

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО**

На правах рукопису



Мельник Людмила Олексіївна

УДК: [628.161.2: 546.711: 546.27: 546.19] 621.359.7:66.081.63

**НАУКОВІ ЗАСАДИ ВИДАЛЕННЯ ТОКСИЧНИХ МІКРОКОМПОНЕНТІВ
МАНГАНУ, БОРУ, АРСЕНУ В ПРОЦЕСАХ МЕМБРАННОГО
ОПРІСНЕННЯ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація

на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Науковий консультант:
академік НАН України,
В.В. Гончарук

Київ-2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	7
ВСТУП	9
РОЗДІЛ 1 ПРОБЛЕМИ МЕМБРАННОГО ОПРІСНЕННЯ ВОД, ЩО МІСТЯТЬ МІКРОКОМПОНЕНТИ МАНГАН, БОР ТА АРСЕН	21
1.1 Сучасний стан використання мембранних методів опріснення в галузі водопідготовки та водоочищення.....	21
1.2 Проблеми електродіалізного опріснення вод, які містять манган.....	27
1.3 Проблеми електродіалізного та зворотноосмотичного опріснення боровмісних вод.....	39
1.4 Проблеми мембранного опріснення вод, що містять сполуки арсену	56
Висновки до розділу 1.....	66
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	67
2.1 Об'єкти дослідження.....	67
2.1.1 Водні системи.....	67
2.1.2 Мембрани та сорбенти.....	67
2.1.2.1 Іонообмінні мембрани та їх підготовка до випробувань.....	67
2.1.2.2 Нанофільтраційні та зворотноосмотичні мембрани, підготовка до випробувань.....	70
2.1.2.3 Борселективні сорбенти та їх підготовка до випробувань.....	71
2.2 Методи дослідження.....	72
2.2.1 Експериментальні установки та методики.....	72
2.2.1.1 Установки та методики дослідження процесу електродіалізного опріснення.....	72
2.2.1.2 Визначення питомого та поверхневого електричного опору іонообмінних мембран.....	76
2.2.1.3 Вимірювання вольт-амперних характеристик іонообмінних мембран.....	77
2.2.1.4 Визначення дифузійної проникності мембран.....	78

2.2.1.5	Установка та методики дослідження процесів зворотного осмосу та нанофільтрації.....	79
2.2.1.6	Методики дослідження процесу сорбції.....	81
2.2.1.7	Розрахунок форм знаходження Mn(II) в розчинах різних електролітів в залежності від pH.....	82
2.2.1.8	Методи хімічного аналізу складу розчинів.....	83
2.3	Оцінка достовірності експериментальних результатів шляхом статистичної обробки.....	84
РОЗДІЛ 3 НАУКОВІ ЗАСАДИ ВИДАЛЕННЯ МАНГАНУ (II) З ВОДИ В ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗНОГО ОПРІСНЕННЯ.....		86
3.1	Дослідження впливу pH та природи фонового електроліту на електроміграцію мангану (II) через катіонообмінні мембрани.....	87
3.2	Дослідження кінетики видалення мангану (II) із води в процесі електродіалізного опріснення.....	94
3.3	Дослідження впливу сполук мангану на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран.....	101
3.3.1	Вплив сполук мангану на електрохімічні характеристики мембран в процесі електродіалізної обробки при густині струму, нижчій граничного значення даного показника.....	102
3.3.2	Вплив сполук мангану на електрохімічні характеристики мембран в процесі електродіалізної обробки при густині струму, що перевищує граничне значення даного показника.....	105
3.4	Розробка методів для попередження осадження малорозчинних сполук мангану на поверхні іонообмінних мембран в умовах жорсткої концентраційної поляризації.....	111
3.5	Обґрунтування рекомендацій щодо внесення змін до СНиП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения" в частині нормування вмісту сполук мангану у воді, яка подається на електродіалізну обробку.....	115
	Висновки до розділу 3.....	118

РОЗДІЛ 4 НАУКОВІ ЗАСАДИ ВИДАЛЕННЯ СПОЛУК БОРУ ІЗ ВОДИ В ПРОЦЕСАХ МЕМБРАННОГО ОПРІСНЕННЯ.....	120
4.1 Видалення сполук бору з води в процесі електродіалізного опріснення.....	122
4.1.1 Визначення найбільш перспективних для вилучення сполук бору іонообмінних мембран.....	123
4.1.2 Вплив природи аніонів на електроміграцію борат-аніону через мембрану МА-40.....	125
4.1.3 Видалення сполук бору із розчинів з різним вмістом цього компонента при оптимальних для електроміграції борат-аніону значеннях рН.....	129
4.1.4 Вплив іонообмінного завантаження в камері знесолення на видалення бору в процесі електродіалізного опріснення.....	132
4.1.5 Дослідження процесу концентрування сполук бору при електродіалізному опрісненні боровмісних вод.....	137
4.1.6 Вплив температури на процес видалення та концентрування сполук бору в процесі електромембранної обробки.....	143
4.2 Видалення сполук бору з води в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації.....	144
4.2.1 Вплив рН та ступеня відбору пермеату на коефіцієнт затримки сполук бору зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами різних типів.....	145
4.2.2 Вплив робочого тиску на затримку сполук бору зворотноосмотичною мембраною ESPA-1.....	152
4.2.3 Вплив солей жорсткості на затримку сполук бору в процесі зворотноосмотичної обробки.....	155
4.2.4 Дослідження можливостей методу зворотного осмосу в плані глибокого вилучення бору з води в умовах, максимально сприятливих для видалення цього компонента.....	160

4.3	Порівняльна оцінка перспектив використання борселективних сорбентів різної природи для кондиціонування діалізатів та пермеатів мембранних установок за вмістом сполук бору.....	165
4.4	Розробка принципової технологічної схеми утилізації кислих боровмісних вод, утворених в процесі регенерації борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу.....	174
4.4.1	Дослідження процесу відділення борної кислоти від кислоти-регенеранту з використанням методів електродіалізу та зворотного осмосу.....	174
4.4.2	Концентрування боровмісних діалізатів мембранними методами з метою отримання розчинів, придатних для економічно-доцільного вилучення з них цінних сполук бору.....	178
4.4.3	Принципова технологічна схема кондиціонування за вмістом бору пермеатів та діалізатів мембранних установок з використанням сорбенту N-метилглюкамінового типу.....	184
	Висновки до розділу 4.....	196
РОЗДІЛ 5 НАУКОВІ ЗАСАДИ ВИДАЛЕННЯ СПЛУК АРСЕНУ З ВОДИ В ПРОЦЕСАХ МЕМБРАННОГО ОПРІСНЕННЯ.....		201
5.1	Дослідження кінетики вилучення As(III) та As(V) в процесі електродіалізного опріснення.....	202
5.2	Видалення сполук арсену з води в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації.....	210
5.2.1	Дослідження закономірностей видалення As(V) та As(III) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1.....	211
5.2.2	Дослідження закономірностей видалення As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П.....	219
5.3	Розробка ефективних та екологічно-доцільних технологічних схем глибокого вилучення сполук арсену з води в процесі баромембранного опріснення.....	234
	Висновки до розділу 5.....	247

	6
ВИСНОВКИ.....	253
ДОДАТОК А.....	258
ДОДАТОК Б.....	271
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	274

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВООЗ – Всесвітня організація охорони здоров'я
BWRO (brackish water reverse osmosis) – низьконапірний зворотний осмос
ВУФ – вакуумний ультрафіолет
ГДК – гранично-допустима концентрація
ДМА – диметиларсенати
Да – дальтон
D – коефіцієнт дифузії
ЗО – зворотний осмос
ЕД – електродіаліз
ЕДР – електродіаліз реверсивний
i – густина струму
I – іонна сила розчину
J – питома продуктивність мембрани
K – кратність концентрування
ММА – монометиларсенати
МПа – мегапаскаль
MWCO (molecular weight cut-off) – відсікання за молекулярною масою
НОМ – нефелометрична одиниця мутності
НФ – нанофільтрація
 η – вихід за струмом
ПДОЄ – повна динамічна обмінна ємкість
 $pH_{\text{вих}}$ – pH вихідного розчину
 $pH_{\text{к}}$ – pH концентрату
 ρ – питомий опір
 $\rho_{\text{п}}$ – поверхневий опір
Р – робочий тиск
Q – масоперенос компонента через мембрану
R – коефіцієнт затримки
СВ – ступінь видалення (вилучення) компонента

CO – ступінь опріснення розчину

СВП – ступінь відбору пермеату

$C_{As\text{вих}}$ – концентрація As у вихідному розчині

$C_{B\text{вих}}$ – концентрація B у вихідному розчині

$C_{K\text{вих}}$ – концентрація кислоти у вихідному розчині

$C_{Mn\text{вих}}$ – концентрація Mn у вихідному розчині

C_d – загальний солевміст діалізату

C_{Asd} – концентрація As в діалізаті

C_{Bd} – концентрація B в діалізаті

C_{Kd} – концентрація кислоти в діалізаті

C_{Mnd} – концентрація Mn в діалізаті

$C_{Bк}$ – концентрація B в концентраті

$C_{Kк}$ – концентрація кислоти в концентраті

$C_{Asп}$ – концентрація As в пермеаті

$C_{Bп}$ – концентрація As в пермеаті

SWRO (sea water reverse osmosis) – високонапірний зворотний осмос

SDI (Silt Density Index) – індекс щільності осаду

T – температура

t – час (тривалість досліду)

TГМ – тригалогенметан

УФ – ультрафіолетове опромінення

$V_{\text{вих}}$ – об'єм вихідного розчину

V_d – об'єм діалізату

V_k – об'єм концентрату

$V_{\text{сорб}}$ – об'єм сорбенту

α – масова частка форми мангану у розчині

ВСТУП

Актуальність теми. В останні десятиріччя мембранні методи опріснення (зворотний осмос - ЗО, нанофільтрація - НФ, електродіаліз - ЕД) отримали широке практичне використання у всьому світі для одержання води питної якості із солонуватих підземних та морських вод, забруднених прісних вод, а також для очищення стічних вод. Це обумовлено істотним антропогенним навантаженням на традиційні джерела питного водопостачання та зростанням дефіциту прісної води.

Збільшення масштабів застосування вказаних методів та різноманіття природних вод за хімічним складом обумовлюють гостру актуальність досліджень специфічної поведінки в процесах мембранного розділення різних мікрокомпонентів, які, не дивлячись на низькі концентрації, можуть бути небезпечною складовою питної води. Наявний у наш час досвід практичного використання мембранних систем та результати наукових досліджень не дозволяють прогнозувати якість пермеатів та діалізатів за вмістом більшості мікрокомпонентів у залежності від складу вихідної води, природи мембран, параметрів обробки, в той час як по відношенню до макрокомпонентів вказане завдання є практично вирішеним.

Особливе місце серед характерних для природних вод мікроелементів займають манган, бор та арсен, концентрація яких у підземних та поверхневих водах часто перевищує нормативи для питної води як за рахунок природного, так і антропогенного надходжень. Рядом сучасних досліджень встановлена нейрологічна, загальнотоксична, ембріотоксична та мутагенна дія мангану, гонадотоксична та ембріотоксична дія бору, канцерогенна та генотоксична дія арсену, в зв'язку з чим вказані компоненти відносяться до пріоритетних токсикологічних показників якості води. Арсен, зокрема, розглядається як найбільш небезпечне неорганічне забруднення питної води, і в 1993 році ВООЗ знизила його гранично-допустиму концентрацію (ГДК) з 50 до 10 мкг/дм³, що

викликало необхідність вдосконалення значної кількості систем питного водопостачання.

Як свідчить аналіз літератури, видалення Mn, B та As в процесах ЗО, НФ та ЕД до рівня, який відповідає якості питної води, пов'язано із значними труднощами.

Так, у процесі традиційного мембранного опріснення ефективність видалення бору та арсену (III) складає лише 30-70% (через низький ступінь дисоціації борної та арсенітної кислот), в зв'язку із чим одержані пермеати та діалізати, відповідаючи якості питної води за всіма іншими показниками, потребують кондиціонування щодо вмісту вказаних мікроелементів. Проблема у випадку боровмісних вод ускладнюється тим, що сполуки бору практично не видаляються в традиційних процесах водопідготовки та водоочищення. Видалення мангану в процесах мембранної обробки може спричинити погіршення експлуатаційних характеристик мембран через осадження на їх поверхні та в порах малорозчинних сполук цього компонента. У випадку електродіалізу існує також загроза накопичення багатозарядних іонів у фазі мембрани (через низьку рухливість), що спричиняє зниження електропровідності мембрани, або ж її “отруєння”.

Відомо, що в процесі зворотноосмотичного опріснення манган (II) при концентрації до 8 мг/дм^3 стабілізується у розчині полімерними антискалантами, чи хелатними агентами. Разом із тим, будівельні норми та правила СНиП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения", що діяли в Україні до 01.01.2014 року, регламентують допустиму концентрацію мангану у воді, яка подається на електродіалізну обробку, на рівні $0,05 \text{ мг/дм}^3$. Враховуючи наявні сумніви у обґрунтованості вказаного нормативу (практична відсутність експериментальних даних щодо впливу сполук мангану на іонообмінні мембрани), а також те, що його дотримання вимагає значних затрат на попередню підготовку води у випадку присутності в ній Mn(II), створення наукових засад глибокого видалення цього токсичного мікрокомпонента в процесі електродіалізу, паралельно з видаленням інших компонентів (при збереженні вихідних

характеристик мембран), є актуальним науковим та практичним завданням.

Наявні експериментальні дані демонструють суттєву залежність ефективності видалення сполук бору при мембранному опрісненні та сполук арсену в процесі зворотного осмосу від природи мембран та рН розчину. Однак, недостатньо вивченим є вплив основних компонентів природних вод на вказані процеси. Крім того, дослідження в галузі зворотного осмосу здійснювалися, здебільшого, при випробуванні мембран в стандартних умовах при ступенях відбору пермеату (СВП) 1-15%, в той час як найбільш актуальним є питання щодо затримки мікрокомпонентів при значеннях вказаного параметру $\geq 50-60\%$. Не досліджено можливість концентрування сполук бору та арсену в процесі мембранного опріснення, хоча це питання є вкрай актуальним з точки зору ефективності подальшої утилізації одержаних концентратів для уникнення їх негативного впливу на довкілля. Залишається не визначеною можливість використання методів електродіалізу та зворотного осмосу для глибокого вилучення бору із вод з різним його вмістом. Більшість досліджень зосереджена на видаленні цього компонента з морської та океанічної води, де його концентрація не перевищує 5-6 мг/дм³, тим часом як у деяких природних водах вказаний показник може бути значно вищим. Вимагає вирішення проблема утилізації кислих боровмісних регенераційних розчинів, які утворюються в процесі кондиціонування опрісненої води борселективними сорбентами N-метилглюкамінового типу. Наявні дослідження лише констатують факт низької затримки As(III) в процесах зворотного осмосу та нанофільтрації, не пропонуючи шляхів вирішення вказаної проблеми, а перспективи використання методу електродіалізу для опріснення вод, які містять арсен, на даний час не визначені взагалі. Оскільки ефективність затримки бору та арсену в процесах мембранного опріснення суттєво залежить від типу мембран, актуальними є дослідження закономірностей вилучення цих компонентів мембранами, які широко використовуються в Україні для реалізації вказаних процесів.

Розв'язання зазначених завдань сприятиме вирішенню проблеми дефіциту питної води в Україні, особливо в південних регіонах країни, зокрема за рахунок

створення надійних та екологічно-безпечних технологій мембранного опріснення альтернативних джерел водопостачання – підземних вод. Отримані закономірності можуть бути використаними також для розробки раціональних технологічних схем очищення стічних вод, що містять сполуки мангану, бору та арсену.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась у відповідності до програм фундаментальних і прикладних досліджень в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за темами дослідницьких робіт: “Розробка нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води” (2012-2016 рр., № держреєстрації 0112U000040, відпов. виконавець); “Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічними властивостями води, у тому числі її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води” (2012-2016 рр., № держреєстрації 0112U000038, відпов. виконавець); “Стратегія розвитку досліджень у галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії” (2007-2011 рр., № держреєстрації 0107U000148, виконавець); “Створення наукових засад управління процесами вилучення і трансформації органічних і неорганічних речовин при обробці води” (2007-2011 рр., № держреєстрації 0107U000149, відпов. виконавець); “Розроблення технології одержання високоякісної питної води з води Чорного моря” (2009 – 2010 рр., № держреєстрації 0109U006494, відпов. виконавець); “Розроблення сорбційно-мембранної технології одержання борату кальцію з гідромінеральної сировини” (2007-2008 рр., № держреєстрації 0107U006919, відпов. виконавець); “Розробка сорбційно-мембранної “зеленої” технології утилізації бору з природних та стічних вод” (2004-2005, контракт BSEC/PDF/003/10/2004, відпов. виконавець); “Розробка комплексних колоїдно-хімічних підходів при очистці та знезараженні води” (2003-2006 рр., № держреєстрації 0103U000916, виконавець); “Фізико-хімічні аспекти взаємодії довгоживучих радіонуклідів з шаруватими силікатами і органічними речовинами природного походження” (1998-2000 рр. № держреєстрації 0198U000811, виконавець; “Дослідження процесів

комплексоутворення та механізму міграції бору в катіонітових мембранах при електродіалізному опрісненні води” (1992-1993 рр., № держреєстрації UA01017111OP, відпов. виконавець); “Разработать технологию, обеспечивающую деминерализацию и возврат в производство сбросных дренажных вод с применением зарядселективных электродиализных мембран III поколения и заряженных мембран для баромембранных процессов” (1988-1991 рр., № держреєстрації 01890078826, відпов. виконавець); “Разработать способы оптимальной организации мембранных процессов очистки воды с применением электромембранных фильтров и электродиализаторов с высокопроизводительными мембранами второго поколения” (1988-1990 рр., № держреєстрації 01880086833, виконавець); “Проведение технико-экономической оценки существующих способов и средств деминерализации природных и сточных вод” (1988 р., № держреєстрації 01880039677, відпов. виконавець).

Мета і задачі дослідження.

Мета роботи полягає у вирішенні наукової проблеми з екологічної безпеки – встановленні закономірностей специфічної поведінки токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в системі водний розчин – мембрана для створення наукових засад їх ефективного видалення в процесах мембранного опріснення до нормативних показників якості питної води (при збереженні технологічних характеристик мембран); для прогнозування якості та складу продуктів мембранного розділення; виключення чи зменшення ризиків вторинного забруднення довкілля.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- дослідити електроміграцію та кінетику видалення сполук $Mn(II)$ із води в процесі електродіалізної обробки в залежності від рН та природи фонового електроліту;
- вивчити вплив різних форм мангану на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран в процесі електродіалізного опріснення, виявити механізм такого впливу та методи, що дозволяють його уникнути;

- виявити вплив природи та концентрації фонового електроліту на електроміграцію бору через аніонообмінні мембрани та ступінь його вилучення в процесі електродіалізного опріснення. Дослідити можливість зниження концентрації бору в діалізаті до ГДК для питної води при різній концентрації цього елементу у вихідній воді в процесі електродіалізного опріснення з використанням найбільш ефективних мембран у найбільш сприятливих для електроміграції бору умовах;

- визначити ефективність затримки сполук бору зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами в залежності від рН розчину, ступеня відбору пермеату, робочого тиску та природи фонового електроліту. Дослідити можливість зниження концентрації бору в пермеаті до ГДК для питної води при різній концентрації цього елементу у вихідній воді в процесі зворотноосмотичного опріснення з використанням найбільш ефективних мембран в найбільш сприятливих для затримки бору умовах;

- встановити закономірності концентрування сполук бору в процесах мембранного опріснення з метою спрощення подальшої утилізації отриманих концентратів;

- провести порівняльні дослідження процесу кондиціонування пермеатів та діалігатів мембранних установок за вмістом бору з використанням органічних та неорганічних борселективних сорбентів різних типів та виявити найбільш ефективний сорбент з врахуванням можливості глибокого вилучення бору та утилізації регенераційних розчинів (для уникнення шкідливого впливу останніх на довкілля);

- дослідити процеси мембранного розділення та концентрування регенераційних розчинів, що утворюються в процесі кондиціонування боровмісних діалігатів та пермеатів з використанням борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу, та розробити принципову технологічну схему утилізації вказаних розчинів;

- виявити закономірності видалення сполук арсену з води різного складу з використанням іонообмінних, зворотноосмотичних та нанофільтраційних

мембран і розробити ефективні та екологічно-доцільні технологічні схеми отримання діалізатів та пермеатів, що задовольняють вимоги до питної води за вмістом вказаного компонента.

Об'єкт дослідження – мембранні процеси опріснення, розділення та концентрування модельних та реальних природних вод, що містять мікрокомпоненти манган, бор, арсен. Процеси сорбційного кондиціонування пермеатів та діалізатів за вмістом мікрокомпонентів.

Предмет дослідження – електроміграція мікрокомпонентів через іонообмінні мембрани, кінетика видалення в процесі електромембранного опріснення, коефіцієнти затримки та ступені вилучення мікрокомпонентів, селективність мембран, електрохімічні характеристики іонообмінних мембран, параметри опріснення.

Методи дослідження – атомно-абсорбційний, спектрофотометричний, мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-МС), електрохімічні (вольтамперометрія, потенціометрія, кондуктометрія), ядерно-магнітна резонансна спектроскопія (ЯМР), метод статистичної обробки експериментальних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів. Створено наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення на основі систематичних досліджень закономірностей специфічної поведінки вказаних компонентів в системі водний розчин – мембрана, що є підґрунтям для прогнозування якості та складу продуктів мембранного розділення, а також для створення ефективних, екологічно-і економічно-доцільних технологічних схем мембранного опріснення вод, що містять манган, бор та арсен.

Встановлено, що наявність сульфат- та бікарбонат-аніонів зміщує область ефективного переносу мангану (II) через катіонітову мембрану в процесі електродіалізу в більш лужне середовище у порівнянні з хлоридвмісними розчинами. Природа аніонів практично не впливає на кінетику видалення вказаного мікрокомпонента в процесі опріснення. Вперше показано наявність

переважаючої електроміграції мангану (II) через катіонітову мембрану в присутності солей жорсткості, що, зокрема, може бути обумовлено зростанням вибіркової селективності катіонітової мембрани МК-40 при зменшенні концентрації компонента у розчині.

Виявлено та досліджено явище осадження малорозчинних гідроксосполук мангану на поверхні аніонообмінних мембран зі сторони камер концентрування в умовах концентраційної поляризації при опрісненні вод, що містять катіони Mn(II), розроблено методи запобігання цьому процесу. Науково обґрунтовано можливість виключення необхідності глибокого вилучення катіонів Mn(II) із води на стадії її попередньої підготовки до електродіалізної обробки.

Вперше встановлено, що серед характерних для природних вод аніонів (Cl^- , HCO_3^- та SO_4^{2-}) найбільший конкуруючий вплив на електроміграцію борат-аніону через аніонітову мембрану має хлорид-аніон. Ступінь вилучення бору та залишковий вміст його в діалізаті суттєво залежать від вихідної концентрації мікрокомпонента у воді, тоді як початковий солевміст розчину практично не впливає на вказані показники.

Встановлено, що присутність солей магнію та кальцію у боровмісному розчині підвищує коефіцієнт затримки бору зворотноосмотичною мембраною в 1,5-2,0 рази при рН, характерному для природних вод. Виявлено, що при перебігу процесу в нейтральній та слабколужній області вплив ступеня відбору пермеату на коефіцієнт затримки бору є більш суттєвим, ніж при обробці в сильнолужному середовищі.

Вперше виявлено вплив процесу утворення поліборатів на ефективність видалення бору методом зворотного осмосу.

Вперше встановлено суттєву залежність ступеня концентрування бору методом електродіалізу від природи катіонітової мембрани, що обумовлено різною дифузійною проникністю вказаних мембран по відношенню до сполук бору.

Науково обґрунтовано можливість електродіалізного розділення та зворотноосмотичного концентрування розчинів, що утворюються при регенерації

борселективних сорбентів, з отриманням у результаті такої обробки концентратів (концентрація бору $3820-6650 \text{ мг/дм}^3$), придатних для виділення товарних боровмісних продуктів.

На основі дослідження кінетики видалення сполук арсену з води в процесі електродіалізного опріснення виявлено, що електроміграція арсенату стає ефективною лише на завершальній стадії опріснення (як і у випадку видалення борат-аніону) завдяки зменшенню конкуруючого впливу макрокомпонента.

Встановлено, що коефіцієнт затримки As(V) зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами при оптимальному робочому тиску мало залежить від ступеня відбору пермеату в інтервалі значень вказаного показника 25-90%.

Вперше показана можливість ефективного видалення сполук As(III) з води при поєднанні фотокаталітичної обробки чи обробки вакуумним ультрафіолетом з наступним баромембранним опрісненням.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено спосіб електродіалізного видалення Mn(II) з води до норм питного водопостачання за відсутності негативного впливу мікрокомпонента на іонообмінні мембрани, що передбачає значне спрощення стадії попередньої підготовки води до електромембранної обробки та дозволяє розглядати метод електродіалізу як перспективний метод очищення мангановмісних розчинів (наряду з традиційними методами деманганації), зокрема, кислих шахтних вод. Отримані результати використано при розробці Державних будівельних норм ДБН В.2.5:74-2013 “Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування”.

Встановлено, що здійснення процесу опріснення в максимально сприятливих для вилучення бору умовах ($\text{pH} = 10,8-11,0$; ступінь відбору пермеату – не більше 50-60%; глибина знесолення діалізату – $0,2-0,3 \text{ г/дм}^3$) з використанням найбільш ефективних для вилучення бору мембран не забезпечує зниження концентрації цього компонента в пермеатах та діалізатах до ГДК для питної води ($0,5 \text{ мг/дм}^3$) при концентрації його у вихідній воді $> 5,0-6,0 \text{ мг/дм}^3$.

Отримані результати складають основу для прогнозування якості діалізатів та пермеатів мембранних установок за вмістом сполук бору при опрісненні боровмісних вод. Результати використано при розробці Державних будівельних норм ДБН В.2.5:74-2013 “Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування”.

Запропоновано використання гібридного сорбційно-мембранного процесу кондиціонування пермеатів та діалізатів мембранних установок, що гарантує зниження концентрації бору в опрісненій воді до норм питного водопостачання, виключає вторинне забруднення довкілля кислими боровмісними регенераційними розчинами, зменшує приблизно на 40% витрати кислоти на регенерацію сорбенту та забезпечує отримання в процесі очищення боровмісних продуктів, які мають важливе народногосподарське значення (борат кальцію, перборат натрію). Розроблена принципова технологічна схема може бути ефективною при очищенні супутних нафтових вод, а також при налагодженні в Україні промислового виробництва боровмісних продуктів із гідромінеральної сировини.

На основі виявлення впливу різних фізико-хімічних факторів на ефективність видалення As(V) та As(III) при електродіалізному та зворотноосмотичному опрісненні створено підґрунтя для прогнозування якості пермеатів та діалізатів мембранних установок за вмістом сполук арсену, а також для вибору раціональних технологічних схем, які б забезпечували необхідну глибину очищення вод різних типів від вказаного компонента при мінімізації чи повному виключенні небезпеки вторинного забруднення довкілля.

Отримані результати можуть бути використані при розробці раціональних технологічних схем (в тому числі гібридних, які комбінують використання методів ЕД, ЗО, НФ) очищення природних та стічних вод, що містять сполуки мангану, бору, арсену.

Запропоновано використовувати порівняльний аналіз величини ГДК та форми кінетичної кривої видалення мікроелементу із води в процесі електромембранного опріснення для прогнозу перспектив вилучення методом

електродіалізу до норм питного водопостачання інших мікрокомпонентів природних та стічних вод.

Особистий внесок здобувача полягає в загальному аналізі проблеми та визначенні шляхів її вирішення, постановці задач роботи, виборі об'єктів та методів дослідження, плануванні всіх експериментальних досліджень та участь у проведенні більшості із них, інтерпретації, аналізі та узагальненні одержаних результатів, формулюванні положень та висновків дисертації, які виносяться на захист. Загальну постановку окремих задач досліджень здійснено спільно з академіком НАН України, д.х.н., проф. В.В.Гончаруком та д.х.н., проф. В.Д.Гребенюком. Окремі експериментальні результати були отримані аспірантами Меляєвою Б.К., Бутник І.А., Висоцькою О.А., Бабак Ю.В. під науковим керівництвом чи науковим супроводом автора. Весь обсяг експериментальних результатів у роботах був отриманий, оброблений і проаналізований здобувачем особисто, чи з його безпосередньою участю. Автор висловлює щирю вдячність всім співавторам публікацій за співпрацю і допомогу.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на Всесоюзній конференції молодих вчених та спеціалістів «Физхимия – 90» (Москва, Россия, 1990); Conference on Desalination and the Environment (Las Palmas, November 9-12, 1999); International Conference “Membrane and sorption processes” (Sochi, Russia, November 30–October 3, 2000); міжнародном семінаре “Микропримеси в воде” (Київ, Україна, 10.11–11.11.2003); VIII Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications” (Odessa, Ukraine, 19–24 Sept. 2004); Conference on Desalination and the Environment (Santa Margherita, Italy, 22-26 May, 2005), EuroMed 2006 Conference on Desalination Strategies in South Mediterranean Countries: Cooperation between Mediterranean Countries of Europe and the Southern Rim of the Mediterranean (Montpellier, France, 21-25 May 2006); Third membrane Science and Technology conference of Visegrad Countries (PERMEA) (Siofok, Hungary, 2-6 September 2007); конференції ”Проблеми екологічної безпеки довкілля та життєдіяльності людини” (Партеніт, Україна, 26-30 травня

2009); Третій Всеукраїнській науково-практичній конференції «Вода: проблеми і шляхи вирішення» (Житомир, Україна, 21-22 грудня 2010); III - му Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (Вінниця, Україна, 21-24 вересня 2011), 5-му Міжнародному Екологічному форумі “Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета” (Херсон, Україна, 21-22 листопада 2013), науковій конференції молодих вчених “Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води” (Київ, Україна, 28-29 листопада 2013 р.), II Міжнародній науково-практичній конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти” (Київ, Україна, 8-11 жовтня 2014 р.), Міжнародній науково-практичній конференції “Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії” (Київ, Україна, 25-26 листопада 2014 р.), III Міжнародній науково-практичній конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти” (Київ, Україна, 28-30 жовтня 2015 р.)

Публікації. За темою дисертації опубліковано 43 роботи, у тому числі 23 статті у наукових журналах, з них 21 – у фахових виданнях, 5 патентів України, 1 патент України на корисну модель, 2 брошури, Державні будівельні норми ДБН В.2.5 – 74:2013 «Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування» та тези 11 доповідей на конференціях.

РОЗДІЛ 1

ПРОБЛЕМИ МЕМБРАННОГО ОПРІСНЕННЯ ВОД, ЩО МІСТЯТЬ
МІКРОКОМПОНЕНТИ МАНГАН, БОР ТА АРСЕН1.1 Сучасний стан використання мембранних методів опріснення в галузі
водопідготовки та водоочищення

В наш час зворотний осмос, нанофільтрація, електродіаліз широко використовуються в галузі водопостачання, водопідготовки та водоочищення для опріснення солонуватих та морських вод, очищення стічних вод та забруднених водних ресурсів, а також покращення фізико-хімічних та мікробіологічних властивостей води, отриманої традиційними методами водопідготовки [1–11].

Одним із свідчень цього є той факт, що зараз мембранні установки складають 80% від загальної кількості опріснювальних установок у світі, виробляючи біля 50% загального обсягу опрісненої води [1]. Для порівняння, на початку 90-х років минулого століття останній показник сягав лише 33% [12].

Яскраво вираженою тенденцією розвитку мембранних методів опріснення та очищення води на сучасному етапі є створення крупномасштабних установок, які виробляють десятки та сотні тисяч кубічних метрів кінцевого продукту на добу [1, 4, 6]. В якості прикладів можна навести зворотноосмотичні установки опріснення морської води в м. Тампа (США, 2003 рік) – 95000 м³/добу, в м. Ашкелон (Ізраїль, 2005 рік) – 330000 м³/добу, електродіалізнi установки знефторення підземної води у м. Сафолк (США, 1995 рік) – 56000 м³/добу, опріснення підземної води в окрузі Сарасота (США, 1995 рік) – 45000 м³/добу, видалення броміду із поверхневих вод в м. Абрера (Іспанія, 2008 рік) – 200000 м³/добу [1, 4, 13-16].

Підґрунтям для стрімкого розвитку та розширення ринку мембранних технологій і перетворення їх на домінуючі в галузі опріснення на сучасному етапі є значні досягнення в удосконаленні властивостей мембран, конструкцій апаратів, спейсерів, технологічних режимів, суттєве зниження капітальних та

експлуатаційних затрат на мембранні системи, а також наявність успішного багаторічного досвіду експлуатації промислових зворотноосмотичних та електродіалізних установок у всьому світі, який підтвердив ефективність, економічність та надійність вказаних технологій [1, 4, 6, 9, 17-24].

У відповідності з [17] середні затрати електроенергії на зворотноосмотичне опріснення морських вод в 1990-2000 роках складали 2,5-4,0 кВт-год/м³, в той час, як в 2005 році в установках високої продуктивності цей показник вже наближався до 1,5 кВт-год/м³. Вартість опрісненої води протягом цього ж періоду знизилась від 0,85 до 0,48\$ США/м³.

В [1] відмічається, що основними якостями, які сприяють широкій затребуваності мембранних технологій є: високий ступінь затримки переважної більшості забруднень води; відсутність впливу флуктуацій вмісту забруднень в вихідній воді на якість кінцевого продукту; низька витрата, або ж повна відсутність реагентів при реалізації процесу; малі габарити установок; можливість простого нарощення потужностей завдяки використанню модулів; низький об'єм відходів викидів (включаючи шлами та хімікати); простота управління та високий ступінь автоматизації.

Загострення проблеми забезпечення населення високоякісною питною водою, обумовлене погіршенням якості традиційних джерел водопостачання та встановленням більш жорстких вимог до питної води за окремими показниками, стало також серйозним поштовхом для стрімкого розвитку індустрії мембранного опріснення в останні 10-20 років [3, 4, 25-27].

Традиційні технології водопідготовки часто не в змозі забезпечити регламентовану якість питної води при використанні поверхневих джерел (зокрема за вмістом тригалогенметанів – ТГМ) [28], що викликає необхідність використання мембранних методів для глибокого видалення з води органічних сполук [3] та броміду [29, 30], які є прекурсорами утворення ТГМ у воді в процесі її знезараження хлоруванням [31].

З іншого боку, загострення проблем з питною водою в багатьох регіонах світу призводить до зростання масштабів використання для питного

водопостачання альтернативних джерел – солонуватих підземних та морських вод, що містять підвищені концентрації солей натрію, кальцію, магнію, сульфатів, хлоридів, бікарбонатів, нітратів, а також мікроелементів (фтор, арсен, бор, бром, радіонукліди та ін.). Ефективне очищення даного типу вод до якості питної у багатьох випадках може бути забезпечене лише використанням мембранних методів опріснення [3].

Особливо слід відмітити роль методу електродіалізу в сучасній індустрії опріснення та очищення води. За даними [1] електродіалізні опріснювальні установки складають лише біля 10% від загальної кількості мембранних установок опріснення води у світі. Незважаючи на це, метод електродіалізу має стійке положення в галузі водоочищення та водообробки, що обумовлено наявністю у нього суттєвих переваг перед методом зворотного осмосу, які в окремих випадках стають вирішальним аргументом при прийнятті рішення щодо вибору саме цього методу при проектуванні та створенні опріснювальних станцій [4, 22, 23, 32].

По-перше, вихід прісної води в процесі електродіалізу значно вищий, ніж в процесі зворотного осмосу, і може досягати 85-95%. По-друге, метод зворотного осмосу вимагає більш ретельної попередньої підготовки води (зокрема, видалення кремнію, глибокого очищення від завислих часточок, органічних сполук). Так, SDI показник (Silt Density Index) якості води, який характеризує щільність завислих часточок в одиниці об'єму води [33], у випадку електродіалізної обробки не повинен перевищувати для вихідної води 15, а в випадку зворотного осмосу – 5. Мутність води, яка подається на обробку, може складати для методів електродіалізу та зворотного осмосу 2,0 та 0,1-1,0 НОМ відповідно [22]. По-третє, термін експлуатації іонообмінних мембран значно перевищує термін експлуатації зворотноосмотичних мембран і може досягати 12-15 років. В практиці відомий випадок, коли катіонообмінні мембрани навіть після 27 років експлуатації відповідали технічним вимогам [22, 23].

Базуючись на важливих перевагах іонообмінних мембран перед зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами (міцність, стійкість до

органічних забруднень, стійкість до хлору, можливість експлуатації в широкому діапазоні рН та температур) ЕД знаходить використання в багатьох областях з високою економічною ефективністю. Крім того, електродіалізні апарати порівняно легко розбираються, що забезпечує можливість механічного очищення поверхні мембран від осадів вручну [23].

Варто також додати, що при солевмісті вихідної води до 1500 мг/дм³ затрати електроенергії на процес опріснення при електродіалізі нижчі, ніж при зворотному осмосі [22].

Не малу роль в зміцненні позицій методу ЕД на сучасному етапі грає позитивний практичний досвід експлуатації електродіалізних станцій, які функціонували протягом 30 років та показали високі експлуатаційні та економічні характеристики. Після зношення основного обладнання на даних станціях старі електродіалізні установки замінюються ЕД системами нового покоління [22].

Найбільшою у світі установкою, яка використовує метод ЕД, та яскравим прикладом крупномасштабного використання мембранних опріснювальних технологій для покращення якості питної води є установка в м. Абрера (Іспанія, район Барселони), введена в дію в 2008 році [4, 16]. Продуктивність установки складає 220000 м³/добу, що забезпечується використанням 576 мембранних пакетів, кожен із яких містить 600 мембранних пар. Ця установка створена для вирішення проблеми ТГМ в питній воді шляхом доочищення води річки Льобрегат від броміду після стадій коагуляції, фільтрації через кварцовий пісок та активоване вугілля. Крім високого вмісту броміду, вода річки Льобрегат містить значні кількості сульфатів, хлоридів, катіонів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^{+} , Ca^{2+} , K^{+} .

Будівництву водоочисної станції в м. Абрера передували пілотні дослідження з використанням як зворотноосмотичної, так і електродіалізної технологій, після чого вибір було зроблено на користь ЕД завдяки високому виходу кінцевого продукту (більше 90%) та значно нижчому потенціалу забруднення мембран [4, 34].

Можливість отримати максимальний вихід опрісненої води та мінімізувати об'єм концентратів стала вирішальним аргументом також при виборі методу ЕД

для станції опріснення підземної води в м. Сарасота (штат Філадельфія, США) продуктивністю 45420 м³/добу, введеної в експлуатацію в 1995 році [22].

Зростання використання ЕД в муніципальних господарствах для отримання питної води обумовлене можливістю зменшення загального солевмісту, вмісту нітратів, сульфатів, радону, бромідів з високим ступенем виходу прісної води та одночасно простим управлінням установками [4, 35-41].

В [4, 42] відмічається, що в найближчому майбутньому використання методу ЕД буде лише розширюватися, оскільки він забезпечує ефективне видалення солей, необхідне в галузі питного водопостачання, для очищення води в системах оборотного водопостачання, в багатьох промислових процесах, зокрема в харчовій промисловості, при виробництві напоїв, а також в рудній та шахтній індустріях. Зростання ринку з продажу електродіалізних установок та іонообмінних мембран, яке спостерігається останніми роками в багатьох країнах світу, є яскравим підтвердженням цієї тенденції [9, 11].

Останнім часом зростає також використання гібридних (зворотний осмос/електродіаліз) схем опріснення води, коли електродіаліз використовують для опріснення концентрату зворотноосмотичних установок, що збільшує вихід прісної води до 96-98% та спрощує утилізацію отриманих концентратів [3, 22, 43-49].

В [9, 45] відмічається, що використання гібридних технологій, які комбінують баромембранні та електромембранні процеси, дозволяє створити високоефективні екологічно чисті та економічні виробництва, на яких вдається здійснити замкнуті цикли як по воді, так і по розчинних речовинах.

У відповідності з прогнозом [34], ринок опріснювальної індустрії, який в 2012 році складав біля 12500 мільйонів доларів, до 2025 року збільшиться в 2,3 рази. При цьому, на відміну від попереднього періоду, коли стрімко зростала кількість муніципальних опріснювальних установок отримання питної води, найближчим часом максимальні інвестиції спостерігатимуться в галузі опріснення стічних вод, що забезпечить більш ефективне використання водних ресурсів в

промисловості, сприятиме зменшенню дефіциту прісної води та зниженню забруднення довкілля.

Широкомасштабне впровадження мембранних систем у різних сферах господарства вимагає спрощення технологічних схем та технології очищення, зниження капітальних та експлуатаційних затрат на процес, підвищення його екологічності з метою попередження вторинного забруднення навколишнього середовища. Крім того, розширення спектру вод, що підлягають опрісненню, вимагає створення базису для надійного прогнозування якості опрісненої води в залежності від її хімічного складу та технологічних параметрів очищення (селективність мембран, робочий тиск, ступінь відбору пермеату, густина струму, ступінь знесолення і т. ін.).

Успішне вирішення зазначених вище важливих завдань в галузі мембранного опріснення тісно пов'язане з розвитком наукових досліджень по вивченню поведінки в процесах мембранної обробки ряду мікрокомпонентів, які часто входять до складу природних вод.

Як відзначається в [3], наявний в наш час досвід використання систем зворотного осмосу й нанофільтрації в практиці очищення поверхневих і підземних вод не дозволяє прогнозувати якість очищеної води відносно багатьох мікрокомпонентів в залежності від типу використовуваних мембран і складу вихідної води, в той час як по основних компонентах сольового складу (макрокомпонентах) це завдання практично вирішене. Аналогічна ситуація спостерігається також в галузі електродіалізного опріснення.

Не рідко отримані діалізати та пермеати, відповідаючи нормам на питну чи поливну воду за всіма основними показниками, містять значні концентрації мікрокомпонентів (наприклад, бору, арсену), які перевищують гранично-допустимі концентрації вказаних елементів у даних типах вод [50-53]. В зв'язку з цим виникає проблема кондиціонування опрісненої води за вмістом мікрокомпонента.

Крім того, наявність окремих мікрокомпонентів у воді, яка підлягає мембранній обробці, може негативно впливати на характеристики мембран,

спричиняючи їх забруднення чи, навіть, “отруєння” (у випадку іонообмінних мембран), що знижує ефективність мембранного опріснення [22, 54-56]. Це, в свою чергу, вимагає адекватної попередньої підготовки води перед подачею до мембранних установок.

Однак, зрозуміло, що введення додаткових стадій попереднього очищення, або ж стадій кондиціонування води, отриманої в процесі мембранної обробки, призводить до збільшення витрат на опріснення, а також підвищує ризик вторинного забруднення довкілля.

Таким чином, дослідження процесів мембранного опріснення вод, що містять мікрокомпоненти, сприяє вирішенню актуальних проблем в галузі мембранного опріснення, оскільки є підґрунтям для прогнозування якості води за вмістом мікрокомпонентів (в залежності від фізико-хімічних властивостей вихідної води та параметрів очищення), а також розробки раціональних технологічних схем попередньої підготовки води до мембранної обробки і схем кондиціонування пермеатів та діалізатів. Останнє, в свою чергу, зменшує, чи повністю виключає ризики вторинного забруднення навколишнього середовища та забезпечує зниження затрат на опріснення.

1.2 Проблеми електродіалізного опріснення вод, які містять манган

Манган є одним із найпоширеніших металів земної кори, який входить до складу більш, ніж 100 мінералів [57, 58]. Завдяки механізмам трансформації, оснований на фізичних, хімічних та біологічних процесах, залізоманганові руди та інші мангановмісні мінерали є природним джерелом надходження цього елементу в природні води. Концентрація мангану в поверхневих водах коливається в межах від 0,001 до 0,2 мг/дм³, в підземних – від 0,5 до 2-3 мг/дм³ [57, 59].

У водоймах, забруднених стічними водами шахт, манганових збагачувальних фабрик і металургійних заводів, вміст мангану може бути значно вищим [60, 61]. Наприклад, за даними роботи [60] концентрація мангану в воді Запорізького водосховища протягом року коливається в межах від 0,1 до 0,5

мг/дм³, досягаючи в окремі періоди 1,0 мг/дм³, що свідчить про відсутність або ж недостатню ефективність локальних споруд очищення стічних вод на промислових підприємствах.

В кислих шахтних водах концентрація мангану зазвичай складає 5-10 мг/дм³, не рідко перевищуючи 50 мг/дм³ [62]. Вміст мангану в уранових шахтних водах Бразилії досягає, наприклад, 140-180 мг/дм³ [63]. За даними дослідження [64] шахтні води України містять до 8,6 мг/дм³ мангану.

Разом із тим, будівельні норми та правила СНиП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения", що діяли в Україні до 01.01.2014 року, регламентують допустиму концентрацію мангану в воді, яка подається на електродіалізу обробку, на рівні 0,05 мг/дм³ з метою запобігання погіршенню електрохімічних характеристик іонообмінних мембран [65-68].

Зрозуміло, що для виконання даних вимог в процесі практичного використання методу електродіалізу досить часто виникає необхідність ретельної попередньої підготовки води перед подачею в електродіалізний апарат з метою глибокого вилучення сполук мангану.

Ефективність видалення мангану та методи, якими можна цього досягти, залежать від форм, у вигляді яких даний компонент присутній у воді.

В поверхневих водах манган знаходиться у вигляді як розчинних, так і малорозчинних форм [57, 69-71]. До розчинних форм належать іони Mn^{2+} , їх комплексні сполуки з неорганічними та органічними лігандами, до малорозчинних – гідроксиди мангану та різні завислі часточки (оксиди, глинисті матеріали), що втримують катіони $Mn(II)$ на своїй поверхні за рахунок адсорбції. Співвідношення між згаданими формами мангану залежить від рН, природи присутніх аніонів, окисно-відновного потенціалу середовища, мікробіологічного складу, інтенсивності процесів адсорбції [57].

За даними роботи [69] вміст іонів Mn^{2+} у воді річок Дніпро та Десна складає 10-30% від загального вмісту мангану. Комплексоутворення мангану з органічними лігандами не є домінуючим [70-72], що пояснюється низькою

стійкістю зазначених сполук [72]. У валовому вмісті розчиненого мангану органічні його комплекси не перевищують 24-27% [70].

У підземних водах, які, зазвичай, характеризуються низьким вмістом кисню та органічних сполук, високим вмістом оксиду вуглецю, високим вмістом солей та дуже низьким вмістом твердих завислих часточок [73], манган присутній, в основному, у вигляді розчинних сполук Mn(II) (іони Mn^{2+} та їх бікарбонатні, карбонатні й сульфатні комплекси [57, 59, 71, 74, 75]. Частка гідрокарбонатів мангану у водах, збагачених вуглекислою, становить до 40% від суми його розчинених форм [76]. Про перевагу карбонатних комплексів мангану в системі “манган-неорганічні ліганди” свідчать також результати дослідження [70].

Основною формою мангану в шахтних водах є також сполуки Mn(II), котрі у відновному середовищі (типовому для шахтних вод) є стійкими аж до pH 10 [77].

Видалення з води малорозчинних сполук мангану реалізується при освітленні води відстоюванням і фільтруванням через різні завантаження або ж коагулюванням (за допомогою додавання сульфату алюмінію, хлориду чи сульфату заліза (III)) з наступним відділенням осаду на фільтрі [78].

Глибоке вилучення з води розчинних сполук мангану є набагато складнішим процесом, який, зазвичай, здійснюється шляхом окиснення та подальшого глибокого фільтрування [73]. Окиснений манган гідролізує та випадає в осад у вигляді $Mn(OH)_3$ та $Mn(OH)_4$, розчинність яких при pH=7,0 нижча за 0,01 мг/дм³. Суттєвою проблемою є те, що, двовалентний манган надзвичайно повільно окиснюється киснем повітря до малорозчинних форм при pH < 8,0 [71, 79, 80], на відміну від Fe(II), яке часто зустрічається в підземних водах разом з манганом. Лише при pH > 9,5 можна добитися помітного збільшення швидкості окиснення Mn(II) киснем повітря до Mn(IV). Навіть хлор при pH ~ 7,0 практично не окиснює Mn(II) [59, 75, 81-85]. У зв'язку з цим виникає необхідність використання для цієї мети більш сильних реагентів, таких як гіпохлорит, діоксид хлору, перманганат калію, озон [74, 86-89].

Ще однією суттєвою проблемою при видаленні $Mn(II)$ є тонкодисперсність утворених оксигідратів [79] та низька їх здатність до фільтрування, що значно скорочує фільтроцикл при високій концентрації мангану, а також ускладнює контроль за процесом очищення при зміні складу вихідної води [73]. Для уникнення вказаних недоліків в окремих роботах пропонується замінити стадію фільтрування через гранульовані загрузки на стадію мікрофільтрації чи ультрафільтрації з використанням відповідних мембран [73, 90]. Очікуваними перевагами такого рішення є компактність обладнання та можливість забезпечення високої якості очищення води при значних коливаннях її вихідних характеристик.

В [74] проведені дослідження видалення мангану та заліза з підземної води, що містила відповідно 0,5 та 7,0 мг/дм³ вказаних компонентів, з використанням методів аерації та хлорування в поєднанні з фільтруванням води через цеолітове завантаження. Процес фільтрування завершували при зменшенні швидкості потоку на 40-50%. Отримані дані свідчать про те, що при дозі гіпохлориту кальцію 3 мг/дм³ окиснення заліза та мангану досить ефективно відбувається в лужному середовищі при рН $\sim 8,0$. Однак, концентрація мангану в очищеній воді досягає 0,05 мг/дм³ лише при рН 10,0. При використанні аерації протягом 2-х годин при рН 8,0 ступінь видалення мангану складає лише 20%, при рН 10,1 та тривалості аерації 1 годину – не перевищує 80%.

В роботі [91] досліджено процес видалення мангану та заліза з води шляхом дозування діоксиду хлору та наступного фільтрування через двошаровий (пісок, антрацит) фільтр. Така обробка використовувалася для попередньої підготовки води перед зворотноосмотичним опрісненням з метою запобігання забрудненню поверхні мембран гідроксидами металів. Початкові концентрації мангану та заліза у воді складали 0,19 та 1,0 мг/дм³, відповідно. В умовах експерименту ступінь вилучення заліза був близьким до 100%, а ступінь вилучення мангану досягав лише 70%. Зміна тривалості контакту від 1 до 37 хвилин практично не впливала на ефективність очищення, в той час як зміна рН в інтервалі 7,3-8,1 збільшувала її від 67 до 74%.

В роботі наголошується, що часточки гідроксидів заліза та мангану можуть проникати через гранульовані загрузки та забруднювати картриджні фільтри, які застосовуються для більш ретельної підготовки води до мембранної обробки [91].

В роботі [73] досліджено процес очищення води від сполук мангану та заліза поєднанням стадій окиснення та мікрофільтрації. Вміст мангану в реальній підземній воді Канади складав $1,8-2,0 \text{ мг/дм}^3$, заліза – $7-15 \text{ мг/дм}^3$. Окиснення заліза здійснювали шляхом барботажу у воду повітря, після чого рН води підвищували з використанням NaOH до 8,0 (вихідний рН підземної води становив 6,9-7,2). Повне окиснення заліза спостерігалось через 15 хвилин. Друга стадія полягала в обробці води перманганатом калію для окиснення мангану. Дві стадії окиснення використовувалися з метою зменшення витрати перманганату калію, який є досить дорогим реагентом.

Показано, що при здійсненні першої стадії окиснення видалення заліза спостерігається вже протягом декількох хвилин. За це й же період було видалено біля 20% мангану, що пов'язується з високим вмістом у воді заліза, оскільки, як відмічається в роботі [79], гідроксид заліза (III) має каталітичну дію на окиснення Mn(II). При відсутності заліза в аналогічних умовах обробки води видалення Mn^{2+} не відбувалося [73].

Стадію мікрофільтрування здійснювали після повного окиснення як сполук заліза, так і сполук мангану. Дослідження показали, що розмір утворених частинок малорозчинних сполук заліза та мангану складає $1,5-50,0 \text{ мкм}$. Для мікрофільтрування використовували поліетерсульфонову мембрану MF SUPOR 200 (Gelman Sciences) з розміром пор $0,2 \text{ мкм}$, яка має підвищену стійкість до окисників. Концентрація заліза та мангану в пермеаті мікрофільтраційної установки становила відповідно $0,1$ та $0,03 \text{ мг/дм}^3$.

Показано, що питома продуктивність мікрофільтраційних мембран в процесі мікрофільтрації вирішальним чином залежить від робочого тиску. При більш високому робочому тиску спостерігається значне зменшення потоку пермеату, в той час як при тиску $<10 \text{ кПа}$ потік пермеату через мембрану протягом 2-х годин практично не змінюється. Відсутність зменшення потоку

пермеату при низькому тиску свідчить про менше ущільнення осаду на поверхні мембран. При низькому робочому тиску потік пермеату можна порівняти з потоком при повільному фільтруванні через пісок, однак, в першому випадку поверхня фільтрування є значно меншою. Вплив тангенціальної швидкості потоку (критерій Рейнольда 100-400) та концентрації заліза та марганцю на процес мікрофільтрації є значно меншим у порівнянні з впливом робочого тиску.

В роботі [90] показано, що при дозі хлору 3 мг/дм³ концентрація марганцю в озерній воді знизилась на 80%: від 0,5 до 0,1 мг/дм³. Без хлорування видалення марганцю практично не спостерігалось. Підвищення дози хлору до 5 мг/дм³ не призводить до збільшення ступеня видалення марганцю, натомість, спричиняє більш серйозне забруднення мембран в процесі подальшої ультрафільтраційної обробки. Було також показано, що наявність стадії попереднього хлорування посилює забруднення мембран сполуками марганцю, що обумовлено кінетикою окиснення Mn^{2+} і осадженням малорозчинних сполук марганцю в порах мембран.

За даними дослідження [92] при окисненні хлором річкової води ступінь вилучення марганцю становить лише 17,4%. У випадку використання перманганату калію цей показник досягає 71% при дозі окисника 0,47 мг/дм³ (1:3,36). Концентрація марганцю у воді зменшилась від 0,14 до 0,05 мг/дм³.

В роботі [86] досліджено процес вилучення марганцю (II) з реальної підземної води в регіоні вулкану Етна (Сицилія), яка містила 1,1-1,8 мг/дм³ цього компонента. Технологічна схема включала стадію окиснення перманганатом калію з наступною фільтрацією через мембранні фільтри з розміром пор 35 та 0,45 мкм. В окремих дослідках після стадії окиснення перед мембранною фільтрацією використовували флокуляцію та відстоювання.

Показано, що при рН, характерному для реальної води (6,84), очищення води від марганцю є малоефективним при стехіометричній дозі перманганату калію та тривалості контакту з окисником 60 хвилин. Лише підвищення рН води до 8,5 та використання мембранного фільтру 0,45 мкм дозволяє отримувати воду з вмістом марганцю 0,05 мг/дм³ при вихідній концентрації марганцю 1,5 мг/дм³, дозі перманганату калію 1,74 мг/дм³ та тривалості контакту з окисником 30 хвилин.

Використання флокулянту (поліелектроліт DF974, доза – 2 мг/дм³, тривалість додавання – 2 хвилини) підвищує ефективність очищення та забезпечує зниження концентрації мангану в воді до < 0,05 мг/дм³ при тривалості контакту з окисником 15 хвилин.

В роботі [89] показано, що використання спільної дії УФ опромінення та пероксиду водню (advanced oxidize processe – AOP) не дозволяє окиснити Mn(II) до Mn(IV) в нейтральному середовищі. Це узгоджується з даними [93], у відповідності з якими AOP метод є не таким ефективним в плані видалення мангану, як можна було очікувати. Навіть при збільшенні pH розчину до 8,5 та дозі H₂O₂ 170 мг/дм³ практично не спостерігалось окиснення мангану протягом 250 годин. При pH 9,0 та тривалості контакту 150 годин концентрація мангану в воді, яка додатково проходила стадію мікрофільтрації, зменшується з 3 до 1 мг/дм³. При pH 9,3 та тривалості контакту 50 годин ступінь вилучення мангану досягав 95%.

Використання в якості окисника озону дозволяє суттєво зменшити тривалість трансформації Mn(II) до Mn(IV) [86, 94]. Однак, ефективність очищення в цьому випадку також залежить від pH розчину. За даними роботи [94] в інтервалі pH 5-7 ступінь видалення мангану знаходиться в межах 45-65%, зростаючи до 80% лише при pH 9,0.

Значним недоліком використання озону для видалення Mn(II) є необхідність ретельного контролю за процесом з метою недопущення передозування окисника, яке призводить до утворення розчинного перманганату калію, котрий не видаляється в процесі подальшого фільтрування та спричиняє рожеве забарвлення води. Крім того, озон є дорогим реагентом, і його використання вимагає експлуатації складного технологічного обладнання (в порівнянні з іншими окисниками) [74, 86, 95].

Недоліком використання перманганату калію для окиснення Mn(II) є необхідність тривалого контакту, забарвлення води при передозуванні, токсичність та подразнювальна дія на шкіру, більша вартість у порівнянні з хлором [86]. У роботі [96] відзначається також, що при окисненні перманганатом

калію утворюються тонкодисперсні часточки, які погано затримуються звичайними фільтрами, в зв'язку з чим виникає необхідність застосування після стадії окиснення методу мікрофільтрації.

З метою уникнення наведених вище проблем при очищенні води від сполук Mn(II) на сучасному етапі широко застосовується фільтрування через модифіковані оксидами мангану завантаження [89, 97-103], або ж природні манганові мінерали, наприклад, піролюзит [104], при контакті з якими відбувається каталітичне окиснення Mn(II) киснем повітря [79]. В окремих випадках процес каталітичного окиснення суміщається з біологічним окисненням [105-108].

Однак, як показують дослідження, і в цьому випадку не завжди легко досягти бажаної глибини вилучення мангану із води, оскільки ефективність процесів залежить від рН розчину, вихідної концентрації мангану та заліза, концентрації інших компонентів, тривалості контакту із шаром сорбенту і т. ін.

У роботі [89] показано, що ступінь вилучення мангану (II) “мангановим піском” при рН 7,0 та тривалості контакту із сорбентом 10 хвилин не перевищує 55%, зростаючи до 85% в області рН 8,5-9,0.

За даними [104] концентрація мангану у підземній воді знижується до 0,1 мг/дм³ при двостадійному фільтруванні через завантаження на основі діоксиду мангану лише у разі дозування в розчин перед другою стадією 1,3 мг/дм³ перманганату калію. В інших випадках концентрація мангану в фільтраті складала 0,3-0,7 мг/дм³. В цих же умовах концентрація заліза в очищеній воді була нижчою за 0,1 мг/дм³. Вихідна вода містила 5,0-6,5 мг/дм³ заліза та 0,7 мг/дм³ мангану.

В дослідженні [101] повідомляється, що підвищення солевмісту розчину суттєво знижує ефективність його очищення від Mn(II) в статичних умовах сорбентом-каталізатором на основі збагаченої манганової оксидно-карбонатної руди, додатково модифікованої сполуками мангану. Так, при зміні концентрації хлориду натрію в розчині від 0 до 0,1 моль/дм³ залишкова концентрація мангану в очищеній воді зростає з 0,5 до 1,5 мг/дм³. Автори статті пов'язують цей факт з

різним рН рівноважного розчину, однак, в умовах експерименту даний показник при підвищенні солевмісту змінювався лише від 7,6 до 7,5 (тривалість контакту 72 години), що не може пояснити суттєвої різниці в ефективності вилучення мангану. Більш вірогідним поясненням, очевидно, є комплексоутворення Mn^{2+} з хлорид-іоном, що перешкоджає гідролізу катіону та підвищує стабільність мангану в розчині. Про стабілізацію $Mn(II)$ у розчині в присутності неорганічних лігандів повідомляється також у роботі [70].

В роботі [105] досліджено процес видалення мангану та заліза з підземної води фільтруванням через мангановий або кварцовий пісок, які були засіяні бактеріями, здатними до біологічного окиснення $Mn(II)$ та $Fe(II)$. Відповідні бактерії були виділені із фільтра, що довгий час використовувався для очищення води від сполук мангану та заліза.

Показано, що при концентрації кисню 5 мг/дм^3 та тривалості контакту з завантаженням 11 хвилин фільтр на основі манганового піску видаляє лише 45% мангану із підземної води, що містить $1,5\text{--}2,3 \text{ мг/дм}^3$ $Mn(II)$ та $6,0\text{--}8,0 \text{ мг/дм}^3$ $Fe(II)$ (рН – 7,2). При інтенсивній аерації (концентрація кисню 9 мг/дм^3) даний показник збільшується до 74%. Ефективність завантаження на основі кварцового піску ще нижча, що свідчить про реалізацію при використанні манганового піску двох механізмів окиснення мангану: біологічного та каталітичного.

В роботі наголошується, що навіть при поєднанні процесів біологічного та каталітичного окиснення в межах одного фільтраційного завантаження не забезпечується потрібна глибина очищення води від мангану ($0,05 \text{ мг/дм}^3$) при порівняно високій концентрації цього компонента в вихідному розчині. В той же час, ступінь вилучення заліза в умовах дослідження досягав 99%.

В роботі [108] досліджено процес видалення мангану із води з використанням піотної фільтраційної установки із двома видами завантаження. Нижній шар фільтраційної колони (висота 73 см) заповнювали кварцовим піском, що слугував кілька місяців фільтром для видалення із води сполук мангану. У якості верхнього шару (висота 70 см) використовували кварцовий пісок, який протягом тривалого періоду експлуатувався в процесі видалення із

води заліза та амонію. Таким чином, завантаження фільтраційної установки включало іммобілізовані на часточках піску бактерії, які окиснюють манган, залізо та амоній. Очевидна також наявність у даному завантаженні оксиду мангану (IV). Модельні розчини готували із води розподільчої системи з додаванням сполук мангану (II), заліза (II) та амонію.

Показано, що вміст амонію, і особливо заліза в вихідній воді значно впливає на ефективність її очищення від сполук мангану (II). Відмічається також, що саме манган лімітує ефективність процесу, і вміст даного компонента в фільтраті часто перевищує гранично - допустиму концентрацію для питної води – $0,05 \text{ мг/дм}^3$, тоді як вміст заліза та амонію відповідає існуючим нормам. Показано, що при концентрації заліза та амонію у вихідній воді біля 1 мг/дм^3 фільтр ефективно очищує воду з початковим вмістом мангану $0,8 \text{ мг/дм}^3$. При збільшенні концентрації амонію та заліза в вихідній воді до 2,5 та $3,5 \text{ мг/дм}^3$ відповідно ефективне очищення від мангану спостерігається лише при його початковій концентрації $< 0,2 \text{ мг/дм}^3$.

Таким чином, наведені вище дані свідчать про те, що сполуки мангану часто зустрічаються в природних підземних, поверхневих водах, а також шахтних водах в концентраціях, що значно перевищують регламентовану СНиП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения" [65] допустиму концентрацію мангану ($0,05 \text{ мг/дм}^3$) у воді, яка може подаватися на електродіалізну обробку.

Основною формою мангану в підземних та шахтних водах є розчинні сполуки Mn(II) , глибоке видалення яких вимагає значного підключування середовища і використання сильних окисників. Труднощі виникають також в процесі фільтрування окиснених форм мангану через зернисті завантаження, мікрофільтраційні чи ультрафільтраційні мембрани.

Методи каталітичного та біологічного окиснення Mn(II) з використанням різних фільтруючих матеріалів, які на теперішньому етапі вважаються найбільш перспективними методами вилучення мангану, навіть при їх сумісній дії в багатьох випадках не забезпечують потрібної глибини очищення від сполук мангану, особливо при високій концентрації цього мікрокомпонента в вихідній воді.

Ще більш складним завданням є видалення $Mn(II)$ із солонуватих підземних, стічних чи шахтних вод (у порівнянні з деманганацією прісних вод), оскільки наявність значної кількості неорганічних лігандів сприяє утримуванню мангану (II) в розчині, ускладнюючи процес його окиснення до малорозчинних форм. Особливо серйозною є проблема очищення від мангану (II) шахтних вод [63, 109], які часто характеризуються високим вмістом цього компонента, низьким значенням рН, та високим солевмістом.

Таким чином, виконання існуючих вимог до вмісту мангану у воді, яка подається на електродіалізну обробку, вимагає значних затрат на її попередню підготовку в випадку присутності в розчині $Mn(II)$.

Разом із тим, як виявив аналіз спеціальної літератури, експериментальні дані щодо впливу сполук мангану на іонообмінні мембрани практично відсутні. Наявні окремі дослідження [110] були здійснені з використанням реальної води, яка, разом із манганом, містила інші потенційно небезпечні для мембран компоненти ($Fe(III)$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-}), що не дозволяє виявити процеси, які відбуваються за участю мангану, і визначити їхній внесок у зниження електропровідності та селективності мембран.

Таким чином, поширена думка щодо накопичення іонів $Mn(II)$ (через низьку їх рухливість) у фазі катіонітових мембран [67, 68], що призводить до “отруєння” останніх, не має експериментального підтвердження. Більше того, наведені в роботі [111] результати дослідження електропровідності катіоніту КУ-2-8 (основа для виготовлення катіонітових мембран), викликають сумнів у правомірності даного твердження, оскільки електропровідність катіоніту в Mn -формі є лише на 12-14% нижчою, ніж аналогічна характеристика смоли в Ca - та Mg -формах.

Варто також зазначити, що за даними роботи [112] при зворотноосмотичному опрісненні підземної води манган та залізо в розчині при концентрації кожного із них до 8 мг/дм^3 контролюються антискалантами. При цьому наголошується, що стандартна стратегія попередньої підготовки води перед зворотноосмотичним опрісненням, яка включає фільтрування через

мангановий пісок, чи інші форми окиснення - фільтрації, є недосконалою із-за недостатньо ефективної затримки малорозчинних сполук заліза, оксиду мангану, чи, навіть, колоїдних часточок манганового піску. Це призводить до забруднення зворотноосмотичних систем, що було підтверджено при експлуатації існуючих установок. Вказується також, що межа вмісту заліза та мангану, який може контролюватися антискалантами в системах зворотного осмосу, ще не досягнута.

В роботі [113] повідомляється, що в процесі зворотного осмосу манган, а також залізо стабілізують у розчині хелатними агентами (глюконова, лимонна, етилендіамінтетраоцтова кислоти; полімерні антискаланти, такі як поліакрилова чи акрилова кислоти і т. ін.).

За даними дослідження [91] розчинний манган, який залишився в воді після стадії попередньої підготовки ($0,07 \text{ мг/дм}^3$), не окиснився також в процесі подальшої баромембранної обробки (не дивлячись на присутність у воді залишкової дози діоксиду хлору) і був видалений зворотноосмотичними мембранами, не спричиняючи при цьому їх забруднення.

Слід зазначити, що на теперішній час ВООЗ регламентує концентрацію мангану в питній воді на рівні $0,05 \text{ мг/дм}^3$ виходячи лише з естетичних міркувань та впливу мангану на органолептичні властивості води [57].

Однак, рядом досліджень встановлена нейрологічна [18, 114-120], загальнотоксична, ембріотоксична й мутагенна дія мангану в порівняно невеликих дозах ($0,1-1,0 \text{ мг/дм}^3$) [121, 122]. В роботі [114] досліджено вплив мангану питної води на його вміст у волоссі підлітків віком 6-13 років та їх розумові здібності (IQ потенціал). Середня концентрація мангану в питній воді в даному дослідженні складала $0,034 \text{ мг/дм}^3$ (діапазон $0,001-2,7 \text{ мг/дм}^3$). Виявлено збільшення вмісту мангану у волоссі дітей, а також зниження інтелекту підлітків зі збільшенням вмісту мангану в питній воді. Показник інтелекту у дітей, які вживали воду з максимальним вмістом мангану, зменшився на 6,2 пунктів у порівнянні з аналогічним показником у дітей, які вживали воду з мінімальним вмістом цього компонента. У відповідності з дослідженням [122], при тривалому надходженні з питною водою ($1,0-3,0 \text{ мг/дм}^3$) манган підвищує рівень загальної

смертності, особливо дітей раннього віку, збільшує захворюваність населення за класом хвороб шкіри й підшкірної клітковини, сечостатевої й кістково-м'язової систем, викликає ускладнення вагітності й пологів. Підвищена концентрація мангану в питній воді знижує активність ферментів холінестерази та церуплазміну крові [74].

У зв'язку із цим вказується на необхідність заміни лімітуючого показника шкідливості при нормуванні вмісту мангану в питній воді з органолептичного на токсикологічний [118].

Гранично-допустима концентрація мангану в питній воді в Україні регламентується на рівні $0,05 \text{ мг/дм}^3$ [123, 124]. У відповідності з Державним стандартом України ДСТУ 4808:2007 [125] манган входить до переліку пріоритетних токсикологічних показників хімічного складу води. Допустима концентрація мангану в стічних водах складає $0,8\text{--}1,0 \text{ мг/дм}^3$ [126].

Враховуючи все вищевикладене, дослідження закономірностей електроміграції Mn(II) через катіонообмінні мембрани та виявлення можливості його глибокого вилучення з води в процесі електродіалізного опріснення, паралельно з видаленням інших компонентів (при виключенні негативного впливу сполук мангану на іонообмінні мембрани), є важливим науковим та практичним завданням.

Це дозволить створити наукові засади для спрощення попередньої підготовки мангановмісних вод до електромембранної обробки і розробки раціональних технологічних схем їх електродіалізного опріснення. Такі схеми гарантуватимуть отримання діалізатів, які за вмістом цього токсичного мікрокомпонента відповідатимуть якості питної чи стічної води.

1.3 Проблеми електродіалізного та зворотноосмотичного опріснення боровмісних вод

Сполуки бору часто зустрічаються в природних і стічних водах, де їхня концентрація може досягати десятків та сотень міліграмів на літр. У відповідності

з даними ВООЗ, вміст бору в підземних водах різних країн світу змінюється від 0,3 до 100 мг/дм³, у поверхневих – від 0,001 до 360 мг/дм³ [127, 128]. Концентрація бору в океанічній воді, наприклад, становить 4,6-5,0 мг/дм³, у воді Чорного моря – 2,5-2,8 мг/дм³ [129, 130].

Основним джерелом надходження бору у водне середовище є природні фактори (вимивання з боровмісних порід, вулканічна діяльність і т. ін.), однак, останнім часом значно зросла роль антропогенного впливу [131-134]. Це пов'язано із широким використанням сполук бору в різних галузях народного господарства і щорічним зростанням їх світового виробництва та споживання, які за даними роботи [134] становлять 4-5 мільйонів тон на рік (в розрахунку на B₂O₃).

Сполуки бору застосовуються при виробництві корозійно-стійких і жаротривких сплавів, сплавів регулюючих пристроїв ядерних реакторів, боросилікатного скла й композиційних матеріалів, високоефективних видів палива, мила й детергентів (у якості відбілюючого агента), консервантів, в'язучих агентів (клеї), емалей, глазурей, шкіри, килимів, високочутливих фотографічних матеріалів, електричних конденсаторів, добрив, інсектицидів, гербіцидів, антипіренів [135-140]. Борна кислота використовується також в ядерній енергетиці в якості добавок до теплоносія з метою регулювання активності реактора [141]. Із всіх елементів періодичної системи бор по багатогранності областей використання його сполук поступається лише вуглецю.

Таким чином, суттєвий внесок в забруднення природних вод бором роблять стічні води скляного, металургійного, машинобудівного, текстильного, керамічного, шкіряного виробництв, сільськогосподарські стоки, стічні води борновидобуваючої та борноперероблюючої промисловості, комунальні стічні води [127, 142].

За даними роботи [143] внаслідок дренажу й атмосферних опадів водорозчинні сполуки бору попадають із шламонакопичувачів, що утворилися в результаті 50-літньої роботи хімічного цеху по виробництву борної кислоти, у воду річки Ілек (Росія, Казахстан), де їхня концентрація становить 61,5 мг/дм³ (в

розрахунку на бор), що значно перевищує гранично-допустиму концентрацію цього елементу в питній воді (за нормативами вказаних країн – $0,5 \text{ мг/дм}^3$). Бором забруднені також підземні води в цьому регіоні, що призвело до виключення з водопостачання міста Актобе водозаборів загальною продуктивністю більше, ніж 60 тис. $\text{м}^3/\text{добу}$. Аналогічна ситуація спостерігається в Каліфорнії (США), де забруднення підземних вод бором (до 50 ГДК) обумовлено стічними водами Кестерсонського резервуару-випаровувача. У цей резервуар скидаються дренажні води з фермерських угідь уздовж ріки San Joaquin Nalley. Концентрація бору в самій річці коливається від 0,14 до 120 мг/дм^3 , при середньому значенні 4 мг/дм^3 [144, 145]. За даними роботи [146] боровмісні шлами в постіндустріальній зоні Польщі стали загрозою забруднення підземних вод цього регіону. Концентрація бору в них має тенденцію до збільшення: з 28 мг/дм^3 у 2002 до $63\text{-}76 \text{ мг/дм}^3$ у 2003 році. Про перевищення ГДК бору в підземних водах промислових районів України повідомляється в роботах [147, 148]. В дренажних водах борновидобуваючих шахт Туреччини концентрація бору складає $16\text{-}390 \text{ мг/дм}^3$ [127], в стічних водах гідротермальних електростанцій Росії (Паужетка) і Туреччини (Кизилдере) – $30\text{-}40 \text{ мг/дм}^3$ [149, 150]. В побутових стічних водах США концентрація бору знаходиться в діапазоні $0,4\text{-}1,5 \text{ мг/дм}^3$, збільшуючись до $4,5 \text{ мг/дм}^3$ в місцях скидання промислових стоків [127]. Вміст бору в стічних водах Європи складає, в середньому, $2,0 \text{ мг/дм}^3$, досягаючи в окремих випадках 5 мг/дм^3 [145].

Виконані Державним Агенством охорони навколишнього середовища Німеччини розрахунки показали, що біля 50% бору потрапляє в стічні води в результаті використання детергентів. В [151] відмічається, що синтетичні миючі та різні очисні засоби, які містять перборат натрію і використання яких з кожним роком зростає, є останнім часом суттєвим джерелом забруднення водного середовища сполуками бору в усьому світі.

Бор є однією з найбільш життєво-необхідних поживних речовин для рослин [152, 153]. Як мікродобриво, він займає перше місце по ефективності серед інших мікроелементів [129]. Бор сприяє засвоєнню рослинами кальцію, важливого

кофактору ферментів і компонента клітинних оболонок, виявляючи вирішальний вплив як на розвиток рослини в цілому, так і на приріст урожаю деяких, особливо чутливих до бору рослин. Наприклад, внесення боровмісних добрив в ґрунт підвищує врожайність цукрового буряка на 25-50 центнерів з гектару, а також збільшує вміст в ньому цукру [154]. За даними цього ж дослідження, врожайність картоплі при внесенні боровмісних добрив зростає на 20-40 ц/га.

При недостатній кількості бору в живленні рослин спостерігається затримка їх розвитку та відмирання точок росту, хлороз молодого листя, враження серцевини стебла та коренів [155]. Порушуються також вуглеводневий обмін, формування репродуктивних органів та процеси запліднення [156]. Найбільш чутливими до нестачі бору є бобові, капуста, буряк та інші овочеві культури, а також виноград, яблуні та груші. Менш чутливі до бору – злакові рослини [155].

Разом із тим, надлишковий вміст бору також викликає захворювання рослин і спричиняє летальні наслідки [156-158], причому, різниця між необхідною та токсичною для розвитку рослин концентрацією бору є дуже незначною [127, 131]. У відповідності з дослідженням [159], безпечна концентрація бору у воді для поливу становить $0,3 \text{ мг/дм}^3$ для чутливих рослин, $1-2 \text{ мг/дм}^3$ – для середньо-чутливих і $2-4 \text{ мг/дм}^3$ – для толерантних (стійких). Регулярне використання поливної води з вмістом бору, який перевищує 1 мг В/дм^3 , є шкідливим для більшості рослин [160].

При токсичних концентраціях бору спостерігається загнивання точок росту, хлороз країв листя, бурі точки на ньому, відмирання старих листків. Сполуки бору в великих кількостях, в тому числі бура, пентаборат натрію та борна кислота, є гербіцидами суцільної дії [161]. В місцях з борним засоленням нічого не росте, як, наприклад, в пустині Death Valley в США, де знаходяться всесвітньо відомі родовища боратів [155].

Не дивлячись на велику кількість публікацій щодо впливу бору на рослини, реальна роль цього мікрокомпонента в біохімії рослин виявлена недостатньо [162]. Передбачається, що бор приймає участь в метаболізмі вуглеводнів та

переносі цукрів через мембрани, в синтезі нуклеїнових кислот та створенні стінок клітин [155].

Причини токсичності сполук бору також вивчені мало. Ймовірно, дія борної кислоти, в яку в остаточному підсумку перетворюється в біологічних системах більшість сполук бору, ґрунтується на комплексоутворенні з гідроксильними групами цукрів, катехоламінів, амінокислот (таких, як серин або треонін), нуклеозидів, нуклеїнових кислот, цілим рядом вітамінів. Можливо, саме тому найменш токсичними є комплексні сполуки бору з гідроксилвмісними лігандами, оскільки в них всі гідроксильні групи борної кислоти вже зв'язані [155].

Необхідність мікрокількостей бору для організму людини й тварин є не настільки однозначною, як для рослин. Є відомості про те, що бор бере участь у процесах метаболізму кальцію, магнію й фосфору, і, як наслідок, є необхідним для підтримки нормального стану кісткової тканини. Інші дослідження дозволяють припустити, що бор відіграє важливу роль у функціонуванні мозку людини [162, 163]. Повідомляється, що нестача бору в організмі сприяє виникненню екзем, порушує утворення глікогену в печінці та вуглеводневий обмін [155].

Однак, очевидно, що дефіцит бору зустрічається дуже рідко. В дослідженні [156] відзначається, що, на відміну від рослин, у тварин не було виявлено нестачі цього елемента. Передбачається, що потреба бору організмом задовольняється, в основному, досить незначними його кількостями, які надходять із їжею та водою. Підкреслюється, що неможливість створення безборної дієти не дозволяє встановити відхилення, викликані відсутністю цього елемента.

Таким чином, добова потреба бору для людини й тварин в наш час не визначена.

В той же час, надлишкове надходження бору в організм призводить до порушень в функціонуванні різних органів та систем. При нетривалому вживанні бору в підвищених концентраціях з питною водою виникає роздратування шлунково-кишкового тракту. При тривалому впливі сполук бору порушення набувають хронічного характеру, розвивається так званий “борний ентерит” [164,

165], виникає борна інтоксикація, що може вразити печінку, нирки, центральну нервову систему. У тривалих випробуваннях на тваринах (миші, криси, кролики, собаки) виявлено негативний вплив бору на репродуктивну функцію в чоловічих особин (зниження вироблення сперматозоїдів і розвиток атрофії яєчка), а також на розвиток ембріонів [166-168]. При постійно підвищеному надходженні бору з питною водою спостерігаються зміни окремих сторін вуглеводневого обміну [156], зміни складу крові, затримка фізичного та розумового розвитку дітей, збільшується ризик патологічних пологів [155, 169, 170].

У зв'язку з наведеною вище інформацією, вміст бору нормується в питній, поливній та стічних водах.

Виходячи з медичних показників, в 1993 р. ВООЗ встановила граничну концентрацію бору в питній воді на рівні $0,3 \text{ мг/дм}^3$, коли ще не було відомо про низький ступінь видалення даного компонента в процесі традиційної водопідготовки. В 1998 році цей показник був збільшений до $0,5 \text{ мг/дм}^3$ і визначався як тимчасовий, оскільки з існуючими технологіями складно досягти глибокого очищення води від бору в регіонах з високим його вмістом у природній воді [171]. Однак, в 2011 році норматив ВООЗ щодо вмісту бору в питній воді був знову підвищений (до $2,4 \text{ мг/дм}^3$) [172]. При цьому, як наголошується в роботі [173], цей показник був встановлений виключно шляхом екстраполяції можливого впливу сполук бору на здоров'я людини. Автори дослідження [173] вважають дивним таке суттєве підвищення ВООЗ допустимої концентрації бору у воді питної якості, однак, не виникає сумніву, що це рішення пов'язане із труднощами глибокого видалення сполук бору в процесах водоочищення та водопідготовки.

Окремі Європейські країни рекомендують чи лімітують вміст бору в питній воді на рівні $0,3 \text{ мг/дм}^3$ [174], хоча стандарт ЄС щодо вмісту бору в питній воді є порівняно м'яким і складає $1,0 \text{ мг/дм}^3$ [175]. В Японії вимоги до вмісту бору в питній воді більш жорсткі – $0,2 \text{ мг/дм}^3$ [176]. В США допустимий вміст бору в питній воді складає $0,6 \text{ мг/дм}^3$ [160], в Україні та інших країнах СНД, а також у Саудівській Аравії – $0,5 \text{ мг/дм}^3$ [123, 124, 156, 173, 177].

Допустима концентрація бору у воді, що скидається в навколишнє середовище, становить 0,5-1,0 мг/дм³ [126, 159, 178, 179].

У відповідності з ДСТУ 4808: 2007 [125] сполуки бору відносяться до переліку пріоритетних токсикологічних показників якості води.

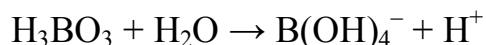
В той же час, як наголошувалося вище [165, 171], бор практично не видаляється з води в традиційних процесах очищення (коагуляція, фільтрування), а також при біологічній обробці [180]. Більше того, затримка його в процесах зворотного осмосу та нанофільтрації (які, зазвичай, можуть затримувати до 99% основних компонентів води) в традиційних умовах не перевищує 40-78% [159, 181-184]. Низьким є також ступінь вилучення бору в традиційних умовах при електродіалізному опрісненні води [170, 185-187]. В зв'язку із цим, концентрація бору в пермеатах і діалізатах мембранних установок часто перевищує гранично-допустиму концентрацію бору для питної, поливної, чи стічної води, що є значним викликом для мембранної технології на сучасному етапі [51, 52, 182, 184, 188-191].

Для вирішення вказаної проблеми в усьому світі здійснюються дослідження з виявлення факторів, які впливають на процес видалення бору при мембранному опрісненні з метою його інтенсифікації, розробляються способи видалення надлишкової кількості бору з отриманих пермеатів та діалізатів, а також створюються технологічні схеми, реалізація яких забезпечує отримання води з допустимим вмістом бору.

Зокрема, в роботах [185, 192-196] вивчено процес електродіалізу боровмісних розчинів в стаціонарному режимі, а також в режимі опріснення з використанням різних типів мембран. Показано, що міграція бору при електромембранній обробці суттєво залежить від природи мембран. При використанні мембрани МА-40, виготовленої на основі середньоосновного аніоніту ЕДЕ-10П, перенос бору різко зростає в лужному середовищі, що пов'язано з посиленням дисоціації слабкої борної кислоти ($pK_a = 9,25$ [197]).

За даними досліджень [134, 187, 198-200] борна кислота (H_3BO_3) є основною формою існування бору в природних водах. При рН, характерному для

природних вод, вона знаходиться в молекулярному вигляді, починаючи іонізуватися в лужному середовищі ($\text{pH} > 9,5$) за схемою:



Однак, за даними робіт [165, 188, 201], лише при pH 12-13 у вигляді борат-аніону $\text{B}(\text{OH})_4^-$ знаходиться 100% бору. Характерні для сполук бору поліборати не утворюються при концентрації борної кислоти чи боратів, нижчій (за різними джерелами) 0,01-0,025 моль/дм³ [170, 173, 199].

Перенос бору через аніонітові мембрани з сильноосновними функціональними групами (МА-41 та МА-100) за даними робіт [193, 194] в лужному середовищі дещо зменшується, що пояснюється конкуруючим впливом OH^- -аніонів на електроміграцію тетрагідроксборат-аніону.

В [186] досліджено процес переносу бору з модельних розчинів борної кислоти через комерційні аніонообмінні мембрани із сильноосновними функціональними групами АНА, АСМ, АМН (Токуяма Soda, Японія). Показано, що електроміграція бору залежить від природи мембрани. Найбільш ефективно вона здійснюється через мембрану АСМ з макропористою структурою та вмістом води 18-31%, найменш ефективно – через мембрану АНА, яка має найменшу серед досліджених мембран вологість (13-20%). Оптимальним pH для переносу бору зазначеними мембранами є pH 9. У більш кислій і лужній областях електроміграція бору істотно зменшується.

В роботі [202] досліджено процес електродіалізного опріснення модельного розчину, який містив 1,8 мг/дм³ бору, 5 г/дм³ хлориду натрію, 84 мг/дм³ бікарбонату натрію, 5 мг/дм³ фториду натрію та 100 мг/дм³ нітрату натрію, з використанням іонообмінних мембран Neosepta CMX-SB та Neosepta AMX-SB (Astom Corporation, Японія). Процес здійснювали в потенціостатичному режимі ($V=10$ В) при густині струму, нижчій за граничну (0,78 А/дм²). Обробку завершували при концентрації хлориду натрію в діалізаті 0,5 г/дм³. Показано, що ступінь вилучення бору суттєво зростає в сильно-лужному середовищі і складає відповідно 6,1, 13,7, 61,2% для pH 8,5, 9,0 та 12,0.

У роботах [185, 193] було показано, що ефективність вилучення бору при електродіалізному опрісненні різко зростає на завершальній стадії процесу в умовах зменшення конкуруючого впливу макрокомпонента. В зв'язку із цим концентрація бору в діалізаті суттєво залежить від глибини опріснення. При концентрації цього елементу в вихідній воді 4,0-2,3 мг/дм³ та оптимальному для його вилучення рН концентрація бору в діалізаті знижується до 0,5 мг/дм³ при зниженні солевмісту до 0,2-0,3 г/дм³.

У роботах [192-196] встановлена можливість електроміграції бору через катіонітові мембрани МК-40, МК-41, МК-100, що автори пов'язують із комплексоутворенням бору з сульфокислотними та фосфорнокислими функціональними групами вказаних мембран. Виявлено також суттєвий внесок дифузії в процес переносу бору через катіонітові мембрани.

В [203] досліджено ефективність видалення бору з води в процесі зворотноосмотичної обробки з використанням мембран SW30 HR-380, SW30 HR-320, SW30-380, BW30-400 і BW30 LE-440 (FILMTEC). Тестування здійснювали в стандартних умовах: температура – 25°C; ступінь відбору пермеату – 8-10% (SW мембрани) та 15% (BW мембрани); тиск – 5,5 МПа (SW мембрани) та 1,6-1,1 МПа (BW мембрани). Показано, що коефіцієнт затримки бору зазначеними мембранами при рН 8,0 становить, відповідно, 90, 90, 88, 65 та 54%, при цьому затримка солей сягає 99,0-99,7%. Підвищення рН води до 10 збільшує коефіцієнти затримки бору до 93-99%. При рН 11 затримка бору мембранами SW30 HR-380, BW 30-400 і BW30 LE-440 практично однакова і становить в стандартних умовах тестування 99,0-99,5%, що свідчить про те, що в сильно-лужному середовищі природа мембран практично не впливає на ефективність вилучення бору.

Аналогічні результати були отримані при дослідженні ефективності затримки бору мембранами ES10-D4 та CPA2 [197, 204-206]. Так, коефіцієнт затримки бору цими мембранами в інтервалі рН 7,5-8,5 суттєво відрізняється і складає відповідно 60 та 40%, в той час, як при рН 11,0 вказаний показник для обох мембран досягає 99%. За даними роботи [197] коефіцієнт затримки бору низьконапірними зворотноосмотичними мембранами фірми Hydranautics (ESPA-1,

LFC1, CPA2) при ступеню відбору пермеату 1% і рН 7,5 складає відповідно 25, 48 та 52%, в той час, як при рН 11,5 – 99% (для всіх досліджених мембран). Модельні розчини містили 5 мг/дм³ бору.

В [182] здійснена оцінка ефективності затримки сполук бору комерційними SWRO мембранами поліамідного типу різних виробників: Saehan (SR), Hydranautics (SWC4+), Filmtec (SW30 HR-XLE, SW30 HR-LE), Toray (TM820, TM820A). Дві із вказаних мембран (SWC4+ та TM820A) були спеціально розроблені з метою підвищення ступеня вилучення бору. Затримка солей вказаними мембранами складає 99,75-99,80%. В процесі досліджень використовували модельний розчин морської води, що містив 10,5 г/дм³ Na⁺, 19,0 г/дм³ Cl⁻, 1,35 г/дм³ Mg²⁺, 0,45 г/дм³ Ca²⁺, 2,7 г/дм³ SO₄²⁻ та 5 мг/дм³ бору. Об'єм вихідного розчину складав 20 дм³ (подавався в циркуляційному режимі), в той час, як об'єм пермеату, що відбирався для аналізу, – лише 0,02 дм³. З врахуванням того, що лабораторна установка включала чотири окремих комірки, що дозволяло досліджувати чотири мембрани одночасно, ступінь відбору пермеату в даних дослідженнях складав лише 0,4%.

Показано, що затримка бору мембранами SR, SWC4+, SW30 HR-XLE, SW30 HR-LE, TM820, TM820A в умовах експерименту при рН 6,2 та тиску 4,16 МПа складає відповідно 79,2; 88,2; 86,4; 88,8; 86,4 та 90,7%. При підвищенні рН до 9,5 коефіцієнт затримки бору збільшується і досягає для вказаного ряду мембран 94,0; 97,3; 96,3; 97,3; 96,8 та 97,8%. Збільшення тиску до 6,93 МПа призводить до покращення затримки бору, причому, при рН 6,2 це покращення більш суттєве і знаходиться в межах 3,7-8,8%, в той час як при рН 9,5 – в межах 1,0-2,4%.

Дослідження впливу температури на затримку бору мембранами SR, SWC4+, SW30 HR-XLE, SW30 HR-LE, TM820, TM820A показало, що при зміні температури від 15 до 35 °С коефіцієнти затримки бору зменшуються. Примітним є те, що при рН розчину 9,5 це зменшення досягає лише 0,8-1,9%, в той час як при рН 6,2 – 3,2-16% [182].

Порівняння значень коефіцієнтів затримки бору із дзета потенціалом поверхні відповідної мембрани не виявило чіткої залежності між вказаними характеристиками. Так, із чотирьох мембран, які характеризуються найкращою затримкою бору (SWC4+, SW30 HR-LE, TM820, TM820A), мембрана SW30 HR-LE в області рН 5,0-10,0 має найвищий серед усіх досліджених мембран дзета потенціал (-10-14 мВ), в той час, як три інших мембрани – найнижчий (-40-75 мВ). Разом із тим, дзета потенціал мембрани SR, яка характеризується найнижчою затримкою бору, в дослідженому інтервалі рН складає -14-18 мВ. Дзета потенціал мембран вимірювали в 0,005 М розчині хлориду натрію.

В роботах [197, 206, 207] досліджено вплив концентрації хлориду натрію в модельному розчині на затримку бору мембранами ESPA-1, ESPAB, LFC1, CPA2 та SWC4+. Потік пермеату в усіх дослідах був сталим, що досягалося регулюванням робочого тиску. Концентрація бору в модельних розчинах становила 5 мг/дм³, рН – 9,0, ступінь відбору пермеату – 1%. Передбачалося, що при підвищенні концентрації хлориду натрію коефіцієнт затримки бору мембранами збільшуватиметься, оскільки з ростом іонної сили розчину рКа борної кислоти зменшується. Так, за даними дослідження [208] рКа борної кислоти становить 9,25 та 8,30 при вмісті солей відповідно 0 та 30%. При цьому концентрація борат-аніонів в розчині (рН 9,0) складає відповідно 36% та 76%. Однак, показано, що з підвищенням концентрації хлориду натрію від 0,5 до 15,0 г/дм³ коефіцієнт затримки бору мембранами не збільшується, а зменшується [197, 207]. У випадку мембран ESPA-1, LFC1 та CPA2 це зменшення більш виражене (30-60%) та має поступальний характер. У випадку мембран ESPAB та SWC4+ зменшення коефіцієнтів затримки бору досягає лише 6-11%. Дзета потенціал усіх досліджених мембран з підвищенням концентрації хлориду натрію змінюється від негативних значень – (5-22) до позитивних + (10-50). Точка нульового заряду лежить в інтервалі концентрацій хлориду натрію 1,0-2,0 г/дм³.

Таким чином, наведені результати свідчать про те, що затримка бору в процесах зворотного осмосу може здійснюватися як за рахунок відштовхування від однойменно-зарядженої мембрани, так і за рахунок виключення за розміром.

Причому, останній механізм є, безперечно, домінуючим. На це вказує також той факт, що при збільшенні рН розчину до 10,0 вплив концентрації хлориду натрію на затримку бору проявляється в меншій мірі [197]. Очевидно, що борат-аніон, гідратований радіус якого значно більший за розміром, ніж молекула борної кислоти [165], затримується мембранами головним чином за рахунок стеричного фактору.

В роботі [203] описані результати дослідно-промислового випробування двоступеневої зворотноосмотичної установки продуктивністю 290 м³/год з мембранами FILMTEC SW30 HR-380 для опріснення морської води, що містить 37,83 г/дм³ солей і 4,98 мг/дм³ бору. Вихід прісної води становив 55%. У процесі випробувань, які тривали 4 місяці, концентрація бору в пермеаті другої стадії опріснення складала 0,79-0,86 мг/дм³ (коефіцієнт затримки бору 84,1-82,7%). Вказується на необхідність опріснення невеликої частини цього пермеату при підвищеному рН, або ж обробка його борселективною смолою з метою досягнення в заключному пермеаті концентрації бору 0,5 мг/дм³.

В [203] відзначається, що в наш час проблема бору все частіше виникає при знесоленні морської води. Хоча мембрани для опріснення морської води мають максимальну затримуючу здатність відносно бору, це не завжди забезпечує виконання найбільш жорстких вимог по вмісту даного елемента в пермеаті (наприклад, 0,4 мг/дм³ бору в кінцевому продукті). У зв'язку із цим компаніями-виробниками устаткування, інженерними компаніями, технологічними консультантами, а також користувачами (оператори установок) розроблені різні концепції для досягнення ефективного видалення бору при виправданих витратах. Детально концепції щодо опріснення вод із вмістом бору 4,0-6,5 мг/дм³ розглянуті в роботах [190, 203, 209].

Зокрема, в роботі [190] проведена порівняльна оцінка економічної ефективності п'яти різних схем видалення бору (табл. 1.1) з використанням SWRO мембран TM820 H-370 і TM820A-370, BWRO мембран TMG 20-430 (Toray) та борселективного сорбенту з N-метилглюкамінними групами Diaion UCB02 (Mitsubishi Chemicals).

Схема (1) включала трьохступеневу обробку: SWRO + BWRO (у лужному середовищі) + сорбційна обробка концентрату BWRO.

Схема (2) включала SWRO обробку.

Схема (3) включала: SWRO + сорбційна обробка.

Схема (4) включала: SWRO + BWRO (у лужному середовищі).

Схема (5) включала SWRO + паралельні BWRO (у лужному середовищі) і сорбційна обробка пермеату SWRO (5).

Таблиця 1.1 – Альтернативні схеми отримання пермеату, який відповідає вимогам щодо вмісту бору в питній воді [190]

	Технологічна схема	Процес опріснення	Процес видалення бору
1	SWRO + BWRO в лужному середовищі + сорбційна обробка концентрату борселективною смолою		
2	SWRO		
3	SWRO + сорбційна обробка пермеату борселективною смолою		
4	SWRO + BWRO в лужному середовищі		
5	SWRO + BWRO в лужному середовищі і паралельно сорбційна обробка пермеату борселективною смолою		

Ефективність зазначених схем оцінювалася із застосуванням двох різних типів вод:

- 1) 35 г/дм³ солей, 5,0 мг/дм³ бору, температура – 32°C;
- 2) 45 г/дм³ солей, 6,5 мг/дм³ бору, температура – 38 °C.

Максимальний ступінь вилучення води в процесі опріснення становив для води першого типу 50%, другого типу – 45%. Попередню підготовку води здійснювали шляхом контактної коагуляції та фінішного фільтрування.

Показано, що при використанні мембран TM820 H-370 мінімальний вміст бору в очищеній воді першого типу може досягати відповідно 0,7 і 0,35 мг/дм³ при реалізації схем (2) і (4). При використанні дослідної мембрани TM820A-370 з підвищеною затримуючою здатністю відносно бору ці показники становлять відповідно 0,4 і 0,3 мг/дм³. Найбільш низький вміст бору в опрісненій воді (< 0,1 мг/дм³) може бути досягнуто у випадку реалізації схеми (3), однак за економічними показниками ця схема поступається схемам (1) і (5). Використання мембран з підвищеною затримуючою здатністю відносно бору знижує витрати на очищення води від бору (наприклад, з 0,51 до 0,48\$/м³ для води першого типу при досягненні концентрації бору в готовому продукті 0,5 мг/дм³). Аналогічні якісні закономірності отримані також у випадку опріснення води другого типу, однак, зі зміщенням в область більш високих концентрацій бору в готовому продукті.

Зроблено висновок про те, що у випадку, коли допустима концентрація бору в пермеаті становить 0,9 мг/дм³, найбільш придатною до використання є схема (2). Схема (3) найбільш економічно доцільна при допустимій концентрації бору в пермеаті 0,7-0,9 мг/дм³. Найкращою схемою для одержання пермеату з концентрацією бору нижчою 0,7 мг/дм³ є схема (1), що включає: SWRO + BWRO (у лужному середовищі) + сорбційну обробку концентрату BWRO [190].

Для сорбції бору з води пропонуються різні неорганічні [129, 134, 135, 198, 210-216] та синтетичні органічні сорбенти [217-222]. Однак, за переконанням більшості дослідників, найбільш перспективним сорбційним методом глибокого вилучення бору із води є метод з використанням борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу [165, 174, 223-227]. Вказані сорбенти мають високу

механічну та хімічну стійкість, не токсичні, ефективно регенеруються [225]. Вони селективно видаляють бор навіть з високомінералізованих розчинів [174]. Селективна сорбція бору сорбентами N-метилглюкамінового типу відбувається внаслідок взаємодії борат-аніону з гідроксильними групами сорбенту з утворенням стійких комплексів типу ефірів [165, 174, 199, 228-230, 232]. За даними роботи [228] константа утворення вказаних комплексів складає біля 104. Перші зразки борселективних сорбентів були спеціально синтезовані в 70-х роках минулого століття для видалення бору із магній-вмісних розсолів в керамічній індустрії [231, 232]. В наш час сорбенти з функціональними групами N-метилглюкаміну на основі стирол-дівінілбензольної макропористої матриці випускаються в промисловому масштабі провідними світовими виробниками іонітів (Amberlite IRA-743 – Rohm and Haas Corporation; Amberlite PWA10 – DOW; Purolite S-108 – Purolite International; Diaion CRB 02 – Mitsubishi Corporation) [165, 233, 234].

В роботах [165, 174, 227, 230] досліджено вплив pH, концентрації бору в розчині, швидкості потоку води, діаметру зерна іоніта на сорбційну ємність борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу відносно бору. Показана висока ефективність вилучення бору сорбентами в широкому інтервалі pH (4-10). При цьому максимум сорбції спостерігається при pH біля 9,0. Виявлено також, що сорбційна ємність сорбентів N-метилглюкамінового типу суттєво збільшується зі зменшенням швидкості потоку розчину та діаметру зерна іоніту, а також зі збільшенням концентрації бору в вихідному розчині.

В роботі [232] досліджено процес видалення бору з пермеату, отриманого в процесі зворотноосмотичного опріснення води Перської затоки. Показано, що використання сорбенту Amberlite IRA-743 в динамічних умовах дозволяє знизити концентрацію бору в пермеаті від 1,5 мг/дм³ до 0,05-0,1 мг/дм³. При цьому, один об'єм сорбенту здатен очистити біля 780 об'ємів води. Наголошується, що завдяки можливості глибокого вилучення бору борселективною смолою сорбційну обробку можна застосовувати лише для частини пермеату, змішування

якої із необробленою порцією забезпечує концентрацію бору в кінцевому продукті на рівні 0,4 мг/дм³.

В роботі [52] досліджено процес вилучення бору борселективними сорбентами N-метилглюкамінового типу (Diaion CRB 02 та Dowex-XUS 43594.00) з пермеату, отриманого в процесі зворотноосмотичного опріснення води Середземного моря. Концентрація бору в пермеаті становила 1,5-1,6 мг/дм³. Показано, що обидва сорбенти мають високу сорбційну ємкість до проскоку (0,2 мг/дм³ В), яка знижується зі збільшенням швидкості фільтрації розчину. При швидкості 15 об'ємів/об'єм сорбенту за годину об'єм розчину до проскоку становить близько 950 об'ємів сорбенту, а при швидкості 20 об'ємів/об'єм сорбенту за годину - лише 620 об'ємів сорбенту. В обох випадках сорбований бор кількісно десорбується з колонки 5% розчином сірчаної кислоти.

Близькі результати були отримані в [188] при кондиціонуванні за вмістом бору пермеату зворотноосмотичної установки в м. Ейлат (Ізраїль). Показано, що при швидкості фільтрування 20 об'ємів/об'єм сорбенту на годину 1 об'єм Amberlite-IRA743 очищує до проскоку (0,2 мг/дм³ В) 602 об'єми пермеату з початковою концентрацією бору 1,8 мг/дм³.

В [165] наголошується, що на відміну від практики використання традиційних іонообмінних смол, коли швидкості фільтрації води досягають 25 м/год, при використанні борселективних смол слід орієнтуватися на швидкість подачі води – 5-15 м/год.

В роботах [235-238] показана можливість інтенсифікації процесу видалення бору борселективними смолами N-метилглюкамінового типу шляхом використання тонкодисперсних фракцій сорбенту (20-75) мкм. При цьому процес сорбції поєднують з мікрофільтраційною обробкою.

Істотним недоліком борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу є необхідність двостадійної (кислота, луг) регенерації та значна витрата реагентів на цей процес [165, 174, 239]. Крім цього, вказані сорбенти мають порівняно низьку сорбційну ємкість, яка зменшується при зниженні концентрації бору в розчині. Внаслідок цього в процесі регенерації сорбентів одержують значну

кількість розведених по бору кислих регенераційних розчинів. Утилізація сполук бору з цих розчинів є економічно недоцільною, внаслідок чого вони скидаються в стічні води і стають джерелом вторинного забруднення довкілля.

У [174] відзначається, що для успішного широкого застосування борселективних сорбентів у практиці водоочищення і водопідготовки необхідно зменшити витрату реагентів на процес, а також направити особливі зусилля на розробку процесу відділення борної кислоти від кислоти-регенеранта (соляної чи сірчаної).

Проведений аналіз літературних джерел свідчить про те, що, незважаючи на значну кількість досліджень в галузі зворотноосмотичного та електродіалізного опріснення боровмісних вод, на даний час не визначені можливості вказаних мембранних методів в плані глибокого видалення бору із вод з різним вмістом цього компонента. Зусилля більшості дослідників зосереджені, в основному, на вилученні бору з морської та океанічної води, де вміст бору не перевищує 5-6 мг/дм³, в той час, як природні та стічні води можуть містити значно вищі концентрації цього мікроелементу. Крім того, дослідження в галузі зворотного осмосу здійснювалися, здебільшого, при випробуванні мембран в стандартних умовах, коли ступінь відбору пермеату не перевищував 8-15%, в той час як найбільш актуальним є питання щодо затримки бору при ступенях відбору пермеату, які перевищують 50-60%. Не достатньо вивченим є також вплив основних компонентів природних вод на ефективність видалення бору в процесах мембранного опріснення. Зокрема, відсутні дані щодо впливу сполук Са та Mg на видалення бору в процесі зворотного осмосу, хоча концентрація солей жорсткості в морській та океанічній воді (які, зазвичай, опріснюються саме методом зворотного осмосу) є досить значною. Не визначено також вплив характерних для природних вод аніонів на процес електроміграції борат-аніону через аніонітові мембрани. Не досліджено можливостей концентрування сполук бору в процесі мембранного опріснення, хоча це питання є вкрай актуальним з точки зору ефективності подальшої утилізації утворених концентратів для уникнення їх негативного впливу на довкілля. Не вирішеною залишається проблема утилізації

кислих боровмісних розчинів, які утворюються в процесі регенерації борселективних сорбентів (що використовуються для кондиціонування діалізатів та пермеатів) і становлять небезпеку вторинного забруднення навколишнього середовища, а також проблема значної витрати реагентів на регенерацію. Оскільки ефективність затримки бору в процесі мембранного опріснення суттєво залежить від типу мембран, надзвичайно актуальними є також дослідження процесу вилучення бору мембранами, доступними на ринку України.

Вирішення вказаних завдань дозволить створити наукові засади для розробки раціональних технологічних схем мембранного опріснення широкого спектру боровмісних вод. Практична реалізація таких схем забезпечить досягнення необхідної глибини очищення води від токсичних сполук бору при виключенні вторинного забруднення довкілля.

1.4 Проблеми мембранного опріснення вод, що містять сполуки арсену

В наш час арсен розглядається як найбільш небезпечне неорганічне забруднення питної води [53, 240, 241].

Хоча токсичність сполук арсену відома дуже давно, шкідливий вплив мікрокількостей цього компонента на здоров'я людини при тривалому вживанні з питною водою встановлено лише наприкінці минулого століття. Так, вперше випадки викликаних арсеном захворювань шкіри були виявлені в 1983-1987 рр. у жителів Індії та Бангладеш. Характерними ознаками враження шкіри були зміни в пігментації верхньої частини грудної клітини, рук та ніг, а також кератози долонь рук і підшов ніг. При сприянні ВООЗ було здійснено хімічний аналіз води в джерелах, які використовувалися хворими в питних цілях, і встановлено взаємозв'язок між їх діагнозом та високими концентраціями сполук арсену в питній воді [242].

Оскільки проникнення арсену в організм людини через шкіру, а також через харчовий ланцюг є обмеженим, найбільшу загрозу для здоров'я людей даний токсикант спричиняє при потраплянні з питною водою [240, 242, 243].

Крім захворювань шкіри, він може викликати онкологічні захворювання сечового міхура, нирок, легенів, захворювання кровоносних судин, нижніх кінцівок, діабет, гіпертензію, репродуктивні розлади, порушення розумового розвитку дітей [53, 244]. Приблизно 1 людина зі 100, які протягом тривалого періоду споживають воду із вмістом арсену $0,05 \text{ мг/дм}^3$, може померти від обумовленого арсеном онкологічного захворювання. Ця кількість досягає 10% у тих випадках, коли концентрація даного елементу в питній воді перевищує $0,05 \text{ мг/дм}^3$ [245]. Міжнародне агентство з дослідження онкологічних захворювань (IARC) відносить арсен до першої групи найбільш небезпечних канцерогенів [246].

Спираючись на новітні дані щодо канцерогенності та генотоксичності сполук арсену, ВООЗ в 1993 році знизила гранично-допустиму концентрацію цього елементу в питній воді з 50 до 10 мкг/дм^3 [247-249]. До 10 мкг/дм^3 була також знижена ГДК арсену в питній воді в країнах ЄС і Японії [240]. В 2001 році зазначений норматив був прийнятий Агентством Охорони Навколишнього середовища США [250]. Нормативні документи України [123, 124] також регламентують вміст арсену в воді, призначеній для пиття, на рівні $0,01 \text{ мг/дм}^3$. Допустима концентрація арсену в стічних водах складає $0,2 \text{ мг/дм}^3$ [126]. У відповідності з ДСТУ 4808: 2007 [125] сполуки арсену відносяться до переліку пріоритетних токсикологічних показників якості води.

Діапазон концентрацій As у природних водах є дуже широким і становить $0,5\text{-}5000 \text{ мкг/дм}^3$ [240]. Типова концентрація As у прісній воді складає 10 мкг/дм^3 , рідше – до 1 мкг/дм^3 . Іноді прісні, в основному підземні води, містять більш високі концентрації арсену ($> 50 \text{ мкг/дм}^3$).

Природні води з підвищеним вмістом арсену виявлені в багатьох регіонах світу: Південно-Східна Азія (Бангладеш, В'єтнам, Непал, Камбоджа, Монголія, Китай, Тайланд, Пакистан, Тайвань); Центральна й Південна Америка (Аргентина, Чилі, Мексика); Північна Америка (США, Канада); Австралія; Європа (Фінляндія, Угорщина, Німеччина, Хорватія, Румунія, Італія, Іспанія, Греція) [251, 252]. За даними дослідження [253], в 70% проаналізованих проб

природної води, відібраної на території України, також зафіксовано вміст арсену, який перевищує 10 мкг/дм^3 . Зокрема, в 17 пробах підземної води концентрація арсену складає $20\text{-}83 \text{ мкг/дм}^3$, в 19 пробах ґрунтових вод – $20\text{-}100 \text{ мкг/дм}^3$, в 5 пробах поверхневих вод – $10\text{-}85 \text{ мкг/дм}^3$. Як повідомляється у роботі [254], вміст арсену у воді транскордонної ділянки р. Тиса в межах України у контрольних створах поблизу населених пунктів Вилोक та Чоп в 2009-2013 рр. досягав в окремі періоди 24 та 78 мкг/дм^3 відповідно. У мінеральних водах Закарпаття концентрація арсену досягає $1,5\text{-}2,0 \text{ мг/дм}^3$ [255].

Наявність сполук арсену в природних водах обумовлена, в основному, природними факторами (геотермальні процеси, розчинення мінералів), однак має місце також і антропогенний вплив [240, 247, 250, 254, 256, 257, 258].

Наприклад, за даними дослідження [259] вміст арсену в Керченському водосховищі в окремі роки в період спостереження 1997-2004 рр. складав $70\text{-}90 \text{ мкг/дм}^3$, що є наслідком потрапляння промислових стічних вод. Виявлено також вплив шахтних відходів на забруднення арсеном підземних вод в Польщі, Республіці Корея, Бразилії, Буркіна-Фасо (до 1630 мкг/дм^3) [246].

Основними антропогенними джерелами сполук арсену в природних водах є шахтна індустрія, фармацевтична промисловість, підприємства з виробництва скла, кераміки, пестицидів, гербіцидів, фарб, нафтопереробні підприємства, підприємства по виплавці металів та сплавів [53, 247, 256, 258, 260]. Сполуки арсену застосовують в якості антисептиків для запобігання від псування та консервації шкір, хутра, деревини, а також для боротьби з комахами, гризунами, бур'янами. Щорічно у світі виробляється понад 60000 тонн сполук As.

Арсен у природних водах перебуває, в основному, у вигляді неорганічних форм As(III) і As(V), співвідношення між якими залежить від окисно-відновного потенціалу та pH середовища [261, 262].

Поверхневі води можуть містити також невисокі (від 10 до 60% від загальної кількості арсену) концентрації органічних форм, таких як монометиларсенати (ММА) та диметиларсенати (ДМА) [247, 263]. Зазначені сполуки, а також похідні феніларсенатної кислоти, використовуються в

сільському господарстві і можуть, таким чином, забруднювати сільськогосподарські стічні води. У деяких озерах ММА є домінуючими формами арсену, і їхня концентрація істотно змінюється в залежності від сезону, як результат біологічної активності води [247].

Сполуки тривалентного арсену є в 60 разів токсичнішими, ніж сполуки п'ятивалентного арсену, тоді як органічні сполуки цього елементу набагато менш токсичні, ніж неорганічні [241, 257, 264, 265]. Однак, слід відзначити, що новітні дослідження демонструють канцерогенну дію метиларсенатів, особливо ДМА [263].

Важливо відзначити, що в організмі людини сполуки As(V) легко відновлюються до As(III). Таким чином, хронічна токсичність спожитої питної води не залежить від співвідношення окисненої та відновленої форм арсену. Із цього також випливає, що обробка води, яка приводить до простої конверсії As(III) до As(V), не знижує токсичності цієї води, всупереч існуючій думці [241].

В атмосферних або більш окисних умовах домінуючою формою арсену у воді є As(V), у середньо-відновному середовищі термодинамічно стабільніший – As(III). У відповідності з дослідженням [267], 67-99% від загальної кількості арсену у підземних водах представлено As(III).

Враховуючи значну поширеність сполук арсену в природних водах і виявлену високу їх шкідливість для здоров'я людини при порівняно низьких концентраціях в питній воді, в наш час в усьому світі здійснюються інтенсивні дослідження з метою пошуку ефективних методів очищення води від цього токсичного компонента.

Опубліковано значну кількість робіт щодо видалення сполук арсену із води методами коагуляції в сполученні з фільтрацією та мікрофільтрацією [268-274], реагентного або каталітичного окиснення з наступною коагуляційною чи сорбційною обробкою [275-280], сорбції [253, 266, 281-302].

Проведено також ряд досліджень [247, 261, 303-312] щодо вивчення ефективності вилучення сполук арсену із води в процесі мембранної обробки.

В роботі [261], зокрема, показано, що при використанні зворотноосмотичних мембран ES-10 і NTR-789 HF (Nitro Electric Industrial Co., Японія) коефіцієнт затримки As(V) перевищує 95% при pH 5, 7 і 10. В кислому середовищі (pH=3,0) затримка As(V) мембраною ES-10 залишається на такому ж рівні, а мембраною NTR-789 HF – зменшується до 80%. Коефіцієнт затримки As(III) мембраною ES-10 в інтервалі pH 3-7 становить близько 75% і збільшується до 90% лише при pH 10. Коефіцієнт затримки As(III) мембраною NTR -729 HF значно нижчий і складає близько 20% в інтервалі pH 3-7. При підвищенні pH до 10 даний показник зростає до 43%. Затримка хлориду натрію мембранами ES-10 і NTR-789 HF складала відповідно 97,0 та 89,0%. Інформація щодо ступеня відбору пермеату в процесі досліджень в роботі [261] не надається.

В [306] повідомляється, що при використанні ароматичної поліамідної мембрани ES-10 коефіцієнт затримки арсеніту (концентрація As у вихідному розчині 200 мкг/дм³) становить 50% при pH 3-6 і 89% – при pH 10. У випадку полівінілспиртової мембрани NTR-729 HF коефіцієнт затримки арсеніту при pH 7 та 10 становить відповідно 50 та 80%, у випадку полівінілспиртової мембрани NTR-7250 – 30 та 60%.

В [307] показано, що затримка арсенату та арсеніту ($C_{As} = 200$ мкг/см³) мембраною ES-10 при ступеню відбору пермеату 15% складає відповідно 99 та 55% в інтервалі робочого тиску 0,2-0,5 МПа. Коефіцієнт затримки арсенату та арсеніту щільною (номінальна затримка солей 99,9%) зворотноосмотичною мембраною на основі триацетату целюлози HR3155 (Toyobo Co., Ltd) при обробці розчину, моделюючого природну підземну воду, складав відповідно 99,0 та 90,4% при ступеню відбору пермеату 66% та тиску 4,0 МПа. Однак, наведені дані щодо затримки арсену мембраною HR3155 не можна вважати достовірними, оскільки в роботі повідомляється про відкладення на поверхні мембрани в процесі досліджень сполук заліза (вміст якого в модельному розчині складав 10 мг/дм³), що, по-перше, могло спричинити сорбційне видалення арсену, а, по-друге, вплинути на розподільчі характеристики досліджуваної мембрани.

В [247] повідомляється, що ступінь видалення арсенату в процесі випробування пілотних зворотноосмотичних установок з використанням різних типів мембран становить 88-99%, тоді як ступінь видалення арсеніту – лише 5-84%. Відзначається також, що затримка As(III) істотно збільшується в сильнолужному середовищі.

За даними робіт [252, 261] As(III) присутній у воді, звичайно, у формі слабкої арсенітної кислоти H_3AsO_3 ($pK_a = 9,22$), а As(V) – у вигляді значно сильнішої арсенатної кислоти H_3AsO_4 ($pK_a = 2,20$) та її аніонів H_2AsO_4^- і HAsO_4^{2-} .

Співвідношення між різними формами арсену в залежності від pH наведено на схемі

Форми існування As(III) і As(V) у природній воді в залежності від pH					
H_3AsO_3			H_2AsO_3^-		HAsO_3^{2-}
H_3AsO_4	H_2AsO_4^-	HAsO_4^{2-}		AsO_4^{3-}	
pH	2,26	6,77	9,17	11,5	13,5

Таким чином, в інтервалі pH 4-10 сполуки As(III) в розчині не заряджені, а сполуки As(V) – заряджені негативно. Це сприяє більш ефективному вилученню As(V) у процесах очищення води в порівнянні з вилученням As(III) [247, 261, 266]. Збільшення затримки арсеніту нанофільтраційними та зворотноосмотичними мембранами в лужному середовищі пояснюється посиленням дисоціації слабкої арсенітної кислоти та переходом As(III) в іонну форму.

В [304] досліджено ефективність вилучення As(V) з модельних розчинів та реальної підземної води в мембранному модулі спірального типу з тонкоплівковою композитною поліамідною нанофільтраційною мембраною 192-NF 300 (Osmonics Inc.). Встановлено, що затримка As(V) цією мембраною складає 93-99% при його концентрації у вихідній воді 100-382 мкг/дм³. З підвищенням концентрації коефіцієнт затримки As(V) зростає. Вміст арсену в пермеаті знижувався до 5 мкг/дм³. Зміна робочого тиску від 0,3 до 0,7 МПа практично не впливає на ефективність видалення арсену. В інтервалі температури від 10 до 25°C коефіцієнт затримки As(V) змінюється в незначній мірі, зростаючи на 1-2%

при $T < 15$ °C. Ступінь відбору пермеату при дослідженнях модельних розчинів складав 5,6-15,0%. При обробці реальної підземної води (коефіцієнт відбору пермеату 60%), коефіцієнт затримки арсену мембраною 192-NF 300 досягав 95%.

В [305] вивчено процес вилучення арсенітів та арсенатів із модельних розчинів з використанням поліамідної тонкоплівкової композиційної нанофільтраційної мембрани NF-45 (FilmTec, Minnetonka, MN). Середній радіус пор мембрани (визначений на основі моделі трансмембранного переносу Шпіглера та Кедема) складав 0,44 нм, показник MWCO (molecular weight cut-off – відсікання за молекулярною масою) – 180-340 Да. Досліди здійснювали в режимі перехресної (crossflow) мембранної фільтрації при ступеню відбору пермеату $< 1\%$. Показано, що при pH 8,1 коефіцієнт затримки арсенату мембраною NF-45 збільшується від 60 до 90% при підвищенні концентрації As(V) у розчині з 10 до 316 мкг/дм³. Ступінь вилучення арсеніту в цих умовах був значно нижчим і з підвищенням концентрації As(III) від 10 до 100 мкг/дм³, навпаки, знижувався з 20 до 7%. Зміна pH води в інтервалі 4-8 практично не впливала на ефективність вилучення арсеніту, який у цих умовах перебуває в недисоційованій формі.

В роботі [53] досліджено процес затримки сполук арсену нанофільтраційними поліамідними мембранами NF270 та TFC-SR-2. Робочий тиск складав 0,48 МПа, pH – 8,0, ступінь відбору пермеату – 60%. Показано, що при збільшенні концентрації As(V) в модельному розчині від 50 до 1000 мкг/дм³ коефіцієнт затримки арсену мембранами дещо зростає: від 90 до 93% у випадку NF270, та від 88 до 91% – у випадку TFC-SR-2. При збільшенні концентрації As(III) приблизно в такому ж діапазоні коефіцієнт затримки арсену, навпаки, суттєво зменшується (від 36,0 до 6,5% для мембрани NF270), що пов'язується із зростанням ролі дифузійної та конвективної складової в масопереносі незарядженої арсенітної кислоти через мембрани.

Дослідження впливу pH на коефіцієнт затримки As(V) мембранами NF270 та TFC-SR-2 [53] показало, що вказаний показник різко зростає (від 51-54% до 89%) при підвищенні pH розчину з 4 до 6-7. При подальшому підлучуванні середовища (до pH = 10) коефіцієнт затримки As(V) змінюється не суттєво (91-

93%), що узгоджується з результатами досліджень впливу рН на коефіцієнт затримки As(V) нанофільтраційними мембранами N30F та NE90 [310, 311]. В роботі [53] наголошується, що аналогічна залежність коефіцієнта затримки As(V) від рН притаманна лише для мембран з порівняно великим розміром пор, які затримують As переважно за зарядовим механізмом. При підвищенні рН однозарядний арсенат-аніон трансформується в двозарядний (різкий перехід при рН 6-7), що обумовлює покращення затримки арсену негативно зарядженими мембранами. Мембрани зі значно меншим розміром пор (наприклад, NF70) затримують As, в основному, завдяки стеричному (виключення за розміром) фактору, в зв'язку з чим, при зміні рН коефіцієнт затримки As(V) такими мембранами практично не змінюється [53].

В роботі [53] показано також, що при збільшенні концентрації хлориду натрію в розчині від 0 до 1,0 моль/дм³ та сталому тиску (0,48 МПа) коефіцієнт затримки As(V) нанофільтраційними мембранами NF270 та TFC-SR-2 знижується (від 98-93 до 79-73%). Вказане явище пов'язується зі зменшенням в концентрованих розчинах електролітів негативного заряду мембран завдяки стисканню подвійного електричного шару, що призводить до зменшення електростатичних сил відштовхування між арсенат-аніонами та поверхнею мембран. Автори дослідження [53] відмічають, що отримані ними результати щодо впливу іонної сили розчину на затримку As(V) нанофільтраційними мембранами відрізняються від даних, наведених у роботі [300], які свідчать про незначний вплив концентрації фонового електроліту на ефективність видалення арсенату в процесі нанофільтрації. Виявлена відмінність пояснюється тим, що в дослідженні [300] використовувалися більш щільні нанофільтраційні мембрани, для яких електростатичний фактор в затримці As(V) грає малу роль.

Збільшення концентрації хлориду кальцію, дігідрофосфату натрію та сульфату натрію в модельному розчині від 0 до 0,01 Моль/дм³ при сталому тиску (0,48 МПа) призводить до незначного зменшення затримки мембранами NF270 та TFC-SR-2 як арсенату, так і арсеніту [53].

В роботі [312] досліджено процес видалення арсенату з модельних розчинів, а також реальної природної води з використанням нанофільтраційної мембрани NF-300 (Osmonics Inc., USA). Показник MWCO для цієї мембрани складає 180 Да. Показано, що коефіцієнт затримки аніонів мембраною зменшується в ряду: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HAsO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ і складає відповідно: 99, 97, 85, 78, 54 та 53%. Висока затримка двозарядних аніонів (SO_4^{2-} , HAsO_4^{2-}) пояснюється більшим розміром їх гідратованих форм і більш ефективним виключенням за розміром в порівнянні з однозарядними іонами, а також інтенсивнішим електростатичним відштовхуванням від поверхні мембрани (або ж Доннанівським виключенням). При переході від індивідуальних розчинів арсенату до реальної природної води селективність мембрани по відношенню до арсенат-аніону зменшується від 97,0 до 95,2%.

Робочий тиск мало впливає на ефективність вилучення сполук арсену зворотньоосмотичними та нанофільтраційними мембранами [53, 304, 307, 308, 312]. У відповідності з [308], при підвищенні тиску від 0,3 до 1,1 МПа затримка арсену комерційними мембранами ES-10, NTR-729HF і NTR-7250 збільшується лише на 4%. Затримка As(V) нанофільтраційними мембранами NF270 та TFC-SR-2 при зміні тиску в інтервалі 0,15-0,50 МПа зростає від 80-82% до 84-91% [53]. За даними дослідження [312] коефіцієнт затримки арсенату нанофільтраційною мембраною NF-300 не залежить від тиску в інтервалі його значень 0,5-1,0 МПа при температурі 20 °C і складає 97%.

Таким чином, аналіз літературних даних свідчить про те, що сполуки арсену часто зустрічаються в природних водах, що обумовлено як природними причинами, так і антропогенним впливом. Широка поширеність сполук арсену в природі, а також виявлена останнім часом їх серйозна небезпека для здоров'я людини при вживанні в порівняно низьких концентраціях з питною водою обумовлюють актуальність досліджень з розробки ефективних і економічно-доцільних методів видалення цього елемента із водних розчинів.

Досліджено вплив рН, вихідної концентрації арсену в розчині, робочого тиску, природи мембран на затримку As(V) та As(III) нанофільтрацією та

зворотним осмосом, які виявили високу ефективність цих процесів в плані затримки арсенату (88-99%). В той же час, показано, що коефіцієнт затримки арсеніту нанофільтраційними та зворотноосмотичними мембранами складає лише 5-84%.

Наявні дослідження, однак, лише констатують факт низької затримки As(III) в процесах зворотного осмосу та нанофільтрації, не пропонуючи шляхів вирішення проблеми підвищеного вмісту арсену в пермеатах. Враховуючи те, що 67-99% від загальної кількості арсену у підземних водах представлено As(III), розробка раціональних технологічних схем, які забезпечують отримання пермеатів, що відповідають якості питної води за вмістом даного токсичного компонента, є надзвичайно актуальною. Крім того, в опублікованих дослідженнях практично не приділено уваги впливу ступеня відбору пермеату на затримку сполук арсену, а більшість робіт виконана при низькому значенні цього показника (1-15%). Разом із тим, це питання є надзвичайно важливим з точки зору можливості скорочення об'ємів арсеновмісних концентратів для спрощення їх подальшої утилізації та уникнення негативного впливу на довкілля. Хоча впливу робочого тиску на ефективність видалення арсену в процесах нанофільтрації та зворотного осмосу приділялась увага в багатьох роботах, вказані дослідження здійснювалися, в основному, при низьких значеннях даного параметру (0,2-1,0 МПа). В той же час, наприклад, максимальний робочий тиск при використанні нанофільтраційної мембрани ОПМН-П та зворотноосмотичної мембрани ESPA-1 складає, відповідно, 1,5 та 4,12 МПа. Не достатньо вивченим є також вплив характерних для природних вод іонів на ефективність видалення сполук арсену в процесах зворотного осмосу та нанофільтрації. Зокрема, відсутні дані щодо затримки сполук арсену в присутності гідрокарбонатів, які часто є основним компонентом підземних вод. Дослідження щодо впливу сульфатів та солей жорсткості є поодинокими, а результати впливу хлоридів на процес видалення арсену, отримані різними авторами, суттєво різняться. Оскільки затримка As в процесі мембранного опріснення суттєво залежить від типу мембран, актуальними є також дослідження ефективності вилучення арсену мембранами,

які широко використовуються в Україні для реалізації процесів зворотного осмосу та нанофільтрації.

Що стосується електродіалізного опріснення арсеновмісних вод, то в наш час існують лише окремі відомості щодо можливості видалення As (від 21,0 до 3,0 мкг/дм³) [313] в процесі електро мембранної обробки. При цьому відсутня інформація щодо складу опрісненої води, глибини опріснення та форм вилученого арсену. Таким чином, перспективи використання методу електродіалізу для опріснення вод, які містять цей токсичний мікроелемент, на даний час залишаються не визначеними.

Висновки до розділу 1

Аналіз наукової літератури свідчить про зростаючу роль мембранних методів опріснення в галузі підготовки питних та очищення стічних вод. Широке практичне впровадження та розширення спектру вод, які підлягають обробці, підвищує актуальність робіт по видаленню із води в процесах мембранного опріснення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену, які мають широке поширення в природних та стічних водах, та створюють серйозні екологічні та технологічні проблеми в процесі мембранної обробки.

Створення наукових засад видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору та арсену в процесах мембранного опріснення дозволить:

- забезпечити видалення вказаних сполук із води до норм питного водопостачання;
- запобігти забрудненню мембран і погіршенню їхніх характеристик;
- створити раціональні технологічні схеми попередньої підготовки води до мембранної обробки та раціональні технологічні схеми кондиціювання пермеатів і діалізатів за вмістом мікрокомпонентів;
- прогнозувати якість опрісненої води за вмістом мікрокомпонента в залежності від складу вихідної води й технологічних режимів обробки;
- виключити або зменшити ризики вторинного забруднення довкілля в процесі опріснення.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

Об'єкти дослідження – процеси мембранного опріснення, розділення та концентрування вод, що містять мікрокомпоненти манган, бор, арсен, а також процеси сорбційного кондиціонування пермеатів та діалікатів за вмістом сполук бору та арсену.

2.1.1 Водні системи

В дослідженнях використовували модельні розчини, які містили відповідний мікрокомпонент, а також різні концентрації фонових електролітів. В окремих експериментах використовували воду Чорного моря та підземну воду, в яку додавали відповідний мікрокомпонент, а також реальні розчини, отримані в процесі регенерації сорбентів. Манган дозували у воду в вигляді MnCl_2 , бор – у вигляді H_3BO_3 . Модельні розчини арсену (III) готували зі стандартного зразка, що випускається у вигляді розчину As_2O_3 в соляній кислоті (0,01 моль/дм³). Модельні розчини арсену (V) готували з наважок Na_3AsO_4 . Для створення сольового фону в модельних розчинах використовували солі NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 , NaHCO_3 кваліфікації х.ч. та ч.д.а. рН розчинів регулювали додаванням HCl та NaOH .

2.1.2 Мембрани та сорбенти

2.1.2.1 Іонообмінні мембрани та їх підготовка до випробувань

Характеристики іонообмінних мембран, використаних в дослідженнях, наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Основні характеристики іонообмінних мембран, використаних у дослідженнях [314-316]

Тип мембран		Функціональна група	Селективність, частки, не менше (0,01-0,1M NaCl)	Електричний опір в 0,6 М NaCl (не більше)		Вологість, % не більше
				ρ , Ом·см	$\rho_{\text{п}}$, Ом·см ²	
Катіонообмінні	МК-40	–SO ₃ H	0,96-0,97	220	12	40±5
	МК-41	–PO ₃ H ₂	0,98 ¹⁾	350 ¹⁾	20 ¹⁾	30
	МФ-4СК	–SO ₃ H	0,98	125	-	11,0-15,6
	МК-100	–SO ₃ H	0,97	150	4,8	42-48
	Ionics C	–SO ₃ H	-	-	-	-
Аніонообмінні	МА-40	=N ⁺ =, =N–, =NH,	0,94	240	12	40±5
	МА-41	–N ⁺ (CH ₃) ₃	0,96	350	20	40±5
	МА-100	–N ⁺ (CH ₃) ₃	0,98	150	-	42-48
	Ionics A	–N ⁺ (CH ₃) ₃	-	-	-	-

¹⁾ Визначення здійснено в розчині NaOH

Гетерогенні іонообмінні мембрани МК-40, МК-41, МА-40, МА-41 виготовляються ВАТ “Щокіноазот” (Росія) на основі синтетичних іонообмінних смол КУ-2, КФ-1, ЕДЕ-10П, АВ-17 (відповідно) шляхом пресування суміші порошку іоніту та поліетилену. Для забезпечення механічної міцності поверхня мембран армується капроною сіткою.

Аніоніт ЕДЕ-10П являє собою продукт поліконденсації поліетиленполіамінів з епіхлоргідрином. Цей іоніт включає вторинні, третинні та четвертинні (біля 20% від загальної кількості) аміногрупи [317]. Іоніти КУ-2, КФ-1, АВ-17 отримують прищепленням відповідних функціональних груп до матриці, синтезованої шляхом полімеризації стиролу та дівінілбензолу. Гетерогенні

іонообмінні мембрани характеризуються високою хімічною стійкістю і можуть тривалий час експлуатуватися навіть в концентрованих розчинах кислот та лугів.

Гомогенні іонообмінні мембрани МК-100 та МА-100 (ЧВО “Азот”, Україна) одержують шляхом співполімеризації стиролу та дівінілбензолу в гранулах набухлого поліетилену низької густини з наступною екструзією суміщеної системи поліетилен - рідкозшитий полістирол в плівкову матрицю. В отриману таким чином матрицю шляхом хімічної обробки вводяться функціональні групи. [317, 315, 318].

Гомогенна мембрана МФ-4-СК виготовляється ВАТ “Пластполімер” (Санкт-Петербург, Росія) на основі сополімеру тетрафторетилену та перфторвінілових мономерів [10, 319]. Випускаються як неармовані, так і армовані зразки мембрани МФ-4-СК, при цьому в останньому випадку для армування використовують фторетиленову тканину [316]. В даній роботі використовували армований зразок вказаної мембрани.

Гомогенні іонообмінні мембрани Ionics C (CR67-HMR-6712) та Ionics A (anion-204-8XZL-388) з сильнокислотними та сильноосновними функціональними групами, відповідно, виготовлені фірмою Ionics (США), яка зараз включена до складу GE Infrastructure – Water & Process Technologies.

Перед початком досліджень іонообмінні мембрани готували у відповідності з ГОСТ 17553-72 [320]. Для цього мембрани поміщали в скляну ємність та заливали 3% розчином HCl (кваліфікації х.ч.) у випадку катіонообмінних мембран, чи 3% розчином NaOH – у випадку аніонообмінних мембран. Об’єм розчину брали з розрахунку 100 см^3 на 7 г мембрани. Розчин над мембранами перемішували магнітною мішалкою, змінюючи його новою порцією кожні 30 хвилин. Загальний час такої обробки складав 3 та 5 годин відповідно для катіонітових і аніонітових мембран, після чого мембрани відмивали дистильованою водою до нейтральної реакції промивної води. У випадку сильноосновних мембран дистилат попередньо звільняли від вуглекислоти [321]. Підготовлені зразки катіонітових та аніонітових мембран (в H^+ та OH^- -формах відповідно) зберігали в дистильованій воді в ємностях з притертою пробкою.

2.1.2.2. Нанофільтраційні та зворотноосмотичні мембрани, підготовка до випробувань

Характеристики нанофільтраційних та зворотноосмотичних мембран, використаних в дослідженнях, наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Характеристики нанофільтраційних та зворотноосмотичних мембран, використаних в дослідженнях

Характеристика	Тип мембран					
	НФ	ЗвОс				
	ОПМН-П	ОПАМ-КН	ОФАМ - К	ОФМ -КМ	МГА-100	ESPA-1
Матеріал мембрани	Композитний поліамід	Композитний поліамід	Композитний поліамід	Композитний поліамід	Ацетатцелюлози	Композитний поліамід
Робочий тиск, МПа	1,6	1,5	3,0	5,0	5,0	4,16
J (по фільтрату), дм ³ /дм ² ·год	80	36	80	50	25	50
Селективність, % (не менше)	98,5 (по 0,2% MgSO ₄) 70,0 (по 0,15% NaCl)	95,0 (по 0,15% NaCl)	96,0 (по 0,15% NaCl)	98,5 (по 0,15% NaCl)	97,0 (по 0,5% NaCl)	99,0 (по 0,15% NaCl)
Робочий діапазон рН	2-11	2-11	2-11	2-11	3-8	1-12
Максимальна температура, °С	45	45	45	45	50	45

Мембрани ОПМН-П, ОПАМ-КН, ОФАМ-КН, ОФМ-КМ та МГА-100 виготовляються ЗАТ НТЦ “Владипор” (Росія) [322], мембрана ESPA-1 – фірмою Hydranautics (США) [323]. Мембрана МГА-100 являє собою пористу полімерну плівку на основі ацетату целюлози на підложці (нетканий поліпропілен), а

мембрани ОПМН-П, ОПАМ-КН, ОФАМ-КН, ОФМ-КМ – пористі полімерні плівки на основі поліаміду на аналогічній підложці. Мембрана ESPA-1 є також композитним матеріалом поліамідного типу.

Перед проведенням досліджень мембрани витримували в дистильованій воді протягом 24 годин. Перед початком експерименту здійснювали “усадку” мембрани дистильованою водою (при тиску, який використовували в подальшому при розділенні розчинів) до стабілізації потоку фільтрату через мембрану.

2.1.2.3 Борселективні сорбенти та їх підготовка до випробувань

В якості борселективних сорбентів для кондиціонування пермеатів та діалізітів за вмістом сполук бору використовували синтетичний органічний сорбент N-метилглюкамінового типу Amberlite IRA-743 (free base, FLUKA) [233], синтетичний органічний сорбент СБ-1 [217, 220, 221], виготовлений в лабораторії Черкаського ВАТ «Азот», а також гідратований діоксид цирконію, розроблений в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України [324, 325] (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Характеристики борселективних сорбентів, використаних у дослідженнях

Сорбент	Матриця	Функціональна група	Вологість, %	Розмір зерна/питома поверхня
Amberlite IRA-743	Продукт полімеризації стиролу та дивінілбензолу	$N(CH_3)-C_6H_{13}O_5$ N-метилглюкамін	53,0	0,3-0,8 мм
СБ-1	Продукт поліконденсації епіхлоргідрину та амінооксісполук	$-OH, -NH_3, =NH_2, \equiv NH$	58,5	0,2-0,8 мм
Гідратований діоксид цирконію	$ZrO_2 \cdot nH_2O$	$-OH$	40,0-45,0	449 м ² /г

Як відзначалося в розділі 1.3, сорбенти N-метилглюкамінового типу вважаються на сучасному етапі найбільш перспективними матеріалами для глибокого селективного видалення бору із водних розчинів. Однак, суттєвим недоліком цих сорбентів є необхідність двостадійної (кислота, луг) регенерації та значна витрата реагентів на цей процес.

Сорбент СБ-1, виготовлений шляхом поліконденсації епіхлоргідрину та амінооксисполук, також проявляє селективність по відношенню до бору завдяки присутності в його структурі гідроксогруп та аміногруп різної основності. Так в роботі [326] наголошується, що селективність сорбенту по відношенню до борат-іонів обумовлюється наявністю як гліколевого угруповання (два сусідніх атоми вуглецю пов'язані з гідроксогрупами) так і аміноетоксильного (один атом вуглецю пов'язаний з гідроксилем, інший – з аміногрупою). Перевагою сорбенту СБ-1 перед сорбентами N-метилглюкамінового типу є можливість одностадійної регенерації (лугом).

Таку ж перевагу має сорбент $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, який вважається найбільш перспективним серед неорганічних сорбентів для вилучення бору [129].

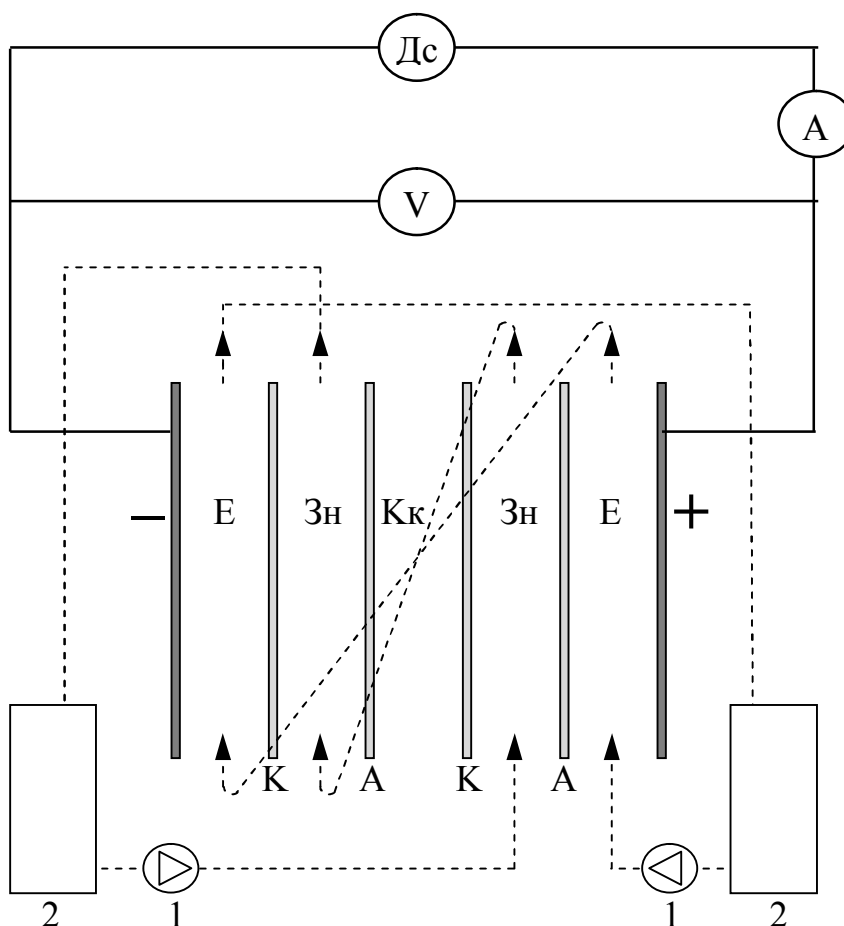
Сорбенти Amberlite IRA-743 та $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ перед проведенням випробувань не потребують додаткової підготовки. Сорбент СБ-1 перед використанням готували у відповідності з ГОСТ 10896-78 в OH^- - формі [327].

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Експериментальні установки та методики

2.2.1.1 Установки та методики дослідження процесу електродіалізного опріснення

Експерименти по електродіалізній обробці водних розчинів здійснювали з використанням лабораторної установки, принципова схема якої наведена на рис. 2.1.



Дс – джерело постійного струму, А – амперметр, V – вольтметр, Е – електродні камери; Зн – камери знесолення; Кк – камера концентрування; 1 – насоси, 2 – ємності для розчинів.

Рисунок 2.1 – Схема лабораторної електродіалізнаї установки

Основною конструктивною частиною установки є електродіалізна комірка, яка складається з електродних камер (Е), а також камер знесолення (Зн) і концентрування (Кк), що чергуються між собою. Камери відділяються одна від одної катіоно- (К) та аніонообмінними (А) мембранами. Робоча поверхня кожної мембрани складає $9,7 \text{ см}^2$; відстань між ними - 5 мм. В якості катоду та аноду використовували платину.

В камери знесолення в циркуляційному чи проточному режимі подавали досліджуваній розчин. Камери концентрування перед початком експерименту, як правило, заповнювали дистильованою водою, або ж розчином хлориду натрію

певної концентрації та закривали нижні штуцери цих камер кохером. В процесі електродіалізу із верхнього штуцера камер концентрат витікав самовільно (завдяки електроосмотичному та осмотичному переносу води) і збирався в мірний циліндр.

В окремих дослідах при дослідженні впливу сполук мангану на електрохімічні властивості іонообмінних мембран розчин подавався в камери концентрування в циркуляційному режимі. З метою уникнення виділення хлору на аноді в електродні камери електродіалізної комірки подавали в циркуляційному режимі 0,1 М розчин сульфату натрію.

Дослідження електроміграції компонента через мембрану здійснювали шляхом аналізу розчинів у камерах концентрування. Для цього струм періодично відключали, а концентрат повністю видаляли із відповідних камер, промиваючи їх невеликою кількістю дистильованої води, і збирали в мірний циліндр. Після цього камери концентрування заповнювали новою порцією дистильованої води чи хлориду натрію і дослід продовжували. Розчин, отриманий при об'єднанні концентрату та промивної води, аналізували на вміст відповідного компонента, розраховуючи на основі отриманих даних масоперенос компонента через мембрану. При дослідженні електроміграції об'єм розчину в камері знесолення вибирався таким чином, що його склад в процесі електродіалізу змінювався не більше, ніж на 5%.

Вивчення ефективності концентрування компонента здійснювали шляхом аналізу розчинів у розсільних камерах. Для цього в процесі електродіалізу періодично відбирали проби концентрату, який самовільно витікав із верхнього штуцера камери концентрування, та аналізували в ньому вміст відповідної речовини.

При дослідженні кінетики видалення компонентів в процесі електродіалізного опріснення об'єм розчинів в камері знесолення складав 150-350 см³. В процесі обробки періодично відбирали проби діалізату із камери знесолення та аналізували в ньому вміст відповідних речовин.

Конструкція електродіалізної комірки (кількість камер), а також склад модельних розчинів, їх об'єм і схеми подачі в камери знесолення та концентрування суттєво змінювалися в процесі досліджень в залежності від поставлених завдань. В зв'язку із цим, більш детальний опис методик проведення експериментів буде надаватися безпосередньо при обговоренні результатів досліджень при викладенні розділів 3-5 з метою доступного висвітлення матеріалу.

На основі результатів аналізу діалізатів розраховували ступінь видалення компонента (СВ,%) та ступінь опріснення розчину (СО,%) за формулами:

$$СВ = \left(1 - \frac{С_{кД}}{С_{к0}}\right) \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

$$СО = \left(1 - \frac{С_{Д}}{С_0}\right) \cdot 100\% \quad (2.2)$$

де $С_{кД}$ – концентрація компонента в діалізаті;

$С_{к0}$ – концентрація компонента в початковому розчині;

$С_{Д}$ – сумарна концентрація солей у діалізаті;

$С_0$ – сумарна концентрація солей у вихідному розчині.

Масопотік компонента через мембрану (Q , мкг/год·см²) розраховували за формулою:

$$Q = \frac{V \cdot \Delta C}{t \cdot S} \quad (2.3)$$

де V – об'єм розчину в камері концентрування (см³);

ΔC – зміна концентрації компонента в концентраті (мкг/см³);

t – час, за який спостерігається зміна концентрації розчину (год);

S – площа мембрани (см²).

Вихід за струмом компонента (η , %) розраховували за формулою:

$$\eta = \frac{Q \cdot F}{I \cdot t \cdot n} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

де Q – кількість компонента, перенесеного під дією електричного струму, (Г-екв);

F – число Фарадея ($26,8 \text{ А} \cdot \text{год} / \text{г} \cdot \text{екв}$);

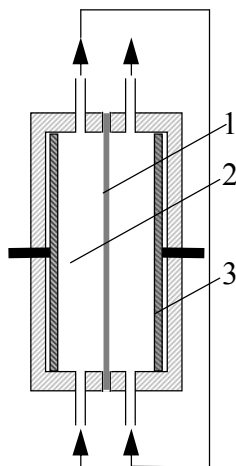
I – сила струму (А);

t – час (год);

n – кількість камер знесолення.

2.2.1.2 Визначення питомого та поверхневого електричного опору іонообмінних мембран

Питомий електричний опір мембран в $0,6 \text{ М}$ розчині хлориду натрію визначали по відомій методиці [328], використовуючи електрохімічну комірку, зображену на рис. 2.2.



1 – досліджувана мембрана, 2 – корпус електрохімічної комірки, 3 – електроди із платинованої платини.

Рисунок 2.2 – Електрохімічна комірка для вимірювання електричного опору мембран

Перед дослідженням мембрани приводили в рівновагу з $0,6 \text{ М}$ розчином хлориду натрію. Аналогічний розчин подавали в електрохімічну комірку також в процесі досліджень (схема подачі розчину зображена на рис.2.2 стрілками). Вимірювання здійснювали з використанням мосту змінного струму при частоті 1000 Гц , визначаючи опір (Ом) електрохімічної комірки з мембраною R_1 та без неї R_2 . Питомий опір мембрани (ρ , Ом·см) розраховували за формулою:

$$\rho = \frac{(R_1 - R_2) \cdot S}{l} \quad (2.5)$$

де S – корисна площа мембрани (см^2);

l – товщина набухлої мембрани (см).

Поверхневий опір мембран ($\rho_{\text{п}}$, $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$) розраховували за лінійною ділянкою вольт-амперних кривих:

$$\rho_{\text{п}} = R \cdot S \quad (2.6)$$

де S – корисна площа мембрани (см^2);

$1/R = \text{tg} \alpha$;

α – кут нахилу лінійної ділянки вольт-амперної кривої в координатах

$$I = \frac{1}{R} \cdot U.$$

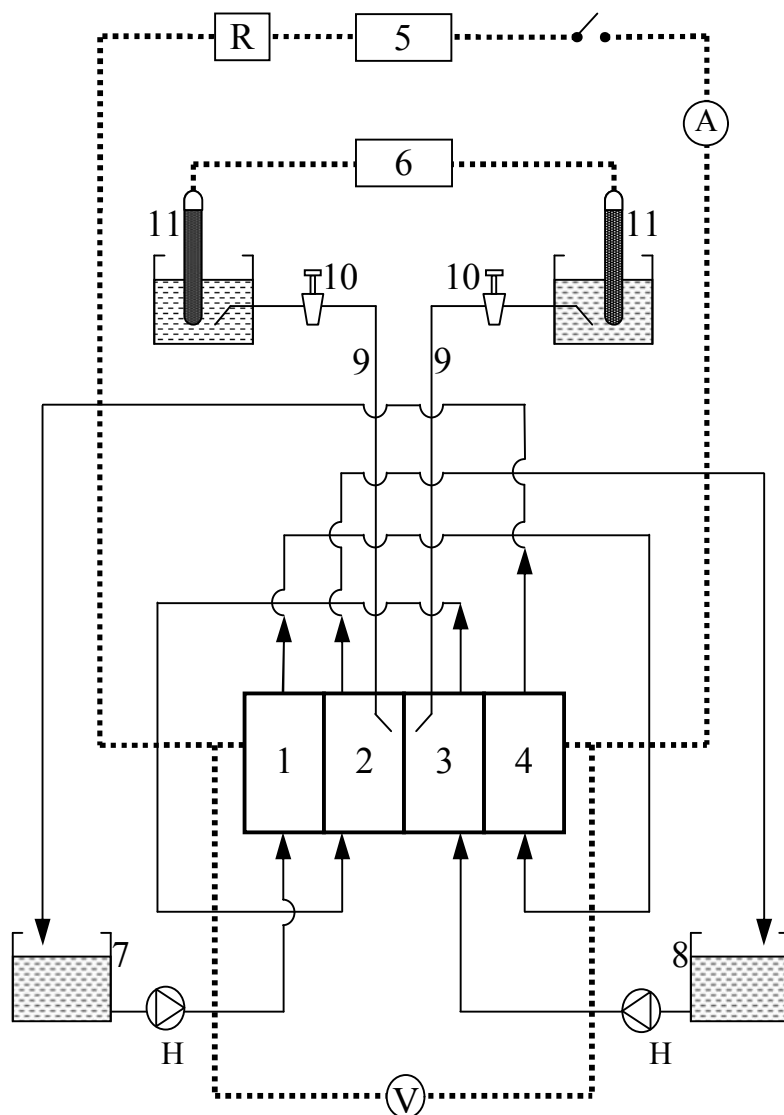
2.2.1.3 Вимірювання вольт-амперних характеристик іонообмінних мембран

Вольт-амперні характеристики іонообмінних мембран знімали з використанням установки, наведеної на рис. 2.3.

При здійсненні вимірювань досліджувану мембрану розміщували між камерами знесолення та концентрування (2 та 3), в яких з лінійною швидкістю 5 см/с циркулював 0,2 М розчин хлориду натрію (5 дм^3). В камери 2 та 3 вмонтовані скляні капіляри (зонди) 9, які підводяться до поверхні мембрани з обох сторін і через електролітичні ключі 10 під'єднуються до хлорсрібних електродів порівняння 11. В електродні камери 1,4 в циркуляційному режимі подавали 0,1 М розчин сульфату натрію (2 дм^3). Зйомку вольт-амперних кривих здійснювали при дискретній зміні сили струму з кроком 10 мА .

Падіння напруги на мембрані вимірювали (як різницю потенціалів хлорсрібних електродів порівняння) [329] з допомогою електронного потенціометру ЕППВ-26. В окремих випадках запис вольт-амперних кривих здійснювали з допомогою двохкоординатного самописцю ЛКД-4. Розчин, який містив 0,1 моль/ дм^3 хлориду натрію, подавався в камери 2, 3 комірки з лінійною

швидкістю $0,2 \text{ см/с}$ при температурі $25,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Швидкість розгортки струму складала 5 мА/хв. В якості джерела струму використовували гальванопотенціостат ТАКТ ГП-150.



1-4 – камери електрохімічної комірки; 5 – джерело струму; 6 – потенціометр; 7, 8 – ємності для подачі розчинів; 9 – скляні капіляри (зонди); 10 – електролітичні ключі; 11 – хлорсрібні електроди порівняння; Н – насоси.

Рисунок 2.3 – Схема установки для зняття вольт-амперних характеристик мембран

2.2.1.4. Визначення дифузійної проникності мембран

Коефіцієнт дифузії компонента в мембрані (D , $\text{м}^2/\text{с}$) визначали в комірни, зображеній на рис. 2.4, та розраховували за формулою [319, 330]:

$$D = \frac{Q \cdot l}{C \cdot S \cdot t} \quad (2.7)$$

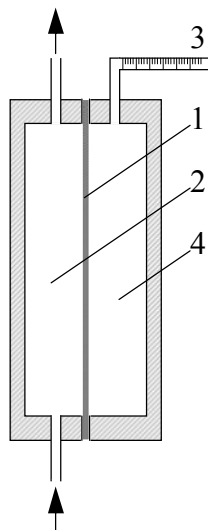
де Q – кількість речовини (моль), перенесеної із камери 2 в камеру 4;

C – концентрація речовини в камері 2 (моль/м³);

l – товщина набухлого зразка мембрани (м);

S – корисна площа мембрани (м²);

t – тривалість дослідів (с).



1 – досліджувана мембрана, 2 – камера для подачі розчину досліджуваного компонента, 3 – мікропіпетка, 4 – камера із дистильованою водою чи фоновим електролітом.

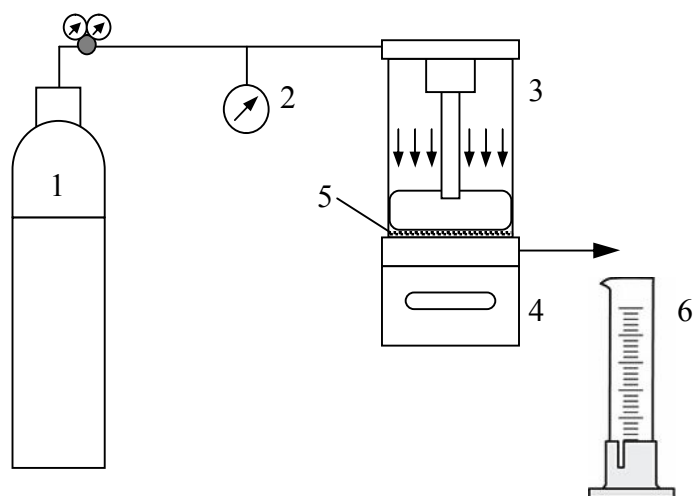
Рис. 2.4. Комірка для вимірювання дифузійної проникності мембран

Оскільки в процесі експериментів спостерігається початкове збільшення кількості речовини, перенесеної через мембрану, пов'язане з рухом фронту дифузії в мембранах, коефіцієнти дифузії визначали при досягненні процесом стаціонарного стану.

2.2.1.5 Установка та методики дослідження процесів зворотного осмосу та нанофільтрації

Досліди з розділення та концентрування боровмісних розчинів методом

зворотного осмосу виконували з використанням лабораторної установки, зображеної на рис. 2.5.



1 – балон зі стисненим азотом чи повітрям; 2 – манометр; 3 – комірка; 4 – магнітна мішалка; 5 – мембрана; 6 – мірний циліндр.

Рисунок 2.5 – Схема баромембранної лабораторної установки

Основним елементом установки є непроточна («тупикова») циліндрична комірка ємністю 348 см³. Робоча площа мембрани в ній складала 28,3 см². Комірка обладнана перемішувачем, який знаходиться на відстані 1 мм від поверхні мембрани, і розташована над магнітною мішалкою. Швидкість обертів мішалки підтримували рівною 300±5 об/хв. Робочий тиск задавали стиснутим азотом чи повітрям і контролювали зразковим манометром з точністю ± 0,1 МПа. В процесі досліджень в мірний циліндр відбирали проби пермеату для визначення різних показників

Коефіцієнт затримки (R, %) відповідного компонента мембраною розраховували за формулою:

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{перм}}}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (2.8)$$

де C_0 – концентрація компонента в вихідному розчині;

$C_{\text{перм}}$ – концентрація компонента в пермеаті.

Питому продуктивність мембрани (J, дм³/м²·год) визначали за формулою:

$$J = \frac{V}{S \cdot t} \quad (2.9)$$

де V – об'єм пермеату (дм³);

S – площа мембрани (м²);

t – час відбору пермеату (год).

Ступінь відбору пермеату (СВП, %) розраховували за формулою:

$$\text{СВП} = \left(\frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{р}}} \right) \cdot 100 \% \quad (2.10)$$

де: $V_{\text{п}}$ – об'єм пермеату (см³);

$V_{\text{р}}$ – об'єм розчину, взятого для обробки (см³).

Кратність концентрування розчину (K) розраховували за формулою:

$$K = \frac{(V_{\text{п}} + V_{\text{к}})}{V_{\text{к}}} \quad (2.11)$$

де: $V_{\text{п}}$ – об'єм пермеату (см³);

$V_{\text{к}}$ – об'єм концентрату (ретентату) (см³).

2.2.1.6 Методики дослідження процесу сорбції

Дослідження процесу сорбції в динамічних умовах здійснювали з використанням сорбційної колонки діаметром 8-9 мм. Висота шару сорбенту складала 10 см. Модельний розчин подавався в колонку зверху вниз із заданою об'ємною швидкістю до тих пір, поки концентрація досліджуваного мікрокомпонента у розчині на виході із колонки не зрівнювалась із його концентрацією в початковому розчині. Порції фільтрату (1 – n) відбирали періодично та аналізували в них вміст компонента, на основі чого отримували вихідні криві процесу сорбції та розраховували повну динамічну сорбційну ємність сорбенту (ПДСЄ, мг/см³) за формулою:

$$\text{ПДСЄ} = \frac{\sum_{n=1}^n (C_0 - C_{\text{ф}n}) V_{\text{ф}n}}{V_{\text{сорб}}} \quad (2.12)$$

де C_0 – концентрація компонента у вихідному розчині (мг/дм³);

$C_{\phi n}$ – концентрація компонента в порції фільтрату n (мг/дм³);

$V_{\phi n}$ – об'єм фільтрату n (дм³);

$V_{\text{сорб}}$ – об'єм сорбенту (см³).

Регенерацію сорбенту здійснювали шляхом подачі в колонку зверху вниз регенераційного розчину з заданою об'ємною швидкістю. В відібраних фільтратах аналізували вміст мікрокомпонента та регенеруючого агента, на основі чого отримували вихідні криві регенерації сорбенту та розраховували кількість десорбованого мікрокомпонента.

При дослідженні процесу сорбції в статичних умовах в плоскодонні колби зі шліфом (ємністю 200 см³) вносили 1 г сорбенту, додавали 100 см³ досліджуваного розчину та поміщали в апарат для струшування “Elpan shaker type 357” на 24 години. Після цього рівноважний розчин відокремлювали від сорбенту та аналізували в ньому вміст досліджуваного мікрокомпонента. На основі отриманих даних розраховували ємкість сорбенту в статичних умовах (A , мг/г) за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad (2.13)$$

де C_0 вихідна концентрація компонента, що сорбується (мг/дм³);

C_p – рівноважна концентрація компонента, що сорбується (мг/дм³);

V – об'єм розчину (дм³);

m – наважка сорбенту (г).

2.2.1.7 Розрахунок форм знаходження Mn(II) в розчинах різних електролітів в залежності від рН

Для оцінки впливу характерних для природних вод неорганічних лігандів на поведінку Mn(II) в процесі його вилучення методом електродіалізу необхідним є врахування відносного вмісту різних форм даного мікроелементу в розчині в залежності від рН середовища. Вміст форм Mn(II) у модельних розчинах розраховували з використанням програми MEDUSA [331, 332] та відповідних констант стійкості, наведених у табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Логарифми термодинамічних констант стійкості (β) комплексних сполук Mn(II)

Комплекс	$\lg \beta (I=0)$
MnCl^+	0,59 [70, 333]
MnSO_4	2,26 [70, 333]
MnHCO_3^+	1,95 [70, 333]
MnCO_3	4,9 [70, 333]
Mn(OH)_2 (ос.)	12,9 [334]
MnCO_3 (ос.)	9,3 [334]

2.2.1.8 Методи хімічного аналізу складу розчинів

Концентрацію мангану та іонів Na^+ в розчинах визначали атомно-абсорційним методом з використанням спектрофотометрів “Pye Unicam” та C-115 M-1 [335].

Концентрацію бору в процесі експериментів контролювали колориметричним методом з використанням карміну та титриметричним методом із застосуванням манніту (при більш високій концентрації бору) [336].

Концентрацію арсену у вихідних та оброблених пробах води визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) [337] на приладі Agilent-7500CE. Попередньо була досліджена можливість використання цього методу для аналізу арсену в розчинах, що містять хлорид-іон. Показано високу чутливість методу ($0,1 \text{ мкг As/дм}^3$), що дозволяє нівелювати вплив хлоридів у процесі визначення завдяки розведенню проб в 10-100 разів.

Концентрацію хлористоводневої (сірчаної) кислоти і лугу визначали кислотно-основним титруванням із застосуванням індикаторів, відповідно, метилоранжу і фенолфталеїну, вміст Ca^{2+} , Mg^{2+} та загальну жорсткість – комплексонометричним методом [338]. Загальну мінералізацію розчину (сухий залишок) визначали ваговим методом [339]. В окремих дослідженнях для оцінки

ступеня видалення солей з розчину в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації використовували солемір TDS meter (hold) HM. pH розчину реєстрували іономіром ЭВ-74.

2.3 Оцінка достовірності експериментальних результатів шляхом статистичної обробки

Для оцінки достовірності отриманих експериментальних даних здійснювали n вимірювань однієї й тієї ж величини x за однакових умов, на основі чого розраховували абсолютну Δx та відносну ε похибку середнього арифметичного значення вимірюваної величини за наступними формулами [340, 341]:

$$\Delta x = S_x \cdot t_p, \quad (2.14)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (2.15)$$

де S_x – вибіркове середньоквадратичне відхилення;

t_p – критерій Стьюдента (для статистичної вірогідності $P=0,95$);

\bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається.

В свою чергу S_x розраховували за формулою:

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.16)$$

де S – стандартне відхилення

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.17)$$

а x_i – поточне значення величини, що визначається.

В разі якщо $(x_i - \bar{x}) > 2S$, результат вимірювань відкидався і не приймався до розрахунку.

На підставі отриманих даних визначали також довірчий інтервал:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (2.18)$$

У разі непрямих вимірювань розрахунок абсолютної та відносної похибок визначення величини D , яка є функцією декількох безпосередньо вимірюваних параметрів $K_1, K_2, K_3 \dots K_p$, здійснювали з використанням частинних похідних.

Похибки величин, які безпосередньо вимірюються, розраховали так, як описано вище.

Розрахунок середнього значення величини D виконувався із залежності $D = f(K_1, K_2, K_3)$ з використанням середніх значень аргументів K_p .

Похибку величини D розраховували за формулою:

$$\varepsilon_D = \frac{\Delta \bar{D}}{\bar{D}} \cdot 100\% = \sqrt{\sum_{p=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial K_p} \cdot \frac{\Delta \bar{K}_p}{\bar{K}_p} \right)^2} \cdot 100\% \quad (2.19)$$

де m - кількість аргументів K_p ;

$\frac{\partial f}{\partial K_p}$ - частинна похідна функції f по аргументах K_p ;

$\Delta \bar{K}_p$ - абсолютна похибка середнього значення аргумента K_p .

РОЗДІЛ 3

НАУКОВІ ЗАСАДИ ВИДАЛЕННЯ МАНГАНУ (II) З ВОДИ В ПРОЦЕСІ
ЕЛЕКТРОДІАЛІЗНОГО ОПРІСНЕННЯ

Як було показано в розділі 1.2, на даний час практично відсутні дослідження щодо видалення сполук мангану із води в процесі електродіалізного опріснення, і традиційно в практиці електродіалізу вимагається глибоке вилучення цього компонента із розчину ще на стадії його попередньої підготовки до електромембранної обробки (з метою уникнення погіршення електрохімічних характеристик мембран), незалежно від форм, в яких манган знаходиться у воді.

Враховуючи те, що глибоке вилучення розчинних форм $Mn(II)$ із води (до $0,05 \text{ мг/дм}^3$) є досить складним процесом, а також той факт, що практично не існує даних щодо негативного впливу катіонів $Mn(II)$ на іонообмінні мембрани, актуальним є вивчення можливості глибокого вилучення вказаних катіонів в процесі самого електродіалізного опріснення, разом із видаленням інших компонентів розчину. Це, в свою чергу, вимагає проведення систематичних досліджень закономірностей електроміграції мангану через катіонообмінні мембрани в залежності від рН, природи фонового електроліту, а також вивчення впливу сполук мангану на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран в процесі електродіалізного опріснення. Актуальною також є розробка методів, які, за наявності такого впливу, дозволяють його уникнути.

Вказані дослідження дозволять створити наукові засади електродіалізного опріснення вод, що містять сполуки мангану. Вони складатимуть підґрунтя для розробки раціональних технологічних схем, використання яких забезпечуватиме глибоке вилучення токсичного мікрокомпонента мангану із води при уникненні негативного впливу сполук мангану на іонообмінні мембрани та спрощенні технології попередньої підготовки води до електродіалізу. Такі технологічні схеми становитимуть альтернативу традиційним схемам електродіалізного опріснення води.

3.1 Дослідження впливу рН та природи фонового електроліту на електроміграцію мангану (II) через катіонообмінні мембрани

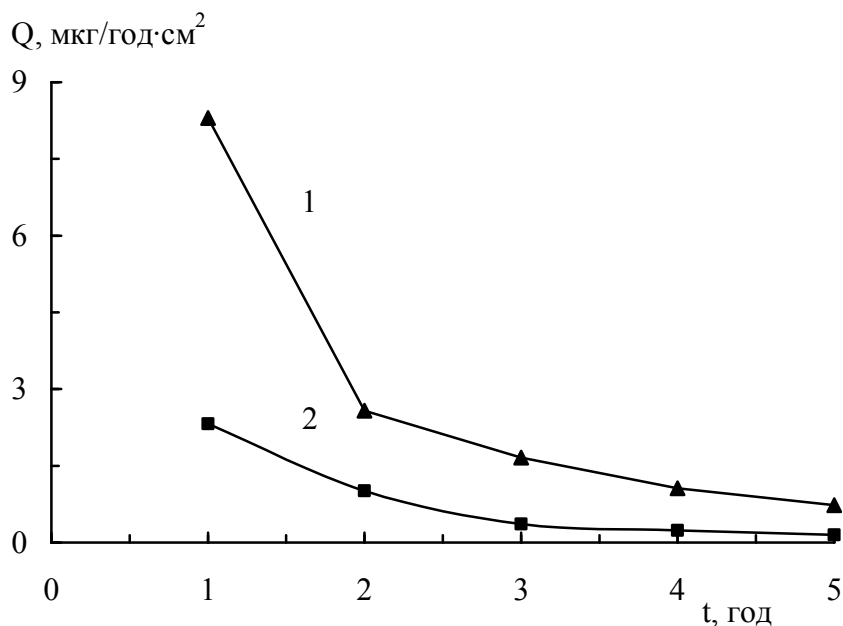
Дослідження впливу рН та природи фонового електроліту на електроміграцію мангану (II) через іонообмінні мембрани [342, 343] здійснювали в п'ятикамерній електродіалізній комірці, зібраній за схемою:

Катод 1 А 2 К 3 А 4 К 5 Анод,

де 1, 5 – електродні камери; 2, 4 – камери концентрування; 3 – камера знесолення. Камери відділялися одна від одної мембранами МК-40 та МА-40. У камері знесолення з лінійною швидкістю 5 см/с циркулювало 5 дм³ модельного розчину, який містив 10 мг/дм³ мангану та фоновий електроліт (NaCl, Na₂SO₄ чи NaHCO₃). Концентрація фонового електроліту становила 0,2 моль/дм³ у випадку хлоридного та бікарбонатного розчину, та 0,1 моль/дм³ – у випадку сульфатного. Досліди здійснювали в гальваностатичному режимі при густині струму 0,5 А/дм². За вказаних умов концентрація електроліту та рН розчину в камері знесолення в процесі експерименту практично не змінювалися.

Перед проведенням експериментів по визначенню електроміграції мангану в процесі електродіалізної обробки була перевірена можливість вимивання його з мембран МК-40 та МА-40, попередньо підготовлених у відповідності зі стандартом [320]. Це має запобігти помилкам при визначенні величини електроміграційного переносу мангану в камери концентрування при обробці розчинів, що містять мікрокількості цього компонента (10 мг/дм³).

Як видно із рис. 3.1, в процесі електродіалізу 0,2 М розчину хлориду натрію, який не містить сполук мангану, спостерігається електроекстракція даного мікрокомпонента із катіонітової мембрани та накопичення його в камері концентрування. Особливо інтенсивно вказаний процес відбувається в перші години від початку експерименту, значно зменшуючись при подальшій обробці. Аналогічний результат отримали також для заліза.



$i - 1,0 \text{ A/дм}^2$.

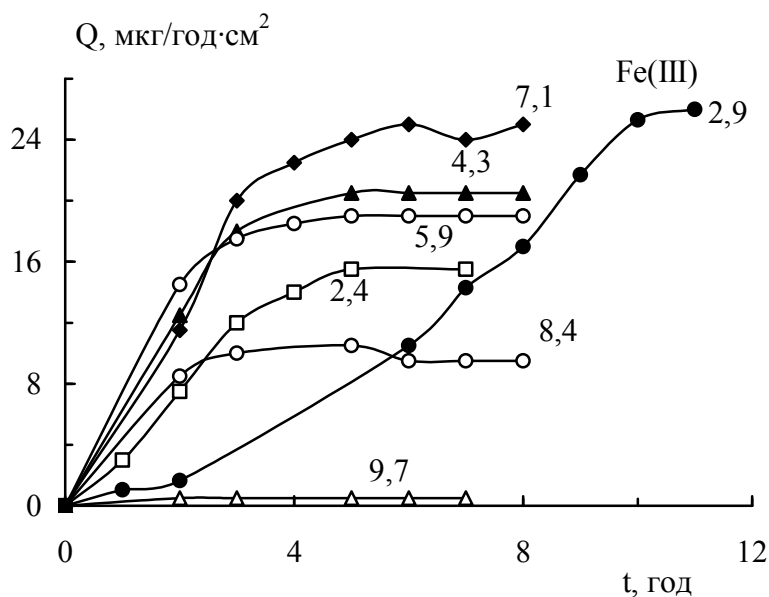
Рисунок 3.1 – Кінетика вимивання сполук мангану (1) та заліза (2) з підготовлених за ГОСТ 17553-72 іонообмінних мембран МК-40 при електродіалізі 0,2 М розчину хлориду натрію

Таким чином, для одержання достовірних кількісних даних щодо кінетики електроміграції сполук мангану та заліза через іонообмінні мембрани при низькій концентрації цих елементів у розчині, що обробляється, вимагається попередня обробка мембран в електричному полі протягом 4-6 годин з метою видалення із фази мембрани мікрокількостей вказаних домішок.

Дослідження електроміграції сполук заліза через іонообмінні мембрани були виконані з метою співставлення їх результатів з результатами електроміграції сполук мангану, оскільки СНиП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения" регламентує вміст мангану та заліза в воді, що підлягає електродіалізу, на однаковому рівні – $0,05 \text{ мг/дм}^3$ [65].

Встановлено, що в усьому дослідженому інтервалі рН (2-11) електроміграція сполук мангану через аніонітову мембрану МА-40 не

спостерігається. Кінетичні криві переносу мангану через катіонітову мембрану МК-40 наведені на рис. 3.2.



$i = 0,5 \text{ A/дм}^2$.

Рисунок 3.2 – Кінетичні криві переносу сполук мангану і заліза через катіонітову мембрану МК-40 в процесі електродіалізу 0,2 М розчину хлориду натрію, який містив 10 мг/дм^3 мангану (заліза) та мав різні значення pH (цифри біля кривих)

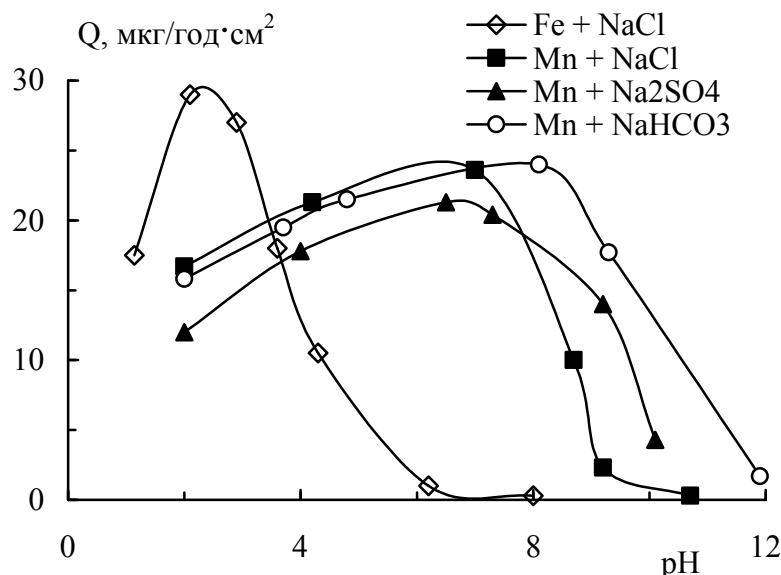
Як видно із рис.3.2, перенос мангану через мембрану МК-40 поступово зростає, досягаючи стаціонарного стану через 2-4 години від початку експерименту, що свідчить про досить високу рухливість катіонів Mn^{2+} у фазі мембрани.

Для порівняння, стаціонарний стан у випадку переносу катіонів заліза (III) при pH 2,9 досягається лише через 10 годин (рис. 3.2), навіть з врахуванням того факту, що у присутності H^+ - іонів рухливість Fe(III) у катіонообмінниках істотно зростає [344].

Перенос мангану через катіонітову мембрану суттєво залежить від pH розчину (рис. 3.3).

Підвищення електроміграції при зменшенні кислотності (pH 2-7) пояснюється, очевидно, зменшенням конкуруючого впливу H^+ - іонів. Різке

зниження переносу мангану через катіонітову мембрану при $\text{pH} > 8$ пов'язане з окисненням Mn^{2+} розчиненим у воді киснем з утворенням малорозчинних сполук мангану, щодо складу яких у даний час не існує єдиної точки зору. Так, в роботі [345] наголошується, що, оскільки розчинність $\text{Mn}(\text{OH})_3$ є досить низькою ($\text{ДР}=10^{-36}$), саме цей гідроксид утворюється в розчинах у лужному середовищі.



C_{Mn} та $C_{\text{Fe}} - 10 \text{ мг/дм}^3$, C_{NaCl} та $C_{\text{NaHCO}_3} - 0,2 \text{ моль/дм}^3$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

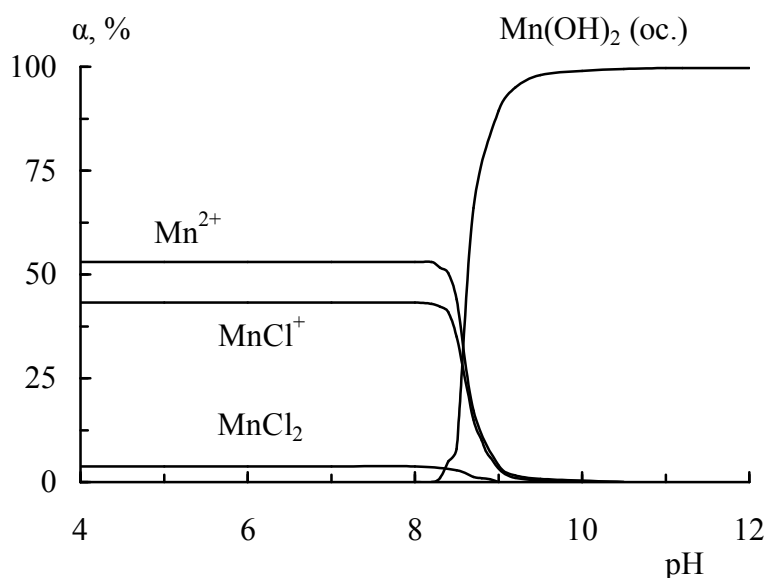
Рисунок 3.3 – Вплив pH на перенос сполук мангану (II) і заліза (III) через катіонітову мембрану МК-40 в присутності різних електролітів при густині струму $0,5 \text{ А/дм}^2$

Однак, за даними дослідження [70] величина стандартного потенціалу реакції окиснення $\text{Mn}(\text{II})$ до $\text{Mn}(\text{III})$ є вищою, ніж аналогічна характеристика реакції окиснення $\text{Mn}(\text{II})$ до $\text{Mn}(\text{IV})$, в зв'язку з чим утворення MnO_2 в розчині вважається більш імовірним.

Як видно із рис. 3.3, у залізовмісних розчинах різке зниження переносу мікрокомпонента спостерігається вже при pH близько 3,5. Аналогічну залежність електроміграції $\text{Fe}(\text{III})$ через катіонітову мембрану було отримано також в роботі [346]. Таким чином, спостерігається істотне розходження в поведінці сполук мангану й заліза в процесі електродіалізного опріснення в інтервалі pH, характерному для більшості природних вод.

Звертає на себе увагу той факт, що при переході від хлоридного модельного розчину до сульфатного та бікарбонатного область ефективного переносу мангану зміщується в більш лужне середовище (рис. 3.3). Очевидно, що ця закономірність пояснюється комплексоутворенням катіонів Mn^{2+} з неорганічними лігандами, що стабілізує манган у розчині, перешкоджаючи утворенню його малорозчинних сполук.

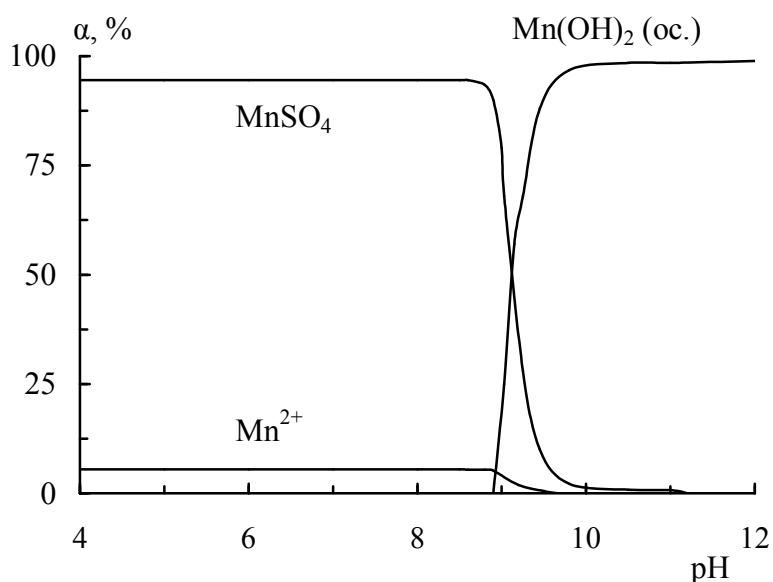
Дійсно, як показав розрахунок, частка зв'язаного в комплекси мангану в модельних хлоридних та сульфатних розчинах в інтервалі pH 4,0-8,5 складає відповідно 47 та 94% (рис 3.4, 3.5), а pH початку утворення гідроксиду мангану при переході від хлоридного до сульфатного розчину зростає від $\sim 8,3$ до $8,9$.



C_{Mn} в модельному розчині – 10 мг/дм^3 .

Рисунок 3.4 – Форми знаходження Mn(II) в $0,2 \text{ М}$ розчині NaCl в залежності від pH

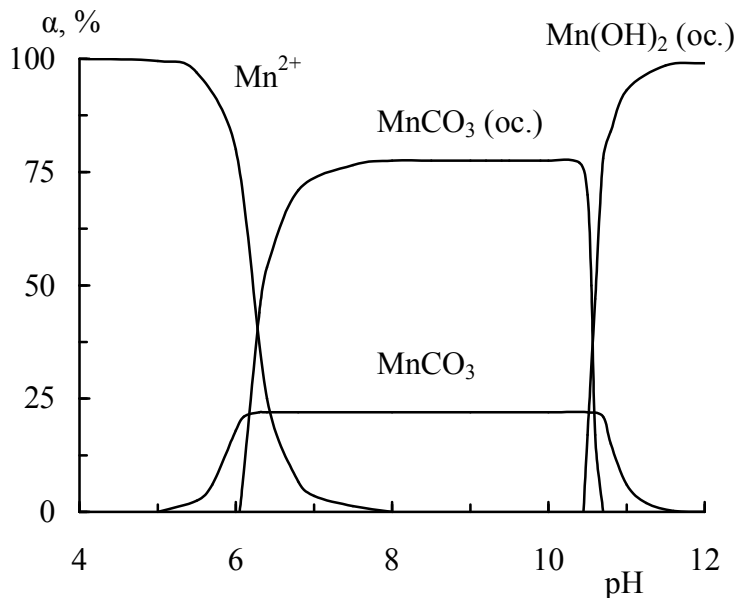
Варто зазначити, що стабілізація Mn(II) у розчині в присутності сульфат-аніону виявлена також в роботі [347], де показано, що ступінь видалення мангану сорбентом-каталізатором (який трансформує Mn(II) в малорозчинні сполуки Mn(IV)) в присутності $3,3 - 28,9 \text{ ммоль/дм}^3$ сульфат-аніону складає лише $\sim 22-29\%$, в той час, як в присутності хлорид-аніону за аналогічних умов – $71-74\%$.



C_{Mn} в модельному розчині – 10 мг/дм³.

Рисунок 3.5 – Форми знаходження Mn(II) в 0,1 М розчині Na₂SO₄ в залежності від pH

Як видно із рис. 3.6, pH початку утворення гідроксиду мангану (II) в гідрокарбонатному модельному розчині зростає до 10,4, що обумовлено взаємодією катіонів Mn²⁺ з іонами CO₃²⁻.



C_{Mn} в модельному розчині – 10 мг/дм³.

Рисунок 3.6 – Форми знаходження Mn(II) в 0,2 М розчині NaHCO₃ в залежності від pH

Причому, в присутності карбонат-аніонів розчинна форма мангану виявляється у розчині (біля 22%) навіть при $\text{pH} \sim 10,7$, в той час як в сульфатному та хлоридному розчинах майже весь манган (II) знаходиться у вигляді малорозчинного $\text{Mn}(\text{OH})_2$ вже при pH відповідно 9,0 та 10,0.

Таким чином, отримані розрахункові дані узгоджуються з експериментальними даними щодо електроміграції мангану через катіонітову мембрану МК-40 (рис. 3.3).

Разом із тим, згідно розрахунку, у бікарбонатному модельному розчині заданого складу вже при $\text{pH} \sim 6,7$ утворюється малорозчинний карбонат мангану (II) (рис. 3.6). Тим не менше, як свідчать дані рис. 3.3, високі значення масопереносу мангану через катіонітову мембрану при дослідженні вказаного модельного розчину спостерігаються навіть при pH 9,0-9,5.

Одержані результати пояснюються, очевидно, кінетикою здійснюваних процесів та методикою виконання експериментальних досліджень. Так, було виявлено, що утворення малорозчинних сполук мангану в 0,2 М розчині NaHCO_3 (pH 8,3) спостерігається лише через 4-6 годин після додавання до нього розчину MnCl_2 ($C_{\text{Mn}} = 10 \text{ мг/дм}^3$). При pH 6,5 (регулювали азотною кислотою) осад у бікарбонатному розчині не виявлявся навіть через 18 годин після додавання MnCl_2 . В той же час тривалість експериментів по визначенню впливу pH на масоперенос мангану через мембрану МК-40 при дослідженні бікарбонатних розчинів складала 5-6 годин, що обумовлювалося досягненням стаціонарного стану процесу переносу (рис. 3.2)

Таким чином, проведені нами дослідження свідчать про можливість інтенсивної електроміграції мангану через катіонітову мембрану в широкому інтервалі pH , що може забезпечити вилучення цього компонента з води в процесі її електромембранної обробки. Наявність характерних для природних вод сульфат- та бікарбонат-аніонів розширює область ефективного переносу мангану через мембрану (до pH 9,0-9,5) завдяки комплексоутворенню та стабілізації $\text{Mn}(\text{II})$ у розчині, що суттєво збільшує можливості методу електродіалізу в плані очищення мангановмісних вод.

3.2 Дослідження кінетики видалення мангану (II) із води в процесі електродіалізного опріснення

Кінетику видалення мангану (II) із води в процесі електродіалізного опріснення досліджували з використанням семикамерної електродіалізної комірки [348-350]:

катод 1 А 2 К 3 А 4 К 5 А 6 К 7 анод,

де 3, 5 – камери знесолення, 2, 4, 6 – камери концентрування, 1, 7 – електродні камери. В дослідженнях використовували модельні розчини, склад яких наведено у табл. 3.1.

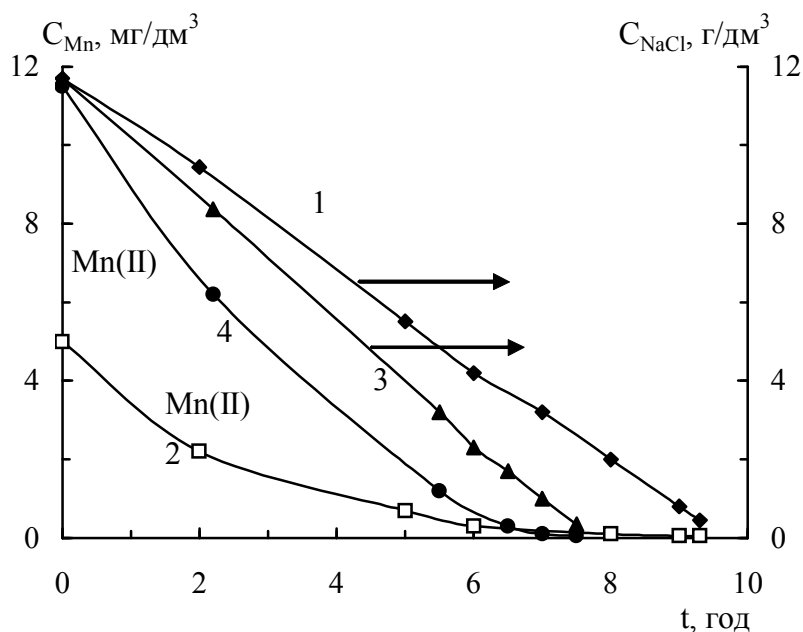
Таблиця 3.1 – Склад модельних розчинів, що використовувались в експериментальних дослідженнях (рН – 7,3)

Компонент	Модельний розчин			
	№1	№2	№3	№4
NaCl, г-екв/дм ³	0,200	0,134	0,143	0,049
Na ₂ SO ₄ , г-екв/дм ³	-	0,043	-	0,028
NaHCO ₃ , г-екв/дм ³	-	0,023	-	0,015
CaCl ₂ , г-екв/дм ³	-	-	0,014	0,009
MgCl ₂ , г-екв/дм ³	-	-	0,043	0,026
Mn, мг/дм ³	5-11,5	5	5	3-5
Σ(без Mn), г-екв/дм ³	0,200	0,200	0,200	0,127

Розчин № 4 моделює шахтну воду. Концентрація мангану (II) у модельних розчинах становила 3,0-11,5 мг/дм³.

Модельний розчин (150-350 см³) подавали в камери знесолення в циркуляційному режимі з лінійною швидкістю 1,5-2,5 см/с. Камери концентрування перед початком кожного експерименту заповнювали 0,2 М

розчином хлориду натрію з рН 3,5. Досліди здійснювали в гальваностатичному режимі при густині струму $0,75 \text{ А/дм}^2$. Кінетика вилучення мангану та хлориду натрію в процесі електромембранного опріснення модельного розчину №1 наведена на рис. 3.7.



$i - 0,75 \text{ А/дм}^2$.

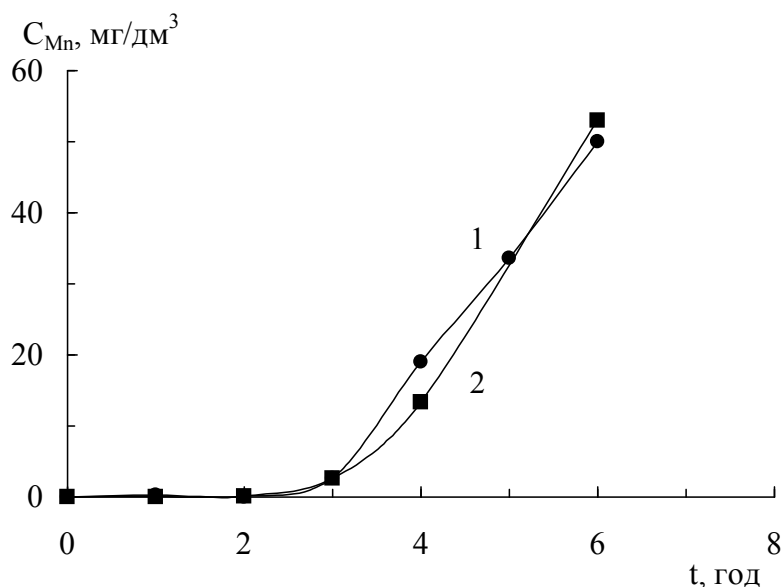
Рисунок 3.7 – Кінетика видалення іонів Mn(II) (2,4) та хлориду натрію (1,3) у процесі електродіалізного опріснення модельного розчину № 1 (табл. 3.1) з різним початковим вмістом мангану

Як видно із рис. 3.7, в процесі електродіалізу спостерігається глибоке видалення Mn(II) із води. При цьому концентрація мангану в діалізаті досягає $0,1\text{--}0,05 \text{ мг/дм}^3$ при зниженні загального солевмісту діалізату $< 0,5 \text{ г/дм}^3$.

У процесі опріснення вихід за струмом іонів Na^+ не змінюється і складає $\sim 95\%$, тоді як вихід за струмом іонів Mn^{2+} , навпаки, зменшується. Останній факт обумовлений тим, що при зниженні загального солевмісту розчину, який підлягає електродіалізу, в примембранній області зменшується концентрація іону, що переноситься в переважній мірі (двозарядний іон Mn^{2+}). Переважаючий перенос Mn^{2+} іонів через катіонітову мембрану обумовлений більшою їх концентрацією у мембрані (у порівнянні з концентрацією іонів Na^+), що пояснюється правилом

електроселективності, тобто переважною сорбцією іонообмінним матеріалом з розведених розчинів протиіонів з більшим числом зарядів [351].

Видалений в процесі опріснення манган накопичується в камерах концентрування 2 та 4 (рис. 3.8).



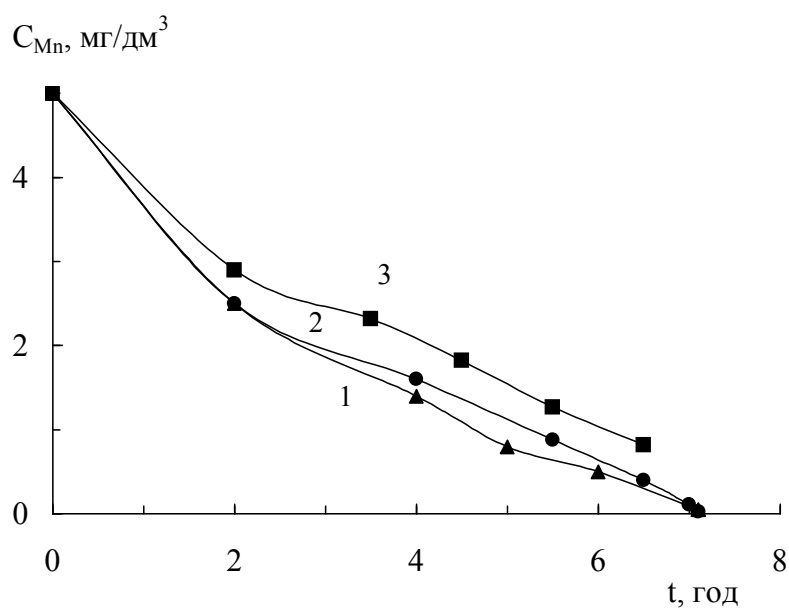
$i - 0,5 \text{ А/дм}^2$; $V_{p-ну} - 150 \text{ см}^3$.

Рисунок 3.8 – Кінетика концентрування мангану в камерах 2(1) та 4(2) в процесі опріснення модельного розчину №1 (табл. 3.1)

В заключних концентратах вміст мангану складав 65-69 мг/дм³. Розрахунок показав, що в концентратах виявляється більше 95% мангану, видаленого із опрісненого розчину.

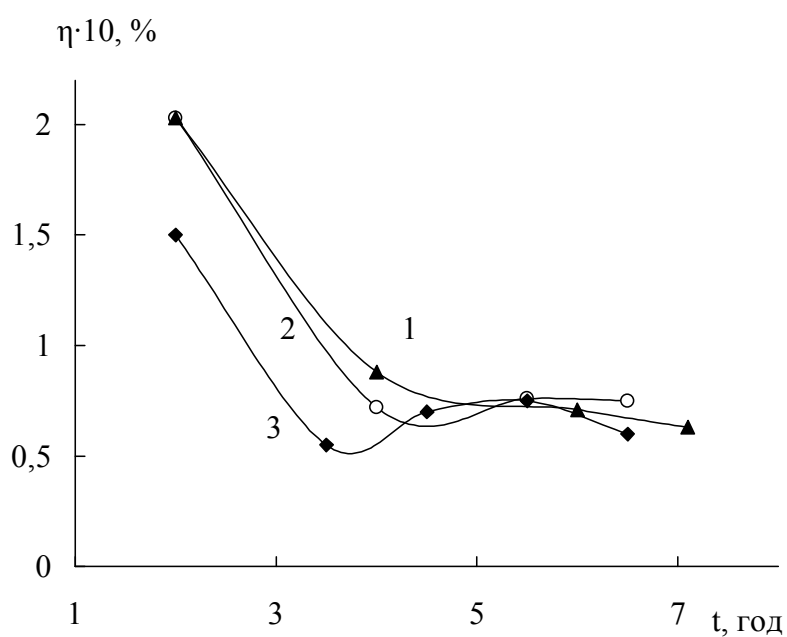
Природа присутніх у розчині аніонів практично не впливає на кінетику видалення мангану (рис. 3.9). Як видно із даного рисунка, криві 1 та 2, отримані при опрісненні розчинів № 1 та 2 (табл. 3.1), майже співпадають.

В той же час, при опрісненні модельних розчинів, до складу яких входять катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} , швидкість вилучення мангану є нижчою, ніж при опрісненні розчинів, які містять лише катіони Na^+ . При цьому вихід за струмом іонів Mn^{2+} у початковий період опріснення в розчинах першого типу є в 1,4 рази меншим, ніж аналогічний показник в розчинах другого типу (рис. 3.10).



$$i = 0,75 \text{ A/dm}^2.$$

Рисунок 3.9 – Зміна концентрації мангану в процесі електродіалізного опріснення модельних розчинів (табл. 3.1): № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3)



$$i = 0,75 \text{ A/dm}^2.$$

Рисунок 3.10 – Зміна виходу за струмом мангану в процесі опріснення модельних розчинів (табл 3.1): №1 (1), № 2 (2), № 3 (3)

Таким чином, є очевидною наявність конкуруючого впливу двозарядних катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на електроміграцію мангану через катіонітову мембрану.

Аналіз кінетичних кривих свідчить про те, що електроміграція мангану (II) через катіонообмінну мембрану здійснюється у вигляді катіону Mn^{2+} , незважаючи на утворення в модельних розчинах різних комплексних сполук $Mn(II)$ з неорганічними лігандами (Cl , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}).

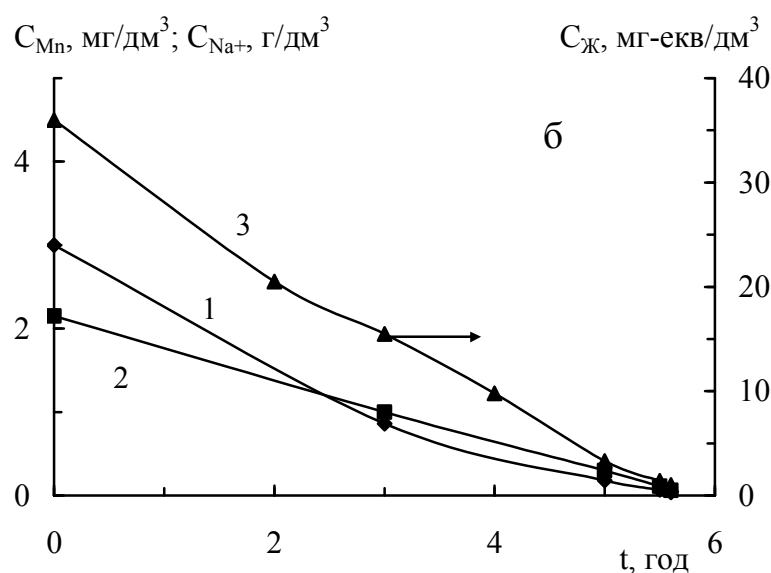
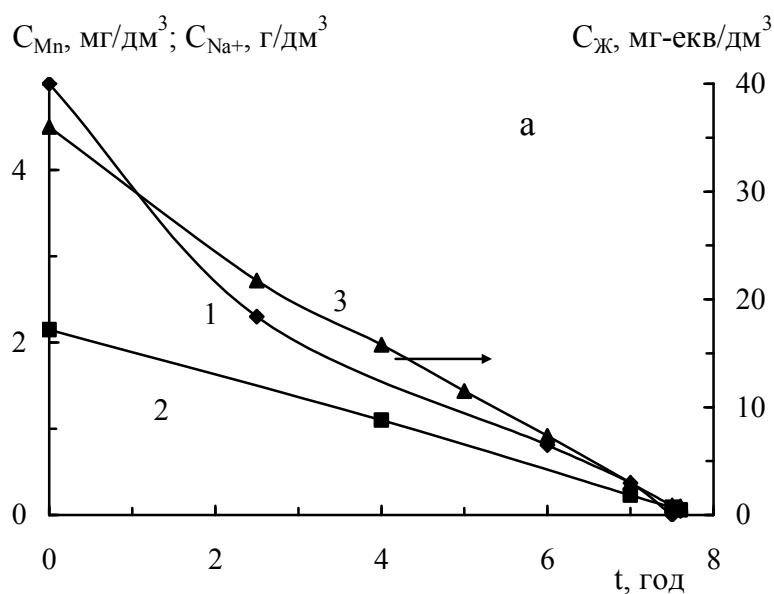
Це пов'язано, очевидно, з тим, що концентрація двозарядного катіону в фазі катіонітової мембрани, як зазначалося, є вищою, ніж концентрація однозарядного катіону, що сприяє переважаючій електроміграції першого.

Як видно із рис. 3.10, вихід за струмом мангану в усіх досліджених розчинах в процесі опріснення зменшується. Це пояснюється, як вже відмічалось вище, зменшенням концентрації Mn^{2+} в примембранній області, яке спричинене переважаючим переносом двозарядних катіонів через катіонітову мембрану.

На рис. 3.11 (а, б) наведена кінетика вилучення мангану, а також інших компонентів, в процесі електромембранного опріснення розчину, що моделює шахтну воду (табл. 3.1).

Як видно із рис. 3.11, в процесі електродіалізного опріснення одночасно зі зниженням концентрації солей жорсткості та іонів натрію в розчині зменшується також вміст мангану, який досягає в кінцевому діалізаті 0,04-0,05 мг/дм³ при вихідній концентрації мангану в розчині 3-5 мг/дм³. При цьому, сухий залишок кінцевого діалізату становить 0,2-0,3 г/дм³. Виявлено, що підвищення концентрації мангану у вихідному розчині вимагає більш глибокого опріснення розчину з метою зниження концентрації мангану в опрісненій воді до ГДК для питної води.

Оскільки концентрація мангану (II) у використаних нами модельних розчинах (3-5 мг/дм³) в 2-3 рази перевищує концентрацію мангану, характерну для більшості природних вод, то можна передбачити, що при електродіалізному опрісненні реальних природних вод досягнення необхідної глибини очищення води від сполук мангану (II) в процесі електродіалізу буде спостерігатися при менш глибокому опрісненні.



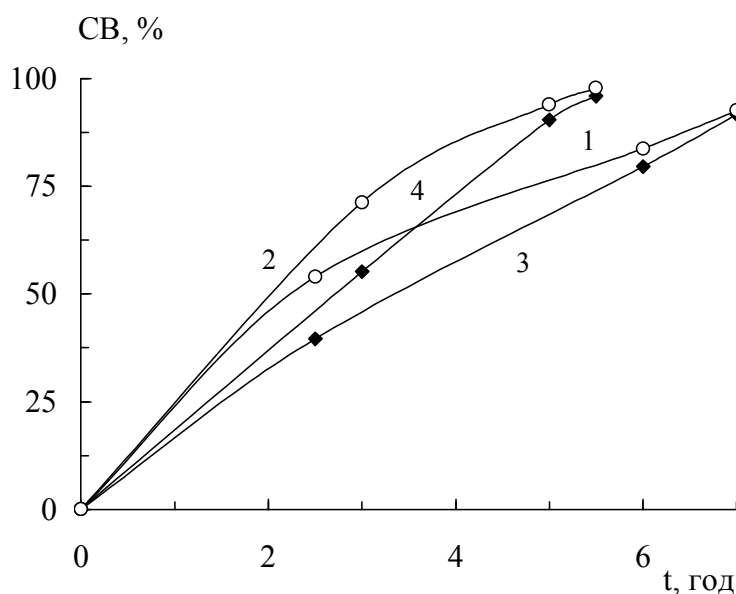
$i = 0,75 \text{ A/dm}^2$, $V_{\text{р-ну}} = 350 \text{ см}^3$ (а) та 250 см^3 (б).

Рисунок 3.11 – Зміна концентрації мангану (II) (1), натрію (2), солей жорсткості (3) у процесі опріснення модельного розчину № 4 (табл. 3.1) з вихідним вмістом мангану 5 мг/дм^3 (а) і 3 мг/дм^3 (б)

На рис. 3.12 наведено залежності ступеня видалення мангану та солей жорсткості від тривалості опріснення. Вказані криві демонструють, що швидкість видалення мангану переважає над швидкістю видалення солей жорсткості.

Як видно із табл. 3.2, сумарна концентрація іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у вихідній воді перевищує концентрацію Mn в 194 та 318 разів (для розчинів з різним

вмістом мікрокомпонента), однак, вихід за струмом мікрокомпонента в процесі електродіалізу є меншим у порівнянні з виходом за струмом солей жорсткості лише в 139 та 223 рази відповідно.



$i = 0,75 \text{ А/дм}^2$; $V_{\text{р-ну}} = 350 \text{ см}^3$ (1, 3) та 250 см^3 (2, 4).

Рисунок 3.12 – Залежність ступеня видалення мангану (1, 2) та солей жорсткості (3, 4) від тривалості електродіалізного опріснення розчину № 4 (табл. 3.1)

Таблиця 3.2 – Результати електродіалізного опріснення модельного розчину № 4 (табл. 3.1)

$C_{\text{ЖВХ}},$ мг-екв/дм ³	$C_{\text{МпВХ}},$ мг-екв/дм ³	$C_{\text{ж}}/C_{\text{Мп}}$	$\eta_{\text{ж}}, \%$	$\eta_{\text{Мп}}, \%$	$\eta_{\text{ж}}/\eta_{\text{Мп}}$
35,0	0,18	194	33,4	0,24	139
35,0	0,11	318	26,8	0,12	223

Таким чином, є очевидною переважаюча електроміграція мангану (II) через катіонітову мембрану, що, зокрема, може бути пояснено описаним у літературі явищем [352] зростання вибіркової селективності катіонітової мембрани МК-40 при зменшенні концентрації компонента у розчині.

Таким чином, проведені дослідження показали, що в процесі електродіалізу глибоке вилучення мангану (II) (до ГДК для питної води) спостерігається

паралельно із видаленням макрокомпонентів розчину, навіть при концентрації цього елементу у воді 5-10 мг/дм³. Це створює передумови для зміни вимог щодо вмісту мангану у воді, яка подається на електродіалізну обробку. Однак остаточне рішення з цього приводу може бути прийняте лише після проведення додаткових досліджень по виявленню впливу сполук мангану на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран.

3.3 Дослідження впливу сполук мангану на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран

Як вже наголошувалося у розділі 1.2, в спеціальній літературі [67, 68] вкоренилася думка про те, що наявність сполук мангану у воді, яка подається на електродіалізну обробку, спричиняє негативний вплив на іонообмінні мембрани. Це може бути як наслідком “отруєння” мембран (незворотного нагромадження іонів мангану (II) у фазі мембрани й витіснення більше рухливих іонів), так і наслідком забруднення поверхні мембран малорозчинними сполуками мангану (електрофоретичного осадження на поверхні мембран присутніх у воді колоїдних форм цього елементу). Однак, експериментальні дослідження в цьому напрямку практично не здійснювалися, і наразі питання щодо масштабів негативного впливу на електрохімічні характеристики мембран тих чи інших форм мангану та реальної загрози для мембран в присутності цих сполук залишається відкритим.

В зв'язку із цим нами досліджено електрохімічні властивості мембран в процесі електродіалізної обробки розчинів, які містять лише розчинні форми мангану (рН 7,3), а також малорозчинні (рН 9,2). Для виявлення впливу концентраційної поляризації на процес, яка може призводити до суттєвої зміни рН розчину (особливо в примембранних областях), здійснювали дві серії дослідів: при густині струму, нижчій граничної густини струму, та при густині струму, що перевищує граничне значення даного показника.

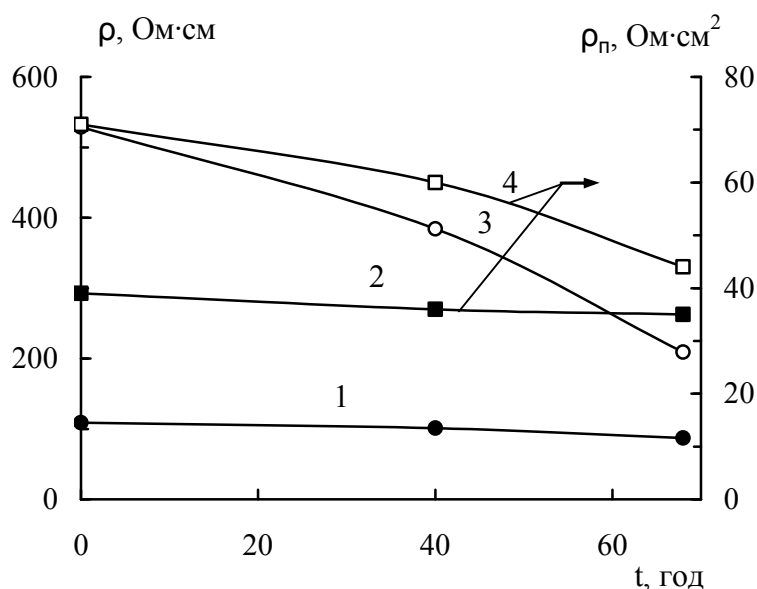
3.3.1 Вплив сполук мангану на електрохімічні характеристики мембран в процесі електродіалісної обробки при густині струму, нижчій граничного значення даного показника

Дослідження здійснювали з використанням семикамерної електродіалісної комірки [353]:

Катод 1 А 2 К 3 А 4 К 5 А 6 К 7 Анод,

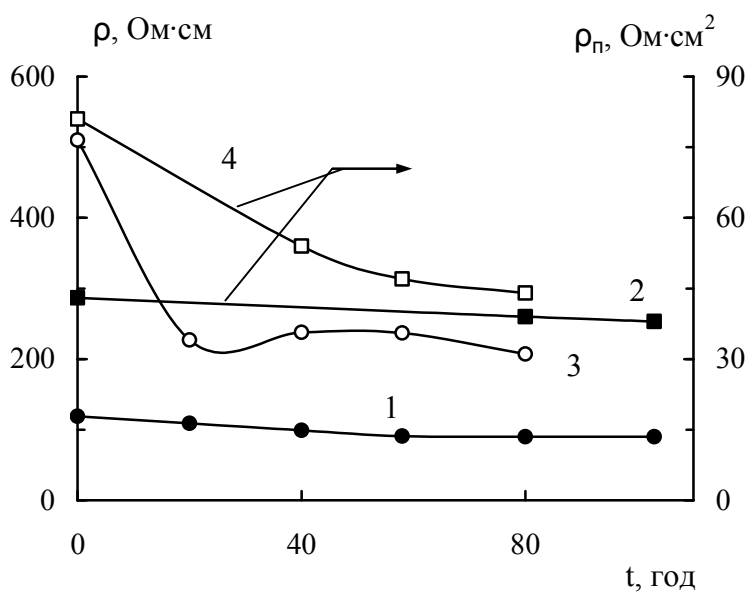
де 3, 5 – камери знесолення, 2,4,6 – камери концентрування, 1,7 – електродні камери. В камерах знесолення з лінійною швидкістю 4 см/с циркулювало 5 дм³ модельного розчину, який містив 10 мг/дм³ мангану, 0,2 моль/дм³ NaCl та мав різні значення рН (7,3 чи 9,2). Камери концентрування заповнювали розчином хлориду натрію (0,2 моль/дм³). Досліди здійснювали в гальваностатичному режимі при густині струму 1,0 А/дм², що значно нижче граничної густини струму (лінійна ділянка вольт-амперної кривої спостерігалась за умов експерименту при густині струму до 3,0 А/дм²). Оскільки тривалість досліджень складала близько 100 годин, розчин в камерах знесолення та в електродних камерах періодично заміщували свіжими порціями, так, що концентрація електроліту в цих камерах не змінювалася більше, ніж на 10%. Періодично дослід припиняли і електродіалізну комірку розкривали для вимірювання питомого опору мембран (в 0,6 М розчині хлориду натрію) та зняття їх вольт-амперних кривих (в 0,2 М розчині хлориду натрію). Зйомку вольт-амперних кривих здійснювали при дискретній зміні сили струму. За лінійною ділянкою вольт-амперних кривих розраховували поверхневий опір мембран. Результати досліджень наведені на рис. 3.13 та 3.14.

Як видно із рис. 3.13 та 3.14, питомий та поверхневий опір катіонітових і аніонітових мембран у процесі тривалих випробувань зменшується. Аналогічні результати були отримані також при електродіалізній обробці розчину хлориду натрію, який не містив сполук мангану. Таким чином, очевидно, що зниження опору, яке спостерігається на рис. 3.13 та 3.14, не пов'язане із присутністю в розчині сполук мангану, а пояснюється видаленням з мембран під дією електричного струму різних домішок органічної та неорганічної природи.



$i - 1,0 \text{ A}/\text{dm}^2$.

Рисунок 3.13 – Зміна питомого (ρ) та поверхневого ($\rho_{\text{п}}$) опору іонообмінних мембран МК-40 (1,2) та МА-40 (3,4) в процесі електродіалізу модельного розчину, який містить $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$ мангану та $0,2 \text{ моль}/\text{дм}^3$ хлориду натрію ($\text{pH}=7,3$)



$i - 1,0 \text{ A}/\text{дм}^2$.

Рисунок 3.14 – Зміна питомого (ρ) та поверхневого ($\rho_{\text{п}}$) опору іонообмінних мембран МК-40 (1,2) та МА-40 (3,4) в процесі електродіалізу модельного розчину, який містить $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$ мангану та $0,2 \text{ моль}/\text{дм}^3$ хлориду натрію ($\text{pH}=9,2$)

Так, за даними робіт [354, 355] іоніти всіх марок містять органічні домішки, серед яких: низькомолекулярні продукти неповного синтезу, незаполімеризовані мономери, розчинники, а також продукти деструкції. Крім того, як було показано в розділі 3.1, з підготовлених за ГОСТ 17553-72 іонообмінних мембран МК-40 в процесі електродіалізу видаляються сполуки заліза та мангану [342].

Відомо [356], що вміст органічних домішок в смолах поліконденсаційного типу є вищим, ніж іонітах полімеризаційного типу, в аніонітах – вищий, ніж в катіонітах. Цим, очевидно, пояснюється більш суттєве (в порівнянні з мембраною МК-40) зменшення (рис. 3.13, 3.14) в процесі електромембранної обробки опору аніонітової мембрани МА-40, виготовленої на основі смоли ЕДЕ-10П, отриманої шляхом поліконденсації поліетиленполіамінів з епіхлоргідрином [317].

Як показує порівняння рис. 3.13 та 3.14, опір аніонообмінних мембран МА-40 при електродіалізній обробці розчину з рН 9,2 зменшується різко вже в перші години експерименту, що свідчить, очевидно, про більш інтенсивне вимивання домішок із мембрани в лужному середовищі. Це узгоджується з результатами дослідження [354], які свідчать про високу ефективність лужних розчинів в процесах очищення аніонообмінних матеріалів.

При розкритті електродіалізної комірки після 70-годинного досліду, здійсненого за рН 7,3, ніяких видимих змін мембран виявлено не було. Оскільки в цих умовах манган знаходиться в розчині, в основному, у вигляді катіонів Mn^{2+} (рис. 3.4), то можна зробити висновок, що ці катіони безпосередньо не спричиняють негативного впливу на електрохімічні характеристики мембран навіть при концентрації їх у розчині, яка в 200 разів перевищує норму, рекомендовану СНиП 2.04. 02-84 [65].

При розкритті електродіалізної комірки після досліду, здійсненого за рН 9,2, на поверхні катіонітової та аніонітової мембран з боку камер знесолення був виявлений пухкий темно-коричневий осад, обумовлений електрофоретичним осадженням малорозчинних форм мангану. Це явище є вкрай небажаним (не зважаючи на відсутність негативного впливу на електрохімічні характеристики

мембран), оскільки може призвести до порушення гідродинамічного режиму електродіалізного апарату. Таким чином, наявність малорозчинних форм мангану у воді, яка подається на електродіалізну обробку, не допускається, і їх видалення із розчину повинно бути здійснено на стадії попередньої підготовки.

3.3.2 Вплив сполук мангану на електрохімічні характеристики мембран в процесі електродіалізної обробки при густині струму, що перевищує граничне значення даного показника

Як було показано в розділі 3.3.1, при електродіалізній обробці мангановмісного розчину з рН 7,3 (рис. 3.13) при густині струму, нижчій за граничну густину струму, ніяких видимих змін з мембранами не спостерігається. Однак, при розкритті електродіалізної комірки після дослідів, здійснених у режимі опріснення мангановмісних розчинів з рН 7,3 (розділ 3.2, рис. 3.7, 3.9, 3.11), нами було виявлено темно-коричневе забарвлення на поверхні аніонообмінної мембрани з боку камери концентрування. Більш детальні дослідження показали, що це явище проявляється не відразу, а лише через 4-6 годин від початку експерименту, що, очевидно, обумовлено підвищенням ступеня знесолення розчину й початком поляризаційних явищ.

Схема процесу утворення малорозчинного осаду на поверхні аніонообмінної мембрани зі сторони камери концентрування зображена на рис. 3.15.

В умовах жорсткої концентраційної поляризації, коли густина струму перевищує граничну густину струму, у примембранних шарах у камерах знесолення 3, 5 відбувається дисоціація молекул води, у результаті чого через аніонообмінні мембрани починають мігрувати іони гідроксилу. На ропній стороні аніонообмінної мембрани ці іони вступають у взаємодію з іонами Mn^{2+} , які сконцентрувалися в розсолі (як це було показано в розділі 3.2) в результаті електроміграції через катіонообмінні мембрани. Таким чином, утворюється

гідроксид мангану (II), що окиснюється розчиненим у воді киснем до оксиду мангану (IV).

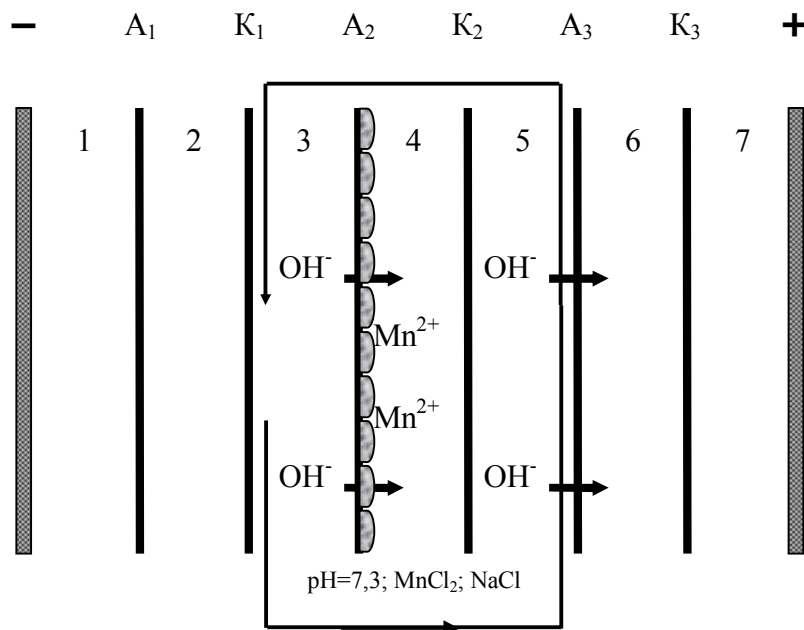
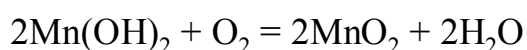
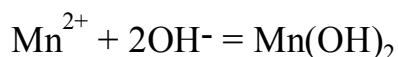


Рисунок 3.15 – Схема утворення малорозчинних сполук мангану на поверхні аніонообмінної мембрани зі сторони камери концентрування в умовах концентраційної поляризації

Процеси, що протікають, описуються наступними рівняннями:



На аніонітній мембрані A1 (рис. 3.15) малорозчинні сполуки мангану не виявлені, хоча накопичення мангану відбувалося також в камері концентрування 2. Це пояснюється тим, що в умовах експерименту гранична густина струму на мембрані A1 не досягалася, оскільки в камерах 1 та 7, які є електродними камерами, циркулювало 2 дм³ 0,1 М розчину сульфату натрію, концентрація якого в процесі експерименту практично не змінювалася.

На поверхні катіонітових мембран зі сторони камер знесолення 3 та 5 (рис. 3.15) в процесі опріснення мангановмісного розчину осаду виявлено не було, не дивлячись на те, що в умовах жорсткої концентраційної поляризації рН біля приймаючої поверхні вказаних мембран також може зростати. Це пояснюється,

очевидно тим, що поляризаційні явища на катіонітовій мембрані виражені в значно меншій мірі, ніж на аніонітовій [352]. Крім того, як видно із рис. 3.7, вміст мангану в камері знесолення при настанні концентраційної поляризації є дуже незначним.

Слід відмітити, що покриття із малорозчинних форм мангану, яке утворюється на аніонообмінній мембрані зі сторони камери концентрування в умовах жорсткої концентраційної поляризації, суттєво відрізняється від покриття, утвореного за рахунок електрофоретичного відкладення малорозчинних форм мангану на поверхні мембран зі сторони камери знесолення. Так, в останньому випадку покриття легко видаляється із мембрани під впливом механічної дії. В той же час, для звільнення поверхні мембрани від осаду, утвореного в умовах жорсткої концентраційної поляризації, вимагається використання хімічних реагентів (наприклад, сульфату натрію у кислому середовищі). Таким чином, виявлені нами при дослідженні процесів електродіалізу мангановмісних розчинів явища відносяться до характерних в практиці електродіалізу явищ, які мають назву “fouling” та “scaling” [96, 357].

Дослідження електрохімічних характеристик мембран при осадженні на їх поверхні малорозчинних сполук мангану в умовах концентраційної поляризації здійснювали у восьмикамерному електродіалізаторі [348], зібраному за схемою:

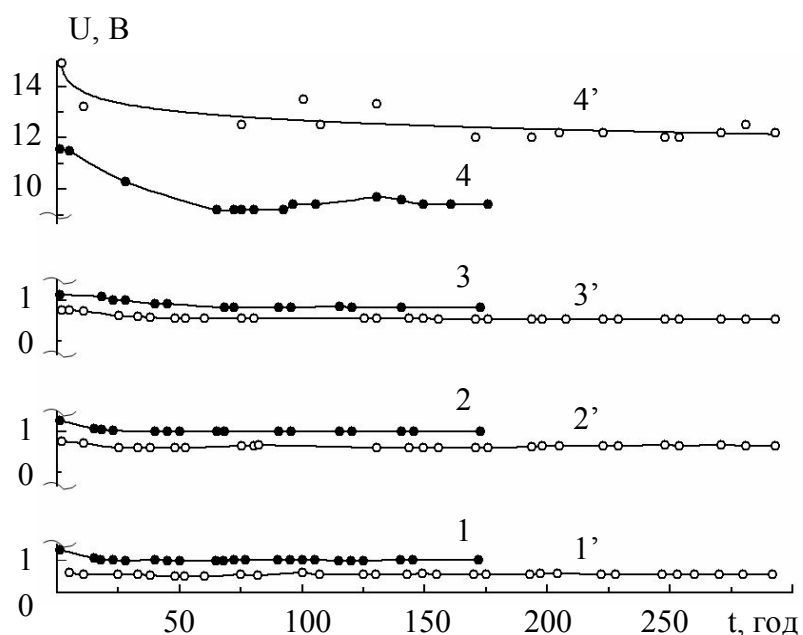
Катод 1 $\boxed{K_1}$ 2 $\boxed{A_1}$ 3 $\boxed{K_2}$ 4 $\boxed{A_2}$ 5 $\boxed{K_3}$ 6 $\boxed{A_3}$ 7 $\boxed{K_4}$ 8 Анод

В камери знесолення 4, 6 подавали модельний розчин, який містив $10,0 \text{ мг/дм}^3$ мангану, $0,2 \text{ моль/дм}^3$ хлориду натрію, та мав рН 7,3. У камеру знесолення 2 подавали розчин хлориду натрію ($0,2 \text{ моль/дм}^3$), в електродні камери 1 і 8 – розчин сульфату натрію ($0,1 \text{ моль/дм}^3$) із рН 2,8. Всі розчини подавалися в камери прямою током знизу вгору з лінійною швидкістю $0,2 \text{ см/с}$. Електродіалізатор працював цілодобово в гальваностатичному режимі при густині електричного струму $2,0 \text{ А/дм}^2$ (робоча густина струму була близькою до граничної густини струму).

Процес електродіалізу характеризувався значенням напруги на мембранах A_1 , K_2 та A_2 , яку вимірювали за допомогою зондів, підведених до поверхні

вказаних мембран [329]. Не дивлячись на те, що концентрація мангану в досліджуваному розчині в 200 разів перевищувала рекомендовану СНиП 2.04.02-84 норму, при здійсненні тривалих випробувань (180 та 300 годин) погіршення електрохімічних характеристик мембран не спостерігалось (рис. 3.16).

Зниження напруги на мембранах в початковий період експерименту при використанні мембран, підготовлених за ГОСТ 17563-72 [320] (криві 1-3), обумовлено, як свідчить досвід попередніх досліджень, видаленням із мембран під дією електричного поля домішок різної природи. При виключенні вказаного фактору шляхом попередньої обробки підготовлених за ГОСТ 17563-72 катіонітових та аніонітових мембран в електричному полі (протягом 100 годин) напруга на досліджених мембранах залишається постійною протягом всього періоду спостережень (рис. 3.16, криві 1'-3').



$i - 2 \text{ A/дм}^2$; Криві 1'-4' відповідають випадку, коли досліджувані мембрани попередньо оброблялися в електричному полі протягом 100 годин.

Рисунок 3.16 – Зміна напруги на мембранах A_1 (1,1'), K_2 (2,2'), A_2 (3,3') та електродах (4, 4') електродіалізатора в процесі електродіалізу розчину, що містив 10 мг/дм^3 мангану та $0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$ ($\text{pH}=7,3$)

Напруга на електродах електродіалізатора (рис. 3.16, криві 4, 4') також залишається стабільною, за виключенням початкового етапу обробки, коли

вказана характеристика зменшується завдяки збільшенню концентрації солей у камерах концентрування.

Відсутність росту напруги на мембрані K_2 ще раз підтверджує зроблений у розділі 3.3.1 висновок про те, що катіони мангану (II) не мають безпосереднього негативного впливу на катіонообмінні мембрани, спростовуючи гіпотезу щодо безповоротного накопичення цих іонів в фазі згаданих мембран.

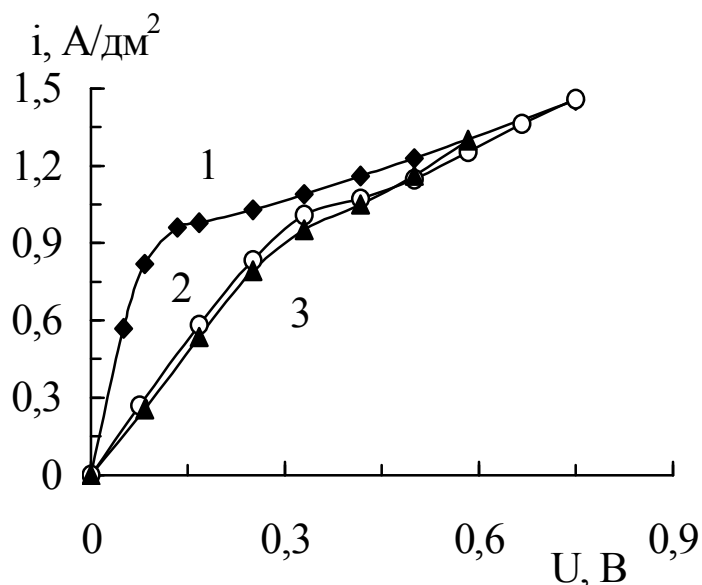
Візуальне дослідження мембран, які використовувалися в 180 та 300-годинних експериментах, показало, що аніонітові мембрани з боку камер концентрування мають інтенсивне буре забарвлення. Однак питомий опір мембран в 0,6 М хлориді натрію після 300 годин експлуатації в мангановмісному розчині практично не відрізнявся від питомого опору вихідних мембран, які, як було наголошено раніше, перед дослідженнями готувалися в електролізному апараті протягом 100 годин.

Незважаючи на те, що в результаті здійснених тривалих випробувань погіршення електрохімічних характеристик аніонообмінних мембран A_1 та A_2 (рис. 3.16) не спостерігалось, не виникає сумніву, що накопичення малорозчинних сполук мангану на поверхні мембран, в кінцевому підсумку, матиме негативний вплив на їх показники.

Дійсно, проведення процесу електродіалізу в більш жорстких умовах (густина струму перевищує граничну в 1,1-2,3 рази) приводить до істотного погіршення електрохімічних характеристик аніонообмінної мембрани із шаром малорозчинних сполук мангану, про що свідчать дані рис. 3.17 та табл. 3.3.

Для отримання цього зразка мембрани використовували 7-камерний електродіалізний апарат, схема якого зображена на рис. 3.15. В камерах знесолення 3,5 з лінійною швидкістю 2 см/с циркулював розчин хлориду натрію (5 дм^3) з початковою концентрацією $0,025 \text{ моль/дм}^3$. У камеру концентрування 4 з такою ж лінійною швидкістю подавали 1 дм^3 розчину, що моделює концентрат електродіалізних установок: 55 мг/дм^3 мангану, 70 г/дм^3 хлориду натрію, рН 6,4. У камерах концентрування 2,6 циркулював розчин хлориду натрію ($0,2 \text{ моль/дм}^3$). Електродіаліз здійснювали при густині електричного струму $0,75 \text{ А/дм}^2$ протягом

12 годин, що забезпечувало перевищення граничної густини струму приблизно в 1,1-2,3 разів (розрахунок здійснювали за рівнянням Левека [358]).



Поверхня з осадом повернута до аноду (2), поверхня з осадом повернута до катоду – 3.

Рисунок 3.17 – Вольт-амперні характеристики вихідної мембрани МА-40 (1) та мембрани з осадом (2, 3) в 0,1 М розчині хлориду натрію

Таблиця 3.3 – Електрохімічні характеристики вихідної аніонітової мембрани МА-40 та мембрани МА-40, покритої шаром малорозчинних оксидів мангану

Параметр	Вихідна мембрана	Мембрана з шаром осаду	
		Осад з анодної сторони	Осад з катодної сторони
$i_{гр}$, А/дм ²	0,97	0,97	0,93
ρ , Ом·см	88	246	

Як видно із табл. 3.3, наявність малорозчинних сполук мангану на поверхні аніонітової мембрани підвищує її питомий опір від 88 до 246 Ом·см, а гранична густина струму ($i_{гр}$) такої мембрани залежить від її розташування в електричному полі.

Так, у випадку реверсу струму, коли поверхня мембрани з осадом повернута до катоду (екранується приймаюча поверхня мембрани), гранична густина струму

зменшується у порівнянні з аналогічною характеристикою вихідної мембрани. Це обумовлено, очевидно, зменшенням дифузійного потоку та відсутністю перемішування розчину безпосередньо біля поверхні мембрани (через наявність шару осаду), що призводить до падіння концентрації електроліту в цій області.

Таким чином, здійснені систематичні дослідження показали, що можливе погіршення електрохімічних характеристик іонообмінних мембран при електродіалізному опрісненні розчинів, які містять $Mn(II)$, не пов'язане з нагромадженням цих іонів у фазі катіонітової мембрани. Негативний вплив сполук мангану на процес електромембранної обробки обумовлений взаємодією $Mn(II)$, накопиченого в камері концентрування завдяки ефективній електроміграції через катіонітову мембрану, з іонами гідроксилу, які переносяться через аніонообмінні мембрани в умовах жорсткої концентраційної поляризації. Вказана взаємодія призводить до осадження малорозчинних гідроксидів мангану на поверхні аніонітових мембран з боку камер концентрування по аналогії із широко дослідженим в теорії та практиці електродіалізу явищем утворення на віддаючій поверхні аніонітових мембран сполук карбонату кальцію та гідроксиду магнію [67, 68].

3.4. Розробка методів для попередження осадження малорозчинних сполук мангану на поверхні іонообмінних мембран в умовах жорсткої концентраційної поляризації

Як відомо, для боротьби з осадженням $CaCO_3$ і $Mg(OH)_2$ на поверхні аніонообмінних мембран з боку камер концентрування застосовується підкислення концентрату до рН 3,5-4,0, а також дозування до нього антискалантів. Безумовно, що ці методи повинні бути ефективними і при запобіганні утворенню на поверхні аніонітових мембран також малорозчинних форм мангану.

Дослідження впливу добавок кислоти та антискаланту полікарбоксилатного типу Asumer 2200 на осадження малорозчинних сполук мангану на поверхні

аніонітової мембрани зі сторони камери концентрування здійснювали з використанням шестикамерної електродіалізної комірки:

Анод 1 K_1 2 A_1 3 K_2 4 A_2 5 K_2 6 Катод,

де 3, 5 – камери знесолення, 2,4 – камери концентрування, 1,6 – електродні камери.

Через камери знесолення 3, 5 з лінійною швидкістю 6,3 см/с циркулював розчин ($0,5 \text{ дм}^3$), що містив $0,07 \text{ моль/дм}^3$ хлориду натрію та $0,03 \text{ моль/дм}^3$ сульфату натрію. В камерах концентрування 2, 4 з лінійною швидкістю 3,3 см/с циркулював розчин, що імітує утворені в процесі електродіалізного опріснення розсоли. Даний розчин містив $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Mn(II)}$, $43,8 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$, $17,8 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ та мав різні значення рН й вмісту антискалantu.

Вибір антискалantu був обумовлений тим, що Asumer 2200 використовується в практиці водоочищення та водопідготовки для боротьби з утворенням CaCO_3 [359]. В основі дії даного антискалantu лежать три механізми: збільшення розчинності малорозчинної сполуки за рахунок порогового ефекту, деформація зростаючих кристалів, диспергуюча активність. За даними дослідження [360] молекули-диспергатори ефективно запобігають утворенню сполук мангану на поверхні зворотноосмотичних мембран.

Крім того, одержані нами результати (розділ 3.1) свідчать про ефективну стабілізацію мангану (II) у карбонатних розчинах в процесі електродіалізу, в зв'язку із чим варто очікувати, що додавання в камери концентрування електродіалізного апарату антискалantu полікарбоксилатного типу буде протидіяти осадженню гідроксидів мангану на поверхні іонообмінних мембран.

Концентрація Asumer 2200 у робочій камері була обрана нами на підставі посібника з використання антискалantu [359], у відповідності з яким типово використовуюваною концентрацією даного антискалantu на практиці є концентрація $10\text{-}30 \text{ мг/дм}^3$.

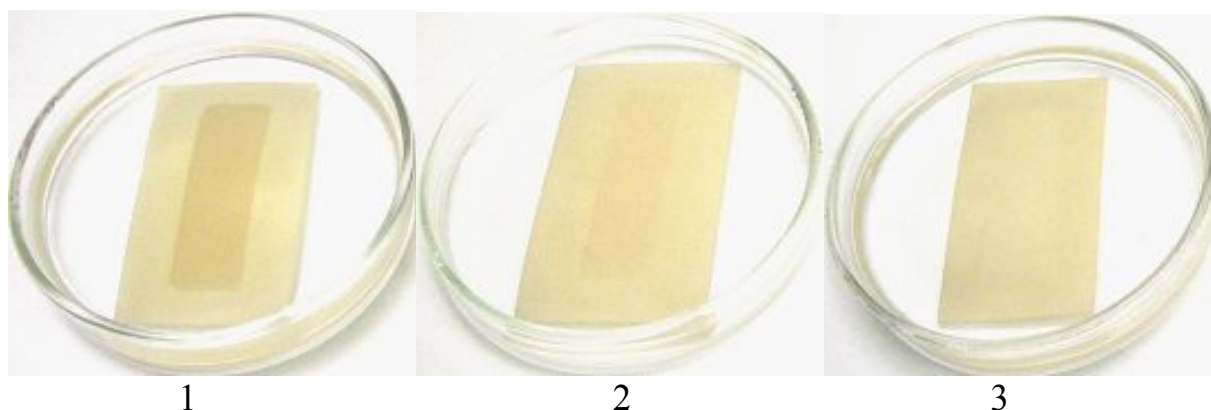
Досліди здійснювали протягом 3, 5 годин у гальваностатичному режимі при густині струму $1,5 \text{ А/дм}^2$. Після завершення експерименту аніонообмінну мембрану A_2 з боку камери концентрування 4 фотографували й заливали

розчином соляної кислоти ($0,1 \text{ моль/дм}^3$) з додаванням сульфїту натрію. Через 24 години розчин над мембраною переносили в мірний циліндр для вимірювання об'єму, після чого визначали в ньому вміст мангану. На підставі отриманих результатів розраховували кількість осаджених на мембрані оксидів мангану.

Перед кожним експериментом з дослідження впливу антискаланту на процес електродіалізу в електродіалізну комірку поміщали свіжий зразок мембрани МА-40 і здійснювали попередню обробку в розчині хлориду натрію ($0,2 \text{ моль/дм}^3$) протягом 2-х годин при густині струму $1,0 \text{ А/дм}^2$.

Як видно із рис. 3.18 та табл. 3.4, додавання в концентрат антискаланту карбоксилатного типу Asumer 2200 запобігає утворенню малорозчинних сполук мангану на поверхні аніонообмінної мембрани зі сторони камери концентрування.

Особливо ефективно це відбувається при одночасному підкисленні розсолу до рН 4,0 -3,5.



1 – рН 7,3, без додавання Asumer 2200; 2 – рН 7,3, Asumer 2200-10 мг/дм^3 ; 3 – рН 4,0 Asumer 2200-10 мг/дм^3 .

Рисунок 3.18 – Зовнішній вигляд мембрани МА-40 зі сторони камери концентрування при різному рН розчину в цій камері в присутності чи відсутності антискаланту Asumer 2200

Таблиця 3.4 – Вплив добавок антискаланту Asumer 2200 і соляної кислоти в камері концентрування на кількість оксидів мангану (Q), осаджених на розсольній стороні аніонітової мембрани (в розрахунку на манган)

pH	$C_{\text{Asumer2200}}$, мг/дм ³	Q, мкг/см ²
7,3	0	0,57
7,3	10	0,17
4,0	10	0,07
3,5	10	0,02

Для протидії осадженню малорозчинних сполук мангану на поверхні аніонообмінних мембран зі сторони камери концентрування в умовах концентраційної поляризації в даній роботі запропоновано використовувати також специфічний метод , а саме, дозування до розсолу відновника – сульфіту натрію (табл. 3.5) [361].

Таблиця 3.5 – Вплив концентрації SO_3^{2-} та pH в камері концентрування на кількість (Q) осаджених сполук мангану на поверхні аніонітової мембрани (в розрахунку на манган)

$C(\text{SO}_3^{2-})$ моль/дм ³ / $C(\text{Mn}^{2+})$ моль/дм ³	pH	Q, мкг/см ²
0	6,4	61,0
1	6,4	23,0
2	6,4	7,8
2,5	6,4	8,2
0	4,2	14,9
1	4,2	6,0

Як видно із табл. 3.5, присутність сульфїт-іонів в розсолі в молярному співвідношенні $\text{SO}_3^{2-} : \text{Mn}^{2+} = 2,5$ зменшує кількість осаджених на поверхні мембрани сполук мангану майже на порядок.

Це пояснюється, очевидно, тим, що відновник протидіє окисненню $\text{Mn}(\text{OH})_2$ до менш розчинних оксидів мангану (Mn_2O_3 та MnO_2), зменшуючи ймовірність утворення осаду.

Як показує порівняння табл. 3.4 та 3.5, кількість виявлених малорозчинних форм мангану на поверхні аніонообмінної мембрани в дослідженнях з додаванням в камеру концентрування сульфату натрію є значно вищою, ніж у дослідженнях з додаванням Asumer 2200. Це пояснюється, очевидно, відмінністю умов проведення експериментів. Так, в дослідженнях з антискалантом електродіаліз здійснювали, як відмічалось вище, при густині струму $1,5 \text{ А/дм}^2$ та швидкості потоку розчину в камері знесолення $6,3 \text{ см/с}$ [349]. В той же час, в дослідженнях із сульфатом натрію використовували густину струму $3,0 \text{ А/дм}^2$ та швидкість потоку розчину в камері знесолення $2,2 \text{ см/с}$ [362]. Очевидно, що в останньому випадку поляризаційні явища є більш інтенсивними (враховуючи однаковий склад розчину в камерах знесолення), що і призводить до збільшення кількості малорозчинних форм мангану на аніонообмінній мембрані.

Таким чином, нами показано, що в боротьбі з осадженням малорозчинних форм мангану на поверхні аніонітових мембран в умовах концентраційної поляризації можуть бути ефективно використані як традиційні для практики електродіалізу прийоми (підкислення розсолу, введення антискалантів), так і специфічний метод – додавання в концентрат сульфат-аніонів. Слід відмітити, що сульфат натрію використовується в практиці мембранного опріснення для нейтралізації надлишкового хлору у воді, яка подається в зворотноосмотичні установки після попереднього хлорування [91, 96].

3.5 Обґрунтування рекомендацій щодо внесення змін до СНиП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения" в частині нормування вмісту сполук мангану у воді, яка подається на електродіалізну обробку

Проведені систематичні дослідження процесу електродіалізу мангановмісних вод дозволяють науково обґрунтувати необхідність внесення змін

до нормування вмісту мангану у воді, яка подається в електродіалізі установки.

Як було показано в розділі 3.3.1, з метою виключення електрофоретичного відкладення малорозчинних форм мангану на поверхні іонообмінних мембран, потрібне глибоке їх видалення із води на стадії попередньої підготовки. Однак, СНиП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения" регламентує вміст завислих речовин у воді, яка подається на електродіалізі опріснювальні установки, на рівні $1,5 \text{ мг/дм}^3$. При виконанні цієї вимоги, безумовно, буде досягтися й глибоке вилучення малорозчинних форм мангану. У зв'язку із цим, виділяти в окремий пункт вимоги щодо глибокого вилучення із води, яка підлягає електродіалізу, малорозчинних сполук мангану не доцільно.

Разом із тим, як було показано у розділах 3.2 та 3.3.1, іони Mn(II) безпосередньо не мають негативного впливу на іонообмінні мембрани (навіть при концентрації, яка у 200 разів перевищує норму, рекомендовану СНиП 2.04. 02-84). При електромембранній обробці вказані іони видаляються із води, і їх вміст в діалізаті досягає норм питного водопостачання за умови зниження загального солевмісту розчину до $0,2\text{-}0,3 \text{ г/дм}^3$.

У процесі електродіалізного опріснення вод, які містять іони Mn(II) , можливе осадження малорозчинних форм мангану на аніонообмінних мембранах зі сторони камер концентрування, що пов'язано з ростом рН розчину в примембранній області при густині струму, яка перевищує граничну. Утворення малорозчинних сполук кальцію та магнію на віддаючій поверхні аніонообмінних мембран за аналогічних умов, як відомо, широко досліджено в спеціальній літературі [67, 68]. Таким чином, при електродіалізі реальних розчинів оксиди мангану можуть осаджуватися на мембранах разом із CaCO_3 та Mg(OH)_2 , що, по суті, і було підтверджено практично в роботі [110].

Як було показано у розділі 1.2, вміст мангану в природних водах складає, в основному, $0,5 - 3,0 \text{ мг/дм}^3$. Разом із тим, концентрація солей кальцію та магнію в водах різних типів може досягати декількох сотень міліграмів на літр [363]. При цьому, як було виявлено в роботі [363], кількість осаджених сполук кальцію та магнію на поверхні аніонообмінної мембрани зі сторони камери концентрування

при опрісненні води з загальною жорсткістю 25 мг-екв/дм³ при тривалості обробки 140 годин та частоті реверсу 1 раз на 24 години досягає, відповідно, 55 та 12 мг/см² (в розрахунку на кальцій та магній). Порівняння вказаних результатів з даними табл. 3.4 та 3.5 свідчить про те, що кількість осаджених малорозчинних сполук мангану на поверхні аніонітової мембрани в умовах концентраційної поляризації є меншою на 3-5 порядків, ніж кількість осаджених карбонату кальцію та гідроксиду магнію. Це, безумовно, свідчить про незначну масову долю сполук мангану в утвореному осаді та їх несуттєвий внесок у негативний вплив на мембрани. Дійсно, як показало дослідження [363], осадження малорозчинних сполук кальцію та магнію на поверхні мембран призводить до збільшення напруги на мембранах та на апараті в цілому в 2-4 рази при електродіалізі протягом 140 годин. В той же час, як було показано в розділі 3.2.2, навіть при концентрації мангану у воді 10 мг/дм³ та в умовах концентраційної поляризації напруга на іонообмінних мембранах і на електродах електродіалізатора в процесі електродіалізу не змінюється на протязі 300 годин.

Підкислення розчину в камері концентрування до рН 3,5-4,0, а також дозування в цю камеру антискалантів (міри, які зазвичай використовуються для попередження утворення на поверхні аніонітових мембран CaCO₃ та Mg(OH)₂) дозволяє попередити осадження сполук мангану на поверхні цих мембран у випадку, коли густина струму перевищує граничну густину струму.

Виходячи з вищевикладеного, можна зробити висновок, що нормування вмісту іонів Mn(II) (розчинних форм мангану) у воді, що подається на електродіалізні установки, також недоцільне.

Таким чином, на основі отриманих результатів пропонується внести зміни до § 13 "Додатку 8 "СниП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения" [364] шляхом виключення з тексту цього параграфу вимог щодо вмісту мангану у воді, яка подається в електродіалізні опріснювальні установки.

Відмова від необхідності глибокого вилучення іонів Mn(II) в процесі попередньої підготовки води до електродіалізної обробки значно спростить цей процес, зменшивши затрати на його реалізацію та ризик забруднення довкілля.

Висновки до розділу 3

Проведено систематичні дослідження електроміграції сполук мангану (II) через катіонообмінну мембрану та кінетики їх видалення із води в процесі електродіалізного опріснення в залежності від рН розчину та природи фонового електроліту. Виявлено ефективний масоперенос мангану через катіонітову мембрану в кислій та слаболужній області ($\text{pH} < 8$) та різке зменшення цього показника при подальшому підвищенні рН. Показано, що при переході від хлоридних до сульфатних та бікарбонатних модельних розчинів область ефективного переносу мангану зміщується в більш лужне середовище, що пов'язано зі стабілізацією катіонів Mn(II) в розчині (завдяки утворенню комплексних сполук з неорганічними лігандами) та уповільненням процесу утворення малорозчинних форм мангану.

Природа аніону (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) практично не впливає на кінетику видалення Mn(II) із води в процесі опріснення, тоді як катіони Ca^{2+} та Mg^{2+} виявляють конкуруючий вплив на електроміграцію мангану, знижуючи його вихід за струмом. Показана можливість видалення мангану (II) із води до гранично-допустимої концентрації цього елементу в питній воді в процесі електродіалізного опріснення паралельно із видаленням макрокомпонентів. Концентрація мангану в діалізатах знижується від 3-5 мг/дм³ до 0,04-0,05 мг/дм³ при зниженні загального солевмісту діалігатів до 0,2-0,3 г/дм³.

Показано, що катіони Mn(II) безпосередньо не спричиняють негативного впливу на електрохімічні характеристики мембран навіть при концентрації їх у розчині, яка в 200 разів перевищує норму, рекомендовану СНиП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения".

Погіршення електрохімічних характеристик іонообмінних мембран у процесі електродіалізного опріснення розчинів, які містять іони Mn(II) , може бути викликане не нагромадженням вказаних іонів у фазі катіонітової мембрани, а їх взаємодією із іонами гідроксилу на віддаючій поверхні аніонообмінних мембран в умовах концентраційної поляризації. Ця взаємодія призводить до осадження

малорозчинних гідроксидів мангану на поверхні аніонообмінних мембран з боку камер концентрування (подібно явищу утворення на вказаній поверхні осадів CaCO_3 та $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Встановлено, що в боротьбі з осадженням малорозчинних форм мангану на поверхні аніонітових мембран в умовах концентраційної поляризації можуть бути ефективно використані традиційні для практики електродіалізу прийоми – підкислення розсолу до рН 3,5-4,0 та введення до нього антискалантів. Запропоновано також специфічний метод боротьби з осадженням малорозчинних сполук мангану на аніонообмінних мембранах, а саме – додавання в концентрат сульфід-аніонів. Вказаний спосіб захищений Патентом України [361].

Таким чином, на основі систематичних досліджень процесу електромембранної обробки мангановмісних вод створено наукові засади глибокого видалення цього токсичного компонента з розчину в процесі електродіалізного опріснення при виключенні негативного впливу сполук мангану на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран.

Науково обґрунтовано новий підхід до нормування вмісту сполук мангану в воді, яка подається на електродіалізну обробку, що дозволяє значно спростити попередню підготовку води до цього процесу шляхом виключення стадії глибокого видалення катіонів $\text{Mn}(\text{II})$.

Отримані результати використані при розробці нормативного документу “Державні будівельні норми України. ДБН В.2.5 – 74:2013. Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування” [365] (Додаток А).

ДБН В.2.5 – 74:2013 введено в дію з 01.01.2014 року наказами Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України (№ 133 від 08.04.2013 р. та № 410 від 28.08.2013 р. – Додаток Б) на заміну СНиП 2.04.03-84. “Водоснабжение. Наружные сети и сооружения”.

РОЗДІЛ 4

НАУКОВІ ЗАСАДИ ВИДАЛЕННЯ СПОЛУК БОРУ ІЗ ВОДИ В ПРОЦЕСАХ
МЕМБРАННОГО ОПРІСНЕННЯ

У розділі 1.3 було показано, що ефективність видалення бору в процесах мембранного опріснення суттєво зростає в лужному середовищі завдяки збільшенню ступеня дисоціації борної кислоти та утворенню борат-аніонів. Обробка при високому значенні рН (10-11) часто використовується у вигляді другого чи третього шабля мембранного опріснення для зниження концентрації бору в кінцевому продукті до гранично-допустимої концентрації для питної води, чи води для поливу. Оскільки основна маса наявних досліджень присвячена видаленню бору із морської та океанічної води [184], де його початкова концентрація не перевищує 5-6 мг/дм³, на заключну стадію опріснення при високому значенні рН подається вода із ще більш низькою концентрацією бору (1-3 мг/дм³).

Таким чином, в наш час залишається практично не вивченим питання щодо можливостей методів електродіалізу та зворотного осмосу в плані глибокого видалення бору із вод, які містять значно вищі концентрації цього елемента, хоча, як було показано у розділі 1.3, такі води є досить поширеними у світі.

Особливий інтерес складають також дослідження впливу природи та концентрації фонового електроліту на ефективність видалення сполук бору в процесах мембранного опріснення. Здійснення вказаних досліджень сприятиме розширенню наукової бази для прогнозування якості діалізатів та пермеатів мембранних установок за вмістом бору в залежності від складу вихідної води.

Актуальним залишається пошук інших (окрім регулювання рН) методів підвищення ефективності видалення бору в процесах електродіалізу та зворотного осмосу.

Отримання діалізатів та пермеатів, вміст бору в яких відповідає ГДК для питної чи поливної води, є, безперечно, основним завданням, яке стоїть в галузі мембранного опріснення боровмісних вод. Однак, на сучасному етапі все більший

інтерес викликає також задача одержання в процесі такої обробки концентратів із максимально можливим вмістом бору. Ця вимога диктується, перш за все, необхідністю утилізації концентратів для підвищення екологічної безпеки процесу опріснення і уникнення вторинного забруднення довкілля. Як відомо, підвищення концентрації солей в концентратах та зменшення об'ємів цих розчинів значно спрощує їх подальшу переробку.

В роботі [274] відмічається, що концентрати мембранних установок, розташованих в прибережній зоні, скидаються, зазвичай, в океан, в той час як на континентальній території традиційним є скидання концентрату в поверхневі води, каналізацію чи закачування під землю. Це спричиняє забруднення водних джерел та пригнічення в них біологічних процесів через підвищення вмісту солей та індивідуальних токсикантів. У зв'язку із цим вимоги до викиду концентратів стають все більш жорсткими, зростає актуальність та важливість переробки даних розчинів з метою зниження екологічного збитку та перетворення стоків в додаткову кількість води, яка може бути використана, наприклад, для поливу.

У випадку боровмісного концентрату скидання його в навколишнє середовище, крім нанесення значних екологічних збитків, призводить також до безповоротної втрати вже в значній мірі сконцентрованих цінних боровмісних сполук, які мають важливе народногосподарське значення.

В дослідженнях [133, 366] наголошується, що враховуючи екологічні виклики, пов'язані із викидом бору в навколишнє середовище, а також економічну значимість сполук цього елементу, доцільно розглядати очищення різних боровмісних вод не з позиції “видалення” даного компонента, а з позиції його “вилучення”. Економічний аспект видалення бору з природних та стічних вод, поряд з екологічним, розглядався раніше також в роботі [367].

В процесі очищення значних об'ємів води включення в технологічну схему вузла вилучення цінного боровмісного продукту може значно скоротити витрати на саме очищення. Так, за даними дослідження [368] сорбційне вилучення бору із сільськогосподарських дренажних вод у вигляді товарної борної кислоти знижує витрати на очищення цієї води на 30%.

Як показав проведений аналіз літературних джерел, питання щодо можливості концентрування сполук бору в процесі мембранного опріснення з отриманням розчинів, з яких бор може бути утилізованим у вигляді сполук, що мають важливе господарське значення, практично не розглядалося, і ці дослідження є надзвичайно актуальними на сучасному етапі.

Суттєвим недоліком наявних наукових доробок в області зворотноосмотичної обробки боровмісних розчинів є те, що коефіцієнти затримки бору мембранами визначаються, здебільшого, за стандартних умов тестування – при низьких ступенях відбору пермеату (<15%). Однак, як вже зазначалося вище, в наш час поширеною є практика видалення бору на другому чи третьому шаблях опріснення (при підвищеному рН), коли практична відсутність солей жорсткості у вхідній воді та низький її солеміст дозволяють досягти максимального концентрування розсолу. Зрозуміло, що в цьому випадку ступінь концентрування розчину лімітується, в основному, ефективністю затримки сполук бору. Таким чином, в галузі зворотноосмотичної обробки нагальними залишаються роботи з визначення коефіцієнтів затримки бору мембранами при високих ступенях відбору пермеату, що дозволить мінімізувати об'єми концентратів, спростити їх утилізацію та попередити негативний вплив на довкілля, а також збільшити вихід прісної води.

З метою розробки ефективних та екологічно-доцільних технологічних схем кондиціонування пермеатів та діалізатів мембранних установок за вмістом сполук бору з використанням борселективних сорбентів є необхідним вирішення проблеми утилізації кислих боровмісних регенераційних розчинів.

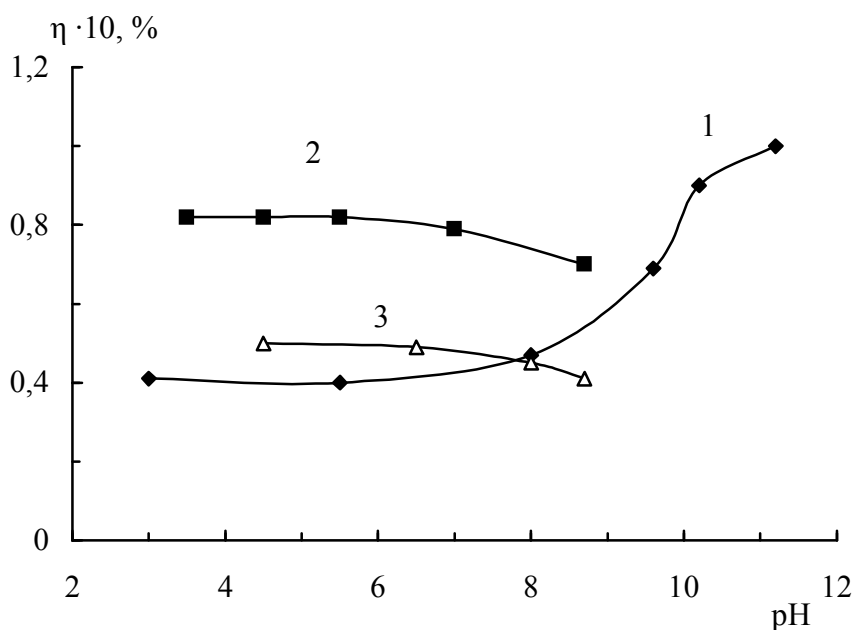
4.1 Видалення сполук бору з води в процесі електродіалізного опріснення

Дослідження можливостей методу електродіалізу в плані глибокого вилучення бору із вод з різним вмістом цього елементу тісно пов'язане із виявленням найбільш перспективних для вилучення бору іонообмінних мембран (оскільки, як було показано у розділі 1.3, природа мембран має значний вплив на

електроміграцію бору), а також визначенням найбільш сприятливих для видалення бору умов електродіалізоної обробки.

4.1.1 Визначення найбільш перспективних для вилучення сполук бору іонообмінних мембран

Раніше [193] було встановлено, що серед гетерогенних мембран, доступних на ринку України, найбільш ефективними для видалення сполук бору є пара мембран МК-40 та МА-40. В даній роботі здійснено порівняльні дослідження опріснення боровмісного розчину з використанням вказаних мембран, а також гомогенних мембран МК-100, МА-100 та Ionics C, Ionics A. [369]. Одержані результати наведені на рис. 4.1



$i - 1,0 \text{ А/дм}^2$.

Рисунок 4.1 – Залежність середнього виходу за струмом бору від pH в процесі електродіалізного опріснення розчину, що містив 4 мг/дм^3 бору та 14 г/дм^3 хлориду натрію, з використанням іонообмінних мембран: МК-40 та МА-40 (1), МК-100 та МА-100 (2), Ionics C та Ionics A (3).

Як видно із рис. 4.1, для всіх досліджених пар мембран спостерігаються яскраві залежності середнього виходу за струмом бору від рН середовища. Однак, для мембран МК-100 та МА-100, Ionics C та Ionics A електроміграція бору при $\text{pH} > 8$ зменшується, в той час як для пари мембран МК-40 та МА-40 в аналогічних умовах, навпаки, різко збільшується.

Вказані відмінності обумовлені різною природою функціональних груп досліджених аніонообмінних мембран. Так, мембрани МА-100 та Ionics A містять сильноосновні аміногрупи четвертинних амонійних основ, в той час як до складу мембрани МА-40 разом із сильноосновними групами (біля 20% від загальної кількості) входять також середньоосновні вторинні та третинні аміногрупи.

Як було показано в розділі 1.3, інтенсивна дисоціація борної кислоти та утворення борат-аніону $\text{B}(\text{OH})_4^-$, у вигляді якого бор може електромігрувати через аніонітові мембрани, здійснюється в лужному середовищі ($\text{pH} > 9$). Однак в цих умовах зростає концентрація OH^- аніонів, які із-за високої рухливості в фазі сильноосновного аніоніту [68] виявляють значний конкуруючий вплив на електроміграцію $\text{B}(\text{OH})_4^-$ через мембрани МА-100 та Ionics A. Таким чином, низький ступінь дисоціації борної кислоти при $\text{pH} < 9$ та конкуруючий вплив OH^- аніонів при $\text{pH} > 9$ перешкоджають максимально ефективному видаленню бору в процесі електродіалізного опріснення з використанням вказаних мембран. Слід відмітити, що зменшення електроміграції бору в сильно лужному середовищі виявлено нами раніше також для гетерогенної мембрани МА-41 [193], виготовленої на основі сильноосновного аніоніту АВ-17.

Оскільки конкуруючий вплив OH^- аніонів на електроміграцію борат-аніону в фазі середньоосновного аніоніту є меншим (із-за меншої рухливості OH^- аніонів), підвищення рН, яке призводить до збільшення концентрації борат-аніону в розчині, сприяє ефективному видаленню бору мембраною МА-40, що містить середньоосновні функціональні групи. Слід також додати, що за результатами роботи [370] аніоніт ЕДЕ-10П, на базі якого виготовлена гетерогенна мембрана МА-40, виявляє селективність по відношенню до борат-аніонів, що сприяє

підвищенню концентрації останніх в фазі мембрани і, як наслідок, зростанню електроміграції.

Таким чином, із досліджених пар гетерогенних та гомогенних мембран найбільш перспективною для видалення бору є пара МА-40 та МК-40. Як видно із рис. 4.1, вихід за струмом бору при використанні вказаних мембран в інтервалі рН, оптимальному для видалення ними бору (10,5-11,0), суттєво перевищує вихід за струмом бору, який спостерігається при опрісненні мембранами МК-100, МА-100 та Ionics С, Ionics А в усьому дослідженому інтервалі рН.

4.1.2 Вплив природи аніонів на електроміграцію борат-аніону через мембрану МА-40

В роботі [193] досліджено процес електроміграції бору через аніонообмінну мембрану МА-40 в залежності від рН середовища на фоні 0,2 М розчинів хлоридів натрію, калію, літію та 0,1 М розчину хлориду магнію. Виявлена різниця в кількісних показниках процесу переносу пояснювалася впливом природи катіона на ступінь дисоціації борної кислоти.

Порівняння впливу природи характерних для реальних вод аніонів на перенос бору через аніонітові мембрани не здійснювалося. Разом із тим, це питання має значний практичний інтерес, оскільки аніони можуть виявляти прямий конкуруючий вплив на електроміграцію борат-аніону $B(OH)_4^-$ через мембрану.

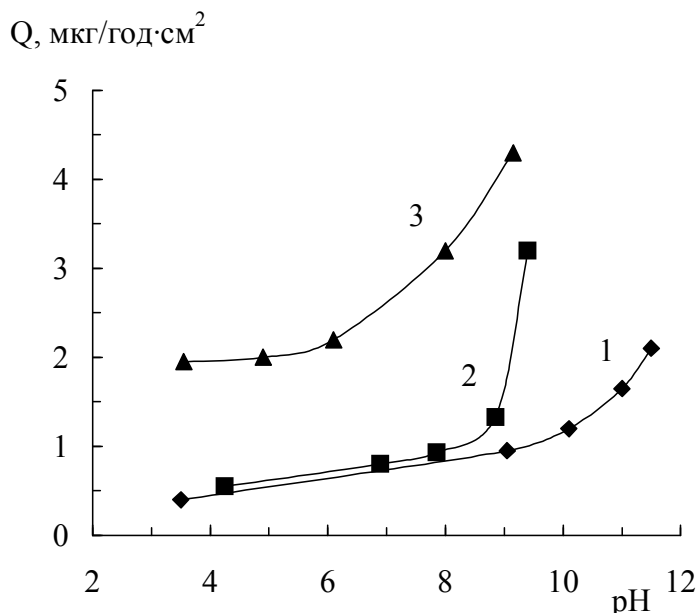
В даній роботі вивчено процес електроміграції бору через аніонообмінну мембрану МА-40 в широкому інтервалі рН в процесі обробки 0,2 М розчинів NaCl, NaHCO₃ та 0,1 М розчину Na₂SO₄ [371]. Модельний розчин (5 дм³), який, окрім фонового електроліту, містив 40 мг/дм³ бору, циркулював з лінійною швидкістю 5 см/с через камеру знесолення 3 електродіалізної комірки:

Катод 1 А 2 К 3 А 4 К 5 Анод

Камери концентрування 2,4 заповнювали дистильованою водою. Досліди

здійснювали в гальваностатичному режимі при густині електричного струму $0,5 \text{ A/дм}^2$.

Як видно із рис. 4.2, для всіх досліджених модельних розчинів спостерігається ідентична залежність електроміграції бору від рН, яка свідчить про різке підвищення ефективності процесу в лужному середовищі.



$i - 0,5 \text{ A/дм}^2$.

Рисунок 4.2 – Залежність переносу бору (Q) через мембрану МА-40 від рН на фоні $0,2 \text{ M}$ розчинів NaCl (1), NaHCO_3 (2) та $0,1 \text{ M}$ розчину Na_2SO_4 (3)

Перенос бору із сульфатного розчину у всьому дослідженому інтервалі рН суттєво перевищує аналогічну характеристику, отриману для випадку хлоридного розчину. Очевидно, це пов'язано із меншим (у порівнянні з хлорид іоном) конкуруючим впливом SO_4^{2-} на електроміграцію $\text{B}(\text{OH})_4^-$, що обумовлено більшим радіусом гідратованого сульфат-аніону у порівнянні з аналогічною характеристикою хлорид-аніону (табл. 4.1).

Так, відомо, що іони, які мають меншу рухливість в фазі мембрани, здійснюють менший конкуруючий вплив на перенос інших іонів. В свою чергу, рухливість іона залежить від розміру його гідратованого радіуса і зменшується зі зростанням останнього [202, 372, 373].

Таблиця 4.1 – Теплоти гідратації та радіуси гідратованих іонів [373, 374]

Іон	Теплота гідратації, кДж/моль	Радіус гідратованого іона, Å
Хлорид	351	3,32
Бікарбонат	381	-
Сульфат	1109	3,79
Карбонат	1390	-

Додатковим поясненням наведених на рис. 4.2 залежностей можуть бути також уявлення щодо впливу фонового електроліту на форми існування бору в розчині. Так, у відповідності з [375], іони з позитивною гідратацією посилюють, а іони з негативною гідратацією – послаблюють дисоціацію борної кислоти. Кількісною характеристикою при розділенні іонів на вказані дві групи є ΔS_{II} – сумарна зміна ентропії води, пов'язана з гідратацією іонів. Якщо $\Delta S_{II} < 0$, іон характеризується позитивною гідратацією, якщо $\Delta S_{II} > 0$ – негативною [376].

Значення ΔS_{II} для аніонів Cl^- , HCO_3^- та SO_4^{2-} становлять, відповідно: +5,2, -25,1 та -126,4 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Звідси можна зробити висновок, що за інших рівних умов концентрація борат-аніонів зменшується в ряду розчинів: $Na_2SO_4 > NaHCO_3 > NaCl$. Оскільки електроміграція бору через мембрану МА-40 здійснюється у вигляді борат-іонів, у такій же послідовності повинна зменшуватися величина переносу бору через цю мембрану.

Цікаво відзначити, що криві, отримані при електродіалізі розчинів $NaHCO_3$ і $NaCl$, при $pH < 6$ практично збігаються й розходяться при $pH > 8$. Це можна пояснити виходячи з розгляду вуглекислотної рівноваги в розчині.

У відповідності з наведеними в [377, 362] даними, при $pH < 4,3$ вся вуглекислота, що перебуває у воді, представлена практично однією сполукою – CO_2 . Гідратована форма оксиду вуглецю (H_2CO_3) становить лише десяті долі відсотка від сумарної концентрації CO_2 та H_2CO_3 . Зі збільшенням pH частка CO_2 зменшується при одночасному збільшенні частки HCO_3^- . При pH 8,35 практично вся вуглекислота знаходиться у воді у вигляді гідрокарбонат-іонів. При

підвищенні рН до 12 у розчині присутні лише CO_3^{2-} - іони. Оскільки в проведених нами дослідженнях підкислення модельного розчину NaHCO_3 досягалося додаванням HCl , то вже при $\text{pH} < 6$ у розчині міститься, в основному, хлорид натрію, який утворився в результаті реакції нейтралізації. Тому в цій області рН криві 1 та 2 на рис. 4.2 практично співпадають.

У сильнолужному середовищі відбувається перехід HCO_3^- у CO_3^{2-} . У цій області спостерігається різке збільшення електроміграції бору через аніонообмінну мембрану (а також різка відмінність у ході кривих 1 і 2 на рис. 4.2), що можна пояснити, виходячи з викладених вище положень, порівняно великим розміром гідратованого іона CO_3^{2-} та його істотною позитивною гідратацією ($\Delta S_{\text{II}} = -186,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [376]).

Таким чином, проведені дослідження свідчать про те, що серед характерних для природних вод аніонів мінімальний конкуруючий вплив на електроміграцію $\text{B}(\text{OH})_4^-$ через аніонообмінну мембрану виявляє сульфат-аніон, максимальний – хлорид-аніон. Вміст останнього у воді, вочевидь, і лімітує ефективність видалення бору в процесі електродіалізного опріснення. Вплив бікарбонату на електроміграцію тетраборат-аніону в інтервалі рН, характерному для природних вод, дещо нижчий впливу хлориду (рис. 4.2), що узгоджується з величинами теплот гідратації вказаних аніонів (табл. 4.1).

Отримані результати були підтверджені пізніше іншими дослідниками. Зокрема, в роботі [379] показано, що присутність сульфат-аніонів у розчині (у еквівалентному співвідношенні борат:сульфат = 1:1) практично не впливає на ефективність вилучення бору методом електродіалізу з використанням мембран Neosepta AMX та CMX, в той час, як наявність хлорид-аніонів (у еквівалентному співвідношенні борат:хлорид = 1:1) – зменшує цей показник. За даними дослідження [146] використання мембран, селективних по відношенню до однозарядних аніонів (ASM Neosepta, Tokuyama Co.), не сприяє підвищенню ступеня вилучення бору в процесі електродіалізного опріснення стічної боровмісної води, яка містила $55,3 \text{ мг/дм}^3$ ($0,9 \text{ мг-екв/дм}^3$) хлориду, 284 мг/дм^3 ($5,9 \text{ мг-екв/дм}^3$) сульфату та $75,9 \text{ мг/дм}^3$ ($6,9 \text{ мг-екв/дм}^3$) борату. Цей факт також

свідчить про відсутність конкуруючого впливу двозарядного сульфат-аніону на електроміграцію $B(OH)_4^-$ через аніонітові мембрани.

4.1.3 Видалення сполук бору із розчинів з різним вмістом цього компонента при оптимальних для електроміграції борат-аніону значеннях рН

Як вже наголошувалося раніше, для зниження концентрації бору в опрісненій воді до відповідних нормативів на сучасному етапі практикується обробка в сильнолужному середовищі на другому чи третьому шаблях мембранного опріснення. Однак, до цього часу не визначені перспективи використання методу електродіалізу для глибокого вилучення бору із води з різним вмістом цього компонента при здійсненні процесу опріснення за таких умов.

З метою вивчення цього питання проведені дослідження процесу електродіалізного опріснення модельних розчинів, які містили 1,5-40,0 мг/дм³ бору та 3,0-15,0 г/дм³ хлориду натрію [369].

Вибір діапазону концентрацій бору в розчинах був обумовлений тим, що слабо- та середньомінералізовані води з зазначеним вмістом даного компонента зустрічаються в природі найчастіше [367]. Вибір діапазону солевмісту базувався на висновках щодо оптимальних меж застосування методу електродіалізу [4]. В якості фонового електроліту використовували хлорид натрію, оскільки, як було показано вище, саме хлорид-аніон виявляє найбільший конкуруючий вплив на електроміграцію борат-аніону через аніонітові мембрани, лімітуючи тим самим ефективність видалення бору в процесі електродіалізу. Модельні розчини не містили іонів жорсткості, оскільки здійснення процесу опріснення при рН 10-11 вимагає попереднього їх видалення для уникнення осадження на мембранах малорозчинних сполук кальцію та магнію.

Всі досліди здійснювали за оптимального для видалення бору конкретною парою мембран рН розчину.

Хоча при використанні мембран МА-40 та МК-40 для видалення бору бажано створювати максимально лужне середовище, підвищення $\text{pH} > 11$ є небезпечним для аніонообмінних мембран [4]. В зв'язку із цим pH модельних розчинів в дослідженнях з вказаними мембранами не перевищував 10,9-11,0.

Як було показаном автором даної дисертаційної роботи в попередніх дослідженнях [185], найбільш ефективно видалення бору спостерігається на завершальній стадії опріснення при суттєвому зниженні загального солевмісту розчину ($< 1,0 \text{ г/дм}^3$) та зменшенні конкуруючого впливу макрокомпонента на електроміграцію мікрокомпонента. В роботах [146, 379] було пізніше підтверджено, що ефективність видалення бору в процесі електродіалізу зростає лише після видалення до 90% хлорид-іонів.

Таким чином, крім pH , вирішальний вплив на ступінь видалення бору в процесі електродіалізного опріснення має також глибина знесолення розчину. Очевидно, саме не достатньо глибоке видалення солей (солевміст заключного діалізату $0,5 \text{ г/дм}^3$) стало причиною того, що, як повідомляється в дослідженні [202], при опрісненні розчину з вмістом бору $1,7 \text{ мг/дм}^3$ та pH 11,0 і 12,0 залишкова концентрація бору в діалізаті складала відповідно 0,8 та $0,6 \text{ мг/дм}^3$.

В зв'язку із вищевикладеним, процес електродіалізу в подальших дослідженнях здійснювали до зниження солевмісту діалізату до $0,2\text{-}0,3 \text{ г/дм}^3$. Більш глибоке знесолення є недоцільним як через суттєве зростання затрат електроенергії на процес, так і через невідповідність якості отриманих діалігатів (за загальним солевмістом) критеріям води, безпечної для здоров'я людини [123].

Результати електродіалізного опріснення модельних боровмісних розчинів з використанням різних пар мембран за найбільш сприятливого для видалення бору конкретною парою мембран pH розчину наведені в табл. 4.2 [369].

Як видно із табл. 4.2, вміст бору в діалізаті практично не залежить від початкового солевмісту розчину. Цей результат, очевидно, можна було передбачити, оскільки, як було наголошено вище, основна маса бору видаляється на завершальній стадії опріснення, коли в розчині істотно зменшується концентрація макрокомпонента.

Результати, наведені в табл. 4.2, узгоджуються з більш пізніми дослідженнями [202], у відповідності з якими ступінь вилучення бору в процесі електродіалізного опріснення не збільшується при підвищенні концентрації хлориду натрію в вихідному розчині з 5 до 20 г/дм³ (глибина опріснення – 0,5 г/дм³). При цьому, на початковій стадії опріснення розчину з вмістом хлориду натрію 20 г/дм³ (при зменшенні концентрації хлориду натрію від 20 до 15 г/дм³) видалення сполук бору не відбувається взагалі.

Таблиця 4.2 – Ступінь вилучення бору (СВ) та залишкова концентрація його в діалізаті (С_{ВД}) при електродіалізному опрісненні модельних розчинів з використанням різних пар іонообмінних мембран

Мембрани	Склад вихідного розчину			С _{ВД} , мг/дм ³	СВ, %
	С _В , мг/дм ³	С _{NaCl} , г/дм ³	pH		
МК-40 – МА-40	1,5	3	10,8	0,3	80
	1,5	15	10,8	0,4	73
	4,7	3	10,9	0,5	89
	6,0	3	11,0	1,3	78
	6,8	3	10,9	2,0	70
	10,0	3	11,0	3,8	62
	10,0	15	11,0	3,6	64
	40,0	3	11,0	29,0	27
	40,0	15	11,0	27,0	33
МК-100 – МА-100	1,5	8,5	5,5	0,3	80
	2,2	14,0	5,5	0,6	73
	4,0	14,0	5,5	1,3	68
IONICS-C – IONICS-A	1,5	8,5	5,5	1,0	33
	4,0	14,0	5,5	2,8	30

Примітка. Солевміст заключних діалізатів – 0,2-0,3 г/дм³; і – 1,0 А/дм².

Початкова концентрація бору в розчині, навпаки, суттєво впливає на ступінь вилучення цього компонента та залишковий вміст його у діалізаті (табл. 4.2).

Наведені в табл. 4.2 дані підтверджують також результати досліджень (рис.4.1), у відповідності з якими найбільш перспективними мембранами для видалення бору є пара мембран МК-40 та МА-40. При використанні цих мембран для опріснення розчину з початковим вмістом бору $4,7 \text{ мг/дм}^3$ (рН 10,9) концентрація бору в діалізаті знижується до $0,5 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає ступеню вилучення бору 89%. При використанні мембран МК-100, МА-100 та IONICS-C, IONICS-A для опріснення розчину з початковим вмістом бору $4,0 \text{ мг/дм}^3$ (рН 5,5) концентрація бору в діалізаті складає відповідно 1,3 (СВ-68%) та 2,8 (СВ-30%) мг/дм^3 .

Однак, як видно із табл. 4.2, навіть найбільш ефективні в плані вилучення бору мембрани в найбільш сприятливих для цього умовах (рН 10,9-11,0, зниження загального солевмісту діалізату до $0,2\text{-}0,3 \text{ г/дм}^3$) не забезпечують отримання діалізатів з вмістом бору меншим $0,5 \text{ мг/дм}^3$, якщо концентрація бору в вихідній воді перевищує $\sim 5,0 \text{ мг/дм}^3$.

В роботі [379] пізніше було показано, що навіть при глибокому знесоленні (до $0,03\text{-}0,09 \text{ г/дм}^3$ фонового електроліту) розчинів, що містили борну кислоту (вихідна концентрація бору $25\text{-}100 \text{ мг/дм}^3$), хлорид натрію або сульфат натрію ($0,01 \text{ моль/дм}^3$), чи їх суміш, при рН 10,5 з використанням іонообмінних мембран Neosepta CMX та AMX ступінь вилучення бору складає лише 40-80%, а залишкова концентрація бору в діалізаті – $15\text{-}20 \text{ мг/дм}^3$. При цьому досліді здійснювали в потенціостатичному режимі при густині струму, що складала 80% від граничної густини струму.

4.1.4 – Вплив іонообмінного завантаження в камері знесолення на видалення бору в процесі електродіалізного опріснення

В попередньому розділі було показано, що найбільш ефективне видалення сполук бору спостерігається на завершальній стадії опріснення, і досягнення

концентрації бору в діалізаті ГДК для питної води можливе за умови зниження солевмісту діалізату до 0,2-0,3 г/дм³. При такому суттєвому знесоленні зростає електричний опір в камерах знесолення, посилюються поляризаційні явища та збільшуються затрати електроенергії на процес.

З метою уникнення цих негативних факторів в роботі було запропоновано використання в камері знесолення електродіалізного апарату завантаження із іонообмінних матеріалів [380, 381].

З одного боку таке рішення повинно сприяти зменшенню негативного впливу поляризаційних явищ на процес видалення бору, а з іншого – збільшити концентрацію бору в мембрані (у випадку селективності сорбенту по відношенню до бору) та підвищити ступінь вилучення сполук бору із розчину.

Результати застосування традиційних аніонітів в якості завантаження в камерах знесолення електродіалізного апарату в процесі електродіалізного опріснення модельних боровмісних розчинів наведені в табл. 4.3.

Як видно з табл. 4.3, при використанні сорбентів ЕДЕ-10П та АВ-17 залишковий вміст бору в опрісненій воді знижується до ГДК в інтервалі рН 7,5 - 9,5. Одночасно із цим відбувається накопичення бору в ропних камерах, як з боку аніонітової, так і з боку катіонітової мембран (рис. 4.3).

Важливим є той факт, що для одержання однакових (у плані вилучення бору) результатів розчин з більш високою вихідною концентрацією бору необхідно опріснювати в більш лужній області.

Найбільш інтенсивно сполуки бору видаляються на завершальній стадії опріснення (рис. 4.4), у зв'язку із чим ступінь їхнього вилучення істотно залежить від глибини знесолення розчину, а ГДК бору досягається лише при зниженні загального солевмісту діалізату до 0,2 г/дм³.

Таблиця 4.3 – Вплив рН на середній вихід за струмом бору та залишковий вміст його в діалізаті в процесі електродіалізного опріснення боровмісних вод в присутності іонообмінного матеріалу у камері знесолення (мембрани МК-40 та МА-40; $i = 1,0 \text{ А/дм}^2$)

Склад розчину, що опріснюється	рН	Матеріал завантаження							
		АВ-17		ЕДЕ-10П		АН-31		АНКБ-35	
		$\eta_{\text{В}} \cdot 10, \%$	$C_{\text{ВД}}, \text{мг/дм}^3$	$\eta_{\text{В}} \cdot 10, \%$	$C_{\text{ВД}}, \text{мг/дм}^3$	$\eta_{\text{В}} \cdot 10, \%$	$C_{\text{ВД}}, \text{мг/дм}^3$	$\eta_{\text{В}} \cdot 10, \%$	$C_{\text{ВД}}, \text{мг/дм}^3$
Розчин 1: 1,5 мг/дм ³ В, 8,5 г/дм ³ NaCl	6,0	0,3	1,1	0,4	0,9	-	-	-	-
	7,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,2	1,2	-	-
	8,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,2	1,3	-	-
Розчин 2: 4,0 мг/дм ³ В, 14 г/дм ³ NaCl	6,0	0,7	2,0	0,7	1,9	0,7	1,9	0,5	3,1
	7,5	0,9	1,3	-	-	-	-	0,5	3,0
	8,5	0,9	1,3	0,9	1,4	0,7	1,9	0,5	3,0
	9,0	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-
	9,5	1,1	0,5	1,1	0,5	1,0	0,9	-	-

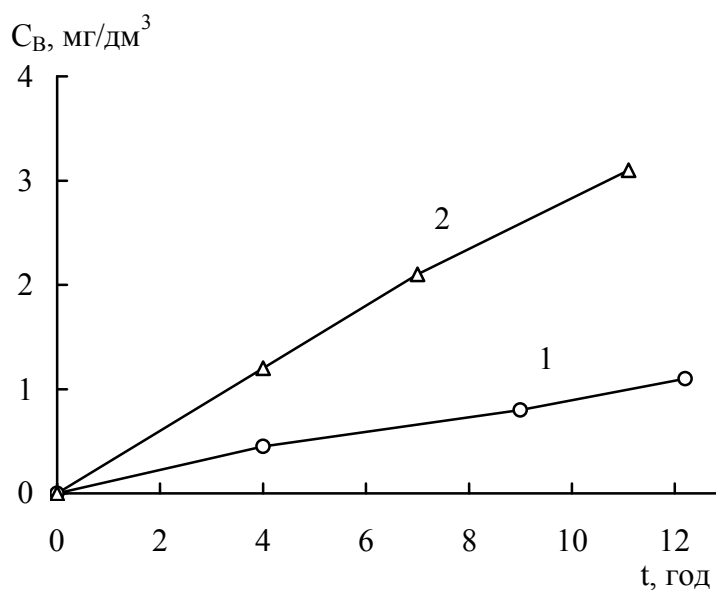
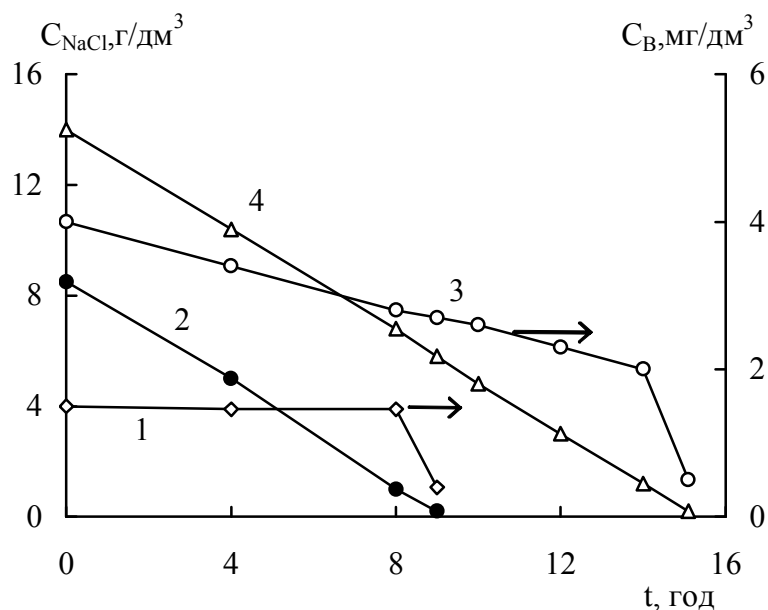


Рисунок 4.3 – Кінетика концентрування бору зі сторони катіонітової (1) та аніонітової (2) мембран в процесі опріснення модельного розчину 2 (табл. 4.3) з використанням завантаження іоніту ЕДЕ-10П в камері знесолення

Як видно з рис. 4.4, кінетика вилучення бору в дослідях із застосуванням сорбентів різних марок відрізняється.



Густина струму – $1,0 \text{ A/дм}^2$.

Рисунок 4.4 – Кінетика видалення бору (1,3) та хлориду натрію (2,4) в процесі електродіалізного опріснення розчинів різного складу з завантаженням камери знесолення сорбентами АВ-17 (1, 2) та ЕДЕ-10П (3, 4)

Так, при використанні аніоніту ЕДЕ-10П поступове видалення бору з діалізату спостерігається протягом усього процесу електродіалізу, різко підсилюючись наприкінці обробки. При використанні ж іоніту АВ-17, навпаки, вилучення бору не спостерігається практично протягом усього експерименту, виявляючись тільки на останній стадії опріснення.

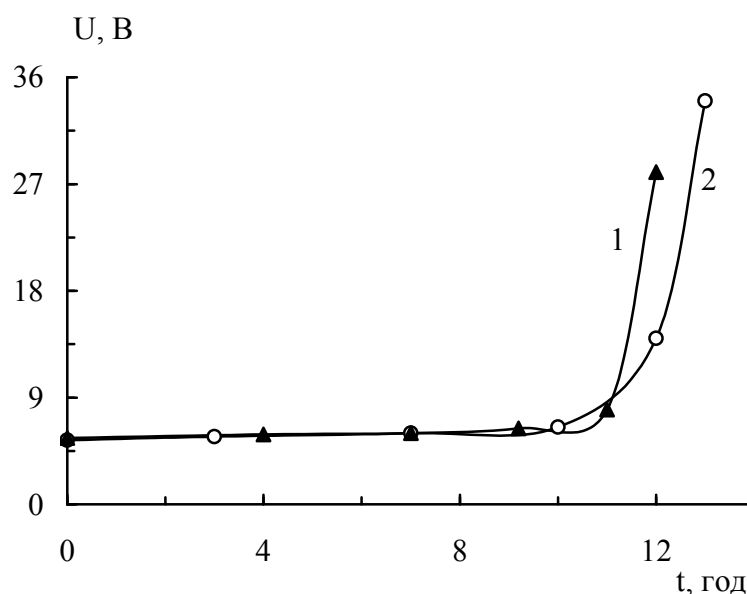
Крім цього, показано, що вміст бору в концентратах, утворених у дослідях із застосуванням сорбенту АВ-17, приблизно в 3 рази нижчий, ніж в аналогічних дослідях із застосуванням ЕДЕ-10П, а сумарна кількість бору, що виявляється в камерах концентрування в першому випадку, становить лише близько 10% від кількості вилученого бору.

Ці факти свідчать про те, що глибоке вилучення бору, яке спостерігається у випадку електродіалізного опріснення з використанням аніоніту АВ-17,

обумовлене, в основному, не електроекстракцією бору через мембрани, а збільшенням ємкості даного сорбенту по відношенню до бору при зменшенні конкуруючого впливу фонового електроліту. Як відомо, аніоніт АВ-17 не виявляє селективності до сполук бору, і його ємкість істотно зростає в розведених розчинах солей. Кількість бору, що виявляється в камерах концентрування при опрісненні в присутності сорбенту ЕДЕ-10П, складає близько 30% від кількості вилученого бору, із чого можна зробити висновок, що в цьому випадку має місце як сорбційний, так і електроекстракційний механізм, але роль останнього істотно зростає.

Як вже відзначалося, глибоке вилучення бору із розчину в процесі електродіалізу можливе лише при зниженні загального солевмісту до 0,2-0,3 г/дм³. Це збільшує затрати електроенергії на процес у порівнянні із традиційним електродіалізом, коли процес припиняють при концентрації солей в діалізаті біля 1 г/дм³.

Використання аніоніту в камерах знесолення електродіалізатора знижує напругу на апараті (рис. 4.5) і скорочує витрати електроенергії на опріснення на ~30%.



Густина струму – 1,0 А/дм².

Рисунок 4.5 – Зміна напруги на електродіалізному апараті в процесі опріснення боровмісного розчину 2 (табл. 4.3) до залишкового солевмісту 0,2

г/дм³ з використанням завантаження ЕДЕ-10П в камері знесолення (1) та без нього (2)

Таким чином, показано, що завантаження камер знесолення електродіалізного апарата аніонітом ЕДЕ-10П призводить при опрісненні боровмісних вод з мембранами МК-40 і МА-40 до позитивного ефекту, що полягає в можливості здійснення процесу в менш лужній області (інтервал рН 7,5-9,5 замість 10,7-11,0) при збереженні необхідного ступеня очищення від сполук бору. При підвищенні початкової концентрації бору в розчині оптимальний інтервал рН зміщується в більш лужну область. Використання завантаження аніоніту ЕДЕ-10П у камері знесолення скорочує також на 30% затрати електроенергії на опріснення.

Застосування борселективного сорбенту АНБ-11г в якості завантаження в камері знесолення електродіалізної комірки виявилось неефективним [380], очевидно, через низьку рухливість сполук бору в його фазі.

4.1.5 Дослідження процесу концентрування сполук бору при електродіалізному опрісненні боровмісних вод

Одержання в процесі мембранного опріснення концентратів з максимально можливим вмістом сполук бору сприятиме спрощенню процедури подальшої переробки цих розчинів з виділенням товарних боровмісних продуктів, що є доцільним як з екологічної, так і економічної точок зору.

В роботі досліджено процес концентрування сполук бору в процесі опріснення розчину, який моделює стічні води Паужетської ГЕОТЕС, з використанням мембран МА-40 та МК-40 [382, 383].

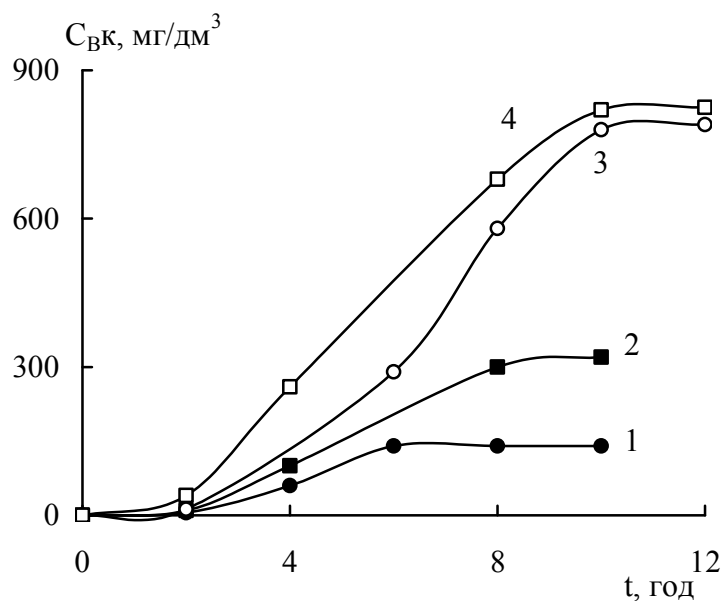
Досліди здійснювали в п'ятикамерному електродіалізному апараті, зібраному за схемою

катод 1 К 2 А 3 К 4 А 5 анод,

де 1, 5 - електродні камери; 2, 4 - камери знесолення; 3 - камера концентрування.

Модельний розчин, що містив $2470 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaCl}$, $160 \text{ мг/дм}^3 \text{ KCl}$, $110 \text{ мг/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, 40 мг/дм^3 бору (вводився у вигляді H_3BO_3), подавали в камери знесолення 2 і 4. Перед початком експериментів камеру 3 заповнювали дистильованою водою і нижній штуцер її закривали. Досліди здійснювали при густині електричного струму $0,75 \text{ А/дм}^2$ і рН модельних розчинів 10,2.

Кінетика концентрування бору в процесі електромембранної обробки з використанням мембран МК-40 та МА-40 наведена на рис. 4.6 (криві 1, 2). Крива 1 відповідає випадку, коли модельний розчин (об'єм 5 дм^3) циркулював через камери знесолення 2 і 4 з лінійною швидкістю 5 см/с (циркуляційний режим). Крива 2 – випадку, коли швидкість подачі розчину через ті ж камери становила близько $0,04 \text{ см/с}$ (проточний режим). Інші умови в розглянутих двох дослідях були однаковими.



$i - 0,75 \text{ А/дм}^2$; рН – 10,2.

Рисунок 4.6 – Кінетика концентрування сполук бору при електродіалізі модельного розчину з використанням мембран МК-40 та МА-40 (1, 2), МФ-4-СК та МА-40 (3, 4) та різній глибині опріснення (г/дм^3): 2,06 (1); 0,38 (2); 0,90 (3); 0,30 (4).

Як видно з рис. 4.6, концентрація бору в розсолі поступово збільшується й досягає постійного значення через 6-8 годин від початку експерименту, що свідчить про перехід процесу в стаціонарний режим. Звертає на себе увагу той факт, що в другому випадку ступінь концентрування бору приблизно в 2,5 рази вищий, ніж у першому. При цьому, як видно з даних табл. 4.4, загальний солевміст порівнюваних концентратів практично однаковий.

Таблиця 4.4 – Загальний солевміст розсолів, отриманих при електродіалізі модельного розчину стічної води Паужетської ГЕОТЕС із використанням різних пар мембран

Тривалість електродіалізу, год	C_p , г/дм ³			
	Мембрани МК-40 та МА-40		Мембрани МФ-4-СК та МА-40, проточний режим	
	циркуляційний режим	проточний режим	$C_d = 0,90$ г/дм ³	$C_d = 0,30$ г/дм ³
6	-	68	108	57
8	84	87	123	106
10	92	96	129	107

Досить високий ступінь концентрування бору при електродіалізі в проточному режимі пояснюється більшим знесоленням розчину (солевміст діалізату, отриманого в першому й другому досліді, складає відповідно 2,06 і 0,38 г/дм³). Зниження ж загального солевмісту розчину, як було показано раніше, збільшує електроміграцію бору й призводить до різкого підвищення його виходу за струмом.

Як видно із рис. 4.6, навіть при створенні сприятливих для переносу бору умов (високе значення рН, глибокий ступінь опріснення розчину) при використанні мембран МК-40 і МА-40 в умовах здійснення експерименту не вдається одержати розсоли з концентрацією бору вищою 400 мг/дм³.

Відомо, що одним з факторів, які перешкоджають одержанню висококонцентрованих розсолів у процесі електродіалізу, є дифузійний потік солей із камери концентрування в камеру знесолення. Для зменшення впливу зазначеного фактора на процес концентрування сполук бору гетерогенна мембрана МК-40, що утворює у парі з мембраною МА-40 камеру концентрування, була замінена гомогенною мембраною МФ-4СК.

Мембрана МФ-4СК розроблена з метою використання для електрохімічного синтезу (зокрема, отримання хлору методом електролізу) та в альтернативній енергетиці. Вона являє собою сополімер тетрафторетилену та перфторованого сульфовмісного вінілового ефіру і відзначається високою хімічною стійкістю [10].

Дифузійну проникність мембран МК-40 та МФ-4-СК по відношенню до бору визначали в трикамерній комірці, камери якої відділені одна від одної вказаними мембранами [382]. Бічні камери 1 і 3 заповнювали дистильованою водою. В центральну камеру 2 зі швидкістю 0,04 см/с подавали розчин, що моделює утворений при електродіалізі розсіл. Вказаний розчин містив 117 г/дм^3 хлориду натрію та 800 мг/дм^3 бору (рН 6,5). Дифузійну проникність розраховували по формулі, наведеній у розділі 2, на підставі даних щодо вмісту бору в камерах 1 та 3.

Встановлено, що дифузійна проникність мембрани МФ-4-СК по відношенню до бору приблизно в 5,6 разів менша, ніж аналогічна характеристика мембрани МК-40 (відповідно $0,064 \cdot 10^{-11}$ і $0,357 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$). Завдяки цьому очікується, що при використанні мембрани МФ-4-СК для опріснення боровмісних розчинів зворотна дифузія бору з камери концентрування в камеру знесолення буде незначною. Разом з тим заміна однієї катіонітової мембрани на іншу не повинна вплинути на електроміграцію сполук бору з камери знесолення в камеру концентрування, тому що процес електродіалізу здійснюється при рН розчину > 10 , коли бор перебуває переважно в аніонній формі й переноситься через аніонообмінну мембрану МА-40.

Кінетичні криві процесу концентрування бору при електродіалізі модельних розчинів із застосуванням мембран МФ-4-СК та МА-40 наведені на рис. 4.6 (криві

3, 4). Методика проведення дослідів у цьому випадку була аналогічною тій, яка застосовувалася при вивченні закономірностей концентрування бору з використанням пари мембран МК-40 та МА-40.

Як видно з рис. 4.6, концентрація бору в розсолі при електродіалізі з мембраною МФ-4-СК досягає 780-840 мг/дм³, що приблизно в 2,0-2,2 рази перевищує максимальну концентрацію бору у розсолі, утвореному в процесі електродіалізу із застосуванням мембран МК-40 та МА-40. При порівнянні даних, наведених у табл. 4.4, можна побачити, що й загальний солевміст концентратів, отриманих у дослідях з використанням мембрани МФ-4-СК, є вищим, ніж в аналогічних дослідях з мембраною МК-40.

Одержання більш концентрованих розсолів при застосуванні мембрани МФ-4-СК обумовлено більшою гідрофобністю її матриці, завдяки чому зменшується електроосмотичний потік води в камеру концентрування (об'єм, розсолу, що утворився при використанні мембрани МФ-4-СК, складав 13,1 см³/кул, мембрани МК-40 – 23,8 см³/кул).

Однак низька електроосмотична проникність мембрани МФ-4-СК не є єдиним чинником, що сприяє утворенню при електродіалізі концентрованих розчинів сполук бору. Дійсно, застосування мембрани МФ-4-СК дозволяє одержувати концентрати, загальний солевміст яких в 1,1-1,4 перевищує солевміст розсолів, утворених у дослідях з гетерогенною мембраною МК-40 (табл. 4.4). Разом із цим, вміст бору в перших, як вже зазначалося, є вищим 2,0-2,2 рази, ніж в останніх. Очевидно, основну роль у досягненні високого ступеня концентрування бору при електродіалізі із застосуванням мембрани МФ-4-СК грає зменшення зворотної дифузії його сполук із камери концентрування в камеру знесолення.

Таким чином, в роботі вперше показана можливість концентрування сполук бору при електродіалізному опрісненні, і виявлено, що заміна катіонітової мембрани МК-40, яка традиційно використовується в практиці електродіалізного опріснення, на мембрану МФ-4-СК, що використовується, як правило, в процесах електрохімічного синтезу, дозволяє підвищити концентрацію бору в розсолах в 2,0-2,2 рази [383].

Утилізація сполук бору з отриманих концентратів може бути здійснена, наприклад, методом гідротермальної мінералізації [384, 385]. Так, в роботі [385] показана можливість видалення бору із модельних розчинів (500 мг/дм^3 бору) вказаним методом з використанням у якості мінералізатора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результаті обробки утворюється сибірскіт ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – мінерал, який зустрічається у природі і може використовуватися при виробництві кераміки, скла та бури. Ступінь вилучення бору в даному процесі досягає 90%. При додаванні H_3PO_4 останній показник зростає до 99% за рахунок утворення на поверхні кристалів $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ малорозчинних фосфатів кальцію, які перешкоджають переходу сполук бору у розчин. З метою підвищення ступеня утилізації бору та ступеня його вилучення із води автори [385] рекомендують здійснювати гідротермальну обробку у дві стадії. На першій стадії пропонується видаляти основну частину бору (при додаванні лише $\text{Ca}(\text{OH})_2$) з отриманням сибірскіту (який можна легко утилізувати). На другій стадії з метою досягнення максимального очищення води від бору пропонується використовувати сумісну дію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та H_3PO_4 .

На наш погляд, утилізація в одну стадію з використанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та H_3PO_4 є більш перспективною, оскільки вона є ефективною в широкому діапазоні концентрацій бору в концентратах. Отриманий при цьому продукт (суміш борату та фосфату кальцію) може розглядатися як комплексне боровмісне добриво пролонгованої дії [386].

Борсуперфосфат виготовлявся раніше на Вінницькому виробничому об'єднанні “Хімпром” в якості добрива для цукрового буряка, однак, в середині 90-х років минулого століття це виробництво було припинене із-за відсутності поставок сполук бору з Далекого Сходу (ВО “Бор”) та відсутності власного виробництва вказаних сполук в Україні [386].

Як вже зазначалося у розділі 1.3, по своїй ефективності в якості мікродобрих бор займає перше місце серед інших мікроелементів, виявляючи вирішальний вплив як на нормальний розвиток рослини в цілому, так і на приріст врожаю деяких, особливо чутливих до бору, сільськогосподарських культур.

4.1.6 Вплив температури на процес видалення та концентрування сполук бору в процесі електроємбранної обробки

Дослідження впливу температури на процес видалення та концентрування сполук бору методом електродіалізу має практичне значення, оскільки, наприклад, температура стічних боровмісних вод Паужетської ГЕОТЕС складає 60-70 °С.

В даній роботі показано, що при підвищенні температури розчину, моделюючого стічні води Паужетської ГЕОТЕС (розділ 4.1.5), ступінь вилучення бору збільшується й становить при 25 і 85 °С, відповідно, 43 та 54% (табл. 4.5) [387].

Таблиця 4.5 – Вплив температури на процес електродіалізного опріснення-концентрування розчинів, моделюючих стічні води Паужетської ГЕОТЕС, з використанням мембран МА-40 та МФ-4СК (рН –10,5)

Т, °С	Кратність концентрування бору	Ступінь вилучення бору, %	Масова концентрація розсолу, г/дм ³	Масова концентрація діалізату, г/дм ³
15	19	41	112	0,30
25	20	43	111	0,25
32	21	45	113	0,30
38	24	50	113	0,28
45	20	51	93	0,25
50	16	52	74	0,30
70	12	53	58	0,30
85	11	54	48	0,30

Це пояснюється посиленням дисоціації слабкої борної кислоти й підвищенням концентрації в розчині борат-аніонів, що видаляються з камер знесолення через аніонітові мембрани МА-40. При підвищенні температури від 15

до 38°C кратність концентрування бору спочатку збільшується з 19 до 24, а потім різко знижується, досягаючи при 85 °C значення 11. Поява максимуму на кривій залежності ступеня концентрування бору від температури розчину, що опрісняється, пояснюється впливом двох протилежно діючих факторів. З одного боку, як було сказано вище, більш ефективним стає вилучення бору з діалізату, тобто кількість перенесеного в розсіл бору збільшується. З іншого боку, як видно з табл. 4.5, при збільшенні температури знижується загальний солевміст розсолу, що перешкоджає подальшому концентруванню бору. Зменшення загального солевмісту розсолу при температурі, вищій 50 °C, пов'язане з ростом осмотичної та електроосмотичної проникності мембран.

Таким чином, у тих випадках, коли в процесі опріснення основним показником є ступінь вилучення бору, а кратність концентрування цього компонента не нормується, процес електродіалізу варто проводити при максимально можливій температурі. Одержання максимально концентрованих за вмістом бору розсолів спостерігається при здійсненні процесу електродіалізу за температури, що не перевищує 50 °C.

4.2 Видалення сполук бору з води в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації

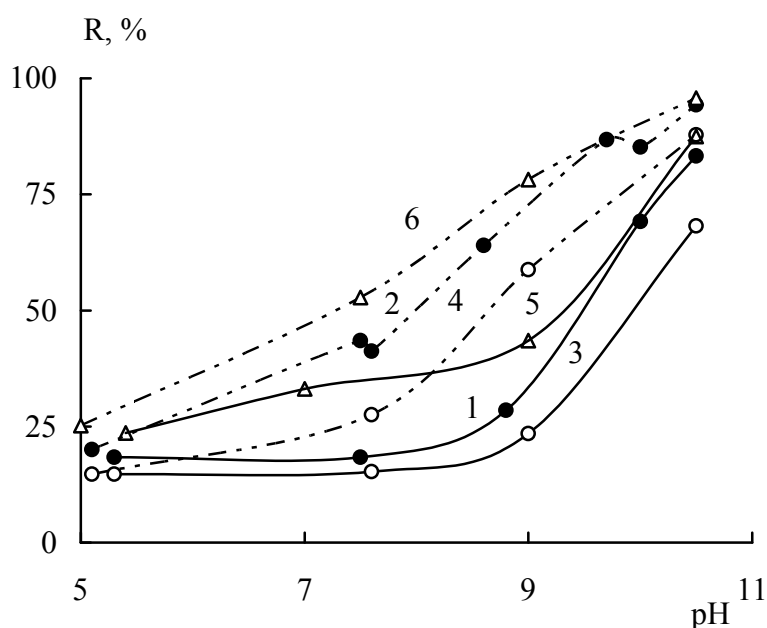
Як було показано у розділі 1.3, ефективність затримки сполук бору в процесі зворотноосмотичної та нанофільтраційної обробки суттєво залежить від природи мембрани. Разом із цим, як видно із аналізу літературних джерел, практично відсутні дослідження щодо затримки сполук бору мембранами, які широко використовуються в Україні для здійснення вказаних процесів (ESPA-1 (Hydranautics), ОПМН-П, ОПАМ-КН, ОФАМ-КН, ОФМ-КМ (ЗАТ НТЦ “Владипор”) [322].

Наявні окремі результати щодо затримки бору мембраною ESPA-1 одержані при ступеню відбору пермеату 1% [197], що не може відображати реальну картину при практичному використанні. В зв'язку із цим в даній роботі

для досліджень було обрано вказані зворотноосмотичні та нанофільтраційні мембрани.

4.2.1 Вплив рН та ступеня відбору пермеату на коефіцієнт затримки сполук бору зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами різних типів

На рис 4.7 наведені результати обробки модельного боровмісного розчину ($C_{\text{Бвих}} = 85 \text{ мг/дм}^3$) з різними значеннями рН з використанням зворотноосмотичних мембран виробництва ЗАТ НТЦ “Владипор” [388].



$P = 0,5 \text{ МПа}$; СВП – 10%.

Рисунок 4.7 – Вплив рН на коефіцієнт затримки бору мембранами МГА-100 (1,2), ОПАМ-К (3,4), ОФМ-К (5,6) в присутності маніту (2,4,6) та без нього (1,3,5)

Як видно із рис. 4.7, в інтервалі рН, характерному для природних вод, коефіцієнт затримки бору дослідженими мембранами не перевищує 40%, незважаючи на низький (10%) ступінь відбору пермеату. Найбільш ефективною в плані видалення бору виявилася мембрана ОФМ-К. Як показує аналіз табл. 2.2 (розділ 2), вказана мембрана має також найбільш високу селективність (98,5%) серед досліджених мембран, визначену в 0,15% розчині NaCl. Однак, навіть при

pH 10,5 та низькому ступеню відбору пермеату 10% коефіцієнт затримки бору мембраною ОФМ-К складає лише 87,5%.

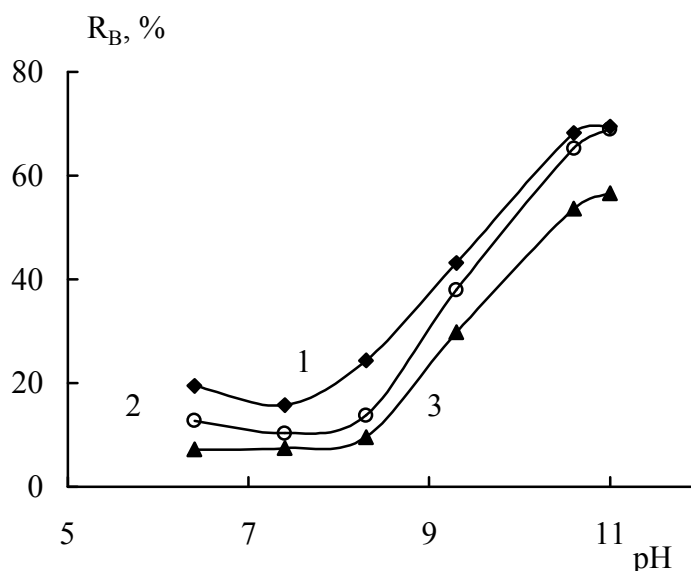
З метою підвищення іонізації борної кислоти в інтервалі pH 7-9 та поліпшення ефективності видалення бору в процесі зворотноосмотичної обробки в модельний розчин дозували маніт. Як відомо, маніт взаємодіє з борною кислотою з утворенням манітоборних комплексних сполук, які мають більш сильні кислотні властивості, ніж борна кислота [389]. Ця взаємодія лежить в основі об'ємного методу кількісного визначення бору в розчині (шляхом титрування лугом у присутності індикатора фенолового червоного [336]).

За даними дослідження [336], оптимальним pH для утворення манітоборного комплексу є pH 7,4. В зв'язку із цим можна очікувати значного підвищення затримки бору мембранами в присутності маніту в області pH 7-8.

Як видно із рис. 4.7, дозування у боровмісний розчин маніту в концентрації 2,55 г/дм³ (молярне співвідношення борна кислота:маніт = 1:1,8) покращує коефіцієнт затримки бору всіма типами мембран у всьому дослідженому інтервалі pH. Однак одержаний результат є не таким вагомим, як очікувалося. Це може бути підтвердженням наявної в літературі думки щодо того, що манітоборні комплекси практично не утворюються при змішуванні борної кислоти та маніту, а виникають в процесі подальшого титрування лугом [389].

Таким чином, отриманий ефект від дозування маніту до боровмісного розчину є не достатнім для забезпечення високого ступеня видалення бору із води в інтервалі pH, характерному для природних вод. Крім того, практичне використання такого прийому, є, очевидно, небажаним, оскільки воно передбачає введення у процес додаткового реагента, який накопичується в концентраті, створюючи в подальшому проблеми з його переробкою та утилізацією.

Результати обробки боровмісного розчину нанофільтраційною мембраною ОПМН-П при різних значеннях pH та ступенях відбору пермеату наведені на рис. 4.8 [390, 391].



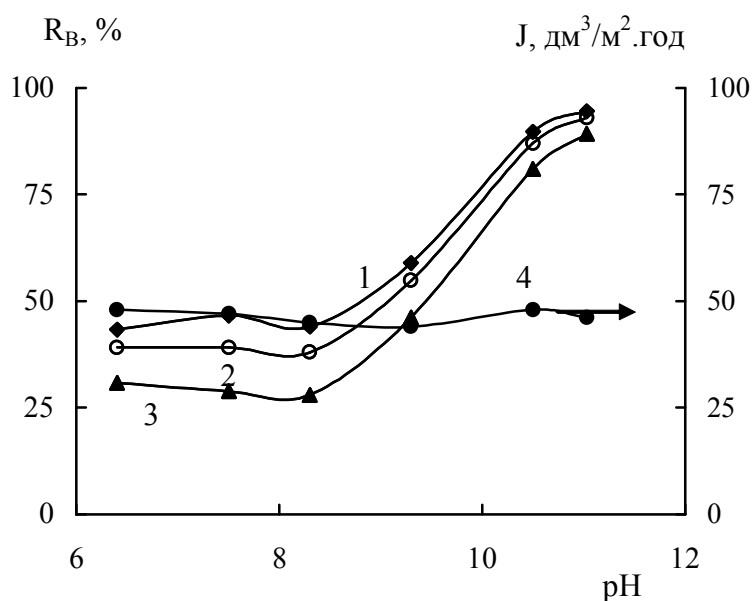
Модельний розчин: 20 мг/дм³ бору, 1 г/дм³ хлориду натрію; Р – 1,5 МПа.

Рисунок 4.8 – Залежність коефіцієнта затримки бору нанофільтраційною мембраною ОПМН-П від pH при ступенях відбору пермеату 25 (1), 50(2) та 75%(3)

Як видно із рис. 4.8, коефіцієнт затримки бору мембраною ОПМН-П навіть в сильно лужній області (pH 11,0) досягає лише 69,5% при ступені відбору пермеату 25%. При збільшенні останнього показника до 75% ефективність вилучення бору суттєво зменшується (до 56,5%). В інтервалі pH 6,4-8,3 затримка бору мембраною ОПМН-П складає 7,6-24,5% при ступенях відбору пермеату 25-75%.

Результати зворотноосмотичної обробки боровмісного розчину з використанням мембрани ESPA-1 при різних значеннях кислотності середовища та ступеня відбору пермеату наведені на рис. 4.9 [390, 391].

Як видно із рис. 4.9, в інтервалі pH 6,4-8,3 коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 складає 30-46% при ступенях відбору пермеату 25-75%. В сильно лужному середовищі (pH 11) цей показник суттєво зростає і досягає 89,2-94,5%. Питома продуктивність мембрани при цьому практично не змінюється.



Модельний розчин: 20 мг/дм^3 бору, 1 г/дм^3 хлориду натрію; $P - 1,5 \text{ МПа}$.

Рисунок 4.9 – Залежність коефіцієнта затримки бору (1-3) та питомої продуктивності мембрани ESPA-1 (4) від рН при ступенях відбору пермеату 25 (1), 50 (2) та 75% (3, 4)

Основним механізмом затримки сполук бору мембраною ESPA-1 в сильнолужному середовищі є, очевидно, виключення за розміром (як і в кислій та нейтральній області рН, коли бор знаходиться в розчині у вигляді нейтральної молекули борної кислоти). Дійсно, за даними дослідження [207] при збільшенні концентрації хлориду натрію у розчині від $1,0$ до $4,0 \text{ г/дм}^3$ дзета потенціал мембрани ESPA-1 зростає від -18 до $+25 \text{ мВ}$ ($\text{pH} = 9$). Разом із тим, коефіцієнт затримки бору при цьому практично не змінюється і складає $34\text{--}35\%$.

Таким чином, наведені вище результати свідчать про те, що серед досліджених мембран найвищу ефективність в плані видалення бору виявляє зворотноосмотична мембрана ESPA-1. Як і у випадку використання мембрани ОПМН-П, ступінь вилучення бору мембраною ESPA-1 значно зменшується при збільшенні ступеня відбору пермеату (рис. 4.9).

Звертає на себе увагу той факт, що більш суттєвий вплив ступеня відбору пермеату на коефіцієнт затримки бору спостерігається при здійсненні обробки в нейтральній та слабколужній області рН. Так, збільшення виходу опрісненої води

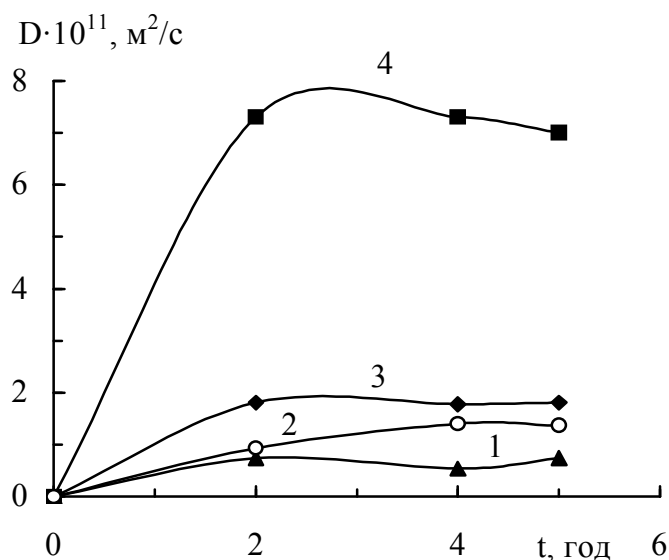
від 25 до 75% при рН розчину 6,4-8,4 призводить до зниження ефективності затримки бору мембранами ESPA-1 та ОПМН-П в 1,5 та 2,5 рази відповідно. При рН 11,0 за аналогічних умов коефіцієнт затримки бору вказаними мембранами знижується лише в 1,1 та 1,5 рази.

З метою інтерпретації отриманих даних в роботі досліджено дифузію сполук бору через мембрани ESPA-1 та ОПМН-П при різних значеннях рН розчину.

Визначення коефіцієнтів дифузії здійснювали з використанням трикамерної комірки у відповідності з методикою, описаною в розділі 2 (методика використовувалась при дослідженні іонообмінних мембран).

Модельний розчин, що містив $40,0 \text{ мг/дм}^3$ бору та $1,0 \text{ г/дм}^3$ хлориду натрію, подавався з об'ємною швидкістю $7 \text{ см}^3/\text{хв}$ у центральну камеру комірки, утворену мембранами ESPA-1 та ОПМН-П (активний шар мембран – всередину центральної камери). Мембрани попередньо були усаджені під тиском 3,0 та 1,5 МПа, відповідно. Бокові камери комірки заповнювали розчином, який містив $1,0 \text{ г/дм}^3$ хлориду натрію.

Результати дослідження наведені на рис. 4.10.



T – 24-26 °C.

Рисунок 4.10 – Коефіцієнт дифузії бору через мембрани ESPA-1 (1, 3) та ОПМН-П (2, 4) при рН модельного розчину 11,0 (1, 2) та 6,0 (3, 4)

Як видно із рис. 4.10, при підвищенні рН розчину від 6,0 до 11,0 коефіцієнт дифузії бору через мембрани ESPA-1 та ОПМН-П зменшується в 2,7 та 5,0 разів відповідно, що обумовлено, очевидно, дисоціацією борної кислоти та утворенням борат-аніону $B(OH)_4^-$.

У відповідності з нерівноважною термодинамічною моделлю Кедем-Шпіглера [182, 392] потік води та розчиненої речовини через зворотноосмотичну мембрану описується наступними рівняннями:

$$J_v = -p_h \left(\frac{dP}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right), \quad (4.1)$$

$$J_s = -p_s \frac{dC}{dx} + (1 - \sigma) C J_v, \quad (4.2)$$

де J_v – об’ємний потік води (м/с);

J_s – масовий потік розчиненої речовини (моль/м²·с);

p_h – специфічна гідравлічна проникність мембрани (м²/с·Па);

P – гідравлічний тиск (Па);

π – осмотичний тиск (Па);

p_s – коефіцієнт локальної проникності розчиненої речовини (коефіцієнт дифузії в мембрані) (м²/с);

C – концентрація розчиненої речовини в водній фазі (моль/м³);

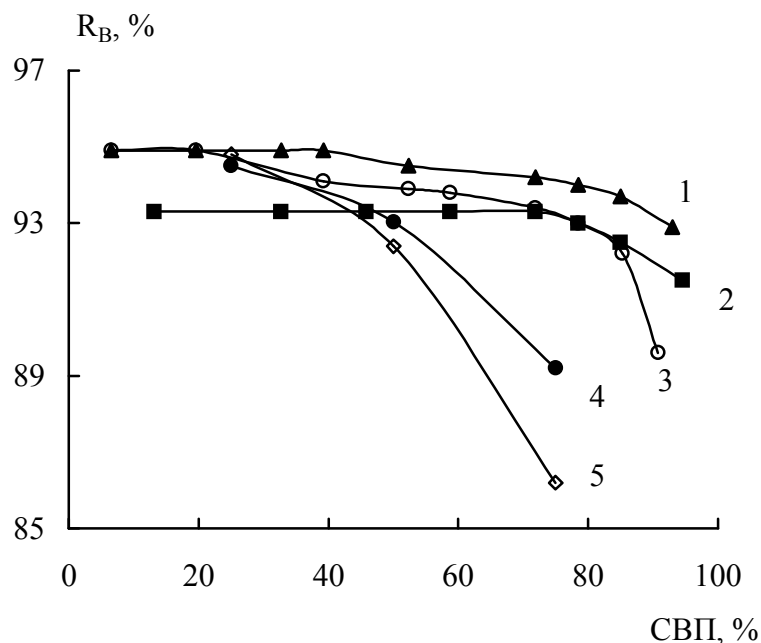
σ – коефіцієнт відбиття, який відображає ступінь взаємодії вода-розчинена речовина.

Перша складова в правій частині рівняння 4.2 відображає вклад дифузії, а друга – конвекції в транспортування розчиненої речовини через мембрану.

Аналіз рівняння 4.2 показує, що суттєве зменшення коефіцієнта дифузії бору в мембрані при рН 11,0 призводить до зменшення вкладу дифузійної складової в трансмембранний потік даного компонента (при практично стабільному потоці води через мембрану у всій дослідженій області рН (рис. 4.9)). Це відображається в меншій залежності коефіцієнта затримки бору мембранами в сильнолужному середовищі від ступеня відбору пермеату.

Як показали подальші дослідження, при збільшенні концентрації бору у вихідному розчині до 160 мг/дм³ коефіцієнт його затримки зворотноосмотичною

мембраною при обробці в сильнолужному середовищі практично не змінюється при ступенях відбору пермеату до 80%, і хід отриманих при цьому кривих залежності коефіцієнта затримки від ступеня відбору пермеату суттєво відрізняється від тих, які були одержані при обробці розчинів із вихідною концентрацією бору 5 та 20 мг/дм³ (рис. 4.11).

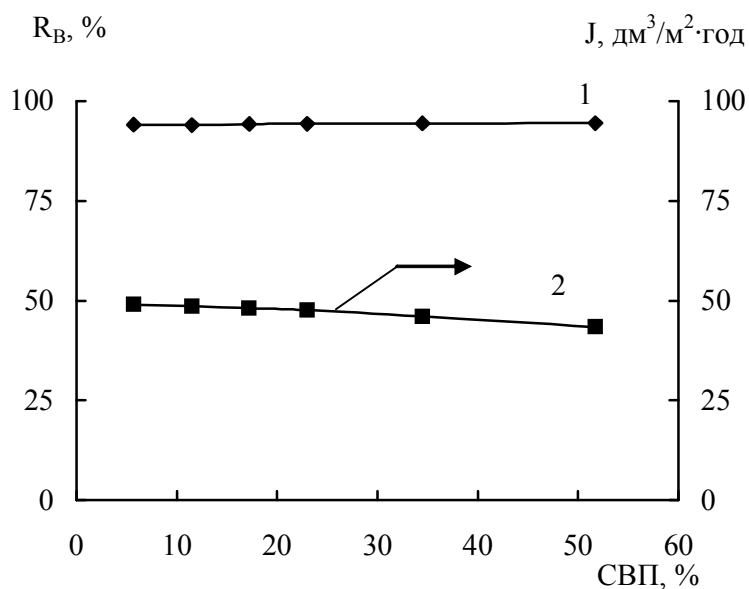


pH – 11,0 (4,5) та 10,8 (1-3). Р – 3 МПа (4,5), 1 МПа (3), 4 МПа (2), 5 МПа (1).

Рисунок 4.11 – Залежність коефіцієнта затримки бору мембраною ESPA-1 від ступеня відбору пермеату при вихідній концентрації бору в модельному розчині 160 (1-3), 20 (4) та 5 мг/дм³ (5)

Даний феномен пояснюється, очевидно, тим, що при збільшенні концентрації бору у вихідному розчині в концентратах мембранної установки утворюються поліборати, які краще затримуються мембраною. Як вже згадувалося у розділі 1.3, характерні для сполук бору поліборати утворюються (за різними джерелами [170, 199]) при концентрації борної кислоти чи боратів $\geq (0,01-0,025)$ моль/дм³ ($C_B \geq 100-250$ мг/дм³). В той же час, в дослідженнях з вихідною концентрацією бору у розчині 160 мг/дм³ (рис. 4.11) вміст цього компонента в концентратах досягав 2000 мг/дм³.

Слід відмітити також, що при більш високій концентрації бору у вихідному розчині ($160,0 \text{ мг/дм}^3$) ефективність видалення бору мембраною ESPA-1 помітно зростає в порівнянні з експериментами, в яких вихідна концентрація цього елементу складала $5\text{-}20 \text{ мг/дм}^3$. Дійсно, у першому випадку коефіцієнт затримки бору досягає $89,6\text{-}92,8\%$ при ступеню відбору пермеату $91,5\%$ та $\text{pH } 10,8$, тоді як у другому – $89,0\text{-}92,2\%$ при меншому ступеню відбору пермеату (50%) та вищому pH розчину ($11,0$). Практична відсутність впливу ступеня відбору пермеату (в інтервалі значень цього показника $5,7\text{-}57,5\%$) спостерігалась також в процесі обробки з використанням зворотноосмотичної мембрани ОФМ-К розчину із вмістом бору біля 1025 мг/дм^3 та $\text{pH } 11,1$ (рис. 4.12).



$\text{pH} - 11,1$; $P - 4,0 \text{ МПа}$.

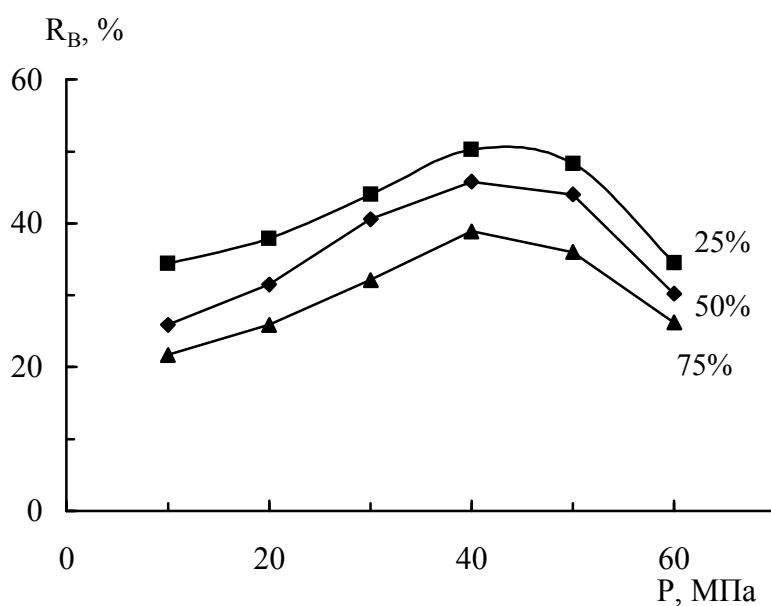
Рисунок 4.12 – Вплив ступеня відбору пермеату на коефіцієнт затримки бору (1) та питому продуктивність зворотноосмотичної мембрани ОФМ-К (2) при обробці модельного розчину з вмістом бору 1025 мг/дм^3

4.2.2 Вплив робочого тиску на затримку сполук бору зворотноосмотичною мембраною ESPA-1

Як було показано в попередньому розділі, найбільшу ефективність серед досліджених типів мембран в процесі затримки сполук бору виявила мембрана

ESPA-1. В зв'язку з цим подальші дослідження зі зворотньоосмотичної обробки боровмісних розчинів в даній роботі здійснювалися, в основному, з використанням вказаної мембрани.

На рис. 4.13 наведена залежність коефіцієнта затримки бору мембраною ESPA-1 від робочого тиску при здійсненні процесу обробки в слабколужній (pH 8,5) області [393]. Як було показано в розділі 1.3, при такому значенні pH бор присутній у воді, в основному, у вигляді недисоційованої борної кислоти.



Модельний розчин: 20 мг/дм³ В та 1 г/дм³ NaCl. pH – 8,5.

Рисунок 4.13 – Залежність коефіцієнта затримки бору мембраною ESPA-1 від робочого тиску при різних ступенях відбору пермеату (цифри біля кривих)

Як видно із рис. 4.13, при збільшенні робочого тиску від 1,0 до 4,0 МПа коефіцієнт затримки борної кислоти мембраною ESPA-1 підвищується в 1,5-1,8 рази при ступенях відбору пермеату 25-75%.

Це пояснюється, очевидно, ростом потоку води через мембрану та зменшенням вкладу дифузії в трансмембранний потік бору (рівняння 4.2). За таких умов збільшується внутрішній критерій Пекле [394], що зменшує вплив внутрішньодифузійної кінетики на процес затримки компонента. При подальшому зростанні робочого тиску коефіцієнт затримки бору (борної кислоти) зменшується (рис. 4.13), що обумовлено впливом концентраційної поляризації.

При здійсненні зворотноосмотичної обробки за рН 11,0, коли бор знаходиться в розчині у вигляді аніону $B(OH)_4^-$, суттєвого впливу робочого тиску на коефіцієнт затримки цього елементу мембраною ESPA-1 не виявлено (табл. 4.6, рис. 4.14) [390].

Таблиця 4.6 – Коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 і питома продуктивність мембрани при різних робочих тисках при обробці модельного розчину, який містив 1 г/дм³ NaCl та 5-20 мг/дм³ В (рН – 11,0; СВП – 50%)

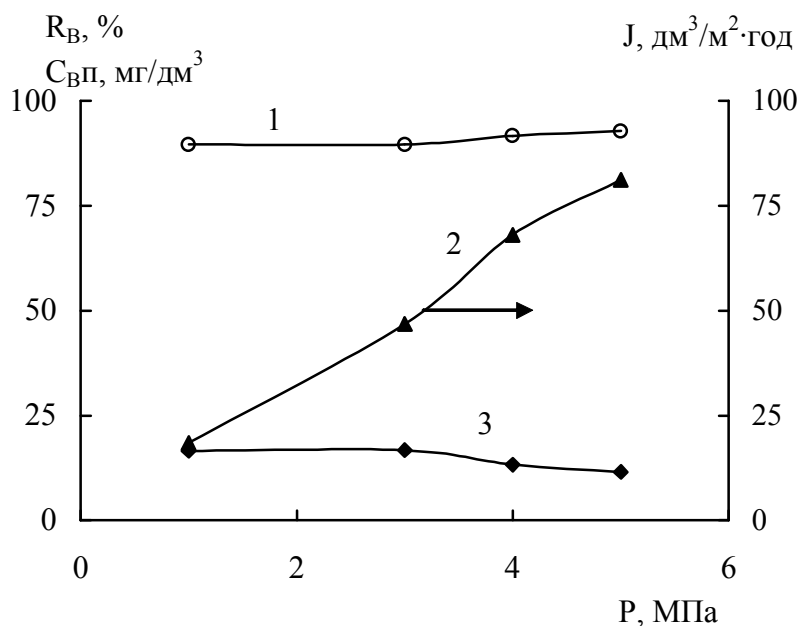
Р, МПа	С _{Ввих} , мг/дм ³					
	5		10		20	
	R _В , %	J, дм ³ /м ² .год	R _В , %	J, дм ³ /м ² .год	R _В , %	J, дм ³ /м ² .год
1,5	89,0	30,1	91,4	29,8	91,3	30,1
2,0	91,5	39,6	92,1	38,1	92,2	41,2
3,0	89,5	63,3	91,0	59,0	91,1	62,4
4,0 ¹⁾	92,4	136,5	-	-	-	-

¹⁾ Дослід був виконаний з використанням іншого зразка мембрани ESPA-1

Як видно із табл. 4.6, у діапазоні робочого тиску 1,5-4,0 МПа коефіцієнт затримки борат-аніону складає 89,0 – 92,4% при вихідній концентрації бору в розчині 5-20 мг/дм³ та ступеню відбору пермеату 50%.

При обробці модельного розчину з вмістом бору 160,0 мг/дм³ та рН 10,8 коефіцієнт затримки бору також змінюється в незначній мірі зі збільшенням робочого тиску від 1,0 до 5,0 МПа і складає 89,6-92,8% при ступеню відбору пермеату 91,5% (рис. 4.14).

Таким чином, ефективність видалення сполук бору зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 мало залежить від робочого тиску у випадку обробки розчинів з рН 10,8-11,0, в той час, як при обробці розчинів з рН, характерним для природних вод, спостерігається екстремальна залежність коефіцієнта затримки бору від робочого тиску (максимум при тиску біля 4,0 МПа).



Модельний розчин: 160 мг/дм³ В, 0,58 г/дм³ NaCl; pH – 10,8; СВП – 91,5%.

Рисунок 4.14 – Вплив робочого тиску на коефіцієнт затримки бору (1), питому продуктивність мембрани (2) та вміст бору в пермеаті (3) при зворотноосмотичній обробці модельного розчину з використанням мембрани ESPA-1

Наведені в цьому розділі дані підтверджують розглянуті вище (розділ 4.2.1) результати, які свідчать про менший вплив внутрішньодифузійної кінетики на ефективність затримки бору при обробці боровмісних розчинів з високим значенням pH, і узгоджуються з результатами дослідження [182] щодо впливу тиску на коефіцієнт затримки бору зворотноосмотичними мембранами (розділ 1.3).

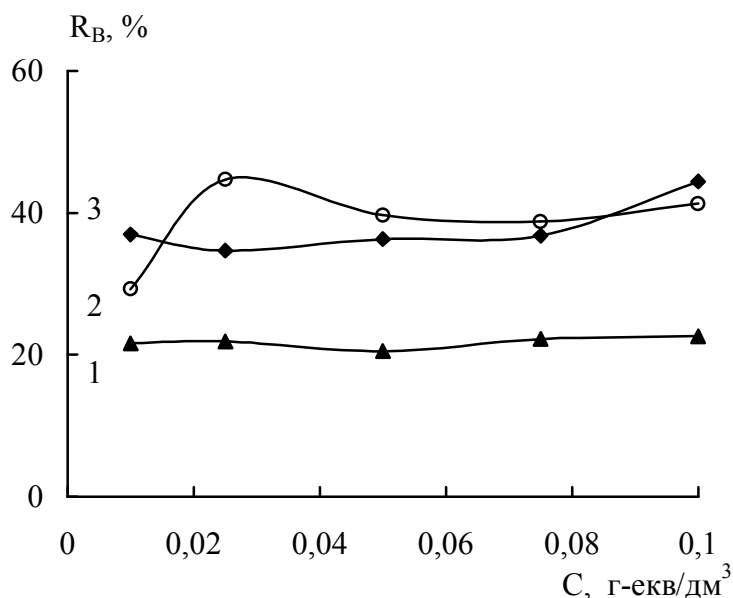
4.2.3 Вплив солей жорсткості на затримку сполук бору в процесі зворотноосмотичної обробки

Хоча зворотноосмотичному вилученню бору із морських та океанічних вод присвячена велика кількість робіт (розділ 1.3), питання щодо впливу на ефективність вказаного процесу солей жорсткості, які присутні у даному типі вод

в значній кількості, не досліджувалося. Так, наприклад, концентрація Ca^{2+} та Mg^{2+} у воді Чорного моря складає 10,8-12,0 та 46,5-54,5 мг - екв/дм³, відповідно [393].

В даній роботі досліджено вплив солей жорсткості на коефіцієнти затримки бору мембраною ESPA-1 при обробці модельних боровмісних розчинів з рН 8,5.

Як видно з результатів, наведених на рис. 4.15, присутність солей магнію та кальцію у боровмісному розчині підвищує коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 в 1,5-2,0 рази в порівнянні з експериментами, у яких як фоновий електроліт використовували хлорид натрію [393].



$C_{\text{ВВІХ}} - 22 \text{ мг/дм}^3$; рН – 8,5; Р – 3,0 МПа; Т – 10-15 °С; СВП – 75%.

Рисунок 4.15 – Залежність коефіцієнта затримки бору мембраною ESPA-1 від концентрації та природи фонового електроліту: NaCl (1), CaCl_2 (2), MgCl_2 (3)

Підвищення концентрації хлориду натрію у розчині від 0,01 до 0,1 моль/дм³ не впливає на затримку бору мембраною ESPA-1. Це узгоджується з результатами дослідження [197], яке показало, що коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 практично не змінюється при збільшенні концентрації хлориду натрію від 1 до 4 г/дм³ і складає 34-36% при рН 9,0 та ступеню відбору пермеату не більше 1%.

Позитивний вплив солей жорсткості на затримку бору мембраною ESPA-1 було підтверджено також в іншій серії експериментів, які здійснювалися при температурі 22-25 °С (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Вплив природи та концентрації фонового електроліту на коефіцієнт затримки бору в процесі зворотноосмотичної обробки з використанням мембрани ESPA-1

C, г – екв/дм ³	СВП, %	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂
		R, %		
0,01	25	47,0	54,0	59,2
	50	43,2	47,5	52,6
	75	32,0	37,4	45,4
0,1	25	45,3	60,0	62,0
	50	39,7	53,0	56,0
	75	30,7	44,7	46,6

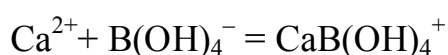
Примітка. Модельний розчин містив 22 мг/дм³ бору; рН – 8,5; Р – 3,0 МПа; Т – 22-25 °С.

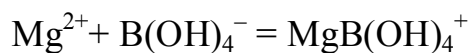
При цьому, в обох випадках суттєве підвищення коефіцієнта затримки бору в присутності катіонів Mg^{2+} спостерігалось вже при концентрації останнього в розчині 0,01 г-екв/дм³. У випадку розчинів $CaCl_2$ коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 помітно збільшувався при підвищенні концентрації електроліту від 0,01 до 0,02 г-екв/дм³ (рис. 4.15, табл. 4.7) [393].

Одержані результати узгоджуються із даними, наведеними в монографії [389], у відповідності з якими, кислотні властивості борної кислоти посилюються в присутності хлоридів кальцію та магнію і тим більше, чим вища здатність відповідного катіону до гідратації. Як відомо, теплоти гідратації іонів Mg^{2+} та Ca^{2+} складають, відповідно, 1955 та 1616 кДж/моль [374].

Позитивний вплив солей кальцію та магнію на видалення бору в процесі зворотноосмотичного опріснення може бути пов'язаний з іонізацією борної кислоти в їхній присутності завдяки комплексоутворенню.

Так, в роботах [134, 395] обговорюється здатність борат-іонів до утворення іонних пар з катіонами Ca^{2+} та Mg^{2+} при рН >7,0 за наступними рівняннями:





Зокрема, в [395] показано, що при заміні фонового електроліту KClO_4 на $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (при однаковій іонній силі розчину) вміст іонізованих форм бору збільшується з 20 до 35% (в 1,75 разів) при рН 8,5 та концентрації бору від 2 до 10 мг/дм³.

В даній роботі методом ЯМР на ядрах ^{11}B досліджено спектри серії розчинів борної кислоти, нейтралізованих гідроксидом натрію та оксидом кальцію (рис. 4.16) [390].

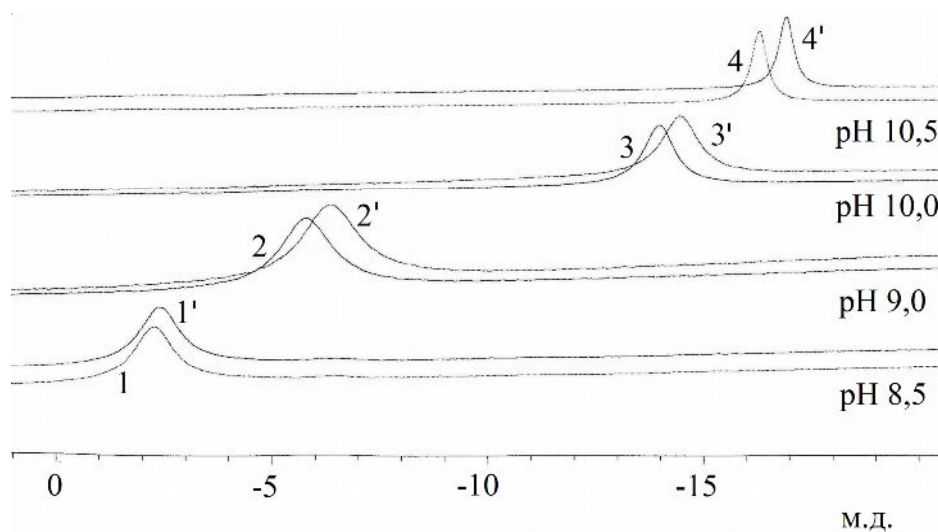


Рисунок 4.16 – Спектри ЯМР на ядрах ^{11}B розчинів борної кислоти, нейтралізованих NaOH (1-4) та CaO (1'-4')

Спектри записані на спектрометрі ЯМР AVANCE 400 (Брукер, Німеччина) з використанням одноімпульсної послідовності в режимі накопичення на частоті 128,378 МГц. Хімічні зміщення (м.д.) визначалися відносно сигналу водного розчину борної кислоти.

Як видно з рис. 4.16, при підлучуванні розчинів (та іонізації борної кислоти) сигнал ядер ^{11}B зміщується в область сильного поля. Причому, при однаковому значенні рН у випадку нейтралізації оксидом кальцію це зміщення є більш суттєвим, ніж у випадку використання гідроксиду натрію. Таким чином, в даній роботі вперше показано істотний вплив солей кальцію та магнію на коефіцієнт затримки бору в процесі зворотного осмосу при рН, характерному для

природних, зокрема морських, вод. Цей фактор, безумовно, слід враховувати при розробці технологічної схеми зворотноосмотичного опріснення боровмісних вод.

В табл. 4.8 наведено результати двостадійної (нанофільтрація/зворотний осмос) та одностадійної (зворотний осмос) обробки води Чорного моря з використанням мембран ОПМН-П та ESPA-1 [393, 396].

Таблиця 4.8 – Результати баромембранної обробки води Чорного моря з використанням нанофільтраційної мембрани ОПМН-П та зворотноосмотичної мембрани ESPA - 1

Зразок води	СВП, %	C_B , мг/дм ³	R_B , %	C_{Ca+Mg} , мг-екв/дм ³	Сухий залишок, г/дм ³	pH
Вихідна вода	-	2,95	-	64,5	20,4	8,5
Пермеат після НФ	65	2,45	16,9	25,0	16,5	7,6
Пермеат після НФ та ЗО	55	2,35	20,3	1,0	4,5	7,8
Пермеат після ЗО	55	1,75	40,7	3,6	10,5	7,5

У випадку двостадійної обробки стадія нанофільтрації застосовувалася з метою пом'якшення води та зменшення ризику осадоутворення в процесі подальшої зворотноосмотичної обробки.

Як видно із табл. 4.8, коефіцієнт затримки бору у випадку двостадійної (НФ/ЗО) обробки є нижчим, ніж у випадку одностадійної (ЗО) обробки.

Очевидно, значне зменшення концентрації солей жорсткості у морській воді після стадії нанофільтрації (табл. 4.8) зменшує ефективність очищення води від бору в процесі подальшого опріснення з використанням мембрани ESPA-1. Видалення ж бору на стадії нанофільтрації (коли вода містить високу кількість солей жорсткості) також незначне, оскільки, як було показано раніше, коефіцієнт

затримки бору мембраною ОПМН-П є в три рази нижчим, ніж аналогічна характеристика мембрани ESPA-1 [390].

Таким чином, вибір економічно ефективної схеми зворотноосмотичного опріснення боровмісних вод повинен обов'язково включати оцінку рівня зниження витрат на опріснення води, яке досягається завдяки введенню попередньої стадії нанофільтрації, зі збільшенням витрат на кондиціювання пермеату за вмістом бору, яке виникає при цьому.

4.2.4 Дослідження можливостей методу зворотного осмосу в плані глибокого видалення бору з води в умовах, максимально сприятливих для видалення цього компонента

Хоча в спеціальній літературі широко обговорюється факт підвищення ефективності баромембранного видалення сполук бору із води при високих показниках рН, до цих пір не виявлено, за яких початкових концентрацій бору у вихідній воді можливе отримання методом зворотного осмосу пермеатів, які б задовольняли вимоги до питної води за вмістом цього компонента.

В даній роботі досліджено ефективність видалення бору із води з різним початковим його вмістом методом зворотного осмосу з використанням мембрани ESPA-1 в найбільш сприятливих для цього процесу умовах.

Як було показано в попередніх розділах, для ефективного зворотноосмотичного видалення бору із води бажано створювати максимально лужне середовище. Однак, оскільки підвищення $\text{pH} > 11$ є небезпечним для всіх типів мембран (табл. 2.2), є зрозумілим, що рН боровмісного розчину не повинно перевищувати вказаного значення. В зв'язку з цим рН розчинів в здійснених дослідженнях складав 10,9-11,0.

В дослідженнях використовували модельний розчин, який містив 1 г/дм^3 хлориду натрію та різні концентрації бору. Вибір модельного розчину базувався на тому, що видалення бору із води при високих значеннях водневого показника може застосовуватися лише на другій чи вищій стадіях опріснення, коли в

пермеаті практично відсутні солі жорсткості. При цьому вміст сульфат-іонів в пермеатах також незначний.

Це пов'язано із високими енергіями гідратації іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} (табл. 4.9) та, як наслідок, великим розміром їх гідратних оболонок, що забезпечує високі коефіцієнти затримки вказаних компонентів як зворотноосмотичними, так і нанофільтраційними мембранами вже на початкових етапах опріснення [374, 397].

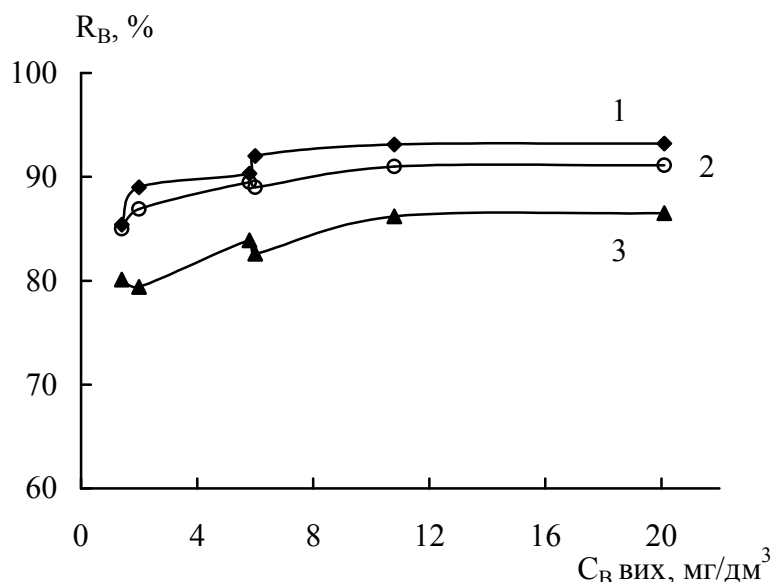
Таблиця 4.9 – Теплоти гідратації (ΔH) іонів, характерних для природних вод [374, 397]

Іон	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
ΔH , кДж/моль	423	1616	1955	351	381	1109	1390

За даними дослідження [191] вміст хлориду натрію в пермеаті складає 576 мг/дм³ (95% від загальної кількості солей) при загальному солевмісті 604 мг/дм³. Випробування, проведені в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України з використанням дослідного зразка установки баромембранного опріснення води Чорного моря, показали, що в результаті двостадійної (нанофільтрація, зворотний осмос) обробки отримано пермеат, який містить 480 мг/дм³ хлорид-іонів і лише біля 20 мг/дм³ сульфат та бікарбонат-іонів.

Оскільки, як було показано в розділі 4.2.2, коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 при обробці сильнолужних розчинів мало залежить від робочого тиску, в даній серії експериментів робочий тиск підтримували на рівні 1,5-4,0 МПа.

Як видно із рис. 4.17, при збільшенні концентрації бору в розчині від 1,4 до 5,8 мг/дм³ коефіцієнт затримки його мембраною ESPA-1 підвищується з 85,0 до 89,5% (при ступеню відбору пермеату 50%), залишаючись практично незмінним при подальшому зростанні концентрації.



Модельний розчин: $1,0 \text{ г/дм}^3$ хлориду натрію; $\text{pH} - 11,0$; $P - 3,0 \text{ МПа}$; $T - 18-20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Рисунок 4.17 – Коефіцієнти затримки бору мембраною ESPA-1 при різних концентраціях бору у вихідному розчині та ступенях відбору пермеату 25(1), 50(2), 75% (3)

Аналогічний хід залежності коефіцієнта затримки від концентрації компонента є характерним для зворотноосмотичної обробки сильно розведених розчинів [374, 397] і може бути поясненим з позиції капілярно-фільтраційної моделі механізму селективної проникності [374].

У відповідності з цією моделлю, концентрація компонента в воді, очищеній методом зворотного осмосу, визначається, практично, його розчинністю в шарі зв'язаної води на поверхні та всередині пор гідрофільної мембрани. Таким чином, при великому розведенні розчину, коли концентрації солі в шарі зв'язаної води та розчині, що обробляється, є співставними, селективність високоселективної мембрани по відношенню до компонента знаходиться в обернено-пропорційній залежності від вказаної розчинності. Збільшення концентрації компонента в вихідному розчині призводить до зменшення вкладу даного фактору в процес розділення [374].

Таким чином, як видно із рис. 4.17, навіть при здійсненні процесу зворотноосмотичного опріснення при рН розчину 11 та ступені відбору пермеату 25% коефіцієнт затримки бору не перевищує 93,1% при вихідній концентрації бору в розчині 1,4-20 мг/дм³. Очевидно, вказаний результат в значній мірі визначається тим, що лише при рН 12 близько 100% бору знаходиться у вигляді борат-аніону [188].

Як видно із табл. 4.10, при ступені відбору пермеату 50% неможливо одержати пермеат, що містить 0,5 мг/дм³ бору та менше, якщо концентрація бору у вихідній воді перевищує 5 мг/дм³.

Таблиця 4.10 – Залежність концентрації бору в пермеаті від його концентрації в вихідному розчині та ступеня відбору пермеату при обробці з використанням мембрани ESPA-1

СВП, %	С _{ВВИХ} , мг/дм ³					
	1,4	2,0	5,8	6,0	10,8	20,1
	С _{ВП} , мг/дм ³					
25	0,21	0,22	0,56	0,48	0,74	1,4
50	0,22	0,27	0,61	0,66	0,97	1,8
75	0,29	0,41	0,94	1,0	1,49	2,7

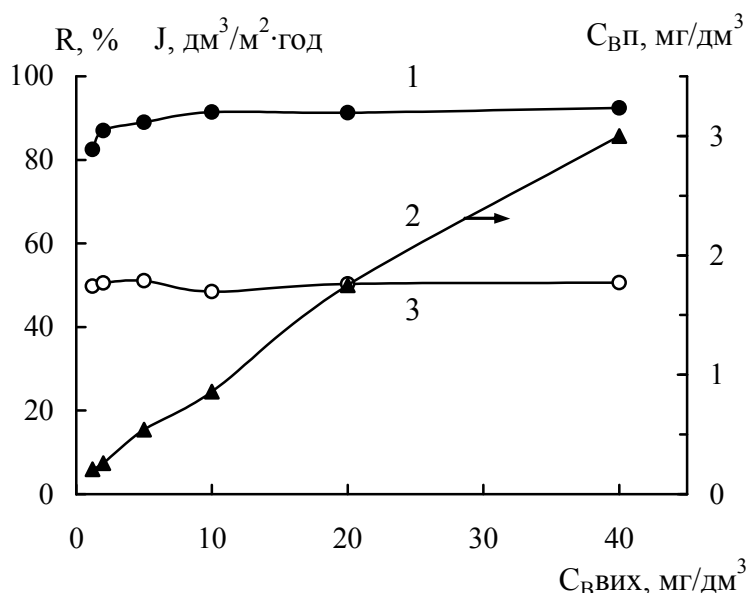
Примітка. Модельний розчин містив 1,0 г/дм³ хлориду натрію; рН – 11,0; Р – 3,0 МПа; Т – 18-20 °С.

Близькі результати були отримані в інших серіях досліджень, виконаних з використанням мембрани ESPA-1 при робочому тиску 4,0 МПа (табл. 4.11) та 1,5 МПа (рис. 4.18) [390].

Таблиця 4.11 – Затримка бору та хлориду натрію мембраною ESPA-1 при обробці модельних розчинів, що містили 1,0 г/дм³ NaCl та різні концентрації бору

СВП, %	С _{Ввих} , мг/дм ³								
	5,0			6,0			7,0		
	С _{ВП} , мг/дм ³	R _В , %	R _{NaCl} , %	С _{ВП} , мг/дм ³	R _В , %	R _{NaCl} , %	С _{ВП} , мг/дм ³	R _В , %	R _{NaCl} , %
25	0,26	94,8	94,9	0,41	93,4	93,7	0,50	92,8	93,5
50	0,39	92,4	93,9	0,51	91,5	92,6	0,58	91,7	92,2
75	0,69	86,2	91,7	0,84	86,0	90,3	0,89	87,2	89,7

Примітка. рН – 11,0; Р – 4,0 МПа; Т – 18-20 °С.



Модельний розчин містив 1,0 г/дм³ хлориду натрію; рН – 11,0; СВП – 50%; Р – 1,5 МПа.

Рисунок 4.18 – Залежність коефіцієнта затримки бору (1), його концентрації в пермеаті (2) та питомої продуктивності мембрани ESPA-1 (3) від вихідної концентрації бору в розчині

Аналіз отриманих результатів показує, що коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 при обробці розчинів з вихідною концентрацією бору 5-40 мг/дм³ та рН 11,0 не перевищує 92,4% при ступені відбору пермеату 50%.

Статистична обробка результатів експериментів показала, що відносна похибка визначення коефіцієнта затримки бору при обробці в сильнолужному середовищі становить 2,0% при статистичній вірогідності 0,95.

Таким чином, зворотноосмотична обробка за максимально сприятливих для видалення бору рН та робочого тиску при порівняно низькому ступені відбору пермеату (50-60%) не забезпечує отримання пермеатів з вмістом бору 0,5 мг/дм³, якщо концентрація бору в вихідному розчині перевищує 5-6 мг/дм³.

В роботі [211] також було показано, що видалення бору до 0,5 мг/дм³ із розчину, який містить 5 мг/дм³ цього компонента, методом зворотного осмосу з використанням пілотного спірального модуля, оснащеного мембраною Osmonics AG2514 TF (номінальна затримка хлориду натрію – 99,5%), можливе при рН 11,0 та ступені відбору пермеату 50%.

Одержані результати складають основу для прогнозування якості пермеатів зворотноосмотичних установок за вмістом сполук бору в залежності від концентрації останніх у вихідній воді.

4.3 Порівняльна оцінка перспектив використання борселективних сорбентів різної природи для кондиціонування діалізатів та пермеатів мембранних установок за вмістом сполук бору

Проведені систематичні дослідження впливу різних фізико-хімічних факторів на затримку бору зворотноосмотичними та іонообмінними мембранами показали, що при концентрації бору у вихідній воді $\leq 5,0-6,0$ мг/дм³ здійснення процесу опріснення за найсприятливіших для вилучення бору умов (рН – 10,8-11,0; ступінь відбору пермеату – не більше 50-60%; глибина знесолення діалізату – 0,2-0,3 г/дм³) з використанням найбільш ефективних у плані вилучення бору мембран (МК-40 та МА-40, ESPA-1) забезпечує зниження вмісту цього компонента в пермеатах та діалізатах до ГДК для питної води. У випадку більш високих вихідних концентрацій бору опріснена вода потребує кондиціонування за його вмістом.

Оскільки, як було показано у розділі 1.3, концентрація бору в природних водах не рідко сягає 40 мг/дм^3 та більше, на практиці необхідність кондиціонування пермеатів та діалізатів мембранних установок за вмістом сполук бору може виникати досить часто.

Виходячи з аналізу, наведеного у розділі 1.3, найбільш перспективним методом глибокого вилучення бору з водних розчинів є сорбція з використанням борселективних сорбентів органічної та неорганічної природи.

До таких, перш за все, відносяться гідроксилвмісні сорбенти N-метилглюкамінового типу. Як вже зазначалося, вказані сорбенти селективно видаляють бор навіть з високомінералізованих розчинів. Вони легко регенеруються, є хімічно- та механічно- стійкими, не токсичними. Однак, істотним недоліком сорбентів N-метилглюкамінового типу є необхідність двостадійної (кислота, луг) регенерації та значна витрата реагентів.

Ще одним органічним борселективним сорбентом є іоніт поліконденсаційного типу СБ-1, розроблений в Нижньотагільській лабораторії НДПМ. Сорбент СБ-1 [129, 217, 220, 398] містить у своєму складі зв'язані з вуглецевим скелетом аміногрупи різної основності та гідроксогрупи, що забезпечує його селективність по відношенню до бору. Сорбент СБ-1 по механічній та хімічній стійкості відповідає характеристикам іонітів КУ-2, АВ-17-8 та має задовільні кінетичні властивості. Десорбція бору та регенерація сорбенту здійснюється в одну стадію з використанням розчину луку.

Серед неорганічних сорбентів найбільш перспективним для вилучення бору вважається гідроксид цирконію [129], оскільки по здатності до сорбції бору гідроксиди металів утворюють наступний ряд:



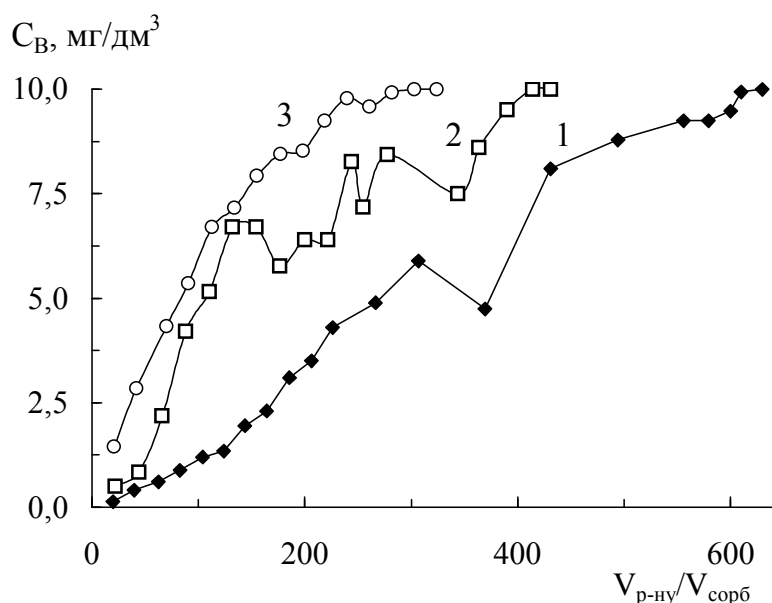
Відомі окремі роботи по сорбції бору гідроксидом цирконію в статичних умовах [129], однак, аналогічні дослідження в динамічних умовах практично не здійснювались.

В даній роботі виконані порівняльні дослідження сорбції бору сорбентами Amberlite IRA-743 (N-метилглюкамінового типу), СБ-1, гідратований діоксид

цирконію в динамічних умовах з метою вибору найбільш перспективного матеріалу для кондиціонування пермеатів та діалізітів опріснювальних установок [399, 400]. Крім сорбційної ємкості та здатності до глибокого вилучення сполук бору, важливою характеристикою в порівняльному аналізі розглядалась ефективність регенерації та перспективи утилізації утворених регенераційних розчинів з метою уникнення їх негативного впливу на довкілля.

Модельний розчин, який містив 10 мг/дм^3 бору та $1,0 \text{ г/дм}^3$ хлориду натрію, подавався в сорбційну колонку зверху вниз з об'ємною швидкістю $3 \text{ см}^3/\text{хв}$ (лінійна швидкість – $3,6 \text{ м/год}$). Даний розчин моделює пермеати та діалізати мембранних установок.

Вихідні криві сорбції бору дослідженими сорбентами наведені на рис. 4.19.



Модельний розчин містив 10 мг/дм^3 бору та 1 г/дм^3 NaCl; pH – 8,2.

Рисунок 4.19 – Вихідні криві сорбції бору із модельного розчину сорбентами Amberlite IRA 743 (1), $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) та СБ-1 в ОН-формі (3)

Як видно із рис. 4.19, найбільшу ефективність вилучення бору із води демонструє сорбент N-метилглюкамінового типу Amberlite IRA-743. В умовах експерименту один об'єм цього сорбенту очищає до ГДК за вмістом бору ($0,5 \text{ мг/дм}^3$) 66 об'ємів води. При використанні цирконієвого сорбенту проскок

0,5 мг/дм³ бору в фільтрат спостерігається при витраті 22 об'єми модельного розчину на один об'єм сорбенту.

У випадку сорбенту СБ-1 взагалі не вдалося отримати фільтрат, вміст бору у якому був нижчим, чи дорівнював 0,5 мг/дм³. Вже перші проби фільтрату при використанні сорбенту СБ-1 містили біля 2 мг/дм³ бору. Таким чином, використання сорбенту СБ-1 не забезпечує глибокого очищення води від сполук бору, що, очевидно, пов'язано з низькою стійкістю комплексів, які утворюються в процесі сорбції.

Повна динамічна сорбційна ємність сорбентів Amberlite IRA 743, $ZrO_2 \cdot nH_2O$ та СБ-1 в умовах експерименту складала, відповідно, 3,06, 1,65 та 1,01 мг В/см³ сорбенту.

Вихідні криві регенерації досліджених сорбентів наведені на рис. 4.20.

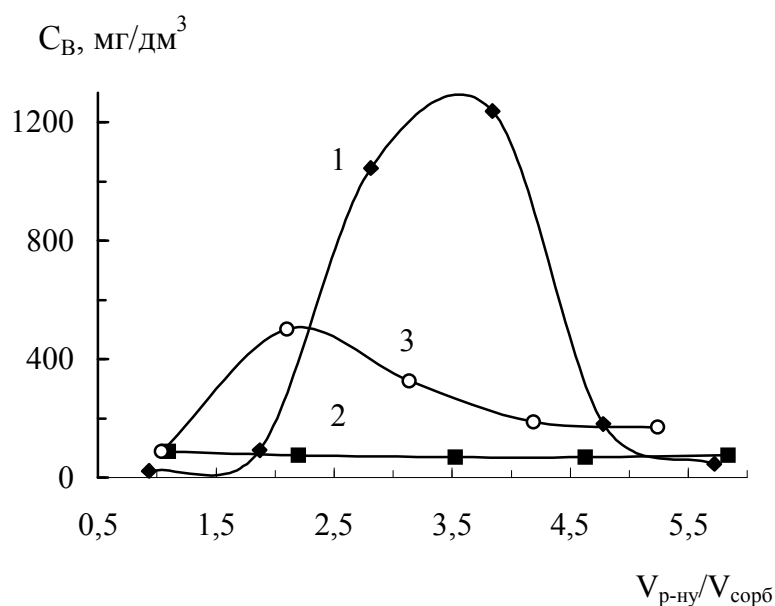


Рисунок 4.20 – Вихідні криві регенерації Amberlite IRA 743 (1), $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (2) та СБ-1 (3)

Об'ємна швидкість подачі регенеруючого розчину складала 1 см³/хв (лінійна швидкість – 1,2 м/год). Регенерацію Amberlite IRA 743 здійснювали 0,25 М розчином HCl, $ZrO_2 \cdot nH_2O$ та СБ-1 – 0,25 М розчином NaOH.

Встановлено, що при витраті 5 об'ємів 0,25 М розчину соляної кислоти на один об'єм сорбенту ступінь елюювання бору з сорбенту Amberlite IRA 743

досягає 98%. При витраті 5 об'ємів 0,25 М розчину гідроксиду натрію на один об'єм сорбенту СБ-1 ступінь елюювання бору складає біля 90%.

Ступінь елюювання бору з неорганічного сорбенту $ZrO_2 \cdot nH_2O$ в аналогічних умовах не перевищує 20%. Крім того, в цьому випадку в процесі елюювання значно зменшувалась об'ємна швидкість розчину, який подавався у сорбційну колонку, що свідчить про руйнування гранул сорбенту та ущільнення його шару в процесі обробки. В роботі [225] також відмічається, що отриманий по золь-гель технології оксогідратний цирконієвий сорбент має низьку механічну стійкість.

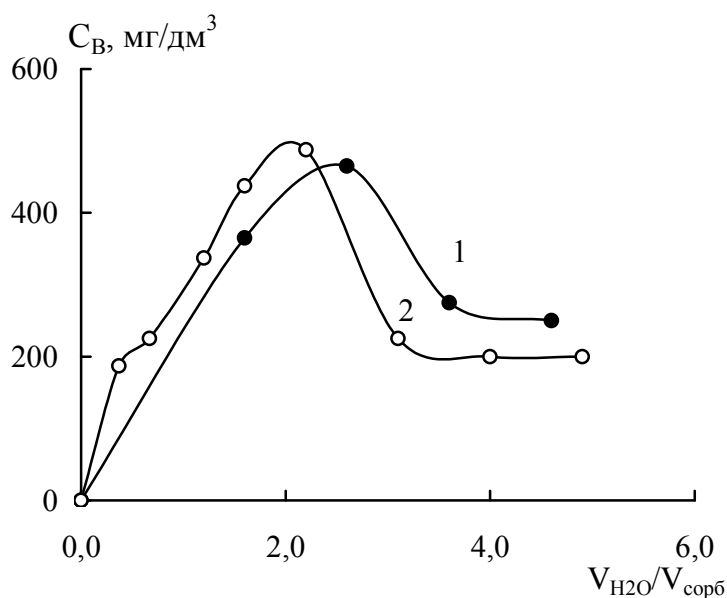
Таким чином, для регенерації гідроксиду цирконію вимагається використання більш концентрованих розчинів регенеруючого агента в порівнянні з тими, які є ефективними при регенерації органічних сорбентів Amberlite IRA 743 та СБ-1. Це обумовлює утворення в процесі регенерації неорганічного сорбенту боровмісних розчинів з високим вмістом луку, утилізація яких є складним процесом.

Важливо відмітити, що значна частина сорбованого бору може бути елюйована із сорбенту СБ-1 водою.

На рис. 4.21 наведені результати обробки відпрацьованого сорбенту СБ-1 дистильованою водою при температурі 50 °С. Сорбент був насичений бором в процесі динамічної сорбції з реальної підземної мінералізованої води з вмістом бору 80 мг/дм³.

Як видно із рис. 4.21, концентрація бору в одержаних фільтратах досягає 500 мг/дм³. В умовах здійснених нами дослідів кількість бору, вилученого із сорбенту СБ-1 в процесі промивання його дистильованою водою, складала 42-58% від загальної кількості сорбованого бору. У відповідності з [398], цей показник може досягати навіть 89%.

В процесі аналогічної обробки дистильованою водою відпрацьованого сорбенту Amberlite IRA-743 ступінь елюювання бору не перевищував 10%, що свідчить про більшу стабільність утворюваних в цьому випадку комплексів та меншу їх схильність до гідролізу.



Лінійна швидкість подачі води складала 1,2 (1) та 0,5 (2) м/год.

Рисунок 4.21 – Вимивання сполук бору із сорбенту СБ-1 дистильованою водою при температурі 50 °С

Можливість елюювання водою значної частини бору, сорбованого сорбентом СБ-1, є суттєвою перевагою останнього перед іншими сорбентами, оскільки дозволяє відділити бор від регенеранту, що спрощує утилізацію регенераційних розчинів.

Враховуючи також інший важливий фактор, а саме – можливість регенерації сорбенту СБ-1 в одну стадію, можна запропонувати його використання для попереднього грубого очищення боровмісних вод (з порівняно високою концентрацією цього елементу) з метою зменшення навантаження на сорбент N-метилглюкамінового типу, який необхідно використовувати на стадії фінішного очищення. Така технологічна схема може забезпечити суттєве зменшення витрати реагентів на регенерацію сорбентів та скорочення об'ємів регенераційних розчинів.

Як було показано вище (рис.4.19), при використанні сорбенту СБ-1 не вдається отримати фільтрати, які за вмістом бору задовольняють вимоги до питної води. Разом із цим, ступінь вилучення бору у вказаному процесі складав 30%.

Останній показник, як показали дослідження сорбції бору сорбентом СБ-1 з реальної води джерела «Космач»: ($C_B = 85 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}=6,5$), суттєво залежить від швидкості подачі розчину в сорбційну колонку (рис. 4.22, табл 4.12).

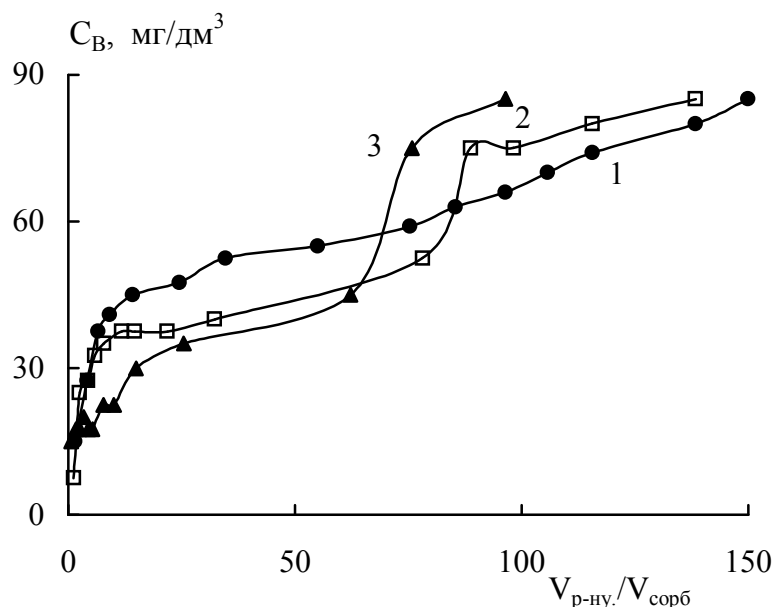


Рисунок 4.22 – Вихідні криві процесу сорбції бору іонітом СБ-1 в OH^- - формі із розсолу джерела «Космач» при швидкості фільтрації розчину: 2,1 (1), 0,8 (2) та 0,4 (3) м/год

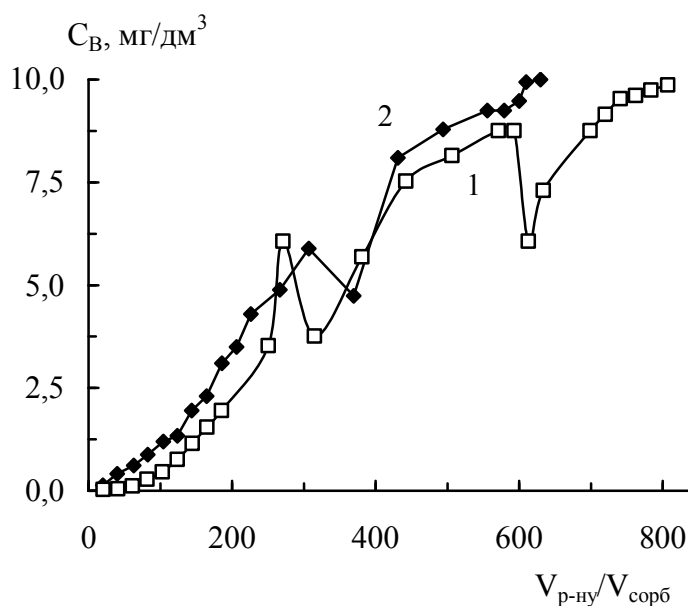
Таблиця 4.12 – Вплив лінійної швидкості фільтрації розчину на показники процесу сорбції бору сорбентом СБ-1 із розсолу джерела «Космач»

V , м/год	ПДОЄ, мгВ/см^3 сорб.	ПДОЄ, мг В/г сух. сорб.	Ступінь вилучення бору, %
0,4	3,81	18,5	43,9
0,8	3,78	18,3	33,2
2,1	3,60	17,1	28,2

Як видно із табл. 4.12, зменшення об'ємної швидкості фільтрації розчину з 2,1 до 0,4 м/год збільшує ступінь вилучення бору від 28,2 до 43,9%.

Як було показано вище, для досягнення глибокого вилучення сполук бору з водних розчинів найбільш перспективним є сорбент N-метилглюкамінового типу Amberlite IRA-743.

Для виявлення оптимальних умов використання сорбенту Amberlite IRA-743 в роботі проведені порівняльні дослідження сорбції бору цим сорбентом із пермеату та води Чорного моря (рис. 4.23). Концентрація бору в обох типах вод складала 10 мг/дм^3 . Для досягнення вказаної концентрації бору в морській воді до неї дозували розчин борної кислоти.



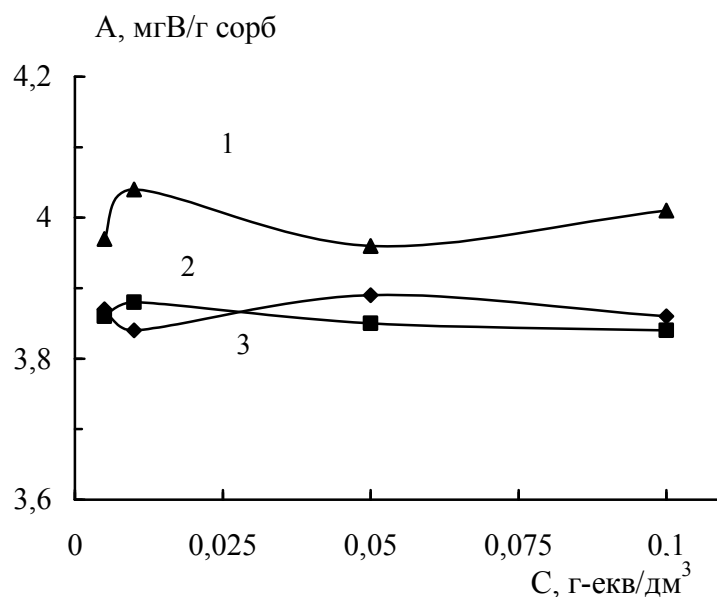
pH – 8,2.

Рисунок 4.23 – Вихідні криві сорбції бору сорбентом Amberlite IRA-743 з реальної води Чорного моря (1) та розчину, моделюючого пермеат (2)

Як видно із рис.4.23, ефективність сорбції бору сорбентом Amberlite IRA-743 з морської води є значно вищою в порівнянні із сорбцією з пермеату. Розрахунок показав, що повна динамічна сорбційна ємкість сорбенту в першому випадку складає 3,67, а в другому – 3,06 мг В/см^3 сорбенту. Виявлений ефект може бути обумовлений явищем “висолювання” борної кислоти з розчину в фазу сорбенту в присутності іонів кальцію та магнію, вміст яких в воді Чорного моря складає, відповідно, 12 та 54 мг-екв/дм^3 . Висока чутливість борної кислоти до

висолюючої дії солей, які містять катіони з позитивною гідратацією, показана в багатьох дослідженнях [137, 227].

Дослідження впливу природи фонового електроліту на сорбцію бору сорбентом Amberlite IRA-743 в статичних умовах показало, що ефективність сорбції бору дещо підвищується в присутності солей магнію. Сорбція бору із розчинів CaCl_2 та NaCl є практично однаковою (рис. 4.24).



1 – MgCl_2 ; 2 – CaCl_2 ; 3 – NaCl . pH – 7,8.

Рисунок 4.24 – Залежність сорбції бору сорбентом Amberlite IRA-743 в статичних умовах від природи та концентрації фонового електроліту

Близькі результати були отримані в роботі [227] при дослідженні впливу природи катіонів на процес сорбції бору сорбентом АНБ-11 г (аналог сорбенту Amberlite IRA 743).

Отримані результати мають важливе значення для розробки практичних рекомендацій з очищення морських та підземних солонуватих вод від бору в процесі мембранного опріснення з використання сорбентів N-метилглюкамінового типу. Очевидно, що з метою підвищення ефективності сорбенту в процесі вилучення бору доцільно здійснювати кондиціонування не пермеатів і діалізатів, а вихідної води, в разі, якщо вона містить значні кількості солей магнію.

4.4 Розробка принципової технологічної схеми утилізації кислих боровмісних вод, утворених в процесі регенерації борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу

Виходячи із результатів досліджень, наведених у розділі 4.3, борселективні сорбенти N-метилглюкамінового типу є найбільш перспективними сорбентами для кондиціонування пермеатів та діалізатів мембранних опріснювальних установок як з точки зору можливості глибокого вилучення ними сполук бору, так із точки зору ефективної регенерації сорбентів розчином кислоти з порівняно низькою концентрацією.

Для успішного практичного широкого застосування борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу є необхідною розробка ефективних і економічних методів переробки кислих боровмісних регенераційних розчинів з метою попередження їх негативного впливу на довкілля. Крім того, це може забезпечити скорочення витрати кислоти - регенеранту на процес та утилізацію сполук бору у вигляді корисних боровмісних продуктів [367].

В даній роботі досліджено можливості застосування для вирішення цього завдання мембранних методів опріснення (електродіаліз та зворотний осмос) та розроблено принципову технологічну схему сорбційно-мембранного “environmental friendly”, “green” видалення сполук бору із пермеатів та діалізатів мембранних установок, а також інших боровмісних вод [401-406].

4.4.1 Дослідження процесу відділення борної кислоти від кислоти регенеранту з використанням методів електродіалізу та зворотного осмосу

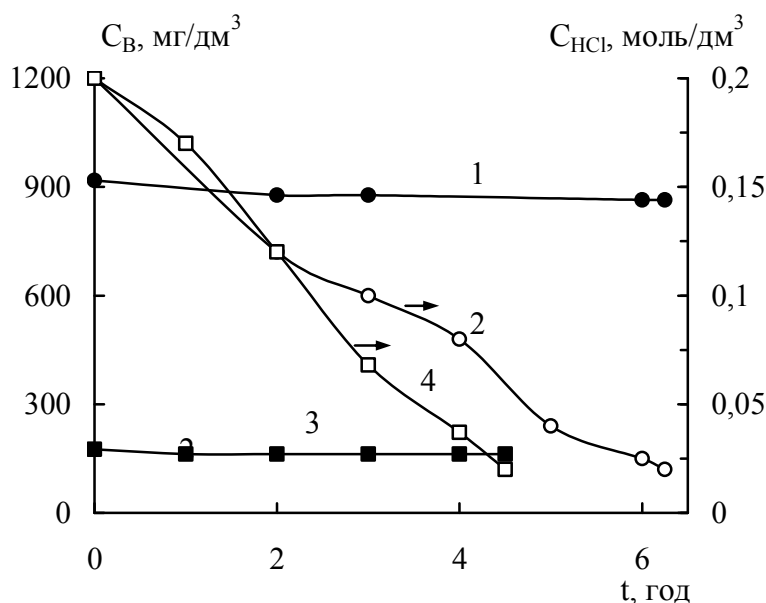
Експерименти з розділення боровмісних розчинів методом електродіалізу здійснювалися в циркуляційному режимі з використанням шестикамерної електродіалізної комірки, зібраної за схемою:

Катод | 1 | К | 2 | А | 3 | К | 4 | А | 5 | К | 6 | Анод,

де 1, 6 – електродні камери, 3, 5 – камери знесолення, 2, 4 – камери концентрування.

Розділяли модельні розчини, що містили $0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$ (чи $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) і 1000 (чи 5185) $\text{мг/дм}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$, а також реальні розчини, які утворюються в процесі регенерації борселективного сорбенту N-метилглюкамінового типу Amberlite IRA-743. Для одержання реальних регенераційних розчинів здійснювали сорбцію-десорбцію бору сорбентом Amberlite IRA-743 FLUKA, завантаженим у сорбційну колонку діаметром $2,5 \text{ см}$. Висота шару сорбенту в колонці складала $12,3 \text{ см}$, об'єм сорбенту – 60 см^3 . Спочатку в колонку зверху вниз зі швидкістю $4,5 \pm 0,5 \text{ см}^3/\text{хв}$ (лінійна швидкість $0,9 \pm 0,1 \text{ см/хв}$) подавали модельний розчин, що містив 20 мг/дм^3 бору, $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$ з $\text{pH } 5,6$, до вирівнювання концентрації бору в розчині на виході та вході в колонку. Потім здійснювали регенерацію сорбенту шляхом послідовної подачі в колонку зверху вниз зі швидкістю $4,5 \pm 0,5 \text{ см}^3/\text{хв}$ $0,25 \text{ М}$ розчинів соляної кислоти і гідроксиду натрію.

Як видно з рис. 4.25, у процесі електродіалісної обробки суміші борної і соляної кислот концентрація борної кислоти в розчині практично не змінюється.



$i - 1 \text{ А/дм}^2$; $V_{\text{р-ну}} - 250 \text{ см}^3$ (криві 1,2), $V_{\text{р-ну}} - 150 \text{ см}^3$ (криві 3,4).

Рисунок 4.25 – Зміна концентрації бору та соляної кислоти в процесі електродіалізного розділення модельних розчинів, що містять $0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$ та 920 мг/дм^3 бору (криві 1, 2), $0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$ та $175,5 \text{ мг/дм}^3$ бору (криві 3, 4) з використанням мембран МК-40 і МА-40

Разом із тим, концентрація кислоти-регенеранту в камері знесолення поступово зменшується, знижуючись в умовах експерименту в 10 разів. Аналогічні результати отримані при електродіалізній обробці суміші борної та сірчаної кислот [401]. Це пояснюється тим, що соляна та сірчана кислоти, як сильні електроліти, під дією електричного поля мігрують через іонообмінні мембрани, тоді як масоперенос через іонітові мембрани борної кислоти, що є слабким електролітом, при $pH < 8$ є незначним.

У процесі електродіалізу відбувається накопичення кислоти - регенеранту в камері концентрування, де її вміст (C_K) збільшується в умовах експерименту в порівнянні з вихідним розчином у 5-7 разів (табл. 4.13).

Таблиця 4.13 – Електродіалізне розділення кислих боровмісних розчинів з використанням мембран різної природи ($i = 1 \text{ А/дм}^2$)

Мемб- рани	Склад розчину	$C_{K\text{вих}},$ моль/дм ³	$C_{B\text{вих}},$ мг/дм ³	$C_{BD},$ мг/дм ³	$C_{BK},$ мг/дм ³	$C_{KD},$ моль/дм ³	$C_{KK},$ моль/дм ³	$V_K,$ см ³
МК-40	HCl	0,2	177	162	68	0,02	1,42	9,0
МА-40	H ₃ BO ₃	0,2	922	864	324	0,02	1,10 ¹⁾	15,0
	H ₂ SO ₄	0,1	177	162	68	0,01	0,43	9,0
	H ₃ BO ₃	0,1	922	864	391	0,01	0,55 ¹⁾	12,0
МК-40	HCl	0,2	177	156	108	0,02	0,45	16,0
МА-41	H ₃ BO ₃	0,2	922	837	486	0,02	0,47	15,0
	H ₂ SO ₄	0,1	177	156	108	0,01	0,22	16,0
	H ₃ BO ₃	0,1	922	837	486	0,01	0,22	16,0

¹⁾Об'єм вихідного розчину – 250 см³, в інших дослідах – 150 см³.

Заміна середньосировної мембрани МА-40 (що містить як функціональні групи вторинні і третинні аміни, а також гідроксильні групи) на сильноосновну мембрану МА-41 (що містить як функціональні групи четвертинні аміногрупи) призводить до збільшення електроміграції борної кислоти з камери знесолення в камеру концентрування і помітно знижує ефективність відділення її від кислоти-

регенеранту (див. табл. 4.13). Це узгоджується з отриманим автором раніше результатом [193], у відповідності з яким в інтервалі рН 1-9 масоперенос бору через аніонообмінну мембрану МА-41 вищий, ніж через мембрану МА-40.

Таким чином, у процесі електродіалітичної обробки суміші борної кислоти і кислоти - регенеранту з використанням мембран МК-40 і МА-40 відбувається розділення кислот, при цьому близько 93% борної кислоти залишається в отриманому діалізаті (разом з 10% кислоти регенеранту), а 90% кислоти-регенеранту мігрує у розсіл (разом з 7% борної кислоти). Природа кислоти-регенеранту практично не впливає на процес розділення (табл. 4.13).

Розчини кислоти - регенеранту, що утворилися в камерах концентрування в процесі електродіалітичного розділення регенераційного розчину, після розведення можуть бути повторно використані для регенерації борселективного сорбенту.

Результати дослідження можливостей методу зворотного осмосу в плані розділення боровмісних регенераційних розчинів наведені в табл. 4.14.

Таблиця 4.14 – Результати зворотноосмотичної обробки боровмісних розчинів з використанням мембрани ESPA-1

Хлоридні розчини				Сульфатні розчини			
C _{ВВХ} – 175,5 мг/дм ³							
рНвих.	C _{ВП} , мг/дм ³	R _В , %	R _{Na} , %	рНвих	C _{ВП} , мг/дм ³	R _В , %	R _{Na} , %
1,1	65,0	62,3	-	-	-	-	-
1,5	53,3	69,6	95,8	1,4	74,9	57,3	97,2
2,7	46,3	73,6	-	2,6	57,9	67,0	-
5,6	54,0	69,2	95,6	5,4	64,3	63,3	97,1
8,4	59,6	66,0	96,4	8,4	48,0	72,6	97,1

Примітка. Р – 3 МПа, СВП – 35%.

Як видно з табл. 4.14, коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 в інтервалі рН 1,1-8,4 є досить високим і складає 57-73%. Це значно перевищує показники затримки бору вказаною мембраною в даній області рН при

концентрації бору у вихідному розчині 20 мг/дм³ (розділ 4.2.4). Одержані результати пов'язані, очевидно, із утворенням в концентраті мембранної установки в умовах експерименту поліборатів, що покращує затримку сполук бору.

Коефіцієнт затримки фонового електроліту мембраною ESPA-1 у всьому діапазоні рН перевищує 95% (табл. 4.14). Таким чином, при зворотноосмотичній обробці боровмісних регенераційних розчинів з використанням мембрани ESPA-1 неможливо досягти високого ступеня відділення сполук бору від фонового електроліту (чи ж розділення суміші борної кислоти і кислоти - регенеранту).

Аналогічного результату можна очікувати також при використанні для розділення боровмісного розчину нанофільтраційної мембрани ОПМН-П. Хоча, як було показано у розділі 4.2, коефіцієнт затримки бору вказаною мембраною є нижчим, ніж у випадку мембрани ESPA-1, затримка фонового електроліту цією мембраною є також менш ефективною у порівнянні зі зворотноосмотичною мембраною.

Одержані результати дозволяють зробити висновок про те, що найбільш перспективним методом розділення кислих боровмісних розчинів, утворених у процесі регенерації борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу, є метод електродіалізу з використанням мембран МК-40 та МА-40.

4.4.2 Концентрування боровмісних діалізатів мембранними методами з метою отримання розчинів, придатних для економічно-доцільного вилучення з них цінних сполук бору

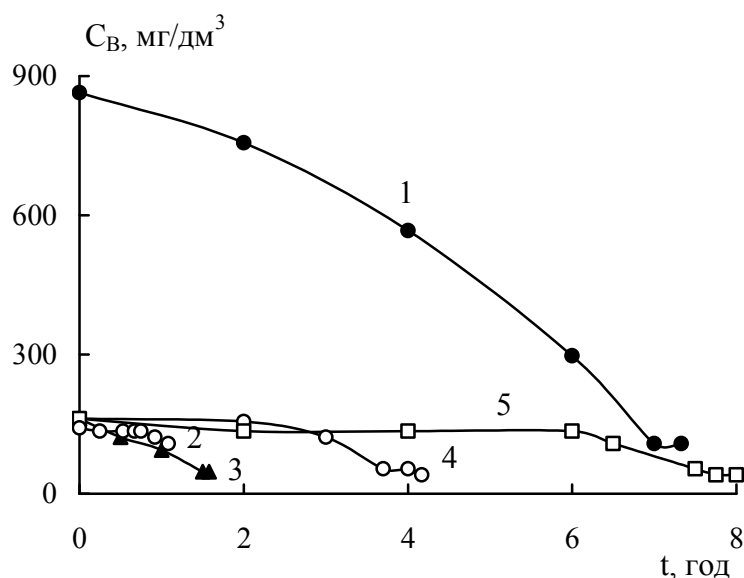
Отриманий у процесі електромембранного розділення суміші борної кислоти і кислоти регенеранту діалізат з метою утилізації сполук бору повинен бути додатково сконцентрованим, оскільки для економічно-доцільного виділення бору з розчинів, наприклад, у вигляді борату кальцію, можуть бути використані розчини, що містять не менше 1,2-1,5% В₂О₃ (3820-4800 мг/дм³ бору) [137].

У зв'язку з цим, подальші дослідження були спрямовані на визначення закономірностей концентрування сполук бору в процесах мембранної обробки.

Концентруванню підлягали діалізати, що утворюються в процесі електродіалізного розділення модельних і реальних регенераційних розчинів, після попереднього корегування їх рН до 7,1–12,8 розчином NaOH.

Досліди з електродіалізного концентрування боровмісних розчинів здійснювали з використанням шестикамерної електродіалізної комірки, описаної в розділі 4.4.1. Досліджуваний розчин (150-250 см³) циркулював через камери знесолення 3,5 з лінійною швидкістю 3 см/с. Окремі досліди виконували в проточному режимі (з метою визначення максимально-можливого ступеня концентрування сполук бору). У цьому випадку вихідний розчин подавався в камери знесолення прямоютоком з лінійною швидкістю 0,04 см/с. Камери концентрування 2,4 перед початком експерименту заповнювали вихідним розчином. Експерименти здійснювали в гальваностатичному режимі.

Результати досліджень процесу електродіалізу лужних боровмісних розчинів у циркуляційному режимі наведені на рис 4.26 і в табл. 4.15.



Густина струму – 1А/дм²; рН розчинів: 12,2 (1, 2), 12,5 (3), 12,8 (4), 10,8 (5)

Рисунок 4.26 – Зміна концентрації бору в процесі електродіалізного опріснення розчинів, отриманих шляхом нейтралізації та підлужнювання з

використанням NaOH розчинів, що містять 0,02 моль/дм³ HCl та 864 мг/дм³ бору (1), 0,02 моль/дм³ HCl та 162 мг/дм³ бору (2, 3, 4, 5).

Таблиця 4.15 – Результати електродіалісної обробки розчину, що утворився в процесі електродіалізного розділення суміші борної кислоти і кислоти регенеранту (див. табл. 4.13) і додатково обробленого NaOH

Тип розчину	pH _{вих}	C _{Бвих} , мг/дм ³	C _{Бд} , мг/дм ³	C _{Бв} , %	C _{БК} , мг/дм ³	V _к , см ³
Хлоридні розчини	10,8	162	108,0	33,0	472	10,0
	12,2	162	47,3	70,0	864	11,5
	12,6	162	40,5	75,0	675	18,0
	12,8	162	40,5	75,0	540	22,0
	12,2	864	108,0	87,5	2430	22,0
Сульфатні розчини	12,2	162	54,0	67,0	999	11,0
	12,5	162	54,0	67,0	972	12,5
	12,8	162	40,5	75,0	729	17,0
	12,2	864	108,0	87,5	2970	19,0

Примітка. Густина струму – 1,0 А/дм², V_{вих} – 200 см³.

Як видно з рис. 4.26, у процесі електродіалісної обробки лужних боровмісних розчинів концентрація бору в діалізаті поступово зменшується. Ступінь вилучення бору залежить від pH вихідного розчину і вмісту в ньому даного елементу (табл. 4.15).

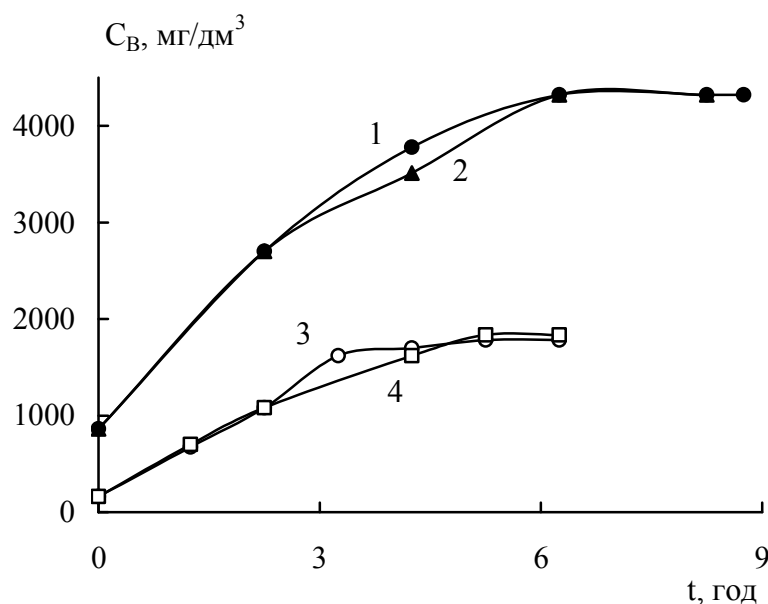
Підвищення ступеня вилучення бору з ростом pH зв'язано з посиленням дисоціації борної кислоти. Збільшення ступеня вилучення бору при зростанні його концентрації у вихідному розчині, пояснюється, мабуть, утворенням більш сильних поліборних кислот, ступінь дисоціації яких вища, ніж ступінь дисоціації ортоборної кислоти.

Ступінь концентрування бору також залежить від pH розчину (табл. 4.15). Однак, у цьому випадку залежність має екстремальний характер. Це обумовлено

двома протилежно діючими факторами. З одного боку, при підвищенні рН збільшується електроміграція бору в розсід, з іншого боку - спостерігається істотне збільшення об'єму утвореного концентрату.

Таким чином, для одержання максимально концентрованих за вмістом бору розчинів у процесі електродіалізу з використанням мембран МК-40 та МА-40 оптимальним рН є $\sim 12,0$.

Кінетика концентрування бору при електродіалізі боровмісного розчину при його подачі в камеру знесолення в проточному режимі наведена на рис. 4.27.



Густина струму – 1 А/дм^2 ; рН – 12,2.

Рисунок 4.27 – Зміна концентрації бору в камері концентрування в процесі електродіалізного опріснення в проточному режимі розчинів, отриманих шляхом нейтралізації та підлучення з використанням NaOH розчинів, що містять 0,02 г-екв/дм³ соляної (1, 3) чи сірчаної (2, 4) кислоти та 864 (1, 2) чи 162 (3, 4) мг/дм³ бору

Як видно з рис.4.27, концентрація бору в камері концентрування поступово збільшується і досягає постійного значення через 4-6 годин від початку експерименту, що свідчить про перехід процесу в стаціонарний режим. Максимальна концентрація бору в розсолі в умовах експерименту складала близько 1800 і 4300 мг/дм³ (0,52 і 1,40% по B_2O_3) при концентрації бору у

вихідному розчині відповідно 162 і 864 мг/дм³. Таким чином, одержані в процесі електродіалізної обробки з використанням мембран МК-40 і МА-40 лужних боровмісних розчинів розсоли є придатними для утилізації бору у вигляді корисних боровмісних продуктів.

Однак, для досягнення бажаних показників необхідно істотно підлужнити боровмісний розчин. Крім того, ступінь вилучення бору при цьому не перевищує 75,5-87,5%, що передбачає додаткові витрати на сорбційне доочищення отриманого діалізату.

Результати дослідження можливості застосування мембран МК-40 і МА-41 для електродіалізного концентрування боровмісних розчинів наведені в табл. 4.16

Таблиця 4.16 – Результати електродіалізної обробки з використанням мембран МК-40 та МА-41 розчинів, утворених в процесі електродіалізного розділення суміші борної та соляної кислот (див. табл. 4.13) та додатково оброблених розчином NaOH

рНвих	С _{Ввих} , мг/дм ³	С _{ВД} , мг/дм ³	С _{Вв} , %	С _{Вк} , мг/дм ³
7,1	156,0	71,5	54,2	860
8,2	156,0	76,1	51,2	837
9,5	156,0	85,6	45,1	675
10,5	156,0	104,7	32,9	573
10,9	156,0	107,0	31,4	565

Примітка. Густина струму – 1,0 А/дм²; V_{вих} – 200 см³.

Як видно з табл. 4.16, при використанні мембран МК-40 і МА-41 спостерігається концентрування бору в ропних камерах, однак ступінь вилучення бору при цьому є ще більш низьким, ніж у випадку з мембранами МК-40 та МА-40 (не перевищує 31,4-54,2 %). Незважаючи на те, що з підвищенням рН дисоціація слабкої борної кислоти збільшується, ступінь вилучення бору при збільшенні рН із використанням мембран МК-40 і МА-41, навпаки, зменшується,

що, як вже зазначалося, пояснюється конкуруючим впливом ОН - іонів на перенос бору через мембрану МА-41.

Таким чином, одержані при використанні різних іонообмінних мембран експериментальні дані свідчать про можливість достатньо високого концентрування сполук бору в процесі електродіалізоної обробки боровмісних розчинів, однак, суттєвим недоліком вказаного процесу є порівняно низький ступінь вилучення бору із вихідного розчину.

В зв'язку із цим, в роботі досліджено перспективи використання з цією метою методу зворотного осмосу. Результати експериментів по визначенню впливу природи мембран і рН розчину на процес зворотноосмотичного концентрування сполук бору при обробці модельного боровмісного розчину наведено в табл. 4.17.

Таблиця 4.17 – Вплив рН і природи мембран на процес зворотноосмотичного концентрування сполук бору при обробці боровмісного розчину (0,02 моль/дм³ НСІ і 160 мг/дм³ В), додатково обробленого NaOH

Мембрана	рН _{вих}	С _{Вп} , мг/дм ³	R _В , %	СВП, %	С _{Вк} , мг/дм ³
ЕСРА-1	9,6	38,6	75,9	85,0	729
ЕСРА-1	10,2	19,2	88,0	85,5	1188
ЕСРА-1	10,5	17,2	89,3	85,0	1108
ЕСРА-1	10,8	16,2	89,9	91,2	1701
ОФАМ-К	10,8	28,0	82,5	85,5	1060
ОПМН-П	10,8	48,3	69,8	85,0	650

Примітка. Р – 3 МПа.

Як видно з табл. 4.17, при використанні мембрани ЕСРА-1 підвищення рН розчину, який обробляється, з 9,6 до 10,2 призводить до істотного збільшення (на 15%) коефіцієнта затримки бору. Подальше підвищення рН (від 10,2 до 10,8) впливає на ступінь вилучення бору в меншій мірі, однак збільшує цей показник від 88,8 до 89,9%. Концентрація бору в пермеаті складає в оптимальних умовах

16-17 мг/дм³, при цьому максимальна концентрація бору в отриманих концентратах досягає 1700 мг/дм³ (ступінь відбору пермеату – 91,2%).

При заміні мембрани ESPA-1 на мембрани ОФАМ-К та ОПМН-П коефіцієнт затримки бору зменшується, особливо суттєво в останньому випадку.

Таким чином, як показали дослідження, зворотноосмотична обробка з використанням мембрани ESPA-1 є перспективним методом концентрування сполук бору, який дозволяє досягти більшого ступеня вилучення вказаних сполук при меншому значенні рН розчину в порівнянні з методом електродіалізу (при збереженні високого ступеня концентрування бору у ретентаті).

4.4.3 Принципова технологічна схема кондиціонування за вмістом бору пермеатів та діалізітів мембранних установок з використанням сорбенту N-метилглюкамінового типу

Одержані результати дозволяють запропонувати принципову технологічну схему мембранної переробки (з метою утилізації) боровмісних розчинів, утворених у процесі регенерації борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу. Вона полягає в електродіалізному розділенні розчинів борної кислоти і кислоти регенеранту з використанням мембран МК-40 і МА-40, обробці утвореного боровмісного діалізату розчином гідроксиду натрію (до рН 10-11) і подальшому його зворотноосмотичному концентруванню з використанням мембрани ESPA-1. У результаті здійснення зазначених процесів одержують концентрат кислоти-регенеранту, а також концентровані за вмістом бору розчини. Перший із зазначених концентратів після розведення може бути повторно використаний для регенерації борселективного сорбенту, другий – для промислового виділення цінних боровмісних сполук, наприклад, борату кальцію.

З метою підтвердження ефективності запропонованої технологічної схеми в роботі були проведені дослідження з розділення і наступного концентрування реального розчину, утвореного в процесі регенерації борселективного сорбенту Amberlite IRA-743 FLUKA. Для одержання реального регенераційного розчину

були виконані досліді по сорбції-десорбції бору, результати яких наведені на рис. 4.28.

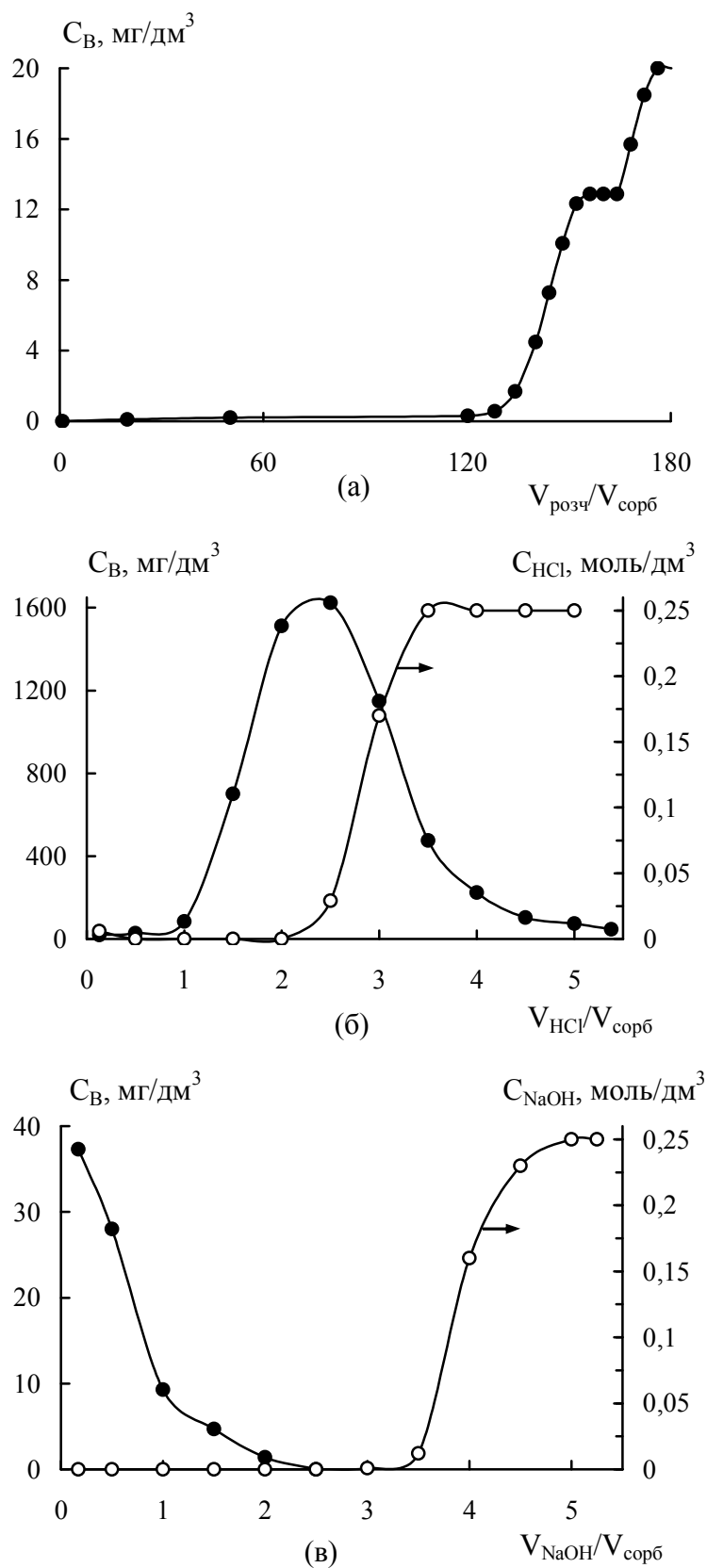


Рисунок 4.28 – Криві сорбції-десорбції бору при використанні борселективного сорбенту Amberlite IRA-743 FLUKA

Схема хімічних перетворень, що відбуваються в процесі сорбції бору борселективним сорбентом N-метилглюкамінового типу і в процесах послідовної регенерації цього сорбенту соляною кислотою і гідроксидом натрію, наведена на рис. 4.29 [129, 407].

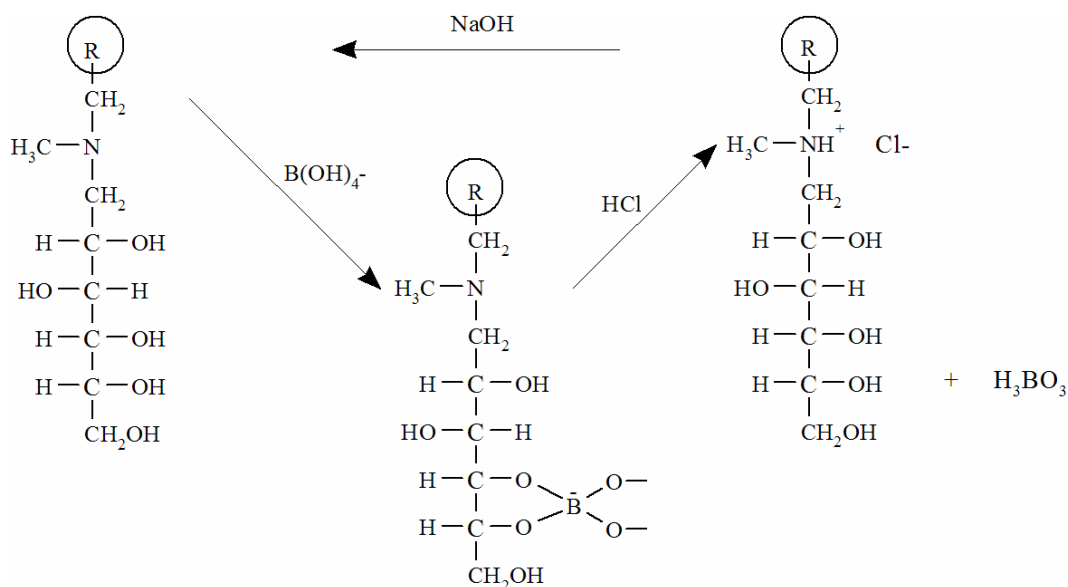


Рисунок 4.29 – Схема хімічних перетворень, що відбуваються в процесі сорбції - десорбції бору борселективним сорбентом N-метилглюкамінового типу

При здійсненні стадії кислотної регенерації сорбенту Amberlite IRA-743 (рис. 4.28 б) було отримано 300 см³ розчину, що містить 598 мг/дм³ бору і 0,12 моль/дм³ соляної кислоти. У результаті розділення цього розчину методом електродіалізу з використанням мембран МК-40 та МА-40 було отримано 275 см³ діалізату, що містить 550 мг/дм³ бору і 0,01 моль/дм³ соляної кислоти, а також 14 см³ концентрату, що містить 158 мг/дм³ бору і 0,93 Моль/дм³ соляної кислоти. Після розведення в 3,7 рази отриманий концентрат кислоти може бути повторно використаний для регенерації сорбенту.

Результати наступного концентрування методом зворотного осмосу з застосуванням мембрани ESPA-1 діалізату, отриманого в процесі розділення кислого регенераційного розчину, наведені в табл. 4.18 [403].

З табл. 4.18 видно, що при здійсненні зворотноосмотичного концентрування розчинів з початковим вмістом бору 550 мг/дм³ в діапазоні рН 10,5-11,0 при

ступені відбору пермету 88,5% досягається високий коефіцієнт затримки бору – 92,0 - 95,5%, що є можливим, як вже наголошувалося, завдяки утворенню в концентрованих боровмісних розчинах поліборатів.

Таблиця 4.18 – Зворотноосмотичне концентрування діалізату, отриманого в процесі електродіалізного розділення кислого регенераційного боровмісного розчину і додатково обробленого NaOH

рНвих	$C_{B, \text{вих}}, \text{мг/дм}^3$	$C_{BП}, \text{мг/дм}^3$	$R_B, \%$	$C_{B,к}, \text{мг/дм}^3$	рНк
9,6	550	102,6	81,5	3640	10,0
9,8	550	82,5	85,0	3800	10,2
10,1	550	56,1	89,8	4000	10,5
10,5	550	44,0	92,0	4070	10,7
10,8	550	33,5	93,9	4160	11,1
11,0	550	24,8	95,5	4210	11,3
11,2	550	22,8	95,9	4220	11,6

Примітка. Мембрана – ESPA-1; Р – 3,0 МПа; СВП – 88,5% (кратність концентрування – 8,7).

Високі коефіцієнти затримки бору при здійсненні зворотноосмотичного концентрування розчинів з початковим вмістом цього компонента 550 мг/дм³ забезпечують низьку залишкову концентрацію бору в пермеаті (24,8-56,1 мг/дм³) і високий ступінь його концентрування в ретентатах (4000-4210 мг/дм³) (табл. 4.18).

Здійснення процесу концентрування при більш низькому рН розчину (9,8) призводить до помітного зменшення коефіцієнта затримки бору й істотного підвищення залишкової концентрації цього компонента в пермеаті. Підвищення рН розчину, що обробляється, до 11,2 практично не поліпшує показників процесу, однак, вимагає при цьому більш високої витрати лугу. Крім того, як уже

зазначалося, у випадку тривалої експлуатації при $\text{pH} > 11$ мембрана ESPA-1 руйнується, що є характерним для більшості зворотноосмотичних мембран.

Таким чином, з огляду на наявні дані про те, що економічно-вигідне осадження борату кальцію можливе при використанні розчинів, що містять не менше $3820\text{--}4800 \text{ мг/дм}^3$ бору [137], можна зробити висновок, що для одержання придатних для промислового виділення борату кальцію концентратів варто здійснювати зворотноосмотичну обробку боровмісних розчинів при pH 10-11. Причому, оптимальним є інтервал pH 10,8-11,0, оскільки утворені при цьому боровмісні концентрати мають pH , оптимальне для осадження борату кальцію – 11,1-11,3 (табл.4.18) [137].

Окрім високого вмісту сполук бору, концентрати зворотноосмотичних установок містять також біля $0,08\text{--}0,12 \text{ г-екв/дм}^3$ фонових солей – хлориду чи сульфату натрію (в залежності від природи кислоти-регенеранту), вплив яких на процес осадження борату кальцію не досліджувався.

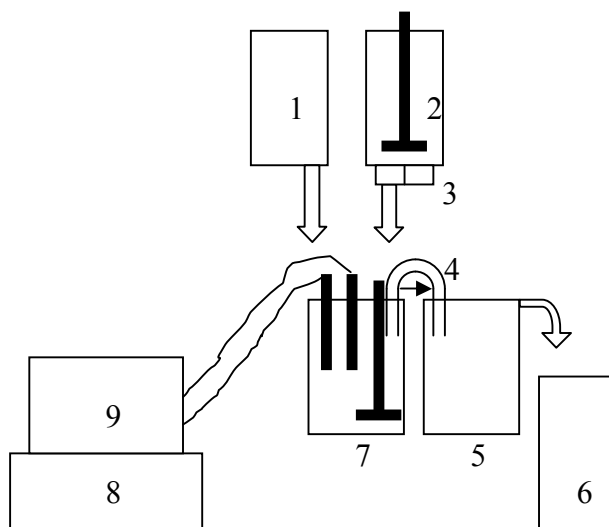
Метод одержання борату кальцію є відпрацьованим експериментально та промислово освоєним [137]. Осадження борату кальцію в промислових масштабах здійснюють вапняним молоком при pH 11,2-11,6 і температурі $< 30^\circ\text{C}$ з водних розчинів, отриманих шляхом розкладання датолітового концентрату сірчаною кислотою. Кристалічний продукт відповідає формулі $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При більш високих температурах утворюються інші, більш розчинні борати.

Основна відмінність складу промислових розчинів борної кислоти від боровмісних концентратів, що утворюються в процесі сорбційно-мембранної технології – відсутність у промислових розчинах іонів натрію і хлориду, а також присутність у них іонів кальцію (невелика кількість CaSO_4).

З метою вибору найбільш придатної кислоти для регенерації борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу (з врахуванням необхідності подальшої переробки регенераційних розчинів мембранними методами) в роботі досліджено вплив природи фонового електроліту (хлорид чи сульфат натрію) на процес осадження борату кальцію вапняним молоком з розчинів, які моделюють концентрати зворотноосмотичної установки. Вказані

дослідження були проведені спільно із співробітниками “Федерального державного унітарного підприємства УНІХІМ з ДЗ” на базі лабораторії борних сполук в рамках проекту ОЧЕС “Розробка сорбційно-мембранної “зеленої” технології утилізації бору з природних та стічних вод” (2004-2005, контракт BSEC/PDF/003/10/2004).

Лабораторні досліди проводилися з використанням установки, блок-схема якої наведена на рис. 4.30.



1 – видаткова ємність розчину H_3BO_3 ; 2 – видаткова ємність з мішалкою вапняного молока; 3 – електро-магнітний клапан дозування вапняного молока; 4 – сифон-рівчак маточного розчину борату кальцію; 5 – відстійник маточного розчину борату кальцію; 6 – збірник маточного розчину; 7 – реактор-кристалізатор борату кальцію з мішалкою; 8 – електронний блок керування електромагнітним клапаном (3); 9 – рН-метр.

Рисунок 4.30 – Блок-схема лабораторної установки для осадження борату кальцію

Розчин борної кислоти заданого складу з вмістом B_2O_3 і Na_2SO_4 (чи NaCl) заливали у видаткову ємність 1, звідки він постійно подавався в реактор-кристалізатор 7. Туди ж, по заданій величині рН осадження, вимірюваної рН-метром 9, з видаткового бачка 2 за допомогою електро-магнітного клапана 3 дозували вапняне молоко (10% CaO). рН-метр 9 і електро-магнітний клапан 3 електрично пов'язані з електронним блоком керування 8, і вся ця система в цілому

забезпечує підтримку величини рН у реакторі 7 на заданому рівні. Кристали $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що утворюються, накопичувалися в реакторі 7, а маточний розчин по сифону-рівчаку 4 надходив у відстійник 5. Разом з маточним розчином з реакційної зони у відстійник виводилися високодисперсні домішки вапняного молока й аморфного борату кальцію. Освітлений маточний розчин надходив у збірник 6.

Після закінчення досліду вимірювали об'єми витраченої та знову отриманої рідкої фази, і визначали вміст у ній B_2O_3 . Тверді фази з реактора 7 і відстійника 4 окремо відфільтровували, висушували, зважували й аналізували на вміст B_2O_3 (титриметричним методом з манітом) і CaO (комплексометричним титруванням у присутності еріохрому чорного).

Результати лабораторних досліджень осадження борату кальцію вапняним молоком із розчинів, що моделюють концентрати мембранних установок, наведені в табл. 4.19.

Таблиця 4.19 – Результати лабораторних досліджень процесу осадження борату кальцію з боровмісних розчинів, що моделюють концентрати мембранних установок

Склад вихідного розчину, г/дм ³			Отриманий продукт, %				Маточний розчин, г/дм ³		Вихід В ₂ О ₃ із розчину, %	
			Реактор		Відстійник				Σ в тверду фазу	В кристалічний продукт
В ₂ О ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	В ₂ О ₃	CaO	В ₂ О ₃	CaO	В ₂ О ₃	CaO		
13,8	7,0		30,7	24,1	24,8	30,3	1,50	1,37	88,2	87,1
14,3		6,0	34,6	27,5	22,1	39,0	1,25	1,33	92,4	91,9
6,4	10,0		30,1	24,3	23,5	31,1	1,73	1,58	64,2	62,1
6,6		8,0	30,4	24,1	23,9	32,0	1,39	1,28	71,2	69,7

Як впливає з отриманих даних, ступінь вилучення бору з розчинів, що містять близько $14 \text{ г/дм}^3 \text{ B}_2\text{O}_3$, складає 88-92%, а з розчинів, що містять близько $6,5 \text{ г/дм}^3 \text{ B}_2\text{O}_3$ – лише 64-71%. При цьому розглянутий показник нижчий на вихідних розчинах із сольовим фоном у вигляді Na_2SO_4 . Однак, у всіх випадках вихід бору в кристалічний продукт перевищує 96% (від виділеної твердої фази). Залишковий вміст B_2O_3 у маточному розчині, який, очевидно, після осадження борату кальцію слід повертати на стадію сорбції бору, також залежить від початкового сольового фону: він вищий на розчинах із сульфатом натрію.

Таким чином, показано реальну можливість осадження шестиводного кристалогідрату-дигорату кальцію $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ із синтетичних розчинів, що моделюють склад концентратів, одержаних за сорбційно-мембранною технологією. Для більш ефективної утилізації бору у вигляді борату кальцію в процесі реалізації мембранної технології переробки регенераційних розчинів більш доцільним є використання на стадії регенерації борселективного сорбенту соляної, а не сірчаної кислоти.

Борат кальцію - цінне добриво, що використовується як самостійно, так і в складі комплексних макродобрив, наприклад, борсуперфосфату та борпреципітату. Борат кальцію, крім використання у сільському господарстві у якості мікродобрива пролонгованої дії, є затребуваний також промисловістю. Він застосовується, наприклад, у виробництві безлужного скловолокна, медичного скла, кераміки, при емалюванні.

Окрім борату кальцію, отримані концентрати мембранних установок можна розглядати також як джерело одержання іншого боровмісного продукту – перборату натрію (NaBO_3), оскільки останній отримують із лужного розчину бури взаємодією з перекисом водню [137].

Перборат натрію є майже в два рази дорожчим продуктом, ніж борат кальцію. Його вартість складає 750-900\$ за тонну, в той час як вартість борату кальцію – 300-500\$ за тонну. Ціна перборату натрію на ринку України в жовтні 2015 року досягала 30 тис. грн. (1300\$) за тонну. Таким чином, можна передбачити, що утилізація бору із регенераційних розчинів у вигляді перборату

натрію з подальшою його реалізацією в якості товару дозволить суттєво знизити затрати на мембранну переробку регенераційних розчинів.

Однак, при одержанні перборату натрію використовують більш концентровані за вмістом бору розчини (ніж у випадку одержання борату кальцію). Так, за даними роботи [137] промислове виробництво перборату натрію здійснюють із розчинів, які містять 3,0% B_2O_3 . В дослідженні [220] встановлена можливість одержання перборату натрію із промислових розчинів, які містять 19-21 г/дм³ (1,86-2,06%) B_2O_3 та 16-31 г/дм³ NaCl. При цьому техніко-економічні показники одержання перборату натрію за вказаним способом близькі до показників його одержання із традиційної боровмісної сировини.

Враховуючи викладену вище інформацію, в даній роботі досліджена можливість одержання концентратів із вмістом B_2O_3 біля 2,0% в процесі зворотноосмотичного концентрування боровмісних діалізатів електродіалізних установок. Результати дослідження наведено у табл. 4.20.

Таблиця 4.20 – Зворотноосмотичне концентрування діалізату отриманого в процесі електродіалізного розділення кислого регенераційного боровмісного розчину і додатково обробленого NaOH

СВП, %	С _{ВП} , мг/дм ³	R, %	С _{ВК} , мг/дм ³	J, дм ³ /м ² ·год
25,0	13,5	97,5	-	74,0
50,0	15,2	97,2	-	70,9
75,0	20,0	96,3	-	66,2
92,5	37,0	93,2	6650	50,4

Примітки:

1. Склад діалізату: 550 мг/дм³ бору та 0,02 моль/дм³ HCl.
2. Мембрана – ESPA-1; P – 4,0 МПа; СВП – 92,5%; pH – 11,0; T – 22-25 °C.

Як видно з табл. 4.20, використання мембрани ESPA-1 при тиску 4,0 МПа та рН розчину 11,0 дозволяє отримати концентрат з вмістом бору 6650 мг/дм^3 (2,07% B_2O_3) при ступені відбору пермеату 92,5% (кратність концентрування – 13,3).

Високий ступінь концентрування бору (12,1) в даному процесі обумовлений високим коефіцієнтом його затримки, який при збільшенні ступеня відбору пермеату від 25 до 75% зменшується лише на 1,2%. Це узгоджується з результатами, наведеними у розділі 4.2, і пов'язано із утворенням в процесі концентрування поліборатів.

Очевидно, саме утворення поліборатів різного складу при збільшенні концентрації бору у розчині вище $100\text{--}250 \text{ мг/дм}^3$ забезпечує високу ефективність методу зворотного осмосу в плані концентрування сполук бору в процесі переробки регенераційних розчинів. Як видно із табл. 4.20, питома продуктивність мембрани в процесі зворотноосмотичного концентрування бору складає $50,4 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$.

Таким чином, в роботі показана можливість одержання із кислого регенераційного розчину в результаті його двостадійної обробки (електродіаліз, зворотний осмос) концентрату, придатного для виділення перборату натрію.

Перборат натрію широко застосовується при відбілюванні вовни, шовку, соломи. Вживається для відбілювання тканин у тих випадках, коли вимагається використання відбілюючого агента у вигляді порошку чи таблеток. Перборат натрію є компонентом деяких побутових пральних та відбілюючих засобів, його використовують також в якості дезинфікуючого реагента, додають до зубних порошків та косметичних засобів.

Принципова технологічна схема процесу кондиціонування за вмістом бору пермеатів та діалізатів мембранних установок (а також інших типів боровмісних вод) сорбентом N-метилглюкамінового типу та переробки утворених в результаті регенерації сорбенту кислих боровмісних розчинів (з утилізацією цінних сполук бору) наведена на рис. 4.31.

Очевидно, що розроблена технологічна схема утилізації кислого боровмісного регенераційного розчину може бути використана в спрощеному

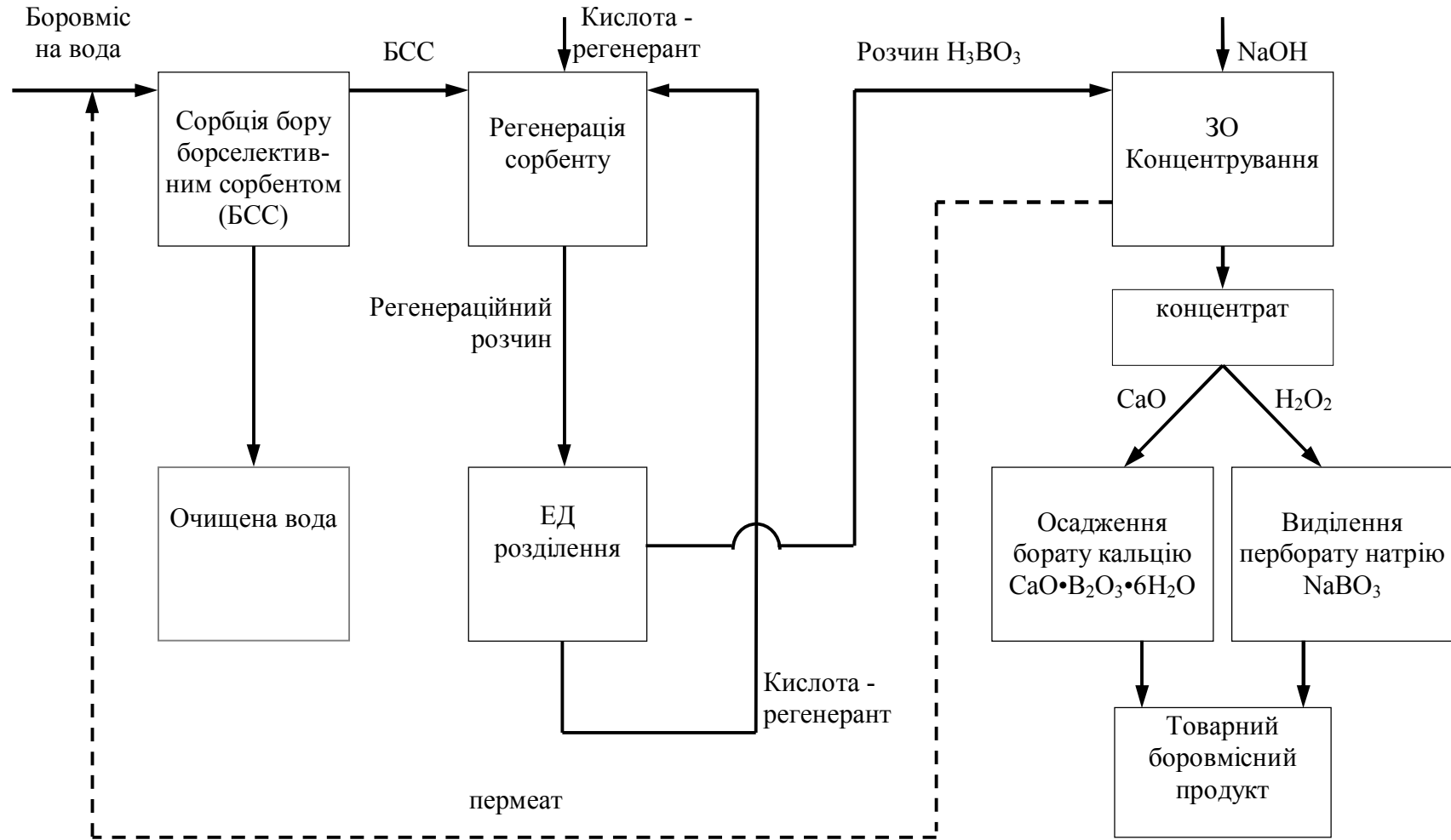


Рисунок 4.31 – Принципова технологічна схема кондиціонування за вмістом бору пермеатів та діалізітів мембранних установок з використанням сорбенту N-метилглюкамінового типу та утилізації регенераційних розчинів шляхом мембранної переробки

вигляді також для утилізації регенераційних розчинів, які утворюються в процесі регенерації сорбенту СБ-1 (мембранне концентрування лужних розчинів за вмістом бору та подальше виділення боровмісних продуктів).

Варто зазначити, що дана схема може бути також використана при налагодженні промислового виробництва сполук бору в Україні.

Як відомо, таким виробництвом, а також рудними запасами бору володіють лише кілька країн світу, зокрема, Туреччина, США, Аргентина, Чилі, Росія, Китай, Перу, Болівія, Іран. [127, 408]].

У зв'язку з цим, а також, з огляду на щорічне зростання світового споживання боровмісних продуктів [409], значно зріс інтерес до гідромінеральної сировини, запаси якої практично невичерпні (вода морів і океанів, підземні води, розсоли). Гідромінеральна сировина доступна, порівняно легко добувається і транспортується, тоді як рудні запаси поступово виснажуються, погіршується їхній якісний склад і неухильно підвищується вартість переробки [410].

Відомі дослідження з вилучення товарних боровмісних продуктів з гідротермальних вод Паужетського родовища (Росія) [411], супутніх вод при видобутку газу (Японія) [412], йодобромних вод Туркменістану [220], природних розсолів Узбекистану [413].

Відсутність власного виробництва сполук бору при необхідності безперервного збільшення їхнього споживання і наявності достатнього об'єму гідромінеральної сировини обумовлюють актуальність досліджень з вилучення бору з водних розчинів у вигляді товарних боровмісних продуктів і для України [129, 386]. Розробка і впровадження технології переробки природних розсолів на товарні боровмісні продукти скоротить у країні їх дефіцит, що негативно відбивається на народному господарстві, приводячи до скорочення чи до припинення випуску деяких видів продукції. Як вже згадувалося, на Вінницькому виробничому об'єднанні «Хімпром» ще в останньому десятилітті минулого сторіччя було припинене виробництво дуже необхідного для вирощування цукрового буряка мікродобрива – борсуперфосфату, а також синтетичних миючих засобів з відбілювачем, оскільки істотно зросли ціни (в основному через

транспортні витрати) на борну кислоту і перборат натрію, що поставлялися раніше з Далекого Сходу (ВО «Бор») [386].

Значний інтерес до такої технології виявляють нафтогазові компанії України, зокрема Надвірна НАФТОГАЗ, які мають гідромінеральну сировину (супутні нафтові води) та зацікавлені в її переробці з вилученням цінних компонентів. Важливо зазначити, що переробка вказаних вод відповідає стратегії раціонального використання природних ресурсів країни, а також сприяє підвищенню екологічної безпеки в галузі нафто- та газовидобування [414, 415, 416].

Отриманні результати з розділення-концентрування боровмісних вод методами електродіалізу та зворотного осмосу є також науковим підґрунтям для розробки раціональних технологічних схем очищення стічних боровмісних вод різного складу.

Висновки до розділу 4

Виявлено, що серед досліджених пар гетерогенних та гомогенних іонообмінних мембран (МА-40 та МК-40; МК-100 та МА-100; Ionics C та Ionics A) найбільш перспективними для видалення бору є мембрани МА-40 та МК-40, ефективність яких в сильнолужному середовищі значно перевищує показники інших пар мембран у всьому дослідженому інтервалі рН.

Встановлено, що найбільший конкуруючий вплив на електроміграцію бору через аніонообмінну мембрану серед характерних для природних вод аніонів (Cl^- , HCO_3^- та SO_4^{2-}) має Cl^- аніон, що обумовлено найменшим ступенем його гідратації та високою рухливістю в фазі мембрани. Вміст бору в діалізаті практично не залежить від початкового солевмісту розчину. Разом із тим, вихідна концентрація бору в розчині, навпаки, суттєво впливає на ступінь вилучення цього компонента та залишковий вміст його у діалізаті.

Вперше показано, що навіть найбільш ефективні в процесі вилучення бору мембрани (МК-40, МА-40) в найбільш сприятливих для цього умовах (рН 10,9-

11,0, зниження загального солевмісту діалізату до 0,2-0,3 г/дм³) не забезпечують отримання діалізатів з вмістом бору $\leq 0,5$ мг/дм³, якщо концентрація цього елементу в вихідній воді перевищує 5,0 мг/дм³.

З метою підвищення ефективності процесу опріснення боровмісного розчину запропоновано використовувати в камерах знесолення електродіалізного апарату завантаження аніоніту ЕДЕ-10П. Це дозволяє здійснювати обробку в менш лужній області при збереженні необхідного ступеня очищення води від сполук бору, а також скорочує на 30% затрати електроенергії на процес. Розроблений спосіб опріснення боровмісних вод захищений Патентом України [381].

Вперше показана можливість концентрування сполук бору при електродіалізному опрісненні боровмісних вод та виявлено вплив природи катіонітової мембрани на ефективність даного процесу. Запропоновано спосіб, який дозволяє підвищити концентрацію бору в розсолах в 2,0-2,2 рази в порівнянні з традиційною електромембранною обробкою. Вказане рішення захищене Патентом України [383].

Виявлено, що підвищення температури розчину в інтервалі 15-85 °С призводить до збільшення ступеня вилучення бору з 41 до 54% в процесі електродіалізного опріснення з використанням мембран МА-40 та МФ-4СК. Кратність концентрування бору спочатку збільшується з 19 до 24 при зростанні температури від 15 до 38 °С, а потім різко знижується, досягаючи при 85 °С значення 11.

Встановлено, що серед досліджених зворотноосмотичних мембран найвищу ефективність в процесі видалення бору виявляє мембрана ESPA-1. В інтервалі рН 6,4-8,3 коефіцієнт затримки бору цією мембраною складає 30-46% при ступенях відбору пермеату 25-75% та концентрації бору у вихідному розчині 20 мг/дм³. В сильнолужному середовищі (рН 11) селективність мембрани ESPA-1 в процесі затримки бору зростає до 89,2-94,5%. Коефіцієнт затримки бору нанофільтраційною мембраною ОПМН-П досягає в аналогічних умовах 7,6-24,5% (рН 6,4-8,3) та 56,5-69,5% (рН 11,0).

Виявлено більш суттєвий вплив ступеня відбору пермеату на коефіцієнт затримки бору при здійсненні обробки в нейтральній та слабколужній області в порівнянні з обробкою в сильнолужному середовищі. Встановлено, що збільшення ступеня відбору пермеату від 25 до 75% при рН розчину 6,4-8,4 призводить до зниження ефективності затримки бору мембранами ESPA-1 та ОПМН-П в 1,5 та 2,5 разів, відповідно. При рН 11,0 за аналогічних умов коефіцієнт затримки бору вказаними мембранами знижується лише в 1,1 та 1,5 разів, відповідно.

Вперше показано вплив процесу утворення поліборатів при зворотноосмотичному концентруванні боровмісних розчинів на ефективність видалення бору вказаним методом, який виявляється у помітному зростанні коефіцієнтів затримки бору зворотноосмотичною мембраною при збільшенні вихідної концентрації цього елементу у розчині від 5-20 до 160 мг/дм³ та практичній відсутності залежності ступеня видалення бору від виходу пермеату при обробці розчинів з вихідною концентрацією бору 160 мг/дм³ та вище.

Встановлено, що ефективність видалення сполук бору зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 практично не залежить від робочого тиску у випадку обробки розчинів з рН 10,8-11,0, тоді як при обробці розчинів з рН, характерним для природних вод (8,5), спостерігається яскраво виражена екстремальна залежність коефіцієнта затримки бору від робочого тиску (максимум біля 4,0 МПа). При збільшенні робочого тиску від 1,0 до 4,0 МПа коефіцієнт затримки борної кислоти мембраною ESPA-1 збільшується в 1,5-1,8 разів при ступенях відбору пермеату 25-75%.

Вперше показано, що присутність солей магнію та кальцію в розчині підвищує коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 в 1,5-2,0 рази при рН, характерному для природних, зокрема, морських вод. Експериментально доведена необхідність врахування вказаного фактору при розробці технологічної схеми баромембранного опріснення боровмісних вод.

Виявлено, що зворотноосмотична обробка за оптимальних для видалення бору рН (11,0) та робочого тиску, при порівняно низькому виході опрісненої води

(50-60%) з використанням найбільш ефективної у плані вилучення бору мембрани (ESPA-1) не забезпечує отримання пермеатів, які відповідають якості питної води за вмістом даного компонента, якщо його концентрація у вихідному розчині перевищує 5-6 мг/дм³.

Показано, що найбільш перспективним сорбентом з врахуванням ефективності вилучення бору та перспектив утилізації регенераційних розчинів для уникнення їх шкідливого впливу на довкілля є сорбент N-метилглюкамінового типу Amberlite IRA-743. Виявлено суттєве (біля 30%) підвищення ефективності сорбції бору вказаним сорбентом у присутності солей магнію, що, у випадку зворотноосмотичного опріснення води, дозволяє рекомендувати в окремих випадках проведення обробки борселективним сорбентом не пермеату, а вихідної води.

Встановлено, що застосування мембран МК-40 та МА-40 для електродіалісної обробки кислих боровмісних регенераційних розчинів забезпечує ефективне відділення борної кислоти від кислоти - регенеранту. При зворотноосмотичній обробці неможливо досягти високого ступеня відділення сполук бору від фонового електроліту.

Виявлено, що в порівнянні з методом електродіалізу зворотноосмотична обробка є більш ефективною на стадії концентрування лужних боровмісних розчинів, оскільки дозволяє більш глибоко вилучати бор (93,2% при ступені відбору пермеату 92,5%) при нижчих значеннях рН з одночасним досягненням високої концентрації сполук бору в розсолах. Висока ефективність концентрування сполук бору при переробці регенераційних розчинів методом зворотного осмосу обумовлена утворенням поліборатів, що сприяє суттєвому підвищенню коефіцієнта затримки бору.

Вперше показана можливість одержання в процесі переробки кислих боровмісних регенераційних розчинів методами електродіалізу та зворотного осмосу концентратів з вмістом бору 3820-6650 мг/дм³, які є придатними для промислового виділення цінних боровмісних продуктів – борату кальцію та перборату натрію.

Вперше процес регенерації борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу розглянуто з врахуванням необхідності подальшої переробки кислих регенераційних розчинів мембранними методами і показано, що для забезпечення більш ефективного осадження борату кальцію на заключній стадії переробки регенераційного розчину більш доцільним є використання для регенерації борселективного сорбенту соляної, а не сірчаної кислоти.

Розроблено принципову технологічну схему екологічно-безпечного кондиціонування пермеатів та діалізатів мембранних установок за вмістом сполук бору, яка полягає в:

1. сорбції бору борселективним сорбентом N-метилглюкамінового типу;
2. регенерації сорбенту кислотою (соляною або сірчаною);
3. електродіалізному відділенні (з використанням мембран МК-40 та МА-40) кислоти - регенеранту від борної кислоти з поверненням частини регенеранту в процес;
4. концентруванні отриманих боровмісних діалізатів методом зворотного осмосу (при рН 10-11) з отриманням розчинів, придатних для економічно-доцільного вилучення з них важливих народногосподарських сполук – борату кальцію чи перборату натрію.

Спосіб видалення бору, який базується на використанні наведеної технологічної схеми, захищено Патентом України [403].

Запропонована принципова технологічна схема екологічно-безпечного видалення бору з пермеатів та діалізатів установок мембранного опріснення може бути також ефективною при очищенні супутних нафтових вод та при налагодженні в Україні промислового виробництва боровмісних продуктів із гідромінеральної сировини.

РОЗДІЛ 5

НАУКОВІ ЗАСАДИ ВИДАЛЕННЯ СПОЛУК АРСЕНУ З ВОДИ В ПРОЦЕСАХ
МЕМБРАННОГО ОПРІСНЕННЯ

Як вже згадувалося в розділі 1, в 1993 році ВООЗ, а слідом за нею відповідні агенції в різних країнах світу, враховуючи новітні дослідження щодо токсичності мікрокілокостей арсену, знизили гранично - допустиму концентрацію його у питній воді з 50 до 10 мкг/дм³. Це створило серйозні проблеми в багатьох регіонах, які використовують в якості джерела водопостачання підземні води, оскільки призвело до необхідності вдосконалення існуючих систем водопостачання з метою корегування вмісту арсену в підготовленій для пиття воді.

В зв'язку із цим виникла актуальність досліджень закономірностей видалення сполук арсену в процесах мембранного опріснення, які часто застосовуються в вигляді самостійних методів одержання питної води із солонуватих підземних вод [417].

Не дивлячись на це, як показав аналіз літератури, до цього часу практично не опубліковано робіт щодо електродіалізної обробки вод, які містять арсен. Щодо зворотноосмотичної та нанофільтраційної обробки арсеновмісних вод, то наявні дослідження є поодинокими і не мають системного характеру, що не дозволяє оцінити можливості цих методів в плані глибокого вилучення арсену із вод різного складу в залежності від параметрів процесу опріснення. Відсутнє також наукове обґрунтування раціональних технологічних схем вирішення задачі зниження вмісту арсену у пермеатах до норм питного водопостачання при наявності у вихідній воді сполук As(III). В Україні вказані дослідження не здійснювалися, і ефективність затримки сполук арсену мембранами, які широко використовуються для зворотного осмосу і нанофільтрації (ESPA-1, ОПМН-II) не з'ясована.

5.1 Дослідження кінетики вилучення As(III) та As(V) в процесі електродіалізного опріснення

В даній роботі досліджено процес видалення As(III) та As(V) при електродіалізному опрісненні модельних розчинів з використанням гетерогенних іонообмінних мембран МК-40 та МА-40 [418, 419].

Вивчення кінетики електромембранного вилучення арсену здійснювали в семикамерному електродіалізному апараті:

Катод 1 A₁ 2 K₁ 3 A₂ 4 K₂ 5 A₃ 6 K₃ Анод,

де 3, 5 – камери знесолення, 2,4,6 – камери концентрування, 1,7 – електродні камери.

В камерах знесолення 3,5 циркулював модельний розчин (300 см³), що містив 0,1 г-екв/дм³ NaCl та 50-100 мкг/дм³ As(III) чи As(V). Досліди здійснювали в гальваностатичному режимі при густині електричного струму 0,5 А/дм².

Хлорид натрію був обраний у якості фонового електроліту з врахуванням того, що, хлорид-аніон, як найменш гідратований та найбільш рухливий у фазі аніонітової мембрани серед характерних для природних вод аніонів, спричиняє, очевидно, найбільший конкуруючий вплив на електроміграцію арсенат-аніону, лімітуючи, таким чином, його видалення в процесі електродіалізу (як у випадку видалення борат-аніону (розділ 4.1.2) та фториду [420]).

В окремих дослідках з видалення As(III) в камерах знесолення використовували модифіковані аніонообмінні мембрани МА-40, приймаючи поверхню яких заздалегідь покривалась оксидом мангану (IV). Ідея полягає в тому, що оксиди мангану окиснюватимуть As(III), в результаті чого в примембранній області утворюватимуться сполуки As(V), які добре дисоціюють у всьому діапазоні рН. Далі ці сполуки можуть бути видалені з води шляхом електроміграції через аніонообмінну мембрану.

Окисні потенціали Mn(III)/Mn^{2+} та Mn(IV)/Mn^{2+} становлять, відповідно, +1,50 та +1,23 В. Оскільки окисний потенціал As(III)/As(V) складає + 1,18 В, As(III) може бути окиснений Mn(III) та Mn(IV) [287].

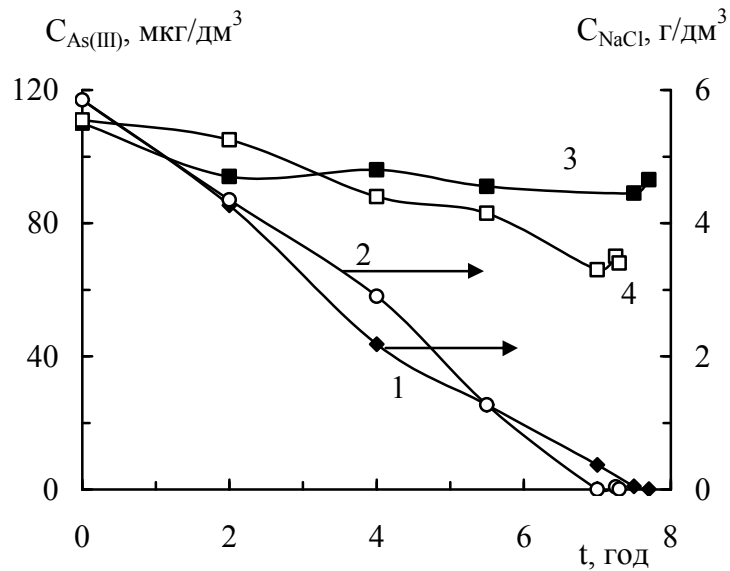
Для одержання аніонообмінних мембран з шаром оксидів мангану використано досвід, отриманий при дослідженні процесу електродіалізу мангановмісних розчинів [348]. Для цього в камерах знесолення 3,5 електродіалізної комірки з лінійною швидкістю 5,3 см/с циркулювало 5 дм^3 розчину, що містив 0,07 моль/ дм^3 хлориду натрію та 0,03 моль/ дм^3 сульфату натрію. У камеру концентрування 4 з лінійною швидкістю 3,3 см/с подавали 1 дм^3 розчину, що містив 43,8 г/ дм^3 хлориду натрію, 17,8 г/ дм^3 сульфату натрію, 55 мг/ дм^3 мангану (рН – 6,4). У камери концентрування 2,6 подавали 0,2 М розчин хлориду натрію. Електродіаліз здійснювали при густині електричного струму 2,5 А/ дм^2 протягом 7 та 14 годин.

Аніонообмінні мембрани, покриті з однієї сторони шаром оксиду мангану (IV), розміщували в електродіалізному апараті при опрісненні розчинів, що містять As(III) , так, що модифікована поверхня знаходилась зі сторони камер знесолення 3 та 5.

Кінетику видалення As(III) з розчину в процесі електромембранної обробки наведено на рис. 5.1 та 5.2.

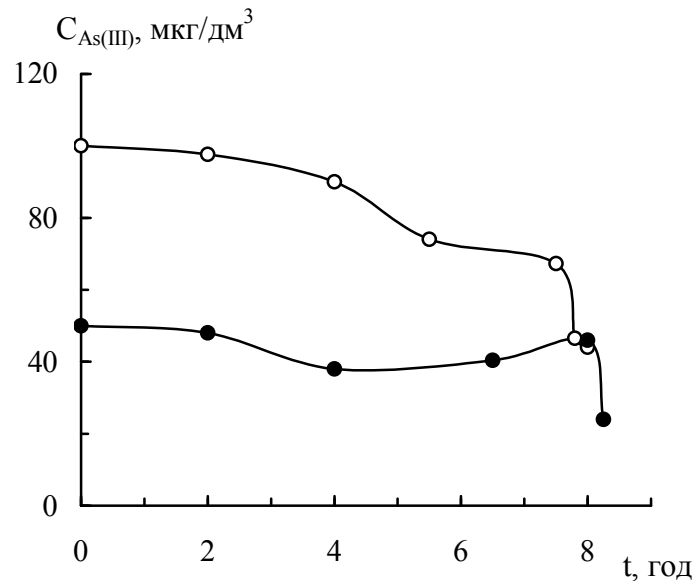
Як видно із рис. 5.1 (криві 1, 3), вміст арсеніту в розчині в процесі опріснення змінюється в незначній мірі, у той час як вміст фонового електроліту (хлориду натрію) знижується до 0,1 г/ дм^3 і навіть нижче.

Одержаний результат не є несподіваним, оскільки, як відмічалось в розділі 1.4, при $\text{pH} < 9$ As(III) знаходиться в розчині у вигляді недисоційованої арсенітної кислоти, що робить процес електроміграції арсену через аніонітові мембрани в цих умовах малоефективним. Модифікація мембран МА-40 сполуками мангану протягом 7 годин підвищує ступінь вилучення As(III) із розчину в процесі електродіалізного опріснення з 19 до 37% (рис. 5.1, криві 2, 4).



Тривалість модифікації кожної мембрани – 7 годин; рН розчинів, що опріснюються – 7,9 - 8,2.

Рисунок 5.1 – Кінетика видалення NaCl (1,2) та As(III) (3, 4) в процесі електродіалізного опріснення модельного розчину з використанням не модифікованих (1, 3) та модифікованих сполуками мангану мембран МА-40 (2, 4)



Тривалість модифікації кожної з мембран МА-40 – 14 годин; рН розчину, що опріснюється – 8,2.

Рисунок 5.2 – Кінетика видалення арсену в процесі електродіалізного опріснення модельного розчину з різним початковим вмістом As(III) з використанням модифікованих сполуками мангану мембран МА-40

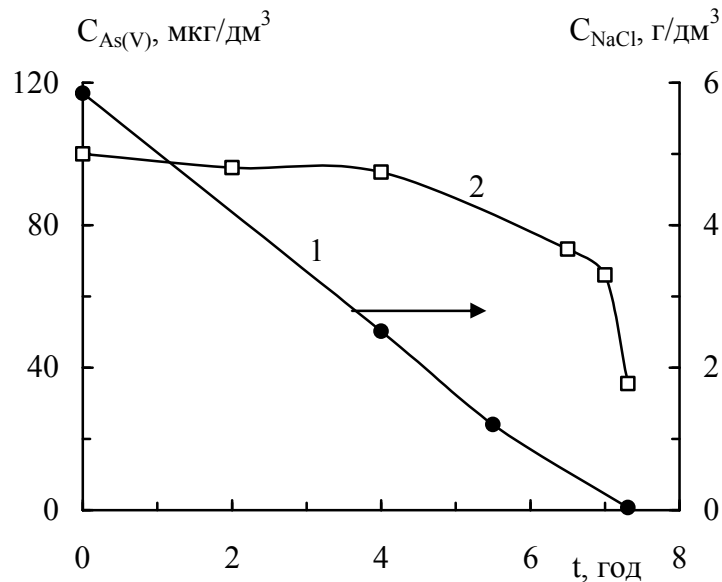
Збільшення тривалості модифікації аніонітових мембран до 14 годин сприяє подальшому підвищенню ефективності видалення сполук As(III) , при цьому ступінь вилучення арсену досягає вже 52-56% (рис. 5.2). Катіони Mn(II) , які утворюються у результаті взаємодії As(III) з малорозчинними сполуками мангану в камерах знесолення, видаляються шляхом електроміграції через катіонообмінні мембрани, і їх вміст в опрісненій воді не перевищує $0,05 \text{ мг/дм}^3$ (ГДК мангану для питної води).

Таким чином, використання модифікованої шляхом покриття приймаючої поверхні оксидами мангану аніонообмінної мембрани, як і передбачалося, підвищує ефективність вилучення арсеніту, що обумовлено окисненням останнього до арсенату. Однак, і в цьому випадку ступінь вилучення арсену в процесі електродіалізу є недостатньо високим.

Ефективність видалення арсенату в процесі електромембранного опріснення перевищує ефективність видалення арсеніту, проте, ступінь очищення води від п'ятивалентного арсену навіть при підвищенні глибини опріснення розчину до $0,1\text{-}0,05 \text{ г/дм}^3$ складає лише 66% (рис. 5.3).

Як видно з рис. 5.3, арсенат практично не видаляється з розчину на початковій стадії електродіалізного опріснення, що узгоджується з результатами більш пізнього дослідження [421], яке показало, що електроміграція арсенату ($C_{\text{As}} = 100 \text{ мкг/дм}^3$) через аніонообмінну мембрану практично не здійснюється при концентрації фонового електроліту (NaCl) у розчині $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Ефективність видалення арсенату різко збільшується на завершальній стадії опріснення (рис. 5.3), коли загальний солевміст розчину істотно знижується ($< 0,5 \text{ г/дм}^3$). Подібна закономірність спостерігалася нами також при електродіалізному вилученні бору (розділ 4.1), і вона пояснюється, як вже зазначалося, зниженням конкуруючого впливу на електроміграцію мікроелемента основних компонентів розчину.



pH – 8,2; i – 0,5 А/дм².

Рисунок 5.3 – Кінетика видалення As(V) та хлориду натрію в процесі електродіалізного опріснення модельного розчину з використанням мембран МК-40 та МА-40

Дійсно, як видно із рівняння (5.1), число переносу \bar{t}_1 мікрокомпонента в мембрані може досягати помітних величин лише при суттєвому зниженні концентрації макрокомпонента.

$$\bar{t}_1 = \frac{\bar{C}_1 \bar{U}_1}{\bar{C}_1 \bar{U}_1 + \bar{C}_2 \bar{U}_2} \quad (5.1)$$

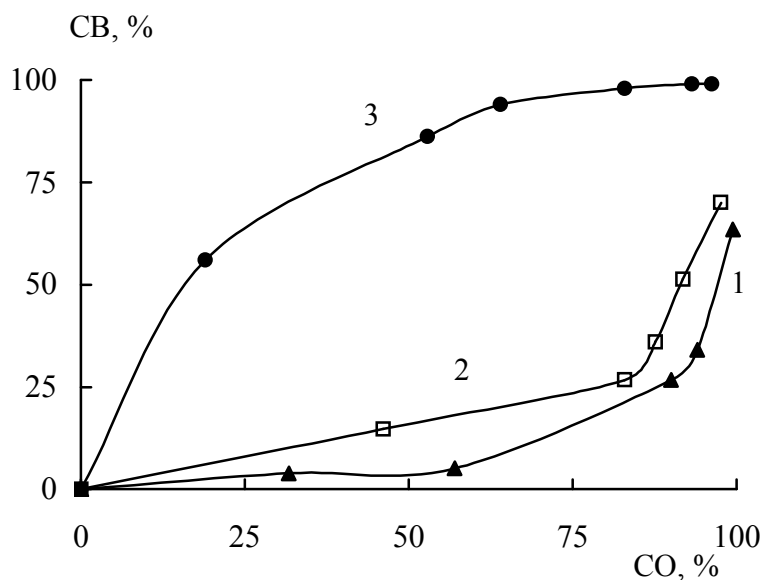
де \bar{C}_1 , \bar{C}_2 , \bar{U}_1 , \bar{U}_2 – концентрації та рухливості відповідно мікро- та макрокомпонента в мембрані.

Враховуючи те, що гранично - допустима концентрація арсену в питній воді є дуже низькою й становить лише 10 мг/дм³, стає очевидним, що її досягнення в процесі електродіалізу є проблематичним, оскільки вимагає практично повного знесолення розчину.

У випадку електродіалісної обробки мангановмісних розчинів вказана проблема не виникає (розділ 3), не дивлячись на те, що гранично-допустима концентрація мангану в питній воді є також достатньо низькою і становить

50 мкг/дм³. Це пояснюється тим, що катіонообмінні мембрани виявляють вибіркову селективність до двозарядних іонів Mn(II), що забезпечує переважачу електроміграцію останніх із камер знесолення в камери концентрування.

Як видно з рис. 5.4, хід залежності ступеня видалення мангану від ступеня опріснення розчину в процесі електродіалізу суттєво відрізняється від ходу залежностей від останнього параметра ступеня видалення бору та арсену.



Модельний розчин містив: 0,1 мг/дм³ As(V), 5,85 г/дм³ NaCl (1); 1,6 мг/дм³ В, 8,5 г/дм³ NaCl (2); 5,0 мг/дм³ Mn(II), 11,7 г/дм³ NaCl (3).

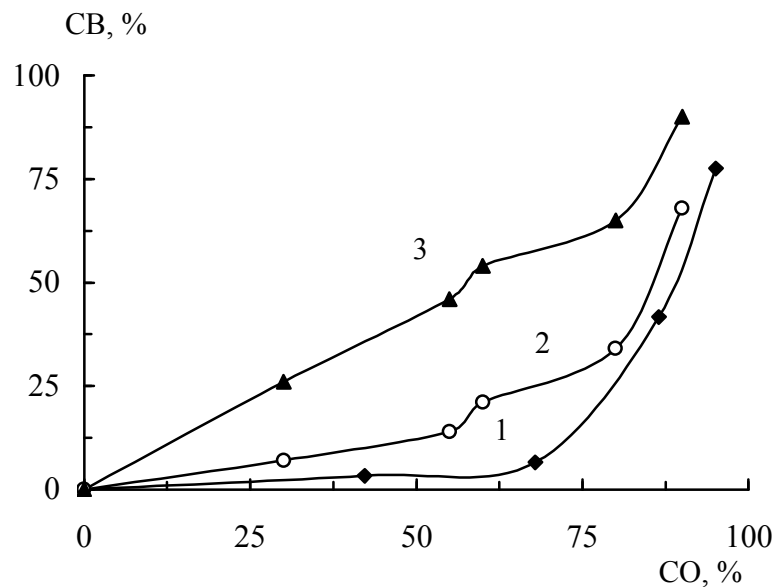
Рисунок 5.4 – Залежність ступеня видалення арсену (1), бору (2) та мангану (3) від ступеня опріснення модельного розчину в процесі електродіалізу з використанням мембран МК-40 та МА-40

Тоді як основна маса мангану видаляється із води при глибині знесолення розчину до 70%, у випадку бору та арсену інтенсивна електроміграція спостерігається лише при підвищенні вказаного параметру до 82,9 та 90,0% відповідно.

Очевидно, продемонстрована у розділі 4.1 можливість досягнення концентрації бору у діалізаті рівня ГДК для питної води при помірному опрісненні (0,2-0,3 г/дм³) обумовлена тим, що норматив вмісту бору у питній воді є менш жорстким (500 мкг/дм³), ніж у випадку мангану та арсену.

Проведений аналіз може бути використаний для прогнозу перспектив вилучення із води методом електродіалізу до норм питного водопостачання інших мікрокомпонентів природних та стічних вод, з врахуванням величини ГДК відповідного мікрокомпонента та форми кінетичної кривої його видалення в процесі опріснення. Як вже наголошувалося у розділі 1.1, це завдання є особливо актуальним на сучасному етапі.

Для прикладу, на рис. 5.5 наведені залежності ступеня видалення фторид- та бромід-іонів від ступеня опріснення розчину в процесі електродіалізу, розраховані за результатами, опублікованими в дослідженнях [422, 423].



Модельний розчин містив: 2000 мг/дм³ Cl⁻, 5,8 мг/дм³ F⁻, 10,6 мг/дм³ Br⁻ (2, 3); 1140 мг/дм³ Cl⁻, 120 мг/дм³ HCO₃⁻, 2,9 мг/дм³ F⁻ (1).

Рисунок 5.5 – Залежності ступеня видалення фториду (1, 2) та бромиду (3) від ступеня опріснення розчину в процесі електродіалізу, розраховані за даними дослідження [422] (крива 1) та дослідження [423] (криві 2,3)

Як показує порівняння рис. 5.4 та 5.5, наведені залежності є подібними для фторид-іону, борат-іону та арсенату, що свідчить про те, що ефективність видалення фториду також зростає на завершальній стадії опріснення при зменшенні конкуруючого впливу макрокомпонента. Враховуючи те, що ГДК

фтору у питній воді є порівняно високою ($0,75-1,5 \text{ мг/дм}^3$), метод електродіалізу може розглядатися як перспективний метод очищення води від вказаного мікрокомпонента.

Даний висновок підтверджений практично впровадженням установки електродіалізного видалення фториду із підземної води м. Саффолк (штат Вірджинія, США) продуктивністю $56 \text{ м}^3/\text{добу}$ [6]. Концентрація солей у вихідній воді складає 560 мг/дм^3 (185 мг/дм^3 натрію), концентрація фториду – $4,8 \text{ мг/дм}^3$. В процесі електродіалізу концентрація фториду в опрісненій воді знижується до $1,0 \text{ мг/дм}^3$ (солевміст заключного діалізату – 140 мг/дм^3) [424].

Однак, враховуючи хід залежностей на рис. 5.4 та 5.5, а також дані табл. 4.2, при концентрації фториду у вихідній воді $\geq 7 \text{ мг/дм}^3$ зниження вмісту цього мікроелементу в діалізаті до $1,5 \text{ мг/дм}^3$ при помірному опрісненні (загальний солевміст діалізату $0,2-0,3 \text{ г/дм}^3$) є малоймовірним.

Як видно із рис. 5.5, кінетика видалення бромід-аніону в процесі електродіалізного опріснення відрізняється від кінетики видалення інших мікрокомпонентів, які знаходяться в аніонній формі (Br, F, As). Це пояснюється, очевидно, найменшим ступенем гідратації бромід-аніону в ряду $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ [374], що зменшує конкуруючий вплив на його електроміграцію через аніонітову мембрану хлорид-аніону. Порівняння кінетики видалення бромід-аніону та мангану (II) дозволяє передбачити можливість глибокого видалення бромиду із води в процесі електродіалізного опріснення при зниженні солевмісту діалізату до $0,2-0,3 \text{ г/дм}^3$. Вказана можливість також продемонстрована практично шляхом створення установки видалення бромід-аніону з води річки Льобрегат (м. Абрера, Іспанія) [5, 31, 425]. Концентрація бромід-аніону у вихідній воді складає $0,5-1,2 \text{ мг/дм}^3$, концентрація солей – близько $0,5-1,5 \text{ г/дм}^3$. В процесі електродіалізу вміст Br^- в діалізаті знижується на 60-85% ($< 0,2 \text{ мг/дм}^3$) при аналогічному зменшенні концентрації солей, що відповідає солевмісту заключного діалізату біля $0,2 \text{ г/дм}^3$. Хоча вміст бромід-аніону в питній воді на даний час не регламентується (ГОСТ 2874-82 нормував вказаний показник на рівні $\leq 0,2 \text{ мг/дм}^3$ [426]), наявність даного компонента може спричинити появу у воді в процесі її знезараження

тригалогенметанів чи бромату, допустимий вміст яких у воді питної якості складає 0,1 та 0,01 мг/дм³ відповідно [427]. За даними дослідження [31] електродіалізне опріснення води річки Льобрегат знижує потенціал утворення тригалогенметанів в процесі її подальшого знезараження з 200 до 80 мкг/дм³.

Наведені результати свідчать про те, що видалення фториду та бромиду із природних вод до норм питного водопостачання в процесі електродіалізного опріснення спостерігається при зниженні загального солевмісту діалізату до $\sim 0,2$ г/дм³, як і у випадку видалення бору та мангану. Таким чином, очевидно, що видалення мікрокомпонентів із води в процесі електродіалізу передбачає більш глибоке її опріснення, ніж передбачено вимогами до загальної мінералізації питної води ($\leq 1,0$ г/дм³).

Аналіз кривих 1, 2 на рис. 5.4 та 5.5 показує, що ефективність видалення бору та фтору різко зростає при зменшенні загального солевмісту діалізату до 0,7-1,1 г/дм³, тоді як значне підвищення електроміграції As(V) спостерігається лише при зниженні концентрації фонового електроліту у воді до $\sim 0,5$ г/дм³. Це є зрозумілим, оскільки концентрація бору та фтору у воді в 16-58 разів перевищує концентрацію арсену.

Таким чином, як показують результати дослідження, навіть при порівняно низькій вихідній концентрації арсену у воді (50-100 мкг/дм³) та високій глибині знесолення (0,1-0,05 г/дм³) метод електродіалізу не дозволяє одержувати діалізати, що задовольняють вимоги до питної води за вмістом цього мікроелементу.

5.2 Видалення сполук арсену з води в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації

Як вже зазначалося в розділі 1.1, використання методів нанофільтрації та зворотного осмосу для вирішення проблем питного водопостачання значно зросло в останні десятиліття в усьому світі, що пов'язано з погіршенням якості води в традиційних джерелах водопостачання, встановленням більш жорстких вимог до

якості питної води за окремими показниками, а також збільшенням масштабів використання для питних цілей альтернативних джерел питної води – підземних вод [3].

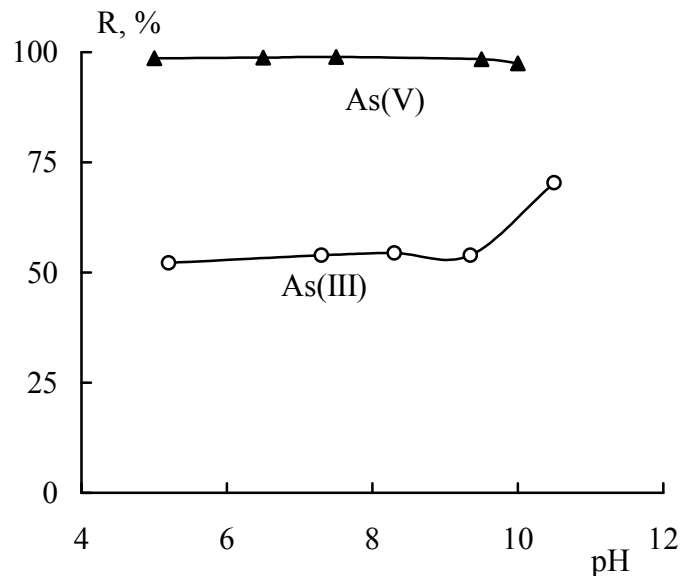
Систематичні дослідження впливу різних фізико-хімічних факторів на затримку сполук арсену зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 та нанофільтраційною мембраною ОПМН-П складатимуть наукове підґрунтя для прогнозування якості опрісненої води за вмістом даного мікрокомпонента в процесі баромембранної обробки арсеновмісних вод різного складу, а також для розробки раціональних технологічних схем, що здатні забезпечити зменшення концентрації арсену в пермеатах до норм питного водопостачання.

5.2.1 Дослідження закономірностей видалення As(V) та As(III) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1

Оскільки, як було показано у розділі 1.4, форми сполук арсену суттєво залежать від рН розчину, в роботі вивчено вплив кислотності середовища на ефективність затримки даного мікрокомпонента в процесі зворотного осмосу (рис. 5.6) [428].

Як видно з рис. 5.6, коефіцієнт затримки As(III) мембраною ESPA-1 у всьому дослідженому інтервалі рН є нижчим в 1,5-2,0 рази, ніж коефіцієнт затримки As(V), і складає в нейтральній та слабколужній області біля 55%. Це обумовлено, зрозуміло, тим, що в цих умовах As(III) знаходиться в розчині у вигляді слабкої арсенітної кислоти. При $\text{pH} > 9,5$ ефективність затримки As(III) мембраною істотно зростає, що пов'язано з підвищенням ступеня дисоціації вказаної кислоти.

Низька затримка As(III) мембраною призводить до того, що концентрація арсену в пермеаті у випадку обробки арсенітвмісного модельного розчину перевищує гранично-допустиму концентрацію цього мікроелементу в питній воді в 4 - 5 разів (табл. 5.1).



Модельний розчин: 100 мкг/дм³ As і 1 г/дм³ NaCl; СВП – 50%; Р – 3,0 МПа.

Рисунок 5.6 – Залежність коефіцієнта затримки As(III) та As(V) від pH в процесі зворотноосмотичної обробки з використанням мембрани ESPA-1

Таблиця 5.1 – Вміст арсену в пермеатах, отриманих в процесі зворотноосмотичної обробки модельних розчинів з використанням мембрани ESPA-1

pH	$C_{As(III)}$, мкг/дм ³	$C_{As(V)}$, мкг/дм ³
5,2	46,5	1,4
7,3	44,9	1,2
8,3	44,4	1,1
9,4	47,1	1,6
10,5	30,5	2,5

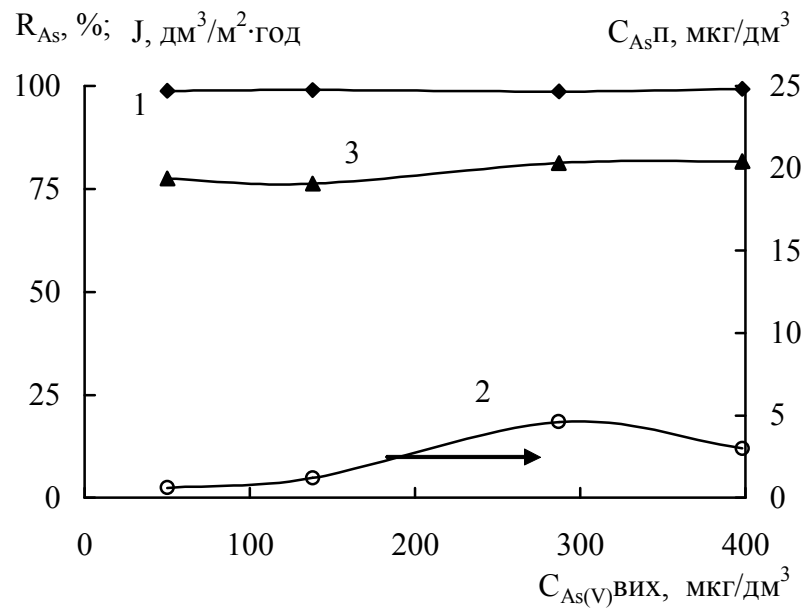
Примітки:

1. Модельний розчин містив 100 мкг/дм³ As і 1 г/дм³ NaCl.
2. СВП – 50%; Р – 3,0 МПа.

Разом із тим, коефіцієнт затримки As(V) мембраною ESPA-1 досягає ~ 99% і концентрація арсену в пермеатах, отриманих при зворотноосмотичній обробці

розчинів, які містять арсенат, у всьому дослідженому інтервалі рН є значно нижчою, ніж норматив для питної води (табл. 5.1).

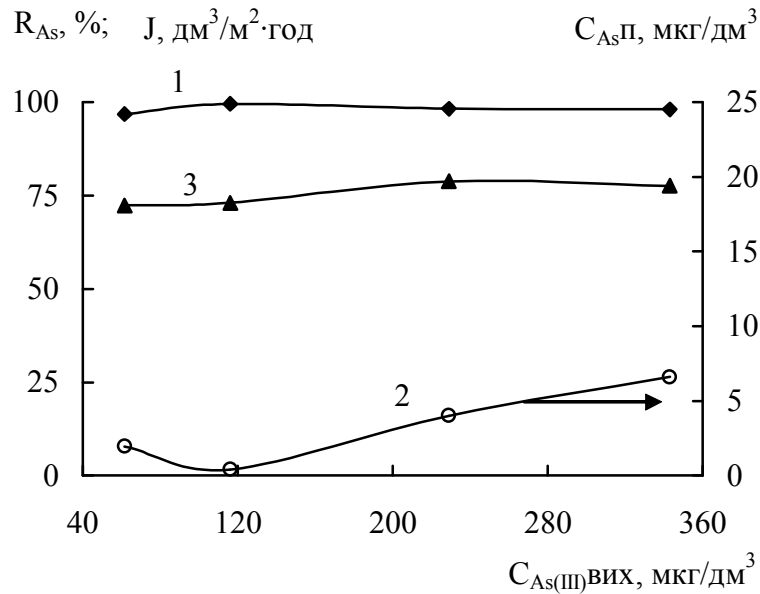
При зміні концентрації As(V) у вихідному розчині від 50 до 400 мкг/дм^3 коефіцієнт затримки арсену мембраною ESPA-1 практично не змінюється і досягає близько 99%, що забезпечує низький вміст As в пермеаті (до 5 мкг/дм^3) навіть при збільшенні концентрації цього компонента у вихідній воді до 400 мкг/дм^3 (рис. 5.7).



Фоновий електроліт – 1 г/дм^3 NaCl; Мембрана ESPA-1; рН – 8,0-8,2; Р – 3,0 МПа; СВП– 50%; Т – 15 °С.

Рисунок 5.7 – Коефіцієнт затримки арсену (1), концентрація його в пермеаті (2) та питома продуктивність мембрани (3) в процесі обробки модельних розчинів із різною вихідною концентрацією As(V)

Зворотноосмотична обробка сильнолужних розчинів з концентрацією As(III) 60-350 мкг/дм^3 також забезпечує отримання пермеатів, які задовольняють існуючі вимоги до питної води за вмістом арсену (рис. 5.8).



Фоновий електроліт – 1 г/дм³ NaCl; Мембрана ESPA-1; pH – 11,0; P – 3,0 МПа; СВП – 75%; T – 15 °C.

Рисунок 5.8 – Коефіцієнт затримки арсену (1), концентрація його в пермеаті (2) та питома продуктивність мембрани (3) в процесі обробки модельних розчинів з різною вихідною концентрацією As(III)

Результати дослідження впливу робочого тиску та ступеня відбору пермеату на ефективність затримки As(V) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Вплив робочого тиску та ступеня відбору пермеату на ефективність видалення As(V) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1

СВП, %	1,5 МПа		3,0 МПа		4,0 МПа	
	$C_{AsП}, \text{мкг/дм}^3$	$R_{As}, \%$	$C_{AsП}, \text{мкг/дм}^3$	$R_{As}, \%$	$C_{AsП}, \text{мкг/дм}^3$	$R_{As}, \%$
25	0,60	99,4	0,43	99,6	0,9	99,1
50	0,59	99,4	0,63	99,4	2,6	97,4
75	0,71	99,3	0,72	99,3	3,8	96,2
90	0,72	99,3	0,74	99,3	4,0	96,0

Примітка. Модельний розчин: 100 мкг/дм³ As(V), 1 г/дм³ NaCl; pH – 7,5; T – 22-23 °C.

Як видно з табл. 5.2, коефіцієнт затримки As(V) мембраною ESPA-1 в інтервалі робочого тиску 1,5-3,0 МПа досягає 99,3-99,6%. При збільшенні робочого тиску до 4,0 МПа ефективність затримки зменшується, що пов'язано з впливом концентраційної поляризації на процес.

Практична незмінність коефіцієнта затримки As(V) мембраною ESPA-1 в умовах зростання робочого тиску від 1,5-3,0 МПа, а також слабо виражена залежність вказаної характеристики від ступеня відбору пермеату (табл. 5.2) свідчать, очевидно, про незначний вплив внутрішньодифузійної кінетики на процес видалення арсенату.

Дійсно, як показали дослідження, коефіцієнт дифузії As(V) в мембрані ESPA-1 складає $0,225 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ при температурі 26 °С. Це в 3 рази нижче аналогічного показника борат-аніону, визначеного за рН 11,0 (розділ 4.2.1). Експерименти з визначення дифузійної проникності по відношенню до арсенату здійснювали з використанням розчину, що містив $100 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ As і $1 \text{ г}/\text{дм}^3$ NaCl (рН 7,0). Мембрану попередньо усаджували при тиску 3,0 МПа.

Як видно із табл. 5.3, коефіцієнт затримки хлориду натрію в процесі зворотноосмотичної обробки арсенатвмісного розчину зменшується приблизно на 10% при збільшенні ступеня відбору пермеату від 25 до 90% і зростає на 8,5% при підвищенні тиску від 1,5 до 3,0 МПа.

Таблиця 5.3 – Вплив робочого тиску та ступеня відбору пермеату на коефіцієнт затримки хлориду натрію та питому продуктивність мембрани ESPA-1

СВП, %	1,5 МПа		3,0 МПа		4,0 МПа	
	$R_{\text{NaCl}}, \%$	$J, \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$	$R_{\text{NaCl}}, \%$	$J, \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$	$R_{\text{NaCl}}, \%$	$J, \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$
25	-	34,4	92,2	64,5	-	82,6
50	82,3	33,7	89,9	64,4	88,2	80,1
75	80,2	33,1	86,7	63,5	85,4	76,7
90	74,8	32,3	83,2	62,7	82,3	75,2

Примітка. Модельний розчин: $100 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ As(V), $1 \text{ г}/\text{дм}^3$ NaCl; рН – 7,5; Т – 22-23 °С.

Результати дослідження впливу концентрації та природи фонового електроліту на затримку сполук As(V) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Затримка сполук As(V) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 в залежності від концентрації фонового електроліту та ступеня відбору пермеату

СВП, %	NaCl				NaCl + Na ₂ SO ₄			
	3 г/дм ³		5 г/дм ³		3 г/дм ³ (1 г/дм ³ NaCl)		5 г/дм ³ (1 г/дм ³ NaCl)	
	C _{AsП} , мкг/дм ³	R _{As} , %	C _{AsП} , мкг/дм ³	R _{As} , %	C _{AsП} , мкг/дм ³	R _{As} , %	C _{AsП} , мкг/дм ³	R _{As} , %
25	-	-	-	-	3,6	96,4	4,1	95,9
50	4,0	96,0	3,9	96,1	3,6	96,4	4,2	95,8
75	4,4	95,6	4,7	95,3	3,8	96,2	4,5	95,5
90	4,4	95,6	7,5	92,5	4,3	95,7	5,0	95,0

Примітка. Модельний розчин містив 100 мкг/дм³ As(V); pH – 7,5; P – 4,0 МПа; T – 22-23 °C.

Порівняння даних табл. 5.4 з результатами, наведеними в табл. 5.2 (для тиску 4,0 МПа), свідчать про те, що підвищення концентрації хлориду натрію в розчині від 1,0 до 3,0 г/дм³ практично не впливає на коефіцієнт затримки арсенату. Подальше зростання вмісту хлориду натрію у розчині (до 5,0 г/дм³) призводить до помітного зменшення (на 3,2%) коефіцієнта затримки As(V) при ступені відбору пермеату 90%. При цьому, як видно із табл. 5.5, зменшується також селективність мембрани по хлориду натрію (від 82,8 до 77,3%).

Отримані результати пояснюються, очевидно, зменшенням частки вільної води в розчині при збільшенні концентрації фонового електроліту, що порушує структуру зв'язаної води на поверхні та всередині пор гідрофільної мембрани, а також зменшує ступінь гідратації іонів [397].

Таблиця 5.5 – Коефіцієнт затримки фонового електроліту зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 в залежності від концентрації та природи солей і ступеня відбору пермеату

СВП, %	NaCl		NaCl + Na ₂ SO ₄	
	3 г/дм ³	5 г/дм ³	3 г/дм ³ (1 г/дм ³ NaCl)	5 г/дм ³ (1 г/дм ³ NaCl)
25	91,7	88,1	92,5	96,7
50	90,9	86,8	93,7	96,3
75	87,7	83,4	92,5	94,9
90	82,8	77,3	89,3	91,3

Примітка. Модельний розчин містив 100 мкг/дм³ As(V); pH – 7,5; Р – 4,0 МПа; Т – 22-23 °С.

Разом із тим, при обробці модельних розчинів, які містили 3-5 г/дм³ суміші солей NaCl та Na₂SO₄, коефіцієнт затримки As(V) практично не змінюється (табл. 5.4) у порівнянні з аналогічною характеристикою, отриманою для розчину, що містив 1 г/дм³ NaCl (табл. 5.2, тиск – 4,0 МПа). Даний результат може бути пов'язаний із значно нижчою молярною концентрацією досліджених хлоридно-сульфатних розчинів (0,045 моль/дм³) у порівнянні з розчином, який містить 5,0 г/дм³ NaCl (0,085 моль/дм³).

Як видно із табл. 5.5, затримка фонового електроліту мембраною ESPA-1 при обробці сульфатно-хлоридних розчинів є значно вищою, ніж при обробці хлоридних розчинів. Крім того, зі збільшенням долі сульфату у суміші коефіцієнт затримки солей збільшується, а вплив ступеня відбору пермеату на даний показник стає менш вираженим. Це свідчить про вищу ефективність затримки двозарядних аніонів зворотноосмотичною мембраною.

Таким чином, проведені дослідження демонструють високу ефективність затримки сполук As(V) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 в широкому діапазоні робочого тиску, ступеня відбору пермеату, pH, концентрації арсену та фонового електроліту. Хоча вплив температури на процес затримки As(V)

мембраною ESPA-1 систематично не досліджувався, не виявлено різниці між коефіцієнтом затримки арсенату при температурі 15 та 22-23 °C (рис.5.6, табл. 5.2). За оптимального тиску (табл. 5.2) коефіцієнт затримки As(V) мембраною ESPA-1 досягає 99,3% при ступеню відбору пермеату 90%.

Отримані результати узгоджуються з наявними в літературі даними, які свідчать про високу ефективність затримки сполук As(V) іншими типами зворотноосмотичних та нанофільтраційних мембран [261, 307, 312] (розділ 1.4).

Зокрема, в роботі [307] при обробці модельного розчину із вмістом As(V) 200 мкг/дм³ коефіцієнт затримки арсену зворотноосмотичною мембраною ES-10 досягав 99% при тиску 0,2-0,5 МПа та ступеню відбору пермеату 15%.

Оскільки в інтервалі рН 6,7-11,5 As(V) знаходиться у воді у вигляді двозарядного HAsO_4^{2-} [429], високі коефіцієнти затримки арсенату в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації пов'язуються з великим розміром його гідратованого іону [430] і, як наслідок, ефективним виключенням за розміром, а також з електростатичним відштовхуванням від поверхні мембрани (як правило, негативно зарядженої).

За відсутності достовірних даних щодо радіусу гідратованого іону HAsO_4^{2-} (а також його теплоти гідратації) в окремих роботах порівнюється коефіцієнт дифузії арсенат-іону в розчині з коефіцієнтами дифузії характерних для природних вод іонів. При цьому наголошується на наявності кореляції між коефіцієнтом дифузії іону та його гідратованим радіусом.

Як видно із табл. 5.6, коефіцієнт дифузії аніонів у розчині зменшується в ряду: $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HAsO}_4^{2-}$.

Таблиця 5.6 – Теплота гідратації (ΔH) та коефіцієнт дифузії (D) характерних для природних вод аніонів [305, 312, 374]

Іон	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	HAsO_4^{2-}
ΔH , кДж/моль	351	381	1109	-
$D \cdot 10^9$, м ² /с	2,030	1,185	1,065	0,323

У цьому ж ряду суттєво зростає теплота гідратації та затримка іонів зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами:



Наприклад, за даними дослідження [312] коефіцієнт затримки хлориду, бікарбонату та сульфату нанофільтраційною мембраною NF-300 (Osmonics Inc. USA) складає, відповідно, 54, 85 та 98%.

Аналіз отриманих в даній роботі результатів дозволяє зробити припущення, що основним механізмом затримки As(V) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 є виключення за розміром (стеричний фактор), тоді як роль електростатичного фактора в цьому процесі практично не виявляється. Дійсно, як було показано вище, при збільшенні концентрації NaCl у розчині від 1 до 3 г/дм³ коефіцієнт затримки арсенату залишається постійним, в той час, як заряд мембрани ESPA-1 при цьому, за даними дослідження [207], змінюється з негативного (дзета потенціал – 18 мВ) на позитивний (дзета потенціал + 10 мВ).

5.2.2 Дослідження закономірностей видалення As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П

В попередньому підрозділі була показана висока ефективність очищення води від сполук As(V) методом зворотного осмосу з використанням мембрани ESPA-1.

Оскільки робочий тиск в процесі нанофільтрації є нижчим, ніж в процесі зворотного осмосу, затрати енергії на НФ приблизно на 21% нижчі в порівнянні з аналогічною характеристикою процесу ЗО [312]. Крім того, в процесі НФ досягається більша продуктивність при меншому робочому тиску. В зв'язку із цим дослідження щодо перспектив використання нанофільтраційних мембран для видалення сполук As(V) мають значний практичний інтерес.

В даній роботі досліджено процес затримки арсенату нанофільтраційною мембраною ОПМН-П (табл. 2.2) в залежності від робочого тиску, ступеня відбору пермеату, рН, складу вихідного розчину, температури [431]. Мембрана ОПМН-П

найбільш широко використовується на практиці в порівнянні з іншими мембранами ЗАТ НТЦ Владипор завдяки ряду факторів, зокрема, відносній дешевизні, стабільності властивостей, хімічній стійкості, технологічності переробки в рулонні фільтруючі елементи [432].

Як видно із табл. 5.7, коефіцієнт затримки As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П при обробці модельного розчину складає (96,7-98,3)%. Це забезпечує зниження концентрації арсену в пермеаті до рівня, який значно нижчий рівня ГДК цього елементу в питній воді.

Таблиця 5.7 – Затримка сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П в залежності від робочого тиску та ступеня відбору пермеату

СВП, %	0,5 МПа			1,0 МПа			1,5 МПа		
	$C_{AsП.},$ мкг/дм ³	R, %	$J, \text{дм}^3/$ м ² ·год	$C_{AsП.},$ мкг/дм ³	R, %	$J, \text{дм}^3/$ м ² ·год	$C_{AsП.},$ мкг/дм ³	R, %	$J, \text{дм}^3/$ м ² ·год
25	1,5	98,3	15,2	-	-	28,5	2,6	97,1	40,5
50	1,8	98,0	15,1	1,8	98,0	27,8	2,5	97,2	39,8
75	1,6	98,2	15,1	1,9	97,9	27,7	2,4	97,3	39,8
90	2,2	97,5	14,9	2,3	97,4	27,1	2,9	96,7	39,1

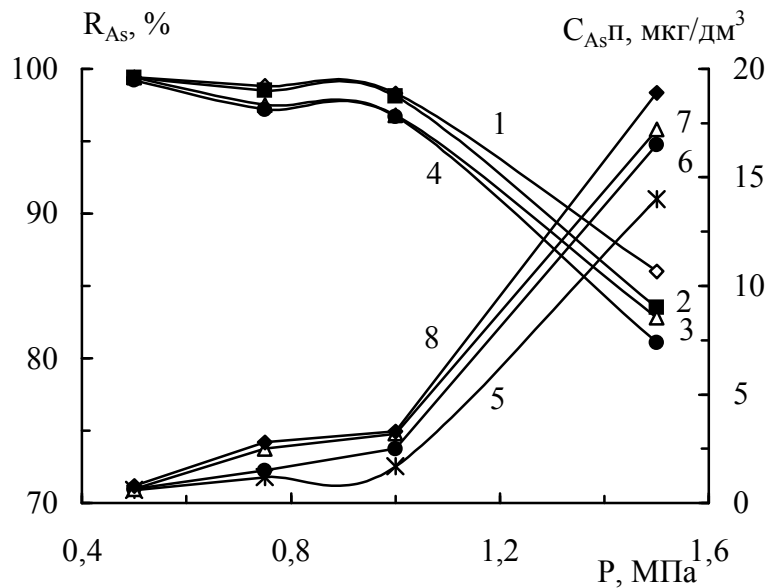
Примітка. Модельний розчин містив 90 мкг/дм³ As(V) та 1 г/дм³ NaCl; рН – 7,5; Т – 15-16 °С.

Близькі результати (коефіцієнт затримки As(V) – 93-99%) одержані також в дослідженнях [304, 312] при обробці реальних та модельних вод з використанням нанофільтраційних мембран 192-NF 300, NF-300 та TFC.

Висока селективність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П по відношенню до двозарядного арсенат-аніону HAsO_4^{2-} , у вигляді якого As(V) присутній у воді в інтервалі рН 6,7-11,5 [429], як вже відмічалось, може бути обумовлена стеричним (великий радіус гідратованого іону) і електростатичним (Доннанівське виключення) факторами. Як видно із табл. 2.2, селективність мембрани ОПМН-П при обробці розчину MgSO_4 , який містить двозарядні іони, складає 98,5%.

Зміна робочого тиску в інтервалі 0,5-1,5 МПа мало впливає на видалення As(V) мембраною ОПМН-П при здійсненні процесу за температури 15-16 °С (коефіцієнт затримки R при ступеню відбору пермеату 90% зменшується від 97,5 до 96,7%) (табл. 5.7).

Однак, при температурі 20-22 °С спостерігається суттєве зниження ефективності затримки As(V) мембраною ОПМН-П при тиску 1,5 МПа (рис. 5.9).



Модельний розчин містив 100 мкг/дм³ As(V) та 1 г/дм³ NaCl; рН – 7,8; Т – 20-22 °С.

Рисунок 5.9 – Вплив робочого тиску на коефіцієнт затримки (1-4) та залишкову концентрацію арсену в пермеаті (5-8) при ступенях відбору пермеату 25 (1, 5), 50 (2,6), 75 (3,7) та 90% (4,8)

Очевидно, це обумовлено зростанням впливу концентраційної поляризації на процес, що, в свою чергу, може бути обумовлено частковою дегідратацією арсенат-аніону при підвищенні температури, а також зменшенням товщини шару зв'язаної води в порах мембрани, що збільшує ефективний радіус пор останньої [397].

Враховуючи досить різке (на 16%) зменшення селективності мембрани по відношенню до As(V) при збільшенні тиску від 1,0 до 1,5 МПа можна припустити також, що отриманий ефект пов'язаний саме із впливом більш високого тиску.

Оскільки розрізняється первинна (ближня) та вторинна (дальня) гідратації, які характеризуються міцністю зв'язку молекул води з іоном [397], то при збільшенні тиску можлива часткова втрата іоном гідратної води із вторинної гідратної оболонки, що зменшує ефективність його затримки мембраною [312, 430, 433]. Саме цим фактором в дослідженні [430] пояснюється збільшення проникності іонів (в тому числі і багатозарядних – SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) через мембрану NF-90 при переході від обробки в режимі перехресних (cross flow) потоків до обробки в тупиковому (dead end) режимі (рис. 5.10).

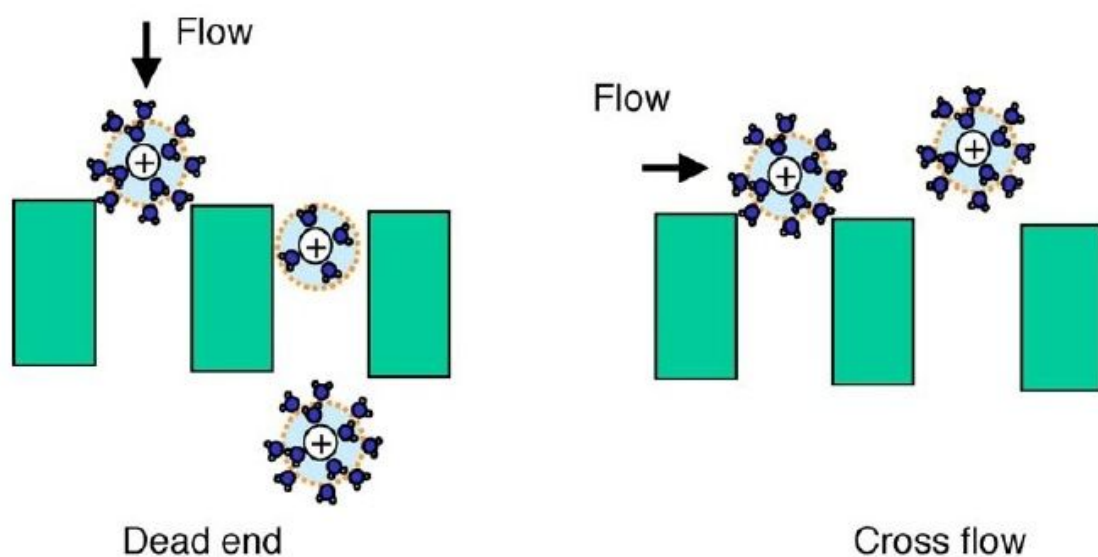


Рисунок 5.10 – Транспорт іонів в процесі нанофільтрації в режимі “dead end” та “cross flow” [430].

При подальшому підвищенні температури (до 22-25 °C) описані вище процеси посилюються, і зменшення коефіцієнта затримки As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П спостерігається, як показали дослідження, при нижчому (1,0 МПа) тиску (табл. 5.8).

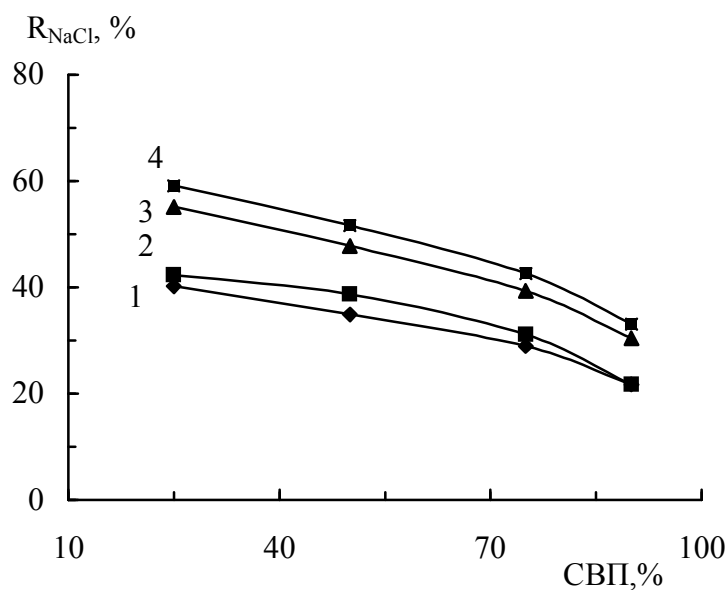
Збільшення ступеня відбору пермеату від 25 до 90% мало впливає на ефективність затримки As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П (табл. 5.7, 5.8, рис. 5.9). Однак, цей вплив стає більш помітним при високих температурах (22-25 °C) та тисках (1,0-1,5 МПа), що є зрозумілим, оскільки, як вже згадувалося вище, в цих умовах зростає вплив концентраційної поляризації на процес видалення арсенату.

Таблиця 5.8 – Затримка сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П в залежності від робочого тиску та ступеня відбору пермеату

СВП, %	0,5 МПа			1,0 МПа		
	$C_{AsП.},$ мкг/дм ³	R, %	$J,$ дм ³ /м ² ·год	$C_{AsП.},$ мкг/дм ³	R, %	$J,$ дм ³ /м ² ·год
25	2,4	97,6	21,9	14,8	85,2	44,8
50	2,5	97,5	21,2	17,0	83,0	44,8
75	2,8	97,2	21,2	17,5	82,5	44,7
90	3,4	96,6	21,0	19,0	81,0	44,0

Примітка. Модельний розчин містив 100 мкг/дм³ As(V) та 1 г/дм³ NaCl; pH – 7,5; T – 24-25 °C.

Затримка хлориду натрію мембраною ОПМН-П зменшується приблизно в 1,5 рази при збільшенні ступеня відбору пермеату від 25 до 90% і зростає в такій же мірі при збільшенні тиску від 0,5 до 1, 5 МПа (рис. 5.11).

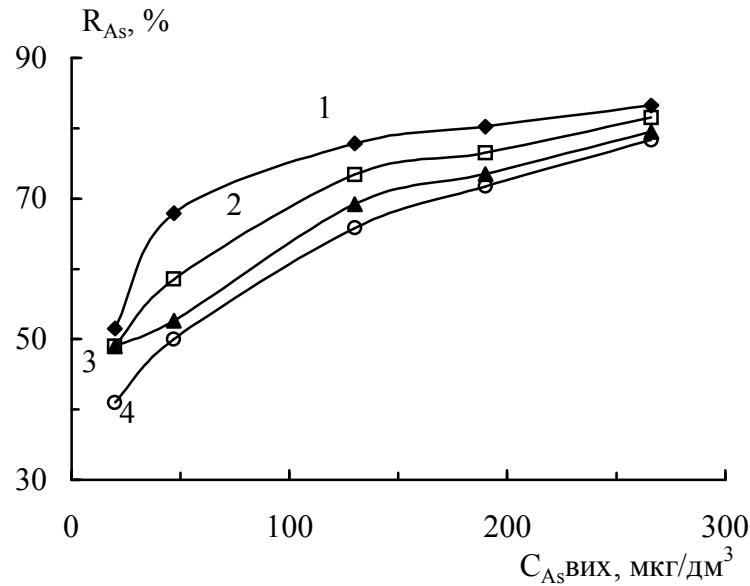


Модельний розчин містив 100 мкг/дм³ As(V) та 1 г/дм³ NaCl. pH – 7,8; T – 20-22 °C.

Рисунок 5.11 – Затримка хлориду натрію нанофільтраційною мембраною ОПМН-П при тиску 0,5 (1), 0,75 (2), 1,0 (3) та 1,5 (4) МПа в залежності від ступеня відбору пермеату.

Аналогічні тенденції спостерігалися також при дослідженні затримки хлориду натрію зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 (табл. 5.3), і вони свідчать, очевидно, про суттєвий вплив концентраційної поляризації та внутрішньодифузійної кінетики на даний процес.

Результати дослідження впливу концентрації As(V) у вихідному розчині на коефіцієнт затримки арсену мембраною ОПМН-П наведено на рис. 5.12.



Модельний розчин містив $1 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$; $\text{pH} = 7,5$; $P = 1,5 \text{ МПа}$; $T = 21,3\text{-}23,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Рисунок 5.12 – Залежність коефіцієнта затримки As(V) мембраною ОПМН-П від його концентрації у вихідній воді при ступенях відбору пермеату 25 (1), 50 (2), 75 (3) та 90% (4)

Як видно із рис. 5.12, при підвищенні концентрації As(V) у вихідному розчині від 20 до 270 мкг/дм^3 коефіцієнт затримки арсенату мембраною ОПМН-П зростає з $41,0$ до $78,3\%$ (ступінь відбору пермеату – 90%).

Вказана залежність характерна для розчинів з низькою концентрацією компонента і може бути пояснена, як уже зазначалося у розділі 4.2, на основі капілярно-фільтраційної моделі механізму селективної проникності. Оскільки при заданій температурі ($21,3\text{-}23,0 \text{ }^\circ\text{C}$) робочий тиск, при якому здійснювалися описані вище дослідження, не був оптимальним для видалення As(V) мембраною

ОПМН-П (рис. 5.9), то ефективність затримки арсену була низькою, що відобразилося на якості отриманих пермеатів (табл. 5.9).

Таблиця 5.9 – Концентрація As(V) в пермеаті в залежності від його концентрації у вихідній воді в процесі нанофільтраційної обробки з використанням мембрани ОПМН-П

СВП, %	$C_{As(V)вих}, \text{мкг/дм}^3$				
	20,0	50,0	130,0	190,0	270,0
	$C_{AsП}, \text{мкг/дм}^3$				
25	9,7	15,1	28,8	37,6	44,7
50	10,2	19,5	34,6	44,6	49,2
75	11,4	22,3	40,1	50,3	54,4
90	11,8	23,5	44,4	53,7	57,7

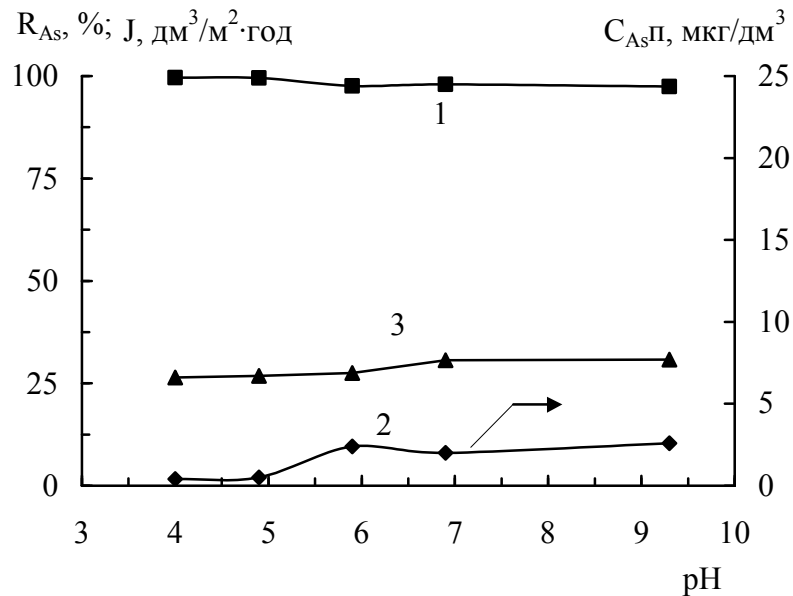
Примітка. Модельний розчин містив $1 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$; $\text{pH}=7,5$; $P=1,5 \text{ МПа}$; $T=21,3\text{-}23,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Як видно із табл. 5.9, за вказаних умов проведення експериментів концентрація арсену в усіх отриманих пермеатах значно перевищує його гранично-допустиму концентрацію в питній воді.

Таким чином, результати досліджень, наведені в табл. 5.7, 5.8 та на рис. 5.9, свідчать про необхідність вибору оптимального робочого тиску в залежності від температури з метою досягнення максимальної ефективності видалення As(V) із води нанофільтраційною мембраною ОПМН-П.

Як видно із рис. 5.13, зміна pH в інтервалі 4,0-9,3 практично не впливає на коефіцієнт затримки As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П.

Дещо вища затримка арсену при pH 4,0-4,9 обумовлена, вірогідніше всього, більш низькою температурою здійснення процесу (вказані дослідження проведені при температурі 12-13 $^\circ\text{C}$, в той час як дослідження в інтервалі pH 5,9-9,3 виконані за температури 15-16 $^\circ\text{C}$).



Модельний розчин: $100 \text{ mg/dm}^3 \text{ As(V)}$, $1 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$; $P - 1,0 \text{ МПа}$; СВП – 75%; $T - 12-16 \text{ }^\circ\text{C}$.

Рисунок 5.13 – Вплив рН на коефіцієнт затримки As(V) (1), його концентрацію в пермеаті (2) та питому продуктивність мембрани (3) в процесі нанофільтраційної обробки з використанням мембрани ОПМН-П

Підвищення коефіцієнта затримки As(V) на 1-2% нанофільтраційною мембраною (192-NF 300) при температурі $< 15 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігалось також в дослідженні [304]. Як видно із рис. 5.13, при рН 4,0-4,9 (температура $12-13 \text{ }^\circ\text{C}$) спостерігається і нижча питома продуктивність мембрани.

Враховуючи отримані результати (рис. 5.13), а також результати інших дослідників [53, 310, 311], можна стверджувати, що стеричний фактор є домінуючим в процесі затримки сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П. Дійсно, як наголошується в [53], для мембран, які затримують As переважно за зарядовим механізмом (з порівняно великим розміром пор), властиве підвищення коефіцієнта затримки As(V) з ростом рН розчину від 4 до 6-7, що пов'язано з трансформуванням однозарядного арсенат-аніону в двозарядний.

При підвищенні концентрації хлориду натрію у розчині від 1 до 3 g/dm^3 чи заміні хлориду натрію на суміш NaCl та Na_2SO_4 ефективність затримки сполук

As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П практично не змінюється (табл. 5.7 та 5.10).

Таблиця 5.10 – Затримка сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П в присутності 3 г/дм³ фонового електроліту

СВП, %	NaCl			NaCl (1 г/дм ³) + Na ₂ SO ₄ (2 г/дм ³)		
	C _{As п.} , мкг/дм ³	R _{As} , %	J, дм ³ / м ² ·год	C _{As п.} , мкг/дм ³	R _{As} , %	J, дм ³ / м ² ·год
25	1,9	98,1	22,6	1,8	98,2	27,0
50	2,0	98,0	22,1	1,8	98,2	25,5
75	2,3	97,7	22,1	2,2	97,8	24,0
90	2,6	97,4	22,0	2,5	97,5	20,9

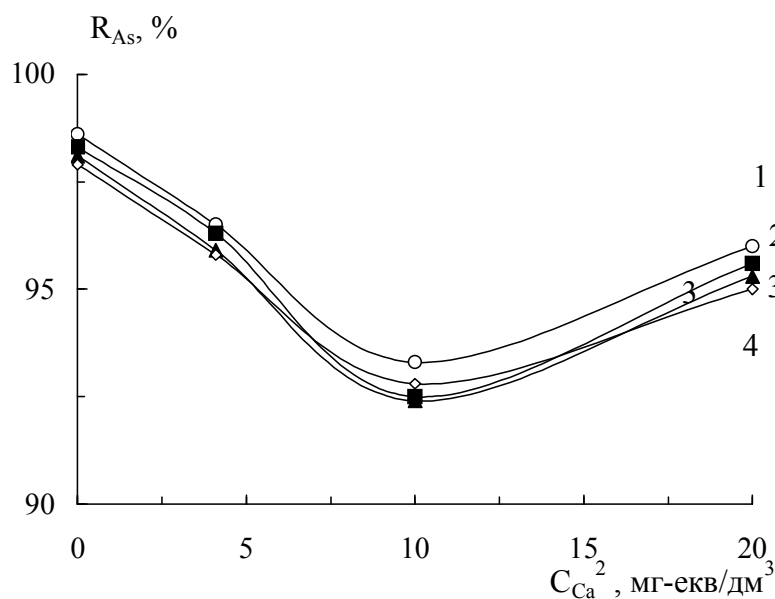
Примітка. Модельний розчин містив 100 мкг/дм³ As(V); pH – 7,0-7,5; P – 1,0 МПа; T – 15-16 °C.

Оскільки, крім хлорид-іонів та сульфат-іонів, характерними компонентами природних вод є солі жорсткості та бікарбонат-іони, в роботі досліджено їх вплив на затримку сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П.

Як видно із рис. 5.14, в присутності іонів Ca²⁺ коефіцієнт затримки арсенату помітно знижується.

В роботі [305] повідомляється про зменшення негативних значень дзета-потенціалу нанофільтраційної мембрани NF-45 в присутності іонів Ca²⁺, що обумовлено взаємодією останніх з функціональними групами мембрани.

Очевидно, при обробці модельних розчинів, що містять Ca²⁺, відбувається зниження негативного заряду мембрани ОПМН-П, що призводить до погіршення ефективності затримки нею As(V). Таким чином, в процесі обробки арсенат-вмісних розчинів нанофільтраційною мембраною ОПМН-П виявляється вклад електростатичної складової в механізм затримки арсену.



Модельний розчин: 120 мкг/дм³ As(V), 1 г/дм³ NaCl, CaCl₂; pH – 7,5; P – 1,0 МПа; T – 17-18 °C.

Рисунок 5.14 – Вплив іонів Ca²⁺ на коефіцієнт затримки As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П при ступенях відбору пермеату 25 (1), 50(2), 75(3) та 90% (4)

Як показали подальші дослідження, ефективність мембрани, яка контактувала з Ca²⁺, в процесі вилучення As(V) практично відновлюється, якщо її повторно використати для обробки розчинів хлориду натрію, що не містять кальцію.

В табл. 5.11 наведено результати двох послідовних дослідів, які були виконані з використанням мембрани, що застосовувалась у серії експериментів, результати яких наведено на рис. 5.14.

Як видно із табл. 5.11, вже при обробці другої порції розчину, який містить в якості фонового електроліту лише хлорид натрію, затримка As(V) мембраною ОПМН-П складає 96,8-98,0%, що наближається до початкової характеристики мембрани (97,9-98,6%) за вказаним показником (рис. 5.14).

Таблиця 5.11 – Результати нанофільтраційної обробки арсенатвмісного розчину мембраною ОПМН-П, що попередньо використовувалася для обробки розчинів з вмістом Ca^{2+} 4,5-20 мг-екв/дм³ (рис. 5.14)

СВП, %	Дослід 1 ($V_{\text{р-ну}} = 100 \text{ см}^3$)			Дослід 2 ($V_{\text{р-ну}} = 200 \text{ см}^3$)		
	$C_{\text{AsП}}$, мкг/дм ³	R_{As} , %	$R_{\text{солей}}$, %	$C_{\text{AsП}}$, мкг/дм ³	R_{As} , %	$R_{\text{солей}}$, %
25	7,4	93,8	49,1	2,4	98,0	46,2
50	8,1	93,3	41,6	3,1	97,4	40,1
75	8,5	92,9	33,4	3,4	97,2	31,7
90	9,2	92,3	24,6	3,9	96,8	23,9

Примітка. Модельний розчин містив 120 мкг/дм³ As(V) та 1 г/дм³ NaCl; pH – 7,4; P – 1,0 МПа; T – 17,0-18,0 °C.

Результати дослідження впливу бікарбонат-іонів на затримку сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П наведено в табл. 5.12.

Як видно із таблиці, заміна фонового електроліту в арсенатвмісному розчині з хлориду натрію на бікарбонат натрію призводить до суттєвого зменшення затримки As(V) мембраною. Причому, вказаний ефект спостерігається вже при порівняно низькій концентрації NaHCO_3 – 0,5 г/дм³.

Отриманий результат виявився дещо несподіваним, оскільки, як було показано вище, затримка As(V) мембраною ОПМН-П в присутності 3 г/дм³ NaCl чи суміші NaCl з Na_2SO_4 (табл. 5.10) залишається практично такою ж, як і в присутності 1 г/дм³ NaCl.

Зменшення ефективності затримки As(V) мембраною ОПМН-П в бікарбонатних розчинах може бути пов'язане із значно кращою затримкою бікарбонат-іону цією мембраною (75-90%) в порівнянні з затримкою хлорид-іону (23,7-48,8%) (табл. 5.12).

Як відмічається в роботах [305, 397], при обробці багатокомпонентного розчину затримка певного іону покращується в присутності іону, що характеризується більш високою проникністю через мембрану і має однаковий з

досліджуваним іоном знак заряду. Даний висновок витікає із аналізу рівнянь для розрахунку селективності мембрани за окремими іонами при обробці багатокомпонентних неконцентрованих розчинів суміші сильних електролітів. Вказані рівняння отримано методом, який базується на врахуванні зміни міжфазного потенціалу при переході від бінарного розчину до багатокомпонентного [397].

Таблиця 5.12 – Результати обробки хлоридних та бікарбонатних модельних арсенатвмісних розчинів з використанням мембрани ОПМН-П

Фоновий електроліт	Ступінь відбору пермеату, %	$C_{Asп}$, мкг/дм ³	R_{As} , %	$R_{солі}$, %	J , дм ³ /м ² ·год
1 г/дм ³ NaCl	25	1,9	98,3	48,8	81,3
	50	2,2	98,1	41,5	79,7
	75	2,5	97,8	32,8	77,8
	90	2,9	97,5	23,7	76,5
0,5 г/дм ³ NaHCO ₃	25	2,8	97,6	90,0	78,5
	50	3,3	97,1	87,6	76,9
	75	6,8	94,0	82,8	75,9
	90	8,9	92,2	74,7	74,1
1,0 г/дм ³ NaHCO ₃	25	5,6	95,1	85,9	75,7
	50	7,3	93,7	84,9	73,1
	75	8,6	92,5	81,3	72,1
	90	7,9	93,1	75,6	69,8

Примітка. C_{As} – 115 мкг/дм³; рН – 8,25-8,30; Р – 1,0 МПа; Т – 17,0-18,0 °С.

В дослідженні [305] показано, що затримка As(V) нанофільтраційною мембраною NF-45 суттєво покращується при обробці розчинів, які містять 0,01 моль/дм³ NaCl та 0,001 моль/дм³ NaHCO₃ (бікарбонат використовувався з метою створення рН, характерного для природних вод – 8,1-8,2), в порівнянні з

обробкою розчинів, які містять в якості фонового електроліту лише $0,001 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$. Зокрема, при концентрації As(V) в розчині 100 мкг/дм^3 коефіцієнт затримки арсену в процесі обробки хлоридвмісних розчинів складає 90%, в той час, як при обробці вільних від хлориду розчинів – лише 85%. При зменшенні концентрації арсену в розчині вказані показники відрізняються в більшій мірі, складаючи 65 та 45% відповідно при концентрації As(V) 10 мкг/дм^3 [305].

Таким чином, виявлене в даній роботі зменшення ефективності видалення As(V) мембраною ОПМН-П при обробці модельних розчинів, що містять бікарбонат-іони (табл. 5.12), обумовлене, скоріш за все, не негативним впливом бікарбонату на вказаний процес, а відсутністю його позитивного впливу на затримку арсенату, як це має місце в процесі обробки модельних розчинів, що містять хлорид.

Оскільки при дослідженні сульфатвмісних модельних розчинів до складу останніх входив хлорид (табл. 5.10), зниження коефіцієнта затримки As(V) у цьому випадку не спостерігалось, не дивлячись на те, що затримка сульфат-аніону мембраною ОПМН-П є вищою, ніж затримка бікарбонату.

Результати нанофільтраційної обробки з використанням мембрани ОПМН-П підземної води, хімічні показники якої подано в табл. 5.13, наведено в табл. 5.14. Сполуки As(V) дозувалися у реальну воду у вигляді розчину Na_3AsO_4 .

Як видно із табл. 5.14, коефіцієнт затримки As(V) мембраною ОПМН-П при обробці підземної води складає 93,3 та 95,7% при ступені відбору пермеату 90% та концентрації арсену у вихідному розчині, відповідно, 116 та 220 мкг/дм^3 . Це забезпечує отримання пермеатів, які відповідають якості питної води за вмістом сполук As . Збільшення концентрації арсену у воді призводить до покращення його затримки, що узгоджується з результатами, наведеними на рис. 5.12.

Таким чином, результати проведених досліджень демонструють високу ефективність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П в процесі затримки As(V) при обробці вод різного складу в широкому діапазоні робочого тиску, ступеня відбору пермеату, рН та температури.

Таблиця 5.13 – Хімічні показники реальної підземної води (бювет м. Київ, вул. Ірпінська, 76)

Показник	Значення
рН	7,2
Жорсткість, мг-екв/дм ³	4,5
Лужність, мг-екв/дм ³	6,0
Бікарбонати, мг/дм ³	366
Хлориди, мг/дм ³	10,0
Натрій, мг/дм ³	10,0
Калій, мг/дм ³	6,6
Фториди, мг/дм ³	0,2
Нітрати, мг/дм ³	0,6
Залізо, мг/дм ³	0,06
Каламутність, мг/дм ³	< 0,3
Перманганатна окиснюваність, мг/дм ³	0,1

Таблиця 5.14 – Затримка As(V) мембраною ОПМН-П в процесі обробки реальної води (бювет м. Києва, вул. Ірпінська, 76)

СВП, %	C _{As(V)} вих, мкг/дм ³							
	116,0				220,0			
	C _{AsП} , мкг/дм ³	R _{As} , %	R _{солей} , %	J, дм ³ / м ² ·год	C _{AsП} , мкг/дм ³	R _{As} , %	R _{солей} , %	J, дм ³ / м ² ·год
25	4,9	95,8	85,6	84,3	4,1	98,1	85,4	75,7
50	6,5	94,4	84,3	82,4	6,9	96,9	83,8	74,2
75	7,0	94,0	81,9	79,8	8,4	96,2	81,7	74,1
90	7,7	93,3	79,7	77,8	9,4	95,7	79,3	72,9

Примітка. Р – 1,0 МПа; Т – 16,0-17,0 °С.

Для встановлення достовірності одержаних експериментальних результатів методом статистичної обробки була виконана серія дослідів ($n=5$) з визначення затримки As(V) мембраною ОПМН-П при вихідній концентрації арсену 100 мкг/дм^3 , хлориду натрію 1 г/дм^3 , рН 7,3, тиску $1,0 \text{ МПа}$ та температурі $15-16 \text{ }^\circ\text{C}$. Ступінь відбору пермеату – 90%.

Довірчий інтервал при визначенні концентрації арсену у вихідному розчині при статистичній вірогідності 0,95 складав $97,72 \pm 7,14 \text{ (мкг/дм}^3\text{)}$, в пермеаті – $2,76 \pm 0,48 \text{ (мкг/дм}^3\text{)}$. Відносна похибка визначення коефіцієнта затримки As(V), розрахована через частинну похідну (розділ 2.3), складає 0,18%. Коефіцієнт затримки As(V) мембраною ОПМН-П при вихідній концентрації арсену 100 мкг/дм^3 , хлориду натрію – 1 г/дм^3 , рН 7,3, тиску $1,0 \text{ МПа}$, температурі $15-16 \text{ }^\circ\text{C}$ та ступеню відбору пермеату досягає $97,7 \pm 0,2 \text{ (\%)}$ при статистичній вірогідності 0,95.

Як вже наголошувалося раніше, висока ефективність затримки арсенату мембранами ESPA-1 та ОПМН-П при концентрації As у воді $50-400 \text{ мкг/дм}^3$ узгоджується з наявними в літературі даними щодо затримки As(V) зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами інших типів.

Разом із тим, в роботі [374] на основі досліджень затримки ряду компонентів ацетатцелюлозною мембраною було зроблено висновок, що зворотний осмос є малоефективним при дуже низьких концентраціях електроліту ($10^{-5} \text{ моль/дм}^3$). На наш погляд, вказаний висновок суперечить теорії капілярно-фільтраційної моделі селективної проникності зворотноосмотичних мембран, розробленій автором згаданого вище дослідження. Дійсно, у відповідності з цією моделлю селективність мембрани визначається розчинністю компонента у фазі зв'язаної води на поверхні та в порах мембрани, яка, в свою чергу, залежить від природи мембрани, а також від ступеня гідратації іону, який затримується. Тому, зрозуміло, що залежність коефіцієнта затримки від концентрації не може бути ідентичною для різних типів мембран та компонентів. В роботі [374] не досліджувалася затримка арсенату, і як вже відмічалось, використовувалась ацетатцелюлозна мембрана.

Виконані в даній дисертаційній роботі дослідження підтверджують, що при зростанні концентрації компонента (бору та арсену) у розчині коефіцієнт його затримки зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами збільшується. Однак інтервал концентрацій, в якому вказане зростання спостерігається, для кожного елементу є індивідуальним і залежить від природи мембрани. Наприклад, коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 при pH 11,0 зростає при підвищенні концентрації бору в інтервалі від 1,2 до 5,0 мг/дм³ (рис. 4.19), а коефіцієнт затримки As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П – при зростанні концентрації арсену в інтервалі 0,05-0,3 мг/дм³ (рис. 5.12). В той же час, затримка As(V) мембраною ESPA-1 при збільшенні концентрації As(V) у розчині в інтервалі 0,05-0,3 мг/дм³ практично не змінюється (~99%), що свідчить про те, що для цієї мембрани зростання коефіцієнта затримки арсену спостерігається при більш низьких концентраціях цього елементу. Отримані закономірності узгоджуються з капілярно-фільтраційною моделлю механізму селективної проникності в процесі зворотного осмосу.

5.3 Розробка ефективних та екологічно-доцільних технологічних схем глибокого вилучення сполук арсену з води в процесі баромембранного опріснення

Як було показано в розділі 5.2, пермеати, отримані при опрісненні розчинів, що містять As(III) та мають характерне для природних вод рН, з використанням мембрани ESPA-1, мають потребу в доочищенні з метою кондиціонування за вмістом даного компонента. Очевидно, що це в рівній мірі стосується також пермеатів, отриманих в процесі нанофільтраційної обробки арсеніт-вмісних розчинів з використанням мембрани ОПМН-П.

Кондиціонування пермеату за вмістом арсену можна здійснювати сорбційним методом з використанням сорбентів на основі гідроксиду заліза, які вважаються в наш час найбільш перспективними для очищення арсеновмісних природних прісних вод [291, 434].

Однак, крім того, що сорбційне кондиціювання пермеату є додатковою стадією процесу одержання питної води і спричиняє підвищення її вартості, серйозною проблемою, яка виникає при практичній реалізації цього процесу, є необхідність утилізації відпрацьованих сорбентів. В спеціальній літературі пропонується ховати наповнення фільтрів (з концентрацією не більше 5 мг As/дм³) на обладнаному сховищі відходів [297, 298]. Однак, ми вважаємо таке рішення неприйнятним, оскільки це неминуче призводить до вторинного забруднення довкілля токсичними сполуками арсену.

Створення сильнолужного середовища (рН 11,0) у воді, яка обробляється, для посилення дисоціації арсенітної кислоти та утворення відповідних аніонів, що краще затримуються мембранами, хоч і дозволяє забезпечити зниження вмісту арсену в пермеаті до гранично-допустимої концентрації для питної води (розділ 5.2.1), однак породжує небезпеку осадження на мембранах малорозчинних сполук кальцію та магнію.

Ще одним шляхом вирішення проблеми підвищеного вмісту арсену в пермеатах є попереднє окиснення As(III) у воді, яка обробляється, до As(V), оскільки трансформація арсеніту в арсенат є гарантією високої затримки цього токсичного компонента в процесі подальшої зворотноосмотичної та нанофільтраційної обробки.

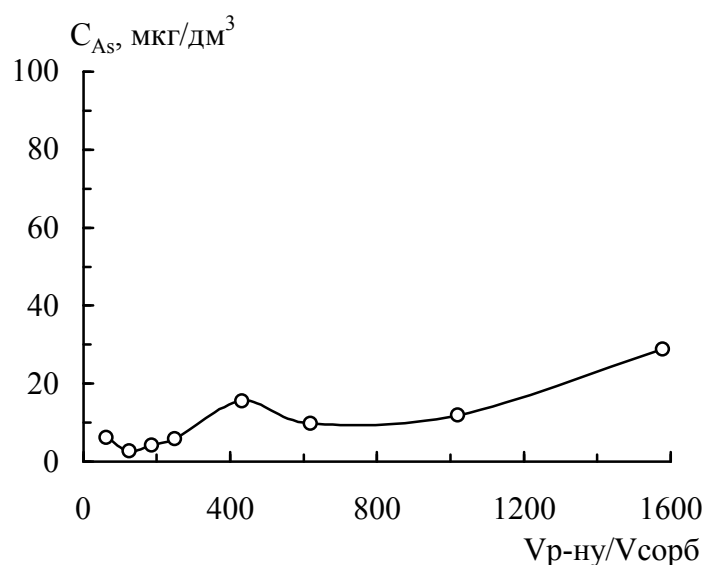
В даній роботі проведено дослідження з розробки ефективних та екологічно-доцільних технологічних схем, які забезпечують отримання пермеатів, що відповідають якості питної води за вмістом сполук арсену, а також мінімізують, чи повністю виключають ризик вторинного забруднення навколишнього середовища [428].

Дослідження сорбції As(III) залізовмісним сорбентом в динамічних умовах здійснювали з використанням модельного розчину, що містив 100 мкг/дм³ As, 1 г/дм³ NaCl і мав рН 7,8. Об'ємна швидкість подачі модельного розчину складала 1 см³/хв (лінійна – 0,9 м/год).

Залізовмісний сорбент одержували на основі вітчизняного катіоніту КУ- 2-8 у три стадії за методикою, наведеною в роботі [241]. На першій стадії через

катионіт КУ- 2-8, підготовлений у відповідності з [327] в H^+ формі, пропускали розчин $FeCl_3$ (4% мас.) із рН 2,0 до вирівнювання концентрації хлориду заліза на вході та виході із колонки. На другій стадії для одночасної десорбції $Fe(III)$ і осадження гідратованого оксиду заліза у фазі сорбенту через нього пропускали розчин, що містив хлорид натрію (5%) та гідроксид натрію (5%). Промивання сорбенту здійснювали водою, після чого сорбент висушували при температурі 50-60 °С протягом 60 хвилин.

Вихідна крива сорбції $As(III)$ з модельного розчину залізовмісним сорбентом на основі катионіту КУ- 2-8 наведена на рис. 5.15.



Концентрація $Fe(OH)_3$ в сорбенті – 11,5 мас.%; Модельний розчин містив 110 мкг/дм³ $As(III)$, 1 г/дм³ $NaCl$; рН – 7,8.

Рисунок 5.15. Вихідна крива сорбції $As(III)$ сорбентом КУ-2-8, модифікованим сполуками заліза

Як видно із рисунка, один об'єм залізовмісного сорбенту на основі катионіту КУ- 2-8 в умовах експерименту очищає до ГДК близько 1000 об'ємів модельного розчину, що містить 100 мкг/дм³ $As(III)$.

Однак, при використанні сорбційного методу очищення води від сполук арсену, як вже наголошувалося, серйозною проблемою є утилізація відпрацьованого сорбенту.

В той же час, регенерація відпрацьованого сорбенту і наступна утилізація утворених регенераційних арсеновмісних розчинів з метою запобігання збитків навколишньому середовищу є також проблематичними, оскільки утворені регенераційні розчини містять порівняно низькі концентрації арсену та досить високі концентрації гідроксиду натрію.

Так, у відповідності з [241], для регенерації відпрацьованого в процесі сорбції арсену залізовмісного сорбенту на основі сульфокатіонітової смоли Purolite C-145 використовують 2,5 М розчин гідроксиду натрію. При цьому ступінь регенерації сорбенту досягає 98% при витраті 8 об'ємів розчину лугу на 1 об'єм сорбенту. Для порівняння, при регенерації борселективного сорбенту Amberlite 743, з використанням якого вирішують проблему підвищеного вмісту бору в пермеаті зворотноосмотичних установок, використовують 0,25 М розчин соляної кислоти (витрата - 5 об/об сорбенту) [402].

Проведені нами дослідження з регенерації відпрацьованого в процесі сорбції As(III) залізовмісного сорбенту на базі катіоніту КУ-2-8 0,2 М розчином гідроксиду натрію, показали (рис. 5.16), що в цьому випадку ступінь вилучення арсену складає лише близько 10,7% при витраті 16 об'ємів лужного розчину на об'єм сорбенту.

Автори дослідження [253] наголошують, що вони свідомо не розглядають можливість регенерації сорбентів після сорбції сполук арсену, оскільки це призводить до продукування значної кількості високотоксичних регенераційних розчинів.

З огляду на вищевикладене, можна зробити висновок, що при використанні методів нанофільтрації та зворотного осмосу у якості самостійних методів одержання питної води із солонуватих підземних арсеновмісних вод найбільш раціональним вирішенням проблеми підвищеного вмісту As в пермеаті є створення умов, що дозволяють видалити As(III) із води до необхідних меж у процесі самого мембранного опріснення. Це дозволить уникнути необхідності кондиціонування пермеату за вмістом арсену сорбційним методом, виключивши

виникнення згаданих вище проблем та пов'язаних з ними ризиків вторинного забруднення довкілля.

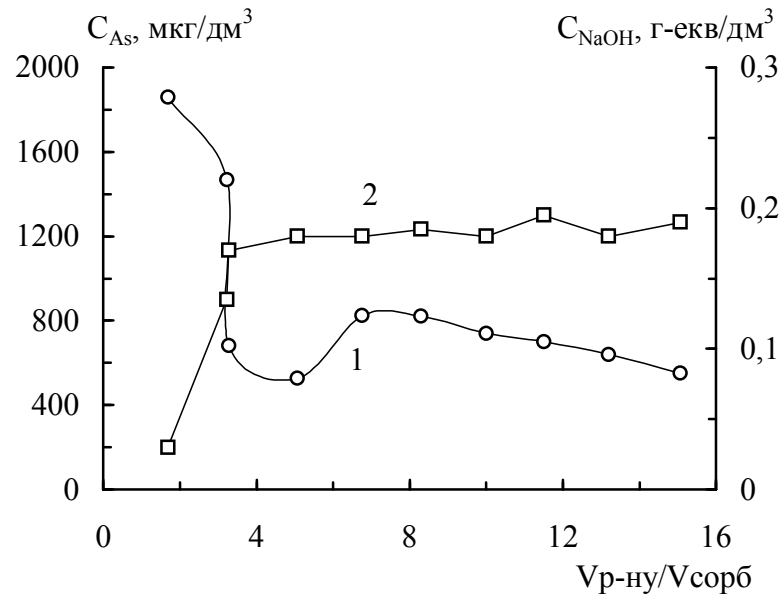


Рисунок 5.16 – Зміна концентрації арсену (1) та луку (2) в елююючому розчині в процесі регенерації модифікованого залізом сорбенту КУ- 2-8 розчином гідроксиду натрію (0,2 моль/дм³)

Як вже наголошувалося раніше, підвищення ефективності затримки сполук арсену в процесі зворотноосмотичної та нанофільтраційної обробки можливе завдяки попередньому окисненню арсеніту у водному розчині до арсенату.

В [275] досліджено процес окиснення As(III) озоном, чистим киснем та повітрям в процесі обробки підземної води, що містила 46-62 мкг/дм³ арсену, 0,1-1,1 мг/дм³ заліза, 0,009-0,016 мг/дм³ мангану. Показано, що окиснення As(III), частка якого становила близько 70% від загальної кількості арсену у воді, відбувається швидко лише при використанні озону (50% за 4 хвилини), в той час як при використанні чистого кисню та повітря – за 2-5 і 4-9 днів відповідно (в залежності від вмісту заліза у воді).

За даними дослідження [435], 19% арсеніту окиснюється до арсенату чистим киснем протягом 15 хвилин при вихідній концентрації арсеніту 67 мкг/дм³. При аерації підземної води повітрям або киснем протягом 5 діб окиснюється 55% арсеніту. В роботі [436] також показано, що розчинений у воді

кисень і мікрокількості пероксиду не окиснюють As(III) ефективно протягом періоду, вимірюваного годинами.

Таким чином, аерація розчину не забезпечує ефективного окиснення As(III) до As(V), і для реалізації цього процесу вимагається використання сильних реагентів, наприклад, озону чи перманганату калію [275, 277].

Однак, зрозуміло, що використання реагентних методів в процесах баромембранного опріснення є вкрай небажаним.

В роботі [437] вперше виявлена можливість фотокаталітичного окиснення As(III) до As(V) у присутності TiO_2 та кисню. Дослідження цього процесу особливо активізувалися після того, як було встановлено [438], що він протікає протягом декількох хвилин, завдяки чому має перспективи використання у галузі водоочищення. Так, при дозі TiO_2 $0,01 \text{ г/дм}^3$ і вихідній концентрації As(III) 100 мкг/дм^3 практично повне окиснення арсеніту ($C_{\text{As(III)}} < 2 \text{ мкг/дм}^3$) в умовах експерименту спостерігалось вже через 200 сек.

В дослідженні [263] показано, що використання даної фотокаталітичної реакції призводить також до деградації монометиларсенату та диметиларсенату з утворенням As(V).

Фотокаталізатор TiO_2 виступає також як сорбент для арсенату (і, частково, арсеніту) [281, 282]. Однак, незважаючи на ефективне окиснення арсеніту до арсенату в результаті фотокаталітичної реакції у присутності TiO_2 , одночасне видалення арсену з води в цьому процесі є проблематичним, оскільки TiO_2 має низьку сорбційну ємність по відношенню до зазначеного токсиканту [280, 439]. У зв'язку із цим в наш час широко досліджуються гібридні системи, в яких фотокаталітична обробка арсеновмісних розчинів використовується в комбінації з ефективними методами видалення As(V), в основному, сорбційними [263, 279].

В даній роботі вперше пропонується поєднати метод фотокаталітичного окиснення зі зворотноосмотичною чи нанофільтраційною обробкою для ефективного видалення сполук арсену з води [428, 440].

Для фотокаталітичного окиснення As(III) до As(V) використовували лампу високого тиску СВД-120А (довжина хвилі 254 нм) з енергетичною освітленістю

18,9 Вт/м² та фотокаталізатор TiO₂ Degussa P 25 (табл. 5.15).

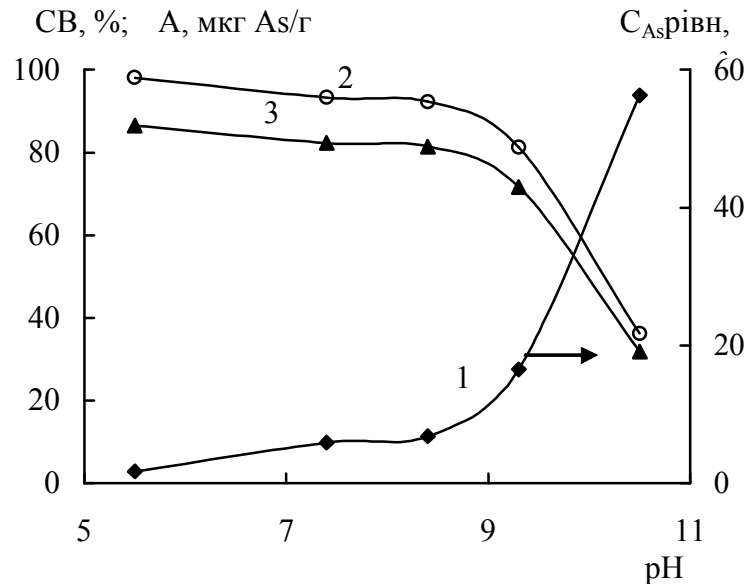
Таблиця 5.15 – Фізико-хімічні властивості діоксиду титану, використаного в експериментальних дослідженнях

Зразок	Degussa P 25
Склад	~80% анатазу та ~20% рутилу
Густина, (г/см ³)	3,8
Поверхня, м ² /г	~ 55
Середній розмір часток, нм	~ 30
Пористість	Непористий

З метою вибору концентрації діоксиду титану в воді, яка обробляється, здійснено дослідження процесу сорбції As(III) фотокаталізатором TiO₂ в статичних умовах. Для цього 0,1 г сорбенту заливали 100 см³ досліджуваного розчину (з різним значенням рН) і перемішували протягом 60 хвилин. Розчин центрифугували (8000 об/хв) протягом 15 хвилин та відбирали пробу для визначення вмісту арсену.

Як видно з рис. 5.17, при дозі TiO₂ 1 г/дм³ ступінь вилучення As(III) в інтервалі рН 5,5-9,3 перевищує 80%, тому в подальших дослідженнях концентрація TiO₂ у розчині була зменшена до 10 мг/дм³. В сильнолужному середовищі ефективність сорбції арсену оксидом титану істотно знижується, що пов'язано, очевидно, з конкуруючим впливом на процес ОН-іонів.

При дослідженні процесу фотокаталітичного окиснення з наступною зворотноосмотичною обробкою в мірну склянку ємністю 1 дм³ поміщали 100 см³ досліджуваного розчину, додавали 1,0 см³ розчину TiO₂ з концентрацією 1 г/дм³ (отримана концентрація TiO₂-10 мг/дм³) і опромінювали лампою СВД-120А протягом 60 хвилин при постійному перемішуванні. Отриманий розчин центрифугували двічі по 15 хвилин (8000 об/хв.). Після цього одну порцію отриманого розчину аналізували на вміст арсену, а іншу – обробляли методом зворотного осмосу.



Доза сорбенту – $1,0 \text{ г/дм}^3$; $C_{As, \text{вих}} = 88,2 \text{ мкг/дм}^3$.

Рисунок 5.17 – Вплив рН на рівноважну концентрацію As(III) в розчині (1), ступінь його вилучення (2) та ємкість сорбенту (3) TiO_2 Degussa P 25 при сорбції в статичних умовах

Порівняльні результати очищення розчину від сполук As(III) з використанням обробки $\text{TiO}_2/\text{УФ}$ (254 нм), а також обробки $\text{TiO}_2/\text{УФ}$ (254 нм) + ЗО наведені в табл. 5.16.

Таблиця 5.16 – Вплив рН та способу обробки розчину, що містить As(III), на залишкову концентрацію As у розчині (C_{As}) та ступінь його видалення (R_{As})

TiO_2 (10 мг/дм^3)/УФ(254 нм)			TiO_2 (10 мг/дм^3)/УФ (254 нм) + ЗО	
рН	C_{As} , мкг/дм^3	R_{As} , %	$C_{As, \text{п}}$, мкг/дм^3	R_{As} , %
5,6	42,9	53,4	10,4	75,8
7,6	84,7	8,0	22,4	73,6
8,4	81,6	11,4	16,3	80,0
9,3	79,2	14,0	8,1	89,8
10,5	91,6	0,5	12,4	86,5

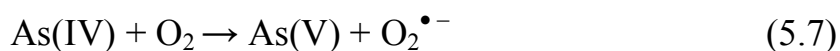
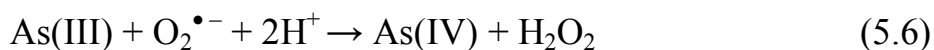
Примітка. Мембрана – ESPA-1, $C_{As(III), \text{вих}} = 92,1 \text{ мкг/дм}^3$, $P = 3 \text{ МПа}$, СВП – 50%. $T = 20^\circ\text{C}$.

Як видно із табл 5.16, у випадку використання TiO_2 /УФ обробки з ростом рН спостерігається тенденція до зменшення ступеня видалення As, що характерно також для використання лише сорбційної обробки (рис.5.17). У всьому дослідженому інтервалі рН концентрація арсену в розчині після обробки значно перевищує гранично - допустиму концентрацію для питної води.

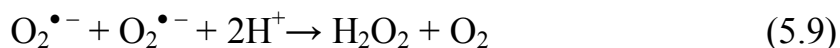
У випадку комбінування фотокаталітичної та зворотноосмотичної обробки концентрація арсену в пермеаті складає 8-22 мкг/дм³ (табл. 5.16). При цьому коефіцієнт затримки As мембраною досягає 74-89%, що значно перевищує аналогічний показник, який спостерігається при реалізації самої лише зворотноосмотичної обробки арсенітвмісних розчинів (розділ 5.2.1, рис. 5.6, табл.5.1). Таким чином, отримані результати свідчать про фотокаталітичне окиснення As(III) до As(V) в умовах здійснених експериментів.

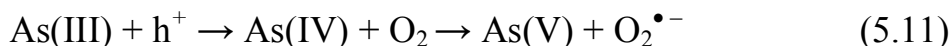
В дослідженні [280] відмічається, що окиснення арсеніту суспензією TiO_2 при УФ опроміненні є комплексним і складним процесом, механізм якого ще не повністю розкритий, не дивлячись на значну кількість робіт, присвячених даному питанню [280, 441-447]. Повідомляється, що в процесах фотокаталізу за участю TiO_2 OH^\bullet радикали та супероксид $\text{O}_2^{\bullet-}$ є основними оксидантами As(III). Спочатку арсеніт окиснюється до As (IV), який швидко конвертується в арсенат розчинним киснем [442, 443].

Авторами дослідження [280] пропонуються наступні схеми перетворень:



Передбачається також внесок інших реакцій у окиснення арсеніту [444]:





Таким чином, виконані з використанням лампи СВД-120А та фотокаталізатора TiO_2 дослідження показали перспективність $\text{TiO}_2/\text{УФ}$ обробки для попередньої підготовки води, що містить As(III) , до баромембранного опріснення. Разом із тим, як видно з табл. 5.17, при комбінованій ($\text{TiO}_2/\text{УФ} + \text{ЗО}$) обробці коефіцієнт затримки є не достатньо високим і зростає при підвищенні рН, що свідчить, очевидно про те, що в умовах експерименту не весь As(III) був трансформований в As(V) .

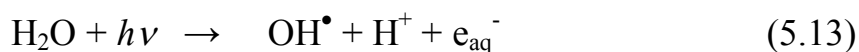
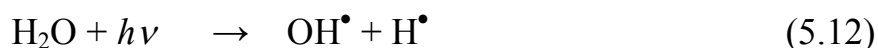
У зв'язку з цим залишається актуальним пошук оптимальних технологічних параметрів та конструкцій відповідних пристроїв, які б забезпечували ефективне окиснення As(III) до As(V) протягом короткого проміжку часу. Крім цього, оскільки відділення нано-часточок TiO_2 від розчину є складним процесом [280, 439, 441], для його уникнення необхідно вирішити проблему іммобілізації фотокаталізатора на твердій поверхні. Це обумовить технологічність комбінованої ($\text{TiO}_2/\text{УФ} + \text{ЗО}$) схеми видалення арсену із води та складатиме основу для її успішного та широкого практичного використання.

В даній роботі досліджено ефективність фотокаталітичного окиснення As(III) в реакторі з локалізованим фотокаталізатором TiO_2 , який був нанесений на внутрішню поверхню кварцового кожуха реактора шляхом попередньої хімічної та термічної обробок [418]. Товщина шару каталізатора становила близько 100 мкм. Висота реактора – 470 мм, внутрішній діаметр 19 – мм. В якості випромінювача використовували кварцову аргонно-ртутну лампу низького тиску ДРБ-20 із діаметром 17 мм, яка розміщувалася в реакторі вертикально. Таким чином, товщина шару води, яка оброблялася, складала 1 мм. Об'єм розчину у реакторі – 70 см³. Потужність лінії з довжиною хвилі 185 нм становила 1 Вт.

Лампа ДРБ-20 відноситься до класу вакуумних УФ (ВУФ) випромінювачів із двома інтенсивними лініями випромінювання – 185 (вакуумна область) та 254 нм [448]. Потік випромінювання з $\lambda = 185$ нм досягає 39% від потоку

випромінювання з $\lambda = 254$ нм при дослідженнях у вакуумі. В реальних промислових зразках вказаний показник складає $\sim 20\%$.

Як відомо, ВУФ випромінювання ($\lambda < 200$ нм) інтенсивно поглинається водою (коефіцієнт поглинання - 10^3 - 10^4 см $^{-1}$), що спричиняє ефективний розклад останньої з утворенням вільних радикалів та інших активних форм [449, 450]:



За даними дослідження [451] квантовий вихід гідроксильних радикалів при ВУФ фотолізі води на довжині хвилі 185 нм складає 0,33.

Оскільки в водних розчинах кількість молекул води, як правило, на декілька порядків вища, ніж кількість молекул розчинених речовин, то енергія ВУФ випромінювання витрачається, в основному, на процеси 5.12 та 5.13 [448, 451].

Продукти розкладу води далі взаємодіють з розчиненим у воді киснем з утворенням інших активних часток [450]:



Таким чином, в результаті ВУФ обробки водного розчину утворюються, зокрема, гідроксильний OH^\bullet та супероксидний $\text{O}_2^{\bullet -}$ радикали, які, як відмічалось вище, є основними оксидантами в процесах фотокаталітичного окиснення As(III). Завдяки цьому, можна очікувати, що використання кварцової аргонно-ртутної лампи низького тиску ДРБ-20 з двома інтенсивними лініями випромінювання – 185 нм (вакуумна область) та 254 нм в реакторі з локалізованим фотокаталізатором TiO_2 сприятиме суттєвому підвищенню ефективності трансформації арсеніту в арсенат завдяки сумісному протіканню процесів фотолізу та фотокаталізу.

Модельний розчин, що містив As(III), обробляли в TiO_2 /ВУФ-УФ реакторі, відбирали пробу для аналізу вмісту арсену та направляли на зворотноосмотичне опріснення. Аналогічні дослідження були виконані також з використанням ВУФ-

УФ обробки у відсутності каталізатора. Конструкція реактора в цьому випадку була подібною тій, що описана для $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ обробки.

Як видно з табл. 5.17, застосування попередньої $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ обробки арсеніт-вмісних розчинів вже протягом 1-3 хвилин забезпечує ріст коефіцієнта затримки As мембраною ESPA-1 до 94,1-98,0%, а концентрація цього мікрокомпонента в пермеаті знижується до 0,8-4,8 мкг/дм^3 при початковій концентрації в розчині 100,0 мкг/дм^3 .

Таблиця 5.17 – Результати зворотноосмотичної обробки арсеніт - вмісних розчинів, що пройшли попередню $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ чи ВУФ-УФ обробку різної тривалості

t, хв	$\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ} + 3\text{О}$				ВУФ-УФ + 3О		
	$C_{\text{As(III)вих}}, \text{мкг/дм}^3$	$C_{\text{УФ+TiO}_2}, \text{мкг/дм}^3$	$C_{\text{As п}}, \text{мкг/дм}^3$	R, %	$C_{\text{As(III)вих}}, \text{мкг/дм}^3$	$C_{\text{As п}}, \text{мкг/дм}^3$	R, %
1	100,0	81,2	4,8	94,1	40,0	6,3	84,3
3	100,0	55,7	1,1	98,0	40,0	2,9	92,8
5	100,0	36,0	0,8	97,8	100,0	2,9	97,1
10	100,0	44,5	0,8	98,2	100,0	0,7	99,3
15	-	-	-	-	100,0	2,7	97,3
20	100,0	27,3	0,9	96,7	-	-	-
30	--	-	-	-	300,0	2,7	99,1

Примітки:

1. Мембрана ESPA-1; Модельний розчин містив 1 г/дм^3 NaCl; pH – 8,3; P – 3,0 МПа; T – 15 °C.

2. $C_{\text{УФ+TiO}_2}$ – концентрація арсену в розчині після $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ обробки.

Частина арсену видаляється на першій стадії обробки за рахунок сорбції фотокаталізатором, і зі збільшенням тривалості обробки, зрозуміло, вклад цього фактору зростає.

У випадку використання ВУФ-УФ обробки перед зворотноосмотичним опрісненням арсенітвмісних розчинів коефіцієнт затримки As складає 84,3-92,8%

при опроміненні протягом 1-3 хвилин, зростаючи до 97-99% за умови збільшення тривалості цього процесу до 5-10 хвилин (табл. 5.17).

Незважаючи на дещо гірші показники ВУФ-УФ + ЗО обробки в порівнянні з обробкою TiO_2 / ВУФ-УФ + ЗО, одержані результати свідчать про високу ефективність окиснення As(III) під дією вакуумного УФ опромінення. При дії ближнього УФ ($\lambda > 300$) гомогенне фотоокиснення арсеніту за відсутності діоксиду титану практично не відбувається [442].

Таким чином попередня обробка арсенітвмісних розчинів в TiO_2 / ВУФ-УФ чи ВУФ-УФ реакторі протягом порівняно короткого проміжку часу (3-5 хвилин) забезпечує високий коефіцієнт затримки As в процесі подальшої баромембранної обробки і дозволяє отримувати пермеати, концентрація арсену в яких є значно нижчою нормативу для питної води.

Остання обставина є дуже важливою, оскільки, як відмічається в дослідженні [246], сучасний рівень ГДК арсену в воді питного призначення встановлено виключно з практичної доцільності (межа визначення доступними аналітичними методами та економічно-виправданий ступінь видалення), і вміст цього компонента на рівні 10 мкг/дм^3 може бути також небезпечним для здоров'я людини. В зв'язку із цим в деяких країнах світу встановлені більш жорсткі ГДК арсену у питній воді, зокрема, в Данії та штаті Нью-Джерсі (США) – 5 мкг/дм^3 , Австралії – 7 мкг/дм^3 . Деякі спеціалісти вважають, що ГДК As у воді питної якості не повинна перевищувати 1 мкг/дм^3 [246].

Разом із тим, в роботі [165] наголошується, що враховуючи все більший дефіцит води, слід очікувати найближчим часом стрімкого росту її вартості, а з ним і зміни концепції вибору технологій очищення. Скоріш за все, мова йтиме вже не про вибір найкращої найбільш доступної технології, а про технології доступу до води за будь-яку ціну. У цьому зв'язку очікується зростання розвитку гібридних технологій, які суміщають мембранні процеси з іншими методами обробки.

Оскільки коефіцієнт затримки As(V) в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації, як було показано у розділі 5.2, мало залежить від ступеня відбору

пермеату, виникає можливість одержання опрісненої води високої якості при мінімальному об'ємі концентратів. Це суттєво спрощує переробку та утилізацію останніх і є важливою перевагою запропонованого методу.

Утилізація арсену із концентратів баромембранних установок з метою уникнення вторинного забруднення довкілля може бути здійснена, наприклад, методом гідротермальної мінералізації при додаванні $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [452]. В результаті цього отримують $(\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH}))$ – аналог природного мінералу джонбауміту. Концентрація арсену в обробленій воді не перевищує $0,02 \text{ мг/дм}^3$ незалежно від концентрації цього компонента в вихідній воді ($1\text{-}2000 \text{ мг/дм}^3$), в той час, як допустимий вміст арсену у стічній воді, як зазначалося в розділі 1.4 [126], складає $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Джонбауміт має високий вміст арсену і може бути використаний в якості сировини для виробництва різних сполук цього елемента [452].

При концентрації As у вихідній воді, нижчій 200 мкг/дм^3 , шляхом регулювання ступеня відбору пермеату в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації можна отримувати концентрати, вміст арсену в яких не перевищує ГДК для стічних вод.

Таким чином, використання зворотного осмосу чи нанофільтрації в поєднанні з попередньою $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ чи ВУФ-УФ обробкою є більш доцільним з екологічної точки зору вирішенням проблеми підвищеного вмісту арсену в пермеатах в порівнянні з технологічною схемою, яка поєднує баромембранну обробку з наступним сорбційним доочищенням опрісненої води (рис. 5.18), оскільки виключає небезпеку вторинного забруднення довкілля відпрацьованим сорбентом чи високотоксичними регенераційними розчинами та дозволяє в подальшому утилізувати арсен, сконцентрований в значній мірі в процесі мембранної обробки.

Висновки до розділу 5

Показано, що в процесі електродіалізного опріснення з використанням мембран МК-40 та МА-40 ступінь видалення As(III) при рН 7,9-8,2 не перевищує

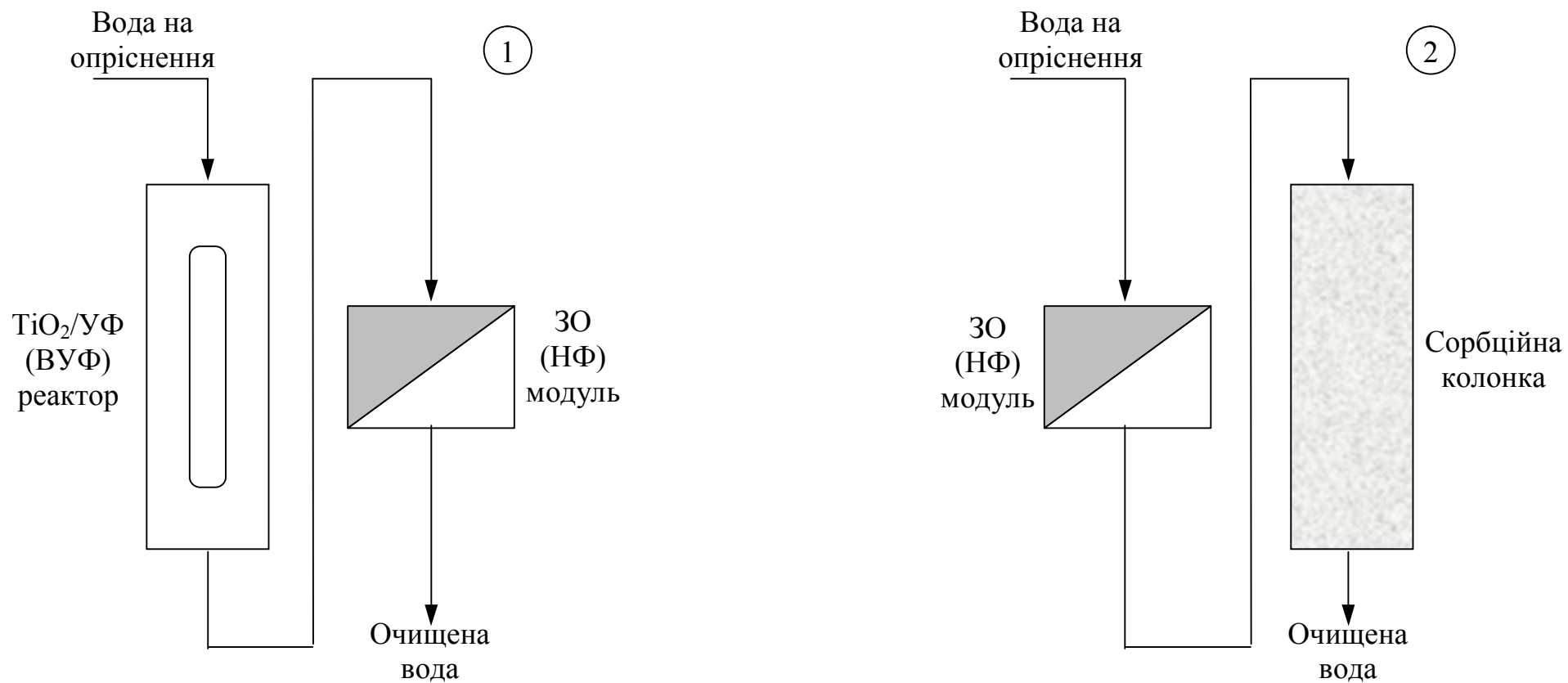


Рисунок 5.18 – Альтернативні принципові схеми очищення води від сполук арсену

19%, тоді як аналогічний показник для фонового електроліту досягає 98,3%. При використанні аніонітових мембран, поверхня яких зі сторони камер знесолення покрита оксидом мангану (IV), ефективність електроміграції сполук As зростає, що обумовлено окисненням арсеніту до арсенату. Ступінь видалення As в цьому випадку складає 37-56% (в залежності від тривалості процесу модифікації мембрани і кількості осаджених на ній сполук мангану).

Ефективність видалення As(V) в процесі електродіалізу перевищує ефективність видалення арсеніту, різко збільшуючись на завершальній стадії опріснення, коли загальний солевміст розчину знижується до $\sim 0,5$ г/дм³, зменшуючи конкуруючий вплив фонового електроліту на електроміграцію мікрокомпонента. Однак, навіть при високій глибині знесолення (0,1-0,05 г/дм³) та порівняно низькій вихідній концентрації As(V) у воді (50-100 мкг/дм³) метод електродіалізу не дозволяє одержувати діалізати, які задовольняють вимоги до питної води за вмістом даного мікроелементу, що обумовлено низькою ГДК As в питній воді (10 мкг/дм³), досягнення якої в процесі електромембранної обробки вимагає практично повного знесолення розчину.

На основі аналізу кінетичних особливостей видалення мікроелементу із води в процесі електромембранного опріснення та величини його ГДК можливо здійснювати прогноз перспектив видалення методом електродіалізу до норм питного водопостачання мікрокомпонентів природних та стічних вод

Встановлено, що коефіцієнт затримки As(III) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 в нейтральній та слабколужній області складає біля 55% при ступені відбору пермеату 50%, істотно зростаючи при $\text{pH} > 9,5$. Затримка As(V) мембраною ESPA-1 практично не залежить від кислотності розчину в інтервалі pH 5-10 і досягає близько 99%.

При зростанні концентрації As(V) у вихідному розчині від 50 до 400 мкг/дм³ коефіцієнт затримки арсену мембраною ESPA-1 залишається практично незмінним, що забезпечує низький вміст цього компонента в пермеаті (до 5 мкг/дм³) навіть при збільшенні його концентрації у вихідній воді до 400 мкг/дм³. При зворотноосмотичній обробці розчинів з концентрацією As(III) 60-350 мкг/дм³

при рН 11,0 коефіцієнт затримки арсену складає 97-98%, що також забезпечує отримання пермеатів, які задовольняють існуючі вимоги до якості питної води.

Показано, що зміна робочого тиску в інтервалі 1,5-3,0 МПа та збільшення ступеня відбору пермеату від 25 до 90% мало впливають на ефективність затримки As(V) мембраною ESPA-1. При підвищенні тиску до 4,0 МПа при аналогічному збільшенні виходу пермеату коефіцієнт затримки арсенату зворотноосмотичною мембраною зменшується від 99,3 до 96,0%.

Показано, що підвищення концентрації хлориду натрію в розчині від 1,0 до 3,0 г/дм³ практично не впливає на коефіцієнт затримки As(V) мембраною ESPA-1. При зростанні вмісту NaCl до 5,0 г/дм³ спостерігається помітне зниження (3,2%) ефективності затримки арсенату при ступеню відбору пермеату 90%. При цьому, зменшується також селективність мембрани по хлориду натрію (від 82,8 до 77,3%), що обумовлено порушенням структури зв'язаної води на поверхні та всередині пор гідрофільної мембрани, а також зменшенням ступеня гідратації іонів при збільшенні концентрації фонового електроліту. При обробці арсенатвмісних розчинів, які містили 3-5 г/дм³ суміші солей NaCl та Na₂SO₄, зниження ефективності затримки As(V) мембраною ESPA-1 не спостерігається.

Вплив температури в інтервалі 15-23 °C на коефіцієнт затримки As(V) мембраною ESPA-1 при тиску 3,0 МПа не спостерігався.

Виявлена висока ефективність видалення As(V) із води нанофільтраційною мембраною ОПМН-П ($R_{As} = 96,7-98,3\%$). Зміна робочого тиску в інтервалі 0,5-1,5 МПа мало впливає на процес при здійсненні його за температури 15-16 °C (коефіцієнт затримки R при ступеню відбору пермеату 90% зменшується від 97,8 до 97,1%). Підвищення температури до 20-22 °C призводить до суттєвого зниження (на 16%) коефіцієнта затримки As(V) мембраною ОПМН-П при тиску 1,5 МПа, а при подальшому зростанні температури (до 22-25 °C) зменшення коефіцієнта затримки As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П спостерігається при нижчому тиску (1,0 МПа). Обґрунтована необхідність вибору оптимального робочого тиску в залежності від температури процесу з метою

досягнення максимальної ефективності видалення арсенату із води мембраною ОПМН-П.

Показано, що збільшення виходу пермеату від 25 до 90% мало впливає на затримку As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П, однак, при високих температурах (22-25 °C) та тисках (1,0-1,5 МПа) цей вплив стає більш помітним.

При підвищенні концентрації As(V) у вихідному розчині з 20 до 270 мкг/дм³ коефіцієнт затримки арсенату мембраною ОПМН-П зростає в 1,9 разів, що характерно для сильно розведених розчинів і пояснюється з позиції капілярно-фільтраційної моделі механізму селективної проникності.

Зміна рН в інтервалі 4,0-9,3 практично не відображається на ефективності видалення сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П.

Встановлено, що підвищення концентрації хлориду натрію у розчині від 1 до 3 г/дм³ чи заміна хлориду натрію на суміш NaCl та Na₂SO₄ не впливають на процес. Коефіцієнт затримки арсенату помітно знижується в присутності іонів Ca²⁺ та при заміні фонового електроліту в арсенатвмісному розчині з хлориду натрію на бікарбонат натрію.

Видалення As(V) мембраною ОПМН-П із реальної підземної води досягає 93,3-95,7% при ступені відбору пермеату 90% та концентрації арсену у вихідному розчині 116-220 мкг/дм³ і забезпечує одержання пермеатів, які відповідають якості питної води за вмістом даного мікрокомпонента.

Таким чином, виявлено високу ефективність (93-99%) затримки сполук As(V) в процесах зворотного осмосу та нанофільтрації з використанням мембран ESPA-1 та ОПМН-П в широкому діапазоні рН розчину, концентрації фонового електроліту, робочого тиску при ступенях відбору пермеату до 90%.

Вперше пропонується поєднувати метод зворотного осмосу та нанофільтрації з попередньою фотокаталітичною обробкою чи обробкою вакуумним ультрафіолетом для зниження концентрації арсену в пермеаті до ГДК для питної води (та нижче) у разі присутності в джерелі водопостачання сполук As(III).

Показано, що обробка арсенітвмісних розчинів в $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ чи ВУФ-УФ реакторі протягом 3-5 хвилин забезпечує затримку As в процесі подальшої зворотноосмотичної обробки на рівні 98%, що свідчить про ефективну трансформацію As(III) в As(V) на стадії попередньої підготовки.

Використання запропонованої гібридної технологічної схеми є більш екологічно-доцільним вирішенням задачі зниження вмісту арсену в пермеатах до норм питного водопостачання у порівнянні з технологічною схемою, яка поєднує баромембранну обробку з наступним сорбційним доочищенням опрісненої води, оскільки виключає небезпеку вторинного забруднення довкілля відпрацьованим сорбентом чи високотоксичними регенераційними розчинами.

Запропонована гібридна схема (з застосуванням методу нанофільтрації) може бути використана також для кондиціонування за вмістом арсену діалізітів електродіалізних установок.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива наукова проблема з екологічної безпеки – встановлено закономірності специфічної поведінки токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в системі водний розчин – мембрана та створено наукові засади для їх ефективного видалення в процесах мембранного опріснення до нормативних показників якості питної води (при збереженні технологічних характеристик мембран); для прогнозування якості та складу продуктів мембранного розділення; виключення чи зменшення ризиків вторинного забруднення довкілля. Розвинуто новий напрямок наукових досліджень – хімія мікроелементів у мембранних процесах, який є науковим підґрунтям для розробки раціональних технологічних схем очищення природних та стічних вод, що містять манган, бор та арсен.

Основними результатами є наступні:

1. Встановлено, що видалення мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесі електродіалізу до норм питного водопостачання вимагає більш глибокого знесолення води, ніж при традиційному опрісненні ($\leq 1 \text{ г/дм}^3$), що обумовлено як конкуруючим впливом макрокомпонентів на процес, так і низькими гранично-допустимими концентраціями мікроелементів у питній воді. Запропоновано здійснювати прогноз перспектив видалення методом електродіалізу до норм питного водопостачання мікрокомпонентів природних та стічних вод на основі аналізу кінетичних особливостей видалення мікроелементу із води в процесі електромембранного опріснення та величини його ГДК.

2. Встановлено, що при підвищенні концентрації мікроелементу (бору та арсену) у розчині коефіцієнт його затримки зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами зростає, однак інтервал концентрацій, в якому вказане зростання спостерігається, для кожного компонента є індивідуальним і залежить від природи мембрани. Отримані закономірності відповідають капілярно-фільтраційній моделі механізму селективної проникності в процесі зворотного осмосу.

3. З'ясовано вплив природи фонового електроліту на електроміграцію та кінетику видалення сполук $Mn(II)$ з води в процесі електродіалізної обробки. Встановлено, що наявність сульфат- та бікарбонат-аніонів зміщує область ефективного переносу мангану через катіонітову мембрану в більш лужне середовище в порівнянні з хлоридвмісними розчинами. Природа аніонів практично не впливає на кінетику вилучення мангану в процесі опріснення, тоді як катіони Ca^{2+} та Mg^{2+} виявляють конкуруючий вплив на цей процес. Показано відсутність негативного впливу катіонів $Mn(II)$ на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран та можливість їх видалення від 3-5 мг/дм³ до гранично-допустимої концентрації для питної води (0,05 мг/дм³) в процесі електродіалізного опріснення при зниженні загального солевмісту діалізату до 0,2-0,3 г/дм³.

4. Виявлено та досліджено явище осадження гідроксосполук мангану на поверхні аніонообмінних мембран зі сторони камер концентрування в умовах концентраційної поляризації при опрісненні вод, що містять розчинні форми $Mn(II)$, і запропоновано методи його попередження шляхом підкислення концентрату та дозування антискаланту чи відновлюючого реагенту (сульфіту натрію). Обґрунтовано можливість спрощення попередньої підготовки води до електродіалізу шляхом виключення необхідності глибокого видалення іонів $Mn(II)$.

5. Вперше встановлено, що найбільший конкуруючий вплив на електроміграцію борат-аніону через аніонітову мембрану в процесі електродіалізу виявляє хлорид-аніон, однак вміст бору в діалізаті практично не залежить від початкового солевмісту розчину. Виявлено, що присутність солей кальцію та магнію підвищує коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 в 1,5-2,0 рази при рН, характерному для природних, зокрема, морських вод, що обумовлено комплексоутворенням та іонізацією борної кислоти. Вперше показано вплив процесу утворення поліборатів на ефективність видалення бору методом зворотного осмосу, який виявляється у помітному зростанні коефіцієнтів затримки бору зворотноосмотичною мембраною при збільшенні вихідної

концентрації цього елементу у розчині від 5-20 до 160 мг/дм³ та практичній відсутності залежності ступеня видалення бору від виходу пермеату при обробці води з вихідною концентрацією бору 160 мг/дм³ та вище.

6. Виявлено, що підвищення ступеня концентрування бору в процесі електродіалізу в 2,0-2,2 рази (з метою спрощення процедури утилізації розсолів для уникнення вторинного забруднення довкілля) можливе шляхом застосування замість традиційних катіонітових мембран МК-40 мембран МФ-4-СК, призначених для електрохімічного синтезу. Це обумовлено, в основному, зменшенням зворотної дифузії бору з камери концентрування в камеру знесолення завдяки меншій (в ~ 5 разів) дифузійній проникності мембрани МФ-4-СК по відношенню до цього компонента.

7. Встановлено, що при концентрації бору у вихідній воді $\leq 5,0-6,0$ мг/дм³ здійснення процесу опріснення за найсприятливіших для вилучення бору умов (рН – 10,8-11,0; ступінь відбору пермеату – не більше 50-60%; глибина знесолення діалізату – 0,2-0,3 г/дм³) з використанням найбільш ефективних у плані вилучення бору мембран (МК-40 та МА-40, ESPA-1) забезпечує зниження вмісту цього компонента в пермеатах та діалізатах до ГДК для питної води. У випадку більш високих вихідних концентрацій бору опріснена вода потребує кондиціонування за його вмістом.

8. Показано, що найбільш перспективним сорбентом для кондиціонування опрісненої води за вмістом бору з врахуванням ефективності вилучення цього компоненту до норм ГДК та перспектив утилізації регенераційних розчинів для уникнення їх шкідливого впливу на довкілля є сорбент N-метилглюкамінового типу Amberlite IRA-743. Сорбент СБ-1, враховуючи простоту його регенерації, може бути рекомендованим для попереднього грубого очищення води від сполук бору.

9. Вперше обґрунтовано наукові засади “зеленої” сорбційно-мембранної технології кондиціонування за вмістом бору діалізітів та пермеатів установок мембранного опріснення. Запропоновано принципову технологічну схему, що гарантує зниження концентрації бору в опрісненій воді до норм питного

водопостачання, виключає вторинне забруднення довкілля кислими боровмісними регенераційними розчинами, зменшує на $\sim 40\%$ витрати кислоти на регенерацію сорбенту та забезпечує можливість отримання в процесі очищення боровмісних продуктів, які мають важливе народногосподарське значення (борат кальцію, перборат натрію).

10. Встановлено, що електроміграція арсенату стає ефективною лише на завершальній стадії опріснення, що характерно також для кінетики видалення борат-аніону і пов'язано зі зменшенням конкуруючого впливу макрокомпонента. Однак, навіть при збільшенні глибини опріснення до $0,10-0,05$ г/дм³ та порівняно низькій концентрації сполук арсену у воді ($50-100$ мкг/дм³) метод електродіалізу не дозволяє отримувати діалізати, які б задовольняли існуючі нормативні вимоги до питної води за вмістом даного компонента. Це обумовлено низькою гранично-допустимою концентрацією арсену (10 мкг/дм³), досягнення якої вимагає практично повного знесолення розчину. У випадку розчинів, які містять Mn(II) (гранично-допустима концентрація мангану – 50 мкг/дм³), вказана проблема не виникає, оскільки катіонообмінні мембрани виявляють вибірккову селективність до двозарядних іонів.

11. Виявлено високу ефективність затримки ($93-99\%$) сполук As(V) методами зворотного осмосу та нанофільтрації з використанням мембран ESPA-1 та ОПМН-II в широкому діапазоні рН розчину, концентрацій арсену та фонового електроліту, робочого тиску, температури при ступенях відбору пермеату до 90% . Видалення As(III) зворотноосмосотичною мембраною ESPA-1 при рН, характерному для природних вод, не перевищує 55% . Вперше запропоновано поєднувати методи ЗО та НФ з попередньою фотокаталітичною обробкою чи обробкою вакуумним УФ-опроміненням для забезпечення глибокого видалення As(III) в процесі баромембранного опріснення. Використання запропонованої гібридної технологічної схеми є більш екологічно-доцільним вирішенням задачі зниження вмісту арсену в пермеатах до норм питного водопостачання у порівнянні з технологічною схемою, яка поєднує баромембранну обробку з наступним сорбційним доочищенням опрісненої води, оскільки виключає

небезпеку вторинного забруднення довкілля відпрацьованим сорбентом чи високотоксичними регенераційними розчинами.

12. Результати дослідження впроваджено при розробці Державних будівельних норм України ДБН В.2.5 – 74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування" (розділи: 10.23 Видалення з води мангану, фтору, сірководню, бору та нітратів; 10.24 Пом'якшення, опріснення та знесолення води). Отримані результати є основою для прогнозування якості опрісненої води за вмістом сполук мангану, бору та арсену при опрісненні вод різного складу, а також науковим підґрунтям для розробки раціональних технологічних схем, у тому числі гібридних, очищення природних та стічних вод, що містять вказані компоненти.

Додаток А

ДБН В.2.5-74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди Основні положення проектування" (розділи: 10.23 Видалення з води мангану, фтору, сірководню, бору та нітратів; 10.24 Пом'якшення, опріснення та знесолення вод)



ДЕРЖАВНІ БУДІВЕЛЬНІ НОРМИ УКРАЇНИ

**ВОДОПОСТАЧАННЯ
ЗОВНІШНІ МЕРЕЖІ ТА СПОРУДИ**
Основні положення проектування

ДБН В.2.5-74:2013

Видання офіційне

Київ
Мінрегіон України
2013

ДБН В.2.5-74:2013

ПЕРЕДМОВА

- 1 РОЗРОБЛЕНО:** Український державний науково-дослідний і проектно-вишукувальний інститут "УкрНДІводоканалпроект"
- РОЗРОБНИКИ:** **О. Оглобля**, д-р техн. наук (науковий керівник), **Г. Пархомович**, **О. Буланий**, **Г. Чепурна**, **В. Чванова**, **О. Гороховська**, **С. Краток**, **О. Куколь**
- За участю:** ДУ "Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва НАМН України" (**В. Прокопов**, д-р мед. наук; **О.Зоріна**, канд. біолог. наук); Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України (**В. Гончарук**, д-р хім. наук; **Н. Мешкова-Клименко**, д-р хім. наук; **Д. Кучерук**, д-р хім. наук; **Л. Мельник**, канд. хім. наук; **А. Кавицька**, канд. техн. наук; **А. Чернявська**, канд. с.-г. наук; **І. Єзловецька**, канд. с.-г. наук); Державна інспекція техногенної безпеки України (**О. Євсеєнко**, **О. Гладішко**, **В. Мусійчук**, **С. Батечко**); ДП "Центр екологічних ініціатив" (**О. Картавцев**); Український науково-дослідний інститут цивільного захисту (**В. Ніжник**, канд. техн. наук; **О. Сізіков**, канд. техн. наук; **Р. Уханський**); ДП "Дніпроцивільпроект" (**А. Самойленко**, канд. техн. наук; **Л. Самойленко**, **А. Саєнко**); ПАТ "Укрводпроект" (**О. Дупляк**, канд. техн. наук; **С. Величко**, канд. техн. наук); МКП "Хмельницькводоканал" (**С. Міхалець**, **Ю.Таран**, **М. Кравчук**); ДВНЗ "Київський університет управління та підприємництва" (**В. Сліпченко**, канд. техн. наук); КП "Вінницяоблводоканал" (**А. Якіменко**); КП "Харківводоканал" (**І. Корінько**, д-р техн. наук; **В. Вороненко**, канд. техн. наук; **А. Черняєв**, **В. Яркін**); ТОВ "Торговельний дім "ЄВРОТРУБПЛАСТ" (**І. Крупак**, **Р. Горчак**, **О. Козак**)
- 2 ВНЕСЕНО:**
- 3 ПОГОДЖЕНО:** Державна служба геології та надр України (лист-погодження № 11229/01/10-12 від 12.12.2012 р.); Міністерство екології та природних ресурсів України (лист-погодження № 25118/17/10-12 від 24.12.2012 р.); Державна санітарно-епідеміологічна служба України (лист-погодження № 05.01.16-7075/15-7818/22 від 26.12.2012 р.); Державна інспекція техногенної безпеки України (лист-погодження № 36/2/9987 від 26.12.2012 р.); Державна служба гірничого нагляду та промислової безпеки України (лист-погодження № 11792/0/6.2-4/6/12 від 26.12.2012 р.)
- 4 ЗАТВЕРДЖЕНО** накази Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 08.04.2013 р. № 133 та від 28.08.2013 р. № 410
- НАБРАННЯ ЧИННОСТІ:** з 01-01-2014 р.
- 5 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ** (втрачає чинність на території України СНиП 2.04.02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения")

Право власності на цей документ належить державі.

Цей документ не може бути повністю чи частково відтворений, тиражований і розповсюджений як офіційне видання без дозволу Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України.

© Мінрегіон України, 2013

Видавець нормативних документів у галузі будівництва і промисловості будівельних матеріалів Мінрегіону України
Державне підприємство "Укрархбудінформ"

ЗМІСТ

	С.
1 Сфера застосування	1
2 Нормативні посилання	1
3 Терміни та визначення понять	4
4 Позначки та скорочення	7
5 Загальні положення	7
6 Розрахункові витрати води і вільні напори	9
6.1 Розрахункові витрати води	9
6.2 Витрати води на пожежогасіння	12
6.3 Вільні напори	18
7 Джерела водопостачання	19
8 Схеми і системи водопостачання	20
9 Водозабірні споруди	24
9.1 Споруди для забору підземних вод	24
9.2 Споруди для забору поверхневих вод	31
10 Водопідготовка	37
10.1 Загальні положення	37
10.2 Освітлення та знебарвлення води	37
10.3 Барабанні сітчасті фільтри та мікрофільтри	40
10.4 Реагентне господарство	40
10.5 Змішувальні пристрої	44
10.6 Повітровідокремлювачі	45
10.7 Камери утворення пластівців осаду	45
10.8 Вертикальні відстійники	47
10.9 Горизонтальні відстійники	49
10.10 Освітлювачі зі зваженим осадом	51
10.11 Споруди для освітлення висококаламутних вод	53
10.12 Швидкі фільтри	53
10.13 Крупнозернисті фільтри	60
10.14 Фільтри з пінополістирольним завантаженням	61
10.15 Контактні освітлювачі	63
10.16 Повільні фільтри	66
10.17 Контактні префільтри	66
10.18 Знезараження води	67
10.19 Видалення органічних речовин, присмаків та запахів	71
10.20 Стабілізаційна обробка води	72
10.21 Знезалізнення води	72
10.22 Фторування води	73
10.23 Видалення з води марганцю, фтору, сірководню, бору та нітратів	74
10.24 Пом'якшення, опріснення та знесолення води	75
10.25 Обробка промивних вод фільтрів і осадів споруд водопідготовки	80
10.26 Допоміжні приміщення споруд водопідготовки	80
10.27 Склади реагентів та фільтруючих матеріалів	81

ДБН В.2.5-74:2013

10.28 Висотне розташування споруд водопідготовки	84
11 Насосні станції та установки	84
12 Водоводи, водопровідні мережі та споруди на них	88
13 Резервуари для зберігання води у системах водопостачання	103
13.1 Загальні положення	103
13.2 Обладнання резервуарів ємкісних споруд	105
13.3 Пожежні резервуари та водойми	106
14 Розміщення обладнання, арматури та трубопроводів	107
15 Зони санітарної охорони	109
15.1 Загальні положення	109
15.2 Межі зон санітарної охорони	111
15.3 Основні водоохоронні та санітарні заходи на території ЗСО	113
16 Електроустаткування, технологічний контроль, автоматизація і системи управління	116
16.1 Загальні положення	116
16.2 Водозабірні споруди поверхневих і підземних вод	117
16.3 Насосні станції та установки	117
16.4 Станції водопідготовки	119
16.5 Водоводи і водопровідні мережі. Резервуари для зберігання води	120
16.6 Системи управління	120
17 Будівельні рішення і конструкції будівель та споруд	123
17.1 Генеральний план	123
17.2 Об'ємно-планувальні рішення	124
17.3 Конструкції та матеріали	125
17.4 Розрахунок конструкцій	127
17.5 Антикоровійний захист будівельних конструкцій	129
17.6 Опалення і вентиляція	130
18 Додаткові вимоги до систем водопостачання в особливих природних і кліматичних умовах	132
18.1 Сейсмічні райони	132
18.2 Підроблювані території	134
18.3 Просідаючі ґрунти	137
Додаток А	
Витрати води для благоустрою територій у населених пунктах і на підприємствах виробничого, аграрно-промислового комплексу та складського призначення	143
Додаток Б	
Способи буріння та конструкції фільтрів водозабірних свердловин	144
Додаток В	
Випробування водозабірних свердловин	146
Додаток Г	
Стабілізаційна обробка води	148
Додаток Д	
Обробка промивних вод фільтрів і осаду станцій водопідготовки	153
Додаток Е	
Склад і зміст проекту санітарно-захисних зон водопровідних споруд централізованого питного водопостачання	160

Додаток Ж	
Клас відповідальності і ступінь вогнестійкості будівель та споруд водопостачання	161
Додаток И	
Внутрішнє облаштування приміщень	162
Додаток К	
Гідравлічний розрахунок трубопроводів	165
Додаток Л	
Бібліографія	168

10.22.3 Фторовміщуючі реагенти потрібно зберігати на складі в тарі виробника.

Кремнефтористоводневу кислоту потрібно зберігати в баках із вжиттям заходів, що запобігають її замерзанню.

10.22.4 Приміщення фтораторної установки та складу фторовмісних реагентів повинно бути ізольоване від інших виробничих приміщень.

Місця можливого виділення пилу слід обладнувати місцевими відсмоктувачами повітря, а розтарювання кремнефтористого натрію і фтористого натрію повинно відбуватись під захистом шафового укриття.

10.22.5 При застосуванні фторовмісних реагентів, з огляду на їх токсичність, необхідно передбачати загальні та індивідуальні заходи щодо захисту обслуговуючого персоналу.

10.23 Видалення з води марганцю, фтору, сірководню, бору та нітратів

10.23.1 Вибір методів видалення на спорудах водопідготовки сполук марганцю, фтору, сірководню, бору та нітратів, концентрації яких перевищують встановлені ДСанПіН 2.2.4-171 гранично-допустимі санітарно-хімічні показники безпечності до якості питної води, а також підбір реагентів та визначення параметрів процесу, необхідно здійснювати на основі результатів технологічних досліджень, які слід виконувати безпосередньо на воді джерела водопостачання.

10.23.2 Для видалення з води сполук марганцю слід використовувати наступні методи:

- аерація з підлученням;
- фільтрування через каталітичне завантаження на основі діоксиду марганцю (піролюзит, марганцевий концентрат та інші);
- окиснення із застосуванням хлоремісних реагентів, озону, перманганату калію та наступним фільтруванням;
- коагулювання з підлучуванням або біохімічне окиснення.

10.23.3 Знефторення води слід здійснювати методами контактної-сорбційної коагуляції або з використанням сорбенту – активного окису алюмінію.

Метод контактної-сорбційної коагуляції рекомендується застосовувати при концентрації фтору у воді до 5 мг/дм^3 ; за допомогою сорбенту (активного окису алюмінію) – при концентрації фтору до 10 мг/дм^3 . За результатами технологічних досліджень допускається застосування інших методів.

10.23.4 Для очищення води від сірководню рекомендується застосовувати аераційний або хімічний методи.

Аераційний метод допускається застосовувати при вмісті сірководню у воді до 3 мг/дм^3 , хімічний – до 10 мг/дм^3 .

За результатами технологічних досліджень допускається застосування інших методів.

10.23.5 Очищення води від сполук бору слід здійснювати сорбційним методом із застосуванням борселективних синтетичних органічних сорбентів з функціональною групою N-метилглюкаміну.

Для попередніх розрахунків орієнтовно можна приймати:

- 1 см^3 борселективного сорбенту з функціональною групою N-метилглюкаміну видаляє від $1,5 \text{ мг}$ до $3,5 \text{ мг}$ бору в залежності від концентрації бору в вихідній воді та об'ємної швидкості її подачі;

- об'ємну швидкість подачі води від $4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $35 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сорбенту на годину;

- елюювання бору із сорбенту розчином соляної чи сірчаної кислоти повинно знаходитись в межах від $0,2 \text{ М}$ до $1,0 \text{ М}$.

Після елюювання сорбент відмивається водою, а потім переводиться у робочу форму від $0,2 \text{ М}$ до $1,0 \text{ М}$ розчином гідроксиду натрію і знову відмивається водою. Швидкість подачі розчинів та води в процесі регенерації складає від $3 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сорбенту на годину.

Тривалість окремих стадій у процесі регенерації сорбенту складає від $0,5 \text{ год}$ до $1,0 \text{ год}$.

10.23.6 Очищення підземних вод для питного водопостачання від нітратів слід здійснювати методом сорбції з використанням нітрат-селективних макропористих основних смол в Cl-формі.

Для попередніх розрахунків орієнтовно можна приймати:

- мінімальну висоту шару сорбенту в колонці – від 700 мм до 800 мм;
- об'ємну швидкість подачі води – від $5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $40 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сорбенту на годину;
- регенерацію сорбенту – від 3 % до 10 % розчином хлориду натрію з об'ємною швидкістю від $2 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $8 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сорбенту на годину;
- тривалість регенерації – від 0,3 год до 1,0 год;
- витрату води на промивання сорбенту після регенерації – від $5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $6 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сорбенту;
- витрату води для відмивання сорбенту після регенерації в повільному режимі – від $2 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $8 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сорбенту та у швидкому режимі – від $8 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $32 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сорбенту.

10.23.7 Видалення нітратів із води допускається здійснювати методами нанофільтрації та зворотного осмосу низького тиску. Ступінь затримки нітратів при використанні вказаних методів становить відповідно від 50 % до 60 % та від 90 % до 93 %. Після нанофільтраційної та зворотно-осмотичної обробки води слід коригувати мінеральний склад води шляхом додавання до неї вихідної води чи шляхом фільтрування крізь мармурову крихту.

10.24 Пом'якшення, опріснення та знесолення води

10.24.1 Пом'якшення води

10.24.1.1 Вибір методу пом'якшення води, розрахункові параметри установок і види реагентів необхідно здійснювати на основі результатів технологічних досліджень, які слід виконувати безпосередньо на воді джерела водопостачання.

10.24.1.2 Для пом'якшення води рекомендується застосовувати наступні методи:

- для усунення карбонатної жорсткості – декарбонізацію вапнуванням або воднево-катіонітне пом'якшення з "голодною" регенерацією катіоніту;
- для усунення карбонатної і некарбонатної жорсткості – вапняно-содове, натрій-катіонітне або воднево-катіонітне пом'якшення.

10.24.1.3 При пом'якшенні підземних вод рекомендується застосовувати катіонітні методи. При пом'якшенні поверхневих вод, коли одночасно потрібно здійснювати також і освітлення води, рекомендується застосовувати вапняний або вапняно-содовий метод, а за необхідності глибокого пом'якшення – додатково наступне катіонування.

При пом'якшенні води для питного водопостачання слід застосовувати реагентні методи (вапняний або вапняно-содовий) і метод часткового Na-катіонування.

10.24.1.4 В якості безреагентного методу пом'якшення води доцільно використовувати метод нанофільтрації, який забезпечує зниження жорсткості води на 80 % – 90 %. При цьому слід врахувати, що в процесі нанофільтрації одночасно з пом'якшенням води з неї вилучаються аніони: сульфати – від 80 % до 90 % та хлориди – від 30 % до 50 %.

Примітка. Метод нанофільтрації ґрунтується на використанні мембран із селективністю по солях жорсткості до 90%, по хлоридах – від 30 % до 70 % (при робочих тисках до 1,5 МПа).

10.24.2 Інші методи опріснення та знесолення води

10.24.2.1 Для опріснення та знесолення мінералізованих вод також рекомендується використовувати мембранні методи – зворотний осмос та електродіаліз.

Вибір методу опріснення та знесолення, розрахункові параметри установок слід приймати на основі результатів технологічних досліджень, які слід виконувати безпосередньо на воді джерела водопостачання.

10.24.2.2 Метод зворотного осмосу слід використовувати для опріснення та знесолення солоних, зокрема, морських вод з мінералізацією від 15000 мг/дм^3 до 40000 мг/дм^3 (при робочому тиску від 5,0 МПа до 10,0 МПа), солонуватих вод з мінералізацією від 5000 мг/дм^3 до 15000 мг/дм^3 (при робочому тиску до 3,0 МПа) та вод із солемістом менше ніж 5000 мг/дм^3 (при робочому тиску до 1,5 МПа).

ДБН В.2.5-74:2013

Для опріснення та знесолення кожного з вказаних типів вод використовують відповідні напів-проникні мембрани. Опріснену та знесолену воду називають пермеатом, сконцентровану воду – концентратом.

10.24.2.3 Якість води, що подається у зворотноосмотичні опріснювальні установки, повинна відповідати вимогам згідно з таблицею 32.

Таблиця 32 – Вимоги до якості води, що подається у зворотноосмотичні опріснювальні установки

Показник	Значення
Каламутність НОК	Не більше 1 НОК (0,58 мг/дм ³)
Індекс щільності осаду (15 хв SDI)	Не більше 5,0
Перманганатна окислюваність, мгО/дм ³	Не більше 5,0
Залізо розчинне (загальне), мг/дм ³	Не більше 0,1
Марганець, мг/дм ³	Не більше 0,05
Кремній, мг/дм ³	В залежності від ступеня відбору пермеата
Кальцій, магній, стронцій, мг/дм ³	У концентраціях, які не викликають відкладення малорозчинних сполук на мембранах при заданому ступені концентрування (ступінь відбору пермеату)
Вільний хлор, мг/дм ³	Не більше 0,1 (для поліамідних мембран) Не більше 1,0 (для ацетатцелюлозних мембран)
pH	Від 2,5 до 11,0 (для поліамідних мембран) Від 3,5 до 7,2 (для ацетатцелюлозних мембран)
Температура, °C	Від 5 до 45
Примітка. У випадку підкислення концентрату та дозування до нього антискалантів нормування вмісту іонів Mn ²⁺ у воді, яка обробляється, недоцільне.	

10.24.2.4 Вибір типу мембранних елементів для зворотноосмотичної установки слід здійснювати на основі розрахунків, відповідно до технічних характеристик та паспортних даних виробника. При цьому в залежності від витрати опрісненої води та її солевмісту слід визначати кількість мембранних елементів та корпусів, кратність рециркуляції та витрати концентрату, а також робочий тиск.

10.24.2.5 Для запобігання утворенню осаду малорозчинних неорганічних сполук на поверхні мембран у процесі зворотноосмотичного опріснення рекомендується використовувати інгібітори – антискаланти або соляну (сірчану) кислоту. Необхідні дози антискалантів, які залежать від хімічного складу води, слід розраховувати за програмами фірм-постачальників реагентів.

При виборі антискаланту слід віддавати перевагу реагентам, молекули яких містять декілька функціональних груп, стримуючи утворення осадів відразу декількох хімічних сполук.

Устаткування та антискаланти, які передбачено використовувати в системах зворотноосмотичного опріснення води для питного водопостачання, повинні відповідати вимогам 5.10. Крім того, в процесі експлуатації слід здійснювати постійний контроль за дотриманням гігієнічних нормативів вмісту антискалантів у питній воді.

При використанні антискалантів процес зворотноосмотичного опріснення може здійснюватися при перенасиченні концентрату за сульфатом кальцію від 2,0 до 2,5 раза.

Вода, яка не відповідає вказаним вимогам, повинна проходити попередню обробку.

10.24.2.6 Концентрат зворотноосмотичних установок підлягає утилізації шляхом випарювання і досушування. Отриманий продукт для утилізації відноситься до IV класу небезпеки і може бути утилізований на полігоні твердих побутових відходів. Перед випарюванням та досушуванням концентрат зворотноосмотичних установок може бути додатково сконцентрований методом електродіалізу.

10.24.2.7 При зменшенні продуктивності зворотньоосмотичних установок на 10-15 %, зниженні якості пермеату на 10-15 %, збільшенні робочого тиску на 10-15 % необхідно здійснювати їх промивання спеціальними розчинами.

Для видалення неорганічних відкладень зі поверхні мембран рекомендується використовувати кислі розчини, для видалення відкладень сульфату кальцію та органічних сполук – лужні розчини.

Тривалість промивання установок розчинами залежить від типу розчинів і визначається експериментально.

10.24.2.8 Одержаний у процесі зворотньоосмотичної обробки пермеат в окремих випадках слід доочищати від сполук бору, фтору, броду та хлороформу, оскільки видалення цих сполук зворотньоосмотичними мембранами в традиційних умовах складає лише від 40 % до 70 %.

Видалення сполук фтору з пермеата зворотньоосмотичних установок слід здійснювати відповідно до 10.23.3.

Видалення сполук бору з пермеата зворотньоосмотичних установок слід здійснювати відповідно до 10.23.5.

При концентрації бору у вихідній воді не вище $5,0 \text{ мг/дм}^3$ можливе видалення його до гранично-допустимої концентрації ($0,5 \text{ мг/дм}^3$) у процесі зворотньоосмотичної обробки при попередньому пом'якшенні води та здійсненні процесу опріснення в інтервалі рН від 10 до 11. Ступінь вилучення бору регулюється ступенем відбору пермеату.

Вибір методу вилучення бору з пермеату зворотньоосмотичних установок слід здійснювати на основі технологічних досліджень.

Видалення хлороформу можна здійснювати методом сорбції з використанням активованого вугілля.

10.24.2.9 У разі потреби слід поліпшувати мінеральний склад пермеату зворотньоосмотичних установок шляхом додавання до нього вихідної мінералізованої води або шляхом фільтрування пермеату крізь мармурову крихту.

10.24.2.10 Перед подачею в систему питного водопостачання опріснену методом зворотного осмосу воду слід незаражувати.

10.24.2.11 Метод електродіалізу слід використовувати для опріснення вод з концентрацією солей до 10000 мг/дм^3 з метою отримання прісної води з солевмістом від 400 мг/дм^3 до 500 мг/дм^3 . За результатами технологічних досліджень допускається використання методу електродіалізу для опріснення вод з концентрацією солей до 15000 мг/дм^3 та солевмістом від 100 мг/дм^3 до 200 мг/дм^3 .

10.24.2.12 Якість води, що подається в електродіалізі опріснювальні установки, повинна відповідати вимогам згідно з таблицею 33.

Таблиця 33 – Вимоги до якості води, що подається в електродіалізі опріснювальні установки

Показник	Значення
Каламутність НОК	Не більше ніж 2
Індекс щільності осаду (5 хв SDI)	Не більше ніж 15
Перманганатна окиснюваність, мгО/дм^3	Не більше ніж 5,0
Залізо розчинне, мг/дм^3	Не більше ніж 0,05
Марганець, мг/дм^3	Не більше ніж 0,05
Вільний хлор, мг/дм^3	Не більше ніж 0,5 (допускається тимчасове збільшення концентрації від 15 до 20 мг/дм^3)
рН	Від 2,0 до 11,0
Температура, °C	Від 5 до 45
Примітка. При додаванні до концентратів електродіалітичних установок кислоти (рН від 3,5 до 4,0) та антискалантів нормування вмісту іонів Mn^{2+} (видалення яких є набагато складнішим процесом ніж видалення Fe^{2+}) у воді, що подається на електродіалізі установки, недоцільне.	

10.24.2.13 Вода, яка не відповідає цим вимогам, повинна проходити попередню водопідготовку. Необхідність попереднього пом'якшення води при загальній жорсткості більше 20 ммоль/дм³ слід визначати за результатами технологічних досліджень.

10.24.2.14 Вибір типу апарата електродіалізої установки слід здійснювати за паспортними даними фірми-виробника. При цьому в залежності від витрати опрісненої води і солевмісту вихідної води визначають число ступенів опріснення, кількість паралельних апаратів на кожному ступені, кратність рециркуляції та витрату концентрату, а також напругу і силу постійного струму на апаратах всіх ступенів.

10.24.2.15 Схему опріснення води рекомендується приймати прямоточну багатоступеневу з рециркуляцією розсолу. Залежно від солевмісту опрісненої води в схемі прямоточної багатоступеневої установки допускається передбачати рециркуляцію діалізату і смість-змішувач діалізату з вихідною водою.

10.24.2.16 Число ступенів опріснення з прямоточних установок слід визначати за розрахунком:

$$C_{\text{вихід}} \rightarrow \alpha_c C_{\text{вихід}} \rightarrow \alpha_c^2 C_{\text{вихід}} \rightarrow \dots \alpha_c^z C_{\text{вихід}} \rightarrow C_{\text{оп}}$$

При цьому:

$$\alpha_c^z C_{\text{вихід}} \leq C_{\text{оп}}, \quad (36)$$

де $C_{\text{вихід}}$ – солевміст вихідної води, ммоль/дм³ (мг-екв/дм³);

$C_{\text{оп}}$ – солевміст опрісненої води, ммоль/дм³ (мг-екв/дм³);

α_c – коефіцієнт граничного зниження солевмісту діалізату на кожному ступені опріснення, який розраховують за рівнянням:

$$\alpha_c = \frac{(100 - S_c)}{100}, \quad (37)$$

де S_c – солезнімання за один прохід через апарат води, яка опріснюється, прийняте за паспортними даними, %.

10.24.2.17 Кількість паралельно працюючих апаратів $N_{\text{ап}}$ на кожному ступені слід визначати за формулою:

$$N_{\text{ап}} = \frac{26,8 q (C_{\text{вихід}} - C_{\text{вихід}})}{i_p F_m \eta n_k}, \quad (38)$$

де q – продуктивність установки, м³/год;

$C_{\text{вихід}}$ – концентрація діалізату, що входить в апарат кожного ступеня (для першого ступеня дорівнює солевмісту вихідної води), ммоль/дм³ (мг-екв/дм³);

$C_{\text{вихід}}$ – концентрація діалізату, що виходить із апарата того ж ступеня (для останнього ступеня дорівнює солевмісту опрісненої води), ммоль/дм³ (мг-екв/дм³);

i_p – робоча густина струму, А/см²;

F_m – робоча площа кожної мембрани, см²;

η – коефіцієнт виходу за струмом, для апаратів з мембранами МА-40 і МК-40 дорівнює 0,85;

n_k – кількість комірок в апараті.

10.24.2.18 В апаратах кожного ступеня слід використовувати робочу густина струму, яка має дорівнювати оптимальній густині струму, визначеній техніко-економічним розрахунком. Величина робочої густини струму в апаратах кожного ступеня не повинна перевищувати величини граничної густини струму, яку розраховують за формулою:

$$i_{\text{гр}} = \frac{C_d \nu p}{K}, \quad (39)$$

де C_d – розрахункове значення концентрації діалізату в камері опріснення, визначене за рівнянням:

$$C_d = \frac{(C_{\text{вхід}} - C_{\text{вихід}})}{2,3 \lg \left(\frac{C_{\text{вхід}}}{C_{\text{вихід}}} \right)}, \quad (40)$$

де v – лінійна швидкість у камері опріснення (середня за вільним перерізом), см/с;

K, p – коефіцієнти, що характеризують деполяризаційні властивості сепаратора – турбулізатора, який застосовують в апараті.

Робоча густина струму по ступенях прямої частини багатоступінчастої установки визначається з виразу:

$$\frac{i_{p1}}{i_{p2}} = \frac{i_{p2}}{i_{p3}} = \frac{i_{p3}}{i_{p4}} = \dots = \frac{1}{\alpha_c}, \quad (41)$$

де i_{p1} – робоча щільність струму на апараті першого ступеня;

i_{p2}, i_{p3}, i_{p4} тощо – робоча густина струму на апаратах 2, 3, 4 та інших ступенів.

10.24.2.19 При визначенні напруги на електродах апаратів всіх ступенів (для вибору типу перетворювача струму) слід враховувати падіння напруги на електродній системі, в мембранному пакеті за рахунок омичного опору (оберненої величини електропровідності) розчинів і мембран, сумарний мембранний потенціал з урахуванням концентраційної поляризації. Розрахунок слід здійснювати для заданої температури розчинів.

10.24.2.20 Концентрація розсолу на виході з останнього ступеня не повинна перевищувати граничної концентрації, яка визначається за умови невинесення сульфату кальцію (добуток активних концентрацій сульфату та кальцію в розчині не повинен перевищувати добутку розчинності сульфату кальцію при температурі розсолу в апараті). Розрахункові концентрації розсолу на кожному ступені визначаються аналогічно розрахунку концентрації діалізату. Концентрації розсолу на вході в апарат та на виході із нього, а також кратність рециркуляції розсолу визначаються на основі балансових розрахунків.

10.24.2.21 Для уникнення відкладення малорозчинних солей на поверхні мембран зі сторони камер концентрування, а також у катодній камері в процесі електродіалізу слід передбачати переполюсування (реверс) електродів з одночасним перемиканням трактів діалізату та концентрату, а також дозування до концентрату та католіту соляної чи сірчаної кислоти (до pH від 3 до 4) і антискалантів.

Періодичність переполюсування звичайно складає від 15 хв до 30 хв. В окремих випадках переполюсування достатньо здійснювати один раз на 2-4 год.

При реверсному електродіалізі перенасичення розсолу за сульфатом кальцію може досягати від 175 % до 200 % без додавання реагентів та від 300 % до 325 % – з додаванням реагентів.

10.24.2.22 Для видалення відкладень із поверхні мембран у процесі електродіалізного опріснення слід передбачати періодичне промивання електродіалізних апаратів без їх розбирання кислими, лужними та сольовими розчинами.

Слід передбачати також можливість розбирання електродіалізних апаратів для очищення мембран вручну.

10.24.2.23 Одержану у процесі електродіалізного опріснення воду в окремих випадках слід доочищати від сполук бору, фтору та бромі, оскільки ступінь вилучення цих сполук при електродіалізованому опрісненні в традиційних умовах складає лише 40 % – 70 %.

Видалення сполук фтору з діалізату слід здійснювати відповідно до 10.23.3.

Видалення сполук бору з діалізату слід здійснювати відповідно до 10.23.5.

При концентрації бору в вихідній воді не вище 5,0 мг/дм³ можливе видалення його до гранично-допустимої концентрації (0,5 мг/дм³) у процесі електродіалізованої обробки при попередньому

ДБН В.2.5-74:2013

пом'якшенні води та здійсненні процесу опріснення в інтервалі рН від 10 до 11. Ступінь вилучення бору регулюється глибиною опріснення води.

Вибір методу вилучення бору з діалізату рекомендується здійснювати на основі технологічних досліджень.

10.24.2.24 У разі необхідності, слід поліпшувати мінеральний склад діалізату електродіалітичних установок шляхом додавання до нього вихідної мінералізованої води або шляхом фільтрування її крізь мармурову крихту.

10.24.2.25 Перед подачею в систему питного водопостачання опріснену методом електродіалізу воду слід дезодорувати на фільтрах, завантажених активованим вугіллям, для поліпшення органолептичних показників та видалення органічних речовин, а також знезаражувати.

10.24.2.26 Концентрат електродіалітичних установок підлягає утилізації шляхом випарювання і досушування. Отриманий продукт відноситься до IV класу небезпеки і може бути утилізований на полігоні твердих побутових відходів.

10.25 Обробка промивних вод фільтрів і осадів споруд водопідготовки

10.25.1 Методи обробки промивних вод фільтрів і осаду споруд водопідготовки (станцій освітлення, знезалізнення та реагентного пом'якшення природних вод) слід приймати на підставі рекомендацій технологічних досліджень, а за їх відсутності – згідно з 10.25.2-10.25.5 та додатком Д та з подальшим коригуванням параметрів роботи споруд у процесі пусконаладжувальних робіт на фактичному осаді.

10.25.2 У технологічних схемах обробки промивних вод фільтрів та осадів рекомендується передбачати наступні основні споруди: резервуари, відстійники, згущувачі, накопичувачі або площадки підсушування осаду.

За результатами технологічних досліджень допускається застосування методів механічного зневоднення і регенерації коагулянту з осаду.

10.25.3 Для споруд водопідготовки та знезалізнення води методом фільтрування промивні води фільтрів рекомендується відстоювати. Освітлену воду слід рівномірно спрямовувати в трубопроводи перед змішувачами або безпосередньо в змішувачі. Допускається використання освітленої води для промивання контактних освітлювачів з урахуванням вимог 10.15.7.

Для споруд водопідготовки з відстійниками та фільтрами, а також для станцій реагентного пом'якшення промивні води рекомендується рівномірно перекачувати у трубопроводи перед змішувачами або безпосередньо у змішувачі.

10.25.4 Для уловлювання піску, що виноситься з фільтрів або контактних освітлювачів під час їх промивання, слід передбачати піскоуловлювачі.

10.25.5 Осад від усіх типів відстійних споруд та реагентного господарства слід спрямовувати на зневоднення та складування в накопичувачі з попереднім згущенням або без нього.

Освітлену воду, яка утворюється в процесі згущення чи зневоднення осадів споруд водопідготовки, рекомендується спрямовувати також у трубопроводи перед змішувачами або в змішувачі.

Водовідведення промивних вод фільтрів, води від зневоднення та складування осадів за межі станції водопідготовки повинне здійснюватись згідно з 10.1.4.

За відсутності на спорудах водопідготовки попереднього хлорування вихідної води, воду, що використовується повторно, слід знезаражувати хлорвмісним реагентом з дозою від 2 мг/дм³ до 4 мг/дм³ включно (у перерахунку на вільний хлор).

10.26 Допоміжні приміщення споруд водопідготовки

10.26.1 На спорудах водопідготовки необхідно передбачати: лабораторії, майстерні, побутові та інші допоміжні приміщення.

Склад і площі приміщень слід приймати залежно від призначення та продуктивності споруд, а також джерела водопостачання. При подачі споживачам води з підземних джерел водопостачання

Додаток Б

Накази Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово
комунального господарства України щодо затвердження ДБН В.2.5-74:2013
"Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди Основні положення проектування"



МІНІСТЕРСТВО РЕГІОНАЛЬНОГО РОЗВИТКУ, БУДІВНИЦТВА ТА ЖИТЛОВО-КОМУНАЛЬНОГО ГОСПОДАРСТВА УКРАЇНИ

НАКАЗ

від 8 квітня 2013 року N 133

**Про затвердження ДБН В.2.5-74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди
Основні положення проектування"**

З метою удосконалення нормативної бази у будівельному комплексі та відповідно до рішення науково-технічної ради Мінрегіону України від 27 грудня 2012 року N 299 наказую:

1. Затвердити з наданням чинності з 01.10.2013 державні будівельні норми ДБН В.2.5-74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування".
2. Визнати такими, що не застосовуються на території України з 01.10.2013, СНиП 2.04.02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения".
3. ДП "Укрархбудінформ" (Владіміров Є. С.):
 - 3.1. Надати у місячний строк Департаменту технічного регулювання та науково-технічного розвитку (Барзилович Д. В.) екземпляр підготовленого до видання ДБН В.2.5-74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування".
 - 3.2. Забезпечити видання та розповсюдження ДБН В.2.5-74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування".
 - 3.3. Надати електронну версію ДБН В.2.5-74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування" для розміщення на офіційному веб-сайті Міністерства відповідно до Закону України "Про будівельні норми".
 - 3.4. Надати обов'язкові безоплатні примірники типографського видання зазначених державних будівельних норм одержувачам, визначеним постановою Кабінету Міністрів України від 10.05.2002 N 608 "Про порядок доставляння обов'язкових примірників документів".
4. Супровід ДБН В.2.5-74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування" доручити ДП "Український державний науково-дослідний і проектно-вишукувальний інститут "УкрНДІводоканалпроект"" (Оглобля О. І.) як базовій організації з науково-технічної діяльності за визначеним напрямом діяльності.
5. Контроль за виконанням цього наказу покласти на заступника Міністра Ісаєнка Д. В.

Міністр Г.П.Темник



**МІНІСТЕРСТВО РЕГІОНАЛЬНОГО РОЗВИТКУ, БУДІВНИЦТВА ТА ЖИТЛОВО-
КОМУНАЛЬНОГО ГОСПОДАРСТВА УКРАЇНИ
НАКАЗ**

від 28 серпня 2013 року N 410

Про внесення змін до наказів Мінрегіону від 25.01.2013 N 24, від 08.04.2013 N 133, від 08.04.2013 N 134

У зв'язку зі здійсненням технічного коригування положень ДБН В.2.5-67:2013 "Опалення, вентиляція та кондиціонування", ДБН В.2.5-74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування", ДБН В.2.5-75:2013 "Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування" **наказую:**

1. Внести такі зміни до наказів Мінрегіону:

1.1. У пунктах 1, 2 наказу від 25.01.2013 N 24 "Про затвердження ДБН В.2.5-67:2013 "Опалення, вентиляція та кондиціонування" цифри та слова "1 вересня 2013 року" замінити цифрами та словами "1 січня 2014 року";

1.2. У пунктах 1, 2 наказу від 08.04.2013 N 133 "Про затвердження ДБН В.2.5-74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування" цифри "01.10.2013" замінити цифрами та словами "1 січня 2014 року";

1.3. У пунктах 1, 2 наказу від 08.04.2013 N 134 "Про затвердження ДБН В.2.5-75:2013 "Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування" цифри "01.10.2013" замінити цифрами та словами "1 січня 2014 року".

2. Державному підприємству "Укрархбудінформ" (Владіміров Є. С.) опублікувати цей наказ в офіційному виданні "Інформаційний бюлетень Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України".

3. Контроль за виконанням цього наказу покласти на заступника Міністра Д. В. Ісаєнка.

Міністр Г.П. Темник

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Frenkel V.S. Seawater Desalination: Trends and Technologies / V.S. Frenkel // Desalination, Trends and Technologies. Edited by Michael Schorr. – ISBN: 978-953-307-311-8. – InTech Europe, 2011. – P. 119-128.
2. Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility / N. García-Vaquero, E. Lee, R. Jiménez Castañeda [et al.] // Desalination – 2014. – 347. – P. 94–102.
3. Первов А.Г. Новые тенденции в разработке современных нанофильтрационных систем для подготовки питьевой воды высокого качества: Обзор / А.Г. Первов, А.П. Андрианов, Р.В. Ефремов, Ю.В. Козлова // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2005. – Т. 25, № 1. – С. 18-34.
4. Rejection of ammonium and nitrate from sodium chloride solutions by nanofiltration: Effect of dominant-salt concentration on the trace-ion rejection / M. Reig, E. Licon, O. Gibert [et. al.] // Chemical Engineering Journal. – 2016. – 303. – P. 401-408.
5. Valero F. Electrodialysis technology. Theory and applications / F. Valero, A. Barcelo, R. Abros // Desalination, Trends and Technologies. Edited by Michael Schorr. – ISBN: 978-953-307-311-8. – InTech Europe, 2011. – P. 1-20.
6. Recent Advances in membrane science and technology in seawater desalination – with technology development in the Middle East and Singapore / T. Matsuura, D. Rana, M.R. Qtaishat, G. Singh // Encyclopedia of Life Support System (EOLSS). Membrane processes. – 2011. – Vol III (DESWARE). – P. 330-382.
7. Charcosset C. A review of membrane processes and renewable energies for desalination / C. Charcosset // Desalination – 2009. – 245. – P. 214-231.
8. Industrial Desalination and Water Reuse: Ultrapure water, challenging waste streams and improved efficiency. – Global Water Intelligence, 2012. – 271 p.
9. Redondo J. Brackish, sea and waste water desalination as sustainable water sources/ Technical-economical and ecological answers based on membrane technology / J. Redondo // Desalination. – 2001. – 138. – P. 29-40.

10. Ярославцев А.Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, №3-4. – С. 33-53.
11. Исследование рынка электродиализных установок и гетерогенных ионообменных мембран в России, СНГ и мире, 2009-2011гг. Прогноз до 2017г.
12. Техничко-экономическая и гигиеническая оценка существующих методов и средств опреснения природных и сточных вод / В.Д. Гребенюк, Л.А. Мельник, И.И. Пенкало, Н.П. Маркова // Новое в науке, технике и производстве. Обзор информации для руководителя. – Сер. Охрана окружающей среды, Вып. 4. – К.: УкрНИИНТИ, 1990. – 34 с.
13. Dreizin Y. Ashkelon seawater desalination project – off-taker's self costs, supplied water costs, total costs and benefits/ Y. Dreizin, D. Hoffman // Desalination. – 2006. – 190. – P. 104-116.
14. Dreizin Y. Integrating large scale seawater desalination plants within Israel's water supply system / Y. Dreizin, A.Tenne, D. Hoffman // Desalination. – 2008. – 220. – P. 132-149.
15. Werner Th. E. Five Billions Gallons Later– Operation Experience at Sity of Suffolk EDR. – Water and Process Technologies. – Technical Paper. – 2005. – TP1031 EN 0601.
16. Valero F. Desalination of brackish water using electrodialysis reversal (EDR). Control of the THMs formation in the Barcelona (NE Spain) area / F. Valero, R. Arbos // Desalination. – 2010. – 253. – P.170-174.
17. Alspach B. SWRO Trends in the USA, Australia and Beyond. – KAUST International Symposium / China Water Show. – Shanghai, China. – May 6, 2010.
18. Reverse osmosis desalination:water sources, technology and today's challenges / L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman [et al.] // Water Research. – 2009. – 43. – P. 2317-2348.
19. Petersen R.J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes / R.J. Petersen // Journal of Membrane Science. – 1993. – 83. – P. 81-150.

20. Rana D. Surface modification for anti-fouling membranes / D. Rana, T. Matsuura // Chemical Reviews. – 2010. – 110. – P. 2448-2471.
21. Development of antifouling thin-film-composite membranes for Sea Water desalination / D. Rana, J. Kim, T. Matsuura, N.A. Arafat // Journal of Membrane Science. – 2011. – 367. – P. 110-118.
22. Reahl E.R. Half century of desalination with electrodialysis / E.R. Reahl // Water and Process Technologies. – General Electric Company, Technical paper. 2006. TP 1038EN 0603.
23. Allison R.P. Electrodialysis treatment of surface and waste water / R. P. Allison // Water and Process Technologies. – General Electric Company, Technical paper. 2005. TP 1032EN 0601.
24. Новикова С.А. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлическими частицами меди и серебра / С.А. Новикова, А.Б. Ярославцев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 6. – С. 887-892.
25. Гончарук В.В. Ультрафильтрация и нанофильтрация – приоритетные направления в технологии подготовки питьевой воды из подземных и поверхностных источников / В.В. Гончарук, А.А. Кавицкая, М.Д. Скильская // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 2. – С. 198-226.
26. Современное состояние нанофильтрации в питьевом водоснабжении / В.В.Гончарук, А.А. Кавицкая, М.Д. Скильская, С.И. Максина // В книге: Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды. – Киев: Наукова думка, 2011. – С. 131-151.
27. Первов А.Г. Новые горизонты применения мембран обратного осмоса и нанофильтрации / А.Г Первов., А.П. Андрианов, Д.В. Спицов // Сантехника. – 2007. – №. 6. – С. 20-26.
28. Council Directive 98/83/CE of 3 November 1998. On the quality water intended for human consumption // Official Journal of the european communities. – 1998. – 5.12. – P. 32-54.

29. Chang, E.E. Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs / E.E. Chang, Y.P. Lin, P.C. Chiang, // *Chemosphere*. – 2001. – 43. – P. 1029-1034.
30. Kimbrough D.E. Electrochemical removal of bromide and reduction of THM formation potential in drinking water / D.E. Kimbrough, I.H Suffet // *Water Research*. – 2002. – 36. – P. 4902-4906.
31. Trihalomethanes (THM) precursor reduction of surface water by EDR technology. Abrera drinking water plant, Barcelona, Spain / General Electric Company, Technical Paper.– 2010. – TP1179 EN. – Формат доступа: https://www.gewater.com/kcpguest/salesedge/documents/Technical%20Papers_Cust/Americas/English/TP1179EN.pdf.
32. Allisson R.P. High water recovery with electrodialysis reversal / R.P. Allisson // *Water and Process Technologies*. – General Electric Company, Technical paper, 2010. – TP 1071EN doc. – 5 p.
33. Федоренко В.И. Основные критерии для технологического расчета и эксплуатации мембранных систем водоподготовки / В.И. Федоренко // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2003. – № 17. – С. 22-29.
- 34 Devesa R. Water flavour improvement by membrane (RO and EDR) treatment / R. Devesa, V. García, L. Matía // *Desalination*. – 2010. – 250. – P. 113-117.
35. Pilat B.V. Industrial application of electrodialysis reversal system / B.V. Pilat // *Desalination*. – 2003. – 158. – P. 87-89.
36. Electrodialysis reversal (EDR) and ion exchange as polishing treatment for perchlorate treatment / V. Roquebert, S. Booth, R.S. Cushing [et al.] // *Desalination*. – 2000. – 131. – P.285-291.
37. Heshka D. EDR water treatment desalination on the prairies / D. Heshka // *Desalination*. – 1992. – 88. – P. 109-121.
38. Chao Y.M. A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal / Y.M. Chao, T.M. Liang // *Desalination*. – 2008. – 221. – P. 433-439.

39. Elmidaouia A. Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electrodialysis / A. Elmidaouia // *Desalination*. – 2008. – 227. – P. 327-333.
40. Comparison of different ED stack conceptions when applied for drinking water production from brackish waters / C. Larchet, V.I. Zabolotsky, N. Pismenskaya [et al.] // *Desalination*. – 2008. – 222. – P. 489-496.
41. Denitrification of brackish water by Electrodialysis: Effect of process parameters and water characteristics / M.B.S. Ali, A. Mnif, B. Hamrouni, M. Dhahbi // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2010. – V. 46. No 3. – P. 253-262.
42. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // *Desalination*. – 2010. – 264. – P. 268-288.
43. Korngold E. Electrodialysis of brine solutions discharged from an RO plant / E. Korngold, L. Aronov, N. Daltrophe // *Desalination*. – 2009. – 242. – P. 215-227.
44. Exergy analysis of a combined RO, NF, and EDR desalination plant / N. Kahraman, Y.A. Cengel, B. Wood, Y. Cerci // *Desalination*. – 2004. – 171. – P. 217-232.
45. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach. / Y. Oren, E. Korngold, N. Daltrophe [et al.] // *Desalination*. – 2010. – V. 261, N 3. – P. 321-330.
46. Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies / T. Mezher, H. Fath, Z. Abbas, A. Khaled // *Desalination*. – 2011. – V. 266, N 1-3. – P. 263-273.
47. Kim D.H. A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates / D.H. Kim // *Desalination*. – 2011. – V. 270, N 1-3. – P. 1-8.
48. Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation / Y. Zhang, K. Ghyselbrecht, B. Meesschaert [et al.] // *Journal of Membrane Sciences*. – 2011. – 378. – P. 101-110.

49. RO concentrate minimization by electrodialysis: techno-economic analysis and environmental concerns / Y. Zhang, K. Ghyselbrecht, R. Vanherpe [et al.] // *Journal of Environmental Management* – 2012. – 107. – P. 28-36.
50. Сравнительная характеристика методов опреснения воды / В.Д. Гребенюк, Л.А.Мельник, И.И. Пенкало, Х.Н. Евжанов. – Изд-во: Ылым, Ашхабад, 1989. – 112 с.
51. Nadav N. Boron removal from the permeate of a large SWRO plant in Eilat / N. Nadav, M. Priel, P. Glueckstern // *Desalination*. – 2005. –185. – P. 121-129.
52. Removal of boron from SWRO permeate by boron selective ionexchange resins containing N-methylglucamine groups / N. Kabay, S.Sarp, M. Yuksel [et. al.] // *Desalination*. – 2008. – 223. – P. 49-56.
53. Fang J. Arsenic rejection by nanofiltration membranes: effect of operating parameters and model analysis / J. Fang, B. Deng // *Environmental Engineering Science*. – 2014. – V. 31, N 9. – P. 495-506.
54. Ning R.N. Colloidal iron and manganese in water affecting RO operation/ R.N. Ning // *Desalination and water treatment*. – 2009. – 12. – P. 162-168.
55. De Munari A. Impact of speciation on removal of manganese and organic matter using nanofiltration / A. De Munari, A.I. Scafer // *Journal of Water Supply: Research and Technology, AQUA*. – 2010. – 59, No 2-3. – P. 152-163.
56. Senevirante M. Troubleshooting membrane fouling in brackish water / M. Senevirante // *Asian Water*. – 2009. – January/February. – P. 15-19.
57. Manganese in Drinking Water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking water Quality. – World Health Organization WHO/SDE/WSH/03.04/104/Rev/1. – 2011. – 21 p. – Формат доступа: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/manganese.pdf
58. Nádaská G. Enviromental aspect of manganese chemistry” / G. Nádaská, J. Lesný, I. Michalík // *Hungarian Electronic Journal of Science*. – 2010. – P. 1 - 16.

59. Гасанов М.А. Адсорбционная очистка артезианской воды от железа и марганца с использованием воздействий электрических разрядов / М.А. Гасанов // Ползуновский альманах. – 2004. – № 4. – С. 221-223.
60. Яришкіна Л.О. Дослідження забруднення запорізького водосховища деякими важкими металами / Л.О. Яришкіна, М.О. Заїка // Екологічна безпека. – 2010. – Т. 10, № 2. – С. 26-30.
61. Effects of manganese mining on water quality in the Caucasus Mountains, Republic of Georgia / B.S. Caruso, M. Mirtskhulava, M. Wireman [et al.] // Mine Water and the Environment. – 2012. – V. 31, N 1. – P. 16-28.
62. Johnson D.B. Acid mine remediation options: a review / D.B. Johnson, K.B. Hallberg // Science of The Total Environment. – 2005. – 338. – P. 3-14.
63. Duarte R.A. Study of Manganese Removal from Mining Effluent / R.A. Duarte, A.C. Ladeira // IWWA. – 2011. – P. 297-300.
64. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки. Справочное пособие / Л.Ф. Долина - Днепропетровск: Молодежная экологическая лига Приднпровья, 2000. - 61 с.
65. СНиП 2.04.03-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – М.: Стройиздат, 1985. – 136 с.
66. Основные научно-технические направления развития проблемы электродиализа / И.М. Цейтлин, Э.М. Балавадзе, Н.Ф. Загрядская, М.А. Власова // Обзорная информация. Сер.: Производство и переработка пластических смол. – М.: НИИТЭХИМ, 1986. – 67 с.
67. Смагин В.Н. Обработка воды методом электродиализа / Смагин В.Н. – М.: Стройиздат, 1986. – 172 с.
68. Гребенюк В.Д. Электродиализ / Гребенюк В.Д. – К.: Техника, 1976. – 160 с.
69. Формы марганца в поверхностных водах и методы их удаления / И.Т. Горонковский, Г.К. Шабловская, А.Б. Забарилло [и др.] // Химия и технология воды. – 1988. – 10, № 1. – С. 358-360.

70. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / Линник П.Н., Набиванец Б.И. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 268 с.
71. Мартынова М.В. Формы нахождения марганца, их содержание и трансформация в пресноводных отложениях / М.В. Мартынова // Экологическая химия. – 2012. – 21, № 1. – С. 38-52.
72. Механізм та міцність сорбції катіонів перехідних металів гуміновими кислотами / А.Т. Пилипенко, М.Г. Васильєв, М.О. Безногова, О.Т. Савкін // Доповіді АН УРСР. – Сер. Б. геол., хім. та біол. наук. – 1986. – № 7. – С. 41-44.
73. Ellis D. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration / D. Ellis, Ch. Bouchard, G. Lantagne // Desalination. – 2000. – 130. – P. 255-264.
74. Дашибалова Л.Т. Очистка подземной воды от железа и марганца окислительно-сорбционным методом / Л.Т. Дашибалова // Новые технологии добычи и переработки природного сырья в условиях экологических ограничений: Научн.-техн конференция с международным участием, 26-30 июня 2004: материалы конференции. – г. Улан-Удэ, 2004. – С. 136-137.
75. Петров Е.Г. Проблемы и методы очистки подземных вод, загрязненных железом, марганцем и сероводородом / Е.Г. Петров, Е.В. Семенов, А.Д. Чепелев // Вода и экология. – 2004. – № 1. – С. 3-6.
76. Гигиеническая оценка влияния марганца питьевой воды на здоровье населения / Е.А. Борзунова, Л.Г. Коньшина, О.А. Романцова, Л.А. Хазимова // Вопросы гигиены и профпатологии в металлургии. Сборник научных трудов. – М.: Изд-во НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрнамана, 1989. – С. 11-17.
77. Lovett R.J. Removal of manganese from acid mine drainage / R.J. Lovett // Journal of Environmental Quality. – 1999. – V. 26, N 4. – P. 1017-1024.
78. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды / Кульский Л.А. – Киев: Наукова думка, 1991. – 568 с.
79. Юдович Я.Э. Геохимия марганца в процессах гипергенеза: Обзор / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис // Биосфера. – 2013. – Т. 5, № 1. – С. 21-36.

80. Wilson D.E. Surface and complexation effects on the rate of Mn (II) oxidation in natural waters / D.E. Wilson // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1980. – 44. – P. 1311-1317.
81. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод / Николадзе Г.И. – М.: Стройиздат, 1978. – 240 с.
82. Золотова Е.Ф. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода / Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
83. Фрог Б.Н. Водоподготовка / Фрог Б.Н., Левченко А.П. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.
84. Кулаков В.В. Обезжелезивание и деманганация подземных вод / Кулаков В.В., Сошников Е.В., Чайковский Г.П. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 1998. – 100 с.
85. Wong J.M. Chlorination–filtration for iron and manganese removal. / J.M. Wong // *J. AWWA*. – 1984. – V 76, N 1. – P. 76-79.
86. Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study / P. Roccaro, C. Barone, G. Mancini, F.G.A. Vagliasindi // *Desalination*. – 2007. – 210. – P. 205-214.
87. Tekerlekopoulou A.G. Biological manganese removal from potable water using trickling filter / A.G. Tekerlekopoulou, L.A. Vasiliadou, D.V. Vayenas // *Biochemical Engineering Journal*. – 2008. – 38. – P. 292-301.
88. Aziz H.A. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique / H.A. Aziz, P.G. Smith // *Water Research*. – 1996. – V.30, N 2. – P. 489-492.
89. Manganese removal by hollow fiber micro-filter. Membrane separation for drinking water / Z. Teng, J.Y. Huang, K. Fujita, T. Satoshi // *Desalination*. – 2001. – 139. – P. 411-418.
90. Choo K.H. Iron and Manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment / K.H. Choo, H. Lee, S.J. Choi // *Journal of Membrane Sciences*. – 2005. – V. 267, N 1-2. – P. 18-26.
91. Control of metal oxide fouling in reverse osmosis / E. You, G. Wetterau, M. Burbano, L. McGovern. – Формат доступа: http://www.csmfilter.com/upload/csm/case/case2_2009729103712.pdf.

92. Manganese removal from the Qiantang river source water by pre-oxidation: A case study / Ji.W Zhu., Zh. Zhang., X.M Li. [et al.] // Journal of Zhejiang University, Science A. – 2009. – V.10, N 3. – P. 450-457.
93. Pursuing the effect of aeration, pH increment, and H_2O_2 coupled with UV irradiation on the removal efficiency of manganese by microfilter membrane / N.A. Rahman, J.Y. Huang, Y. Iwakami, K. Fujita // Water Science and Technology. – 2000. – V. 41, N 10-11. – P. 25-31.
94. Araby R.El. Treatment of iron and manganese in simulated groundwater via ozone technology / R.El. Araby, S. Hawash, G.El. Diwani // Desalination. – 2009. – 249, No3. – P. 1345-1349.
95. Portjanskaja E. Ozone reactions with inorganic and organic compounds in water / E. Portjanskaja // Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). – Ozone Science and Technology. – Формат доступа: <http://www.eolss.net/sample-chapters/c07/e6-192-06-00.pdf>
96. Reverse Osmosis pretreatment: Removal of iron in groundwater desalination plant in Shupramant-Giza – A case study / Al-S. M. Aly, M.M. Kamel, A. Hamdy [et al.] // Current World Environment. – 2012. – 7, N 1. – P. 23-32.
97. Removal of Mn(II) from aqueous solutions using manganese-coated sand / S-M. Lee, D. Tiwari, K-M. Choi [et al.] // Journal of Chemical Engineering. – 2009. – 54. – P. 1823-1828.
98. Potential application of manganese-coated sand in the removal of Mn(II) from aqueous solutions / D. Tiwari, M.R. Yu, M.N. Kim [et al.] // Water Science Technology. – 2007. – 55. – P. 153-160.
99. Очистка подземных вод от соединений марганца с использованием природного сорбента-катализатора / А.В. Мамченко, О.А. Савченко, Н.Н. Чернова, И.В. Якупова // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 4. – С. 285-295.

100. Мамченко А.В. Определение основных параметров, влияющих на очистку воды от соединений марганца на сорбенте-катализаторе / А.В. Мамченко, Н.Н. Чернова // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 5. – С.398-406.
101. Мамченко А.В. Очистка воды от соединений марганца сорбентом-катализатором при различных рН и солесодержании / А.В. Мамченко, Н.Н. Чернова // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 35, № 1. – С.54-63.
102. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца / Ю.И. Тарасевич, В.Е. Поляков, З.Г. Иванова, Д.А. Крысенко // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 2. – С. 159-170.
103. Поляков В.Е. Очистка воды от ионов марганца и железа с использованием модифицированного клиноптилолита / В.Е. Поляков, И.Г. Полякова, Ю.И. Тарасевич // Химия и технология воды. – 1997. – Т. 19, № 5. – С. 493-505.
104. Fish J.T. Groundwater water treatment for iron and manganese reduction and fish rearing studies applied studies to the design of the Ruth Burnett Sport Fish Hatchery, Fairbanks, Alaska / J.T. Fish // Aquacultural Engineering. – 2009. – 41. – P. 97-108.
105. Fe(II) and Mn(II) removal from drilled well water: A case study from a biological treatment unit in Harbin / S. Qin, F. Ma, P. Huang, J. Yang // Desalination. – 2009. – 245. – P. 183-193.
106. Katsoyiannis I.A. Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic consideration and product characterization / I.A. Katsoyiannis, A.I. Zouboulis // Water Research. – 2004. – 38. – P. 1922-1932.
107. Pacini V.A. Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology / V.A. Pacini, A.M. Ingallinella, G. Sanguinetti // Water Research. – 2005. – 39. – P. 4463-4475.
108. Tekerlekopoulou A.G. Simultaneous biological removal of ammonia, iron and manganese from potable water using a trickling filter / A.G. Tekerlekopoulou, D.V. Vayenas // Biochemical Engineering Journal. – 2008. – 39. – P. 215-220.

109. Manganese and limestone interaction during mine water treatment / A.M. Silva, F.L. Cruz, R.M. Lima [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – 181, N 1-3. – P. 514-520.
110. Первов Г.Г. Опыт эксплуатации электродиализной опреснительной установки на жесткой воде, содержащей железо и марганец / Г.Г. Первов, Л.Д. Ушаков, В.А. Кирдун // *Водоснабжение и санитарная техника*. – 1973. – № 7. – С. 32-36.
111. Гнусин Н.П. Электрохимия гранулированных ионитов / Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д. – Киев: Наукова думка, 1972. – 180 с.
112. Ning R.Y. Colloidal iron and manganese in water affecting RO operation / R.Y.Ning // *Desalination and Water Treatment*. – 2009. – V. 12, N 1-3. – P. 162-168.
113. Amjad Z. Scale inhibition in desalination applications: An overview / Z. Amjad // *The NACE international Annual Conference and Exposition Corrosion 96*. – Paper N 230. – NACE-96-230.
114. Intellectual impairment in school-age children exposed to manganese from drinking water / M.F. Bouchard, S. Sauve, B. Barbeau [et al.] // *Environmental Health Perspectives*. – 2011. – 119, N 1. – P. 138-143.
115. Manganese exposure from drinking water and children's classroom behavior in Bangladesh / Kh. Khan., P. Factor-Litvak, G.A. Wasserman [et al.] // *Environmental Health Perspectives* – 2011. – 119, N 10. – P.1501-1506.
116. Hair manganese and hyperactive behaviors: pilot study of school-age children exposed through tap water / M. Bouchard, F. Laforest, L. Vandelac [et al.] // *Environmental Health Perspectives*. – 2007. – 115, N 1. – P.122-127.
117. Prenatal manganese levels linked to childhood behavioral disinhibition / J.E. Ericson, F.M. Crinella, K.A. Clarke-Stewart [et al.] // *Neurotoxicology and Teratology*. – 2007. – 29, N 2. – P. 181-187.
118. Karin L. Time to Re-evaluate the Guideline value for Manganese in Drinking Water / L. Karin, M. Vahter // *Environmental Health Perspectives*. – 2007. – V. 115, N 11. – P. 1533-1538.

119. Elevated manganese and cognitive performance in school-aged children and their mother / J. A. Menezes-Filho, C.de O. Novaes, J. C. Moreira [et al.] // *Environmental Research*. – 2010. – V. 111, N 1. – P. 156-163.
120. High levels of hair manganese in children living in the vicinity of a ferro-manganese alloy production plant / J. A. Menezes-Filho, C. R. Paes, Â. M. de C. Pontes [et al.] // *NeuroToxicology*. – 2009. – V. 30. – P. 1207-1213.
121. Гольдина И.Р. Санитарно-токсикологическая оценка марганца при поступлении в организм с питьевой водой / И.Р. Гольдина, В.Г. Надеенко, С.П. Сайченко // *Гигиена и санитария*. – 1984. – № 11. – С. 80-81.
122. Гигиеническая оценка влияния марганца питьевой воды на здоровье населения / Е.А. Борзунова, Л.Г. Коньшина, О.А. Романцова, Л.А. Хазимова // *Вопросы гигиены и профессиональной патологии в металлургии. Сборник научных трудов*. – М.: Изд-во НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрнмана, 1989. – С. 11-17.
123. ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – Київ: Мінекономрозвитку України, 2014. – 26 с.
124. Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10).
125. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – Київ: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.
126. Екосередовище і сучасність. Т. 2: Регіональні процеси, прогнозування й оптимізація екосередовищ / Дорогунцов С.І., Хвесик М.А., Горбач Л.М., Пастушенко П.П. – К. : Кондор, 2006. – 474 с.
127. Environmental Health Criteria 204. Boron.– World Health Organization, Geneva, 1998. – 135 p.
128. Boron in drinking water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking –water Quality. – World Health Organization, Geneva, 2009. – 20 p.

129. Атаманюк В.Ю. Сорбційні та іонообмінні методи вилучення бору з природних та стічних вод / В.Ю. Атаманюк, В.В. Трачевський // Наукові записки Національного Університету Києво-могилянська Академія. Хімічні науки і технології. – 2002. – Т. 20. – С. 4-29.
130. Coughlin J.R. Sources of human exposure: overview of water supplies as sources of boron / J.R. Coughlin // *Biological Trace Element Research*. – 1998. – 66, N 1–3. – P. 87-100.
131. Howe P.D. A review of boron effects in the environment / P.D. Howe // *Biological Trace Element Research*. – 1998. – 66, N 1-3. – 153-166.
132. Effects assessment: Boron compounds in the aquatic environment / L. Shoderboeck, S. Muhlegger, A. Losert [et al.] // *Chemosphere*. – 2011. – 82. – P. 483-487.
133. Boron recovery, application and economic significance: a review / E.H. Ezechi, M.H. Isa, S.R. Kutty, N.B. Sapari // National Postgraduate Conference (NPC): Kuala Lumpur, 19-20 September, 2011: book of proceedings, IEEE. – Kuala Lumpur, 2011. – P. 1-6.
134. Garcia-Soto M.M.F. Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide / M.M.F Garcia-Soto, E.M. Camacho // *Separation and Purification Technology*. – 2006. – 48. – P. 36-44.
135. Boron removal by adsorption onto different oxides / Dr Abbas, H. Sulaymoon, Saadi, K. Al-Naseri Ibtihal, [et al.] // *Journal of Engineering*. – 2013. – 19, N 8. – P. 970-977.
136. Woods W.G. An introduction to boron: history, sources, uses, and chemistry / W.G. Woods // *Environmental Health Perspectives*. – 1994. – V.102, N 7. – P. 5-11.
137. Ткачев К.В. Технология неорганических соединений бора / Ткачев К.В., Плышевский Ю.С. – Ленинград: Химия, 1983. – 208 с.
138. Анспок П.И. Микроудобрения: Справочная книга / Анспок П.И. – Ленинград: Колос, 1978. – 97 с.

139. Борсодержащие удобрения пролонгированного действия / Б.А. Петров, И.Н. Чумаченко, Г.Г. Вендило, О.В. Бородина, В.Н. Петрическо, Н.И. Лукова, З.В. Балан // Труды УНИХИМ. – 1991. – 68. – С. 56-63.
140. Шварц Е. Бораты в качестве антипиренов / Е. Шварц, Р. Белоусова. // *Latvijas Ķīmijas Žurnāls* – 2002. – 3. – С. 271-276
141. Ковальчук В.И. Борная кислота в теплоносителе первого контура АЭС / В.И. Ковальчук, И.Л. Козлов, И.П. Аседач // Труды Одесского политехнического университета. – 2009. – 32, № 2. – С. 46-48.
142. Richold M. Boron exposure from consumer products / M. Richold // *Biological Trace Element Research*. – 1998. – 66, N 1-3. – P. 121-129.
143. Затберлих Н.Э. О загрязнении бором подземных вод долины Илека в районе Актюбинска / Н.Э. Затберлих, Г.Н. Власко // Бюллетень Московского общества испытания природы. Отд геол. – 1991. – 66, №1. – С. 96-102.
144. Deveral S.J. Distribution and mobility of selenium and other trace elements in shallow groundwater of the western San Joaquin Valley. California / S.J. Deveral, S.P. Millard // *Environtal Science and Technology*. – 1988. – 22. – P. 697-702.
145. Butterwick L. Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial environments / L. Butterwick, N. de Oude, K. Raymond // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 1989.– 17.– P. 339-371.
146. Electrodialytic treatment of boron-containing wastewater with univalent permselective membranes / M. Turek, P. Dydo, J. Ciba [et al.] // *Desalination*. – 2005. – 185. – P. 139-145.
147. Суярко В. Г. Экология подземной гидросферы Донбасса / Суярко В. Г. – К.: Знання, 1997. – 69 с.
148. Суярко В.Г. Проблеми забруднення підземної гідросфери промислових регіонів (на прикладі Донбасу) / В.Г. Суярко, В.А. Пересадько // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер.: Геологія Географія – Екологія. — 2013. – № 1084, вип.39. – С. 112-118.

149. Экстракционно-сорбционная технология извлечения бора из термальных источников Паужетского гидротермального месторождения / В.А. Авраменко, В.Г. Добржанский, М.А. Медков, А.А. Юдаков // Извлечение минеральных компонентов из геотермальных растворов: Международная конференция, 12-16 сентября 2005: материалы конференции. – Петропавловск-Камчатский, 2005. – С. 13-14.
150. Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins / M. Badruk, N. Kabay, M. Demircioğlu [et al.] // Separation Science and Technology. – 1999. – 34. – P. 2981-2995.
151. Barth S. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater / S. Barth // Water Research. – 1998. – 32, N 3 – P. 685-690.
152. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – Москва: Мир, 1989. – 439 с.
153. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite / L. Xie, M. Liu, B. Ni, X. Zhang, Y. Wang // Chemical Engineering Journal. – 2011. – 167. – P. 342-348.
154. Киверский Л. Бор - для растений и экономики / Л. Киверский, С. Полянчиков // Зерно: Ежемесячный журнал современного агропромышленника. - 2009. - № 3. - С. 49-52.
155. Шварц Е.М. Полезны или вредны соединения бора (обзор) / Е.М. Шварц // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – № 2. – С. 501-505.
156. Некоторые вопросы биологического действия борсодержащих вод по экспериментальным данным / Ю.Н. Королев, Л.Н. Панова, Н.З. Загорская, В.В. Солдатов // В сб.: Борсодержащие минеральные воды СССР. Труды научно-исследовательского института физических методов лечения и реабилитации. Москва, 1988. – С. 116-131.
157. Kabay N. Boron in seawater and methods for its separation – a review / N. Kabay, E. Guler, M. Bryjak // Desalination. – 2010. – 261. – P. 212-217.

158. Hilal N. Boron removal from saline water: a comprehensive review / N. Hilal, G.J. Kim, C. Somerfield // *Desalination*. – 2011. – 273. – P. 23-35.
159. Ozturk N. Boron removal from aqueous solution by reverse osmosis / N. Ozturk, D. Kavak, T.E. Kose // *Desalination* – 2008 – 223. – P. 1-9.
160. Boron. Technical Bulletin. Health Effects Information. – Oregon: Department of Human Services, 1996. – 4 p.
161. Мельников. Н.Н. Химия гербицидов и регуляторов роста растений / Н.Н. Мельников., Ю.А. Баскакову – М.: Наука, 1962. – 542 с.
162. Mastromatteo E. Summary: International Symposium on the Health Effects of Boron and its Compounds / E. Mastromatteo, F. Sullivan // *Environmental Health Perspectives*. – 102, N 7. – 1994. – P. 139-141.
163. Revised Review of Boron. – Expert Group on Vitamins and Minerals, August 2002. – 44 p.
164. Орлов Д.С. Микроэлементы в почвах и живых организмах / Д.С. Орлов // Статьи Соросовского образовательного журнала. – 1998. – № 1. – С. 61-68.
165. Самбурский Г.А. Анализ технико-экологических проблем удаления бора из природной воды / Г.А. Самбурский // *Вестник МИТХТ*. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 118-125.
166. Moore J.A. An assessment of boric acid and borax using IEHR evaluative process for assessing human development and reproductive toxicity of agents. Expert Scientific Committee / J.A. Moore // *Reproductive Toxicology*. – 1997. – V. 11, N 1. – P. 123-160.
167. Toxicological review of boron and compounds (CAS No. 7440-42-8). – Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2004. – 134 p.
168. Substance name: Boric acid. EC number: 233-139-2 (234-343-4). CAS number: 10043-35-3 (11113-50-1). Member State Committee Draft support document for identification of boric acid as a substance of very high concern because of its CMR properties. – European Chemical Agency, 2010. – 27 p.

169. Sofw G W. Influence of boron to the organism communities of the system sewage treatment plant-receiving waters (model investigations) / G W. Sofw // Journal Eng. Vers: International Trade Journal. – 2000. – V. 126, N 10. – P.17-24.
170. Пилипенко А.Т. Извлечение соединений бора из природных и промышленных вод / А.Т. Пилипенко, В.Д. Гребенюк, Л.А. Мельник // Химия и технология воды. – 1990. – 12, № 3. – С. 195-210.
171. Guidelines for drinking water quality. Vol. 1, Recommendations. 3rd edition. – WHO: Geneva, 2004. – 515 p.
172. Guidelines for Drinking Water Quality, Fourth Edition. – Geneva: WHO, 2011. – 541 p.
173. Tagliabue M. Boron removal from water: needs, challenges and perspectives / M. Tagliabue, A.P. Reverberi, R. Bagatin // Journal of Cleaner Production. – 2014. – V 77. – P. 56-64. – Формат доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11040>
174. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective? / M.-O. Simmonot, C. Christophe, M. Nicolai [et al.] // Water Research. – 2000. – 34, No 1. – P.109-116.
175. Glueckstern P. Optimization of boron removal in old and new SWRO systems / P. Glueckstern, M. Priel // Desalination. – 2003. – 156. – P. 219-228.
176. Şahin S. Mathematical Model for Adsorption of Boric Acid on a Boron-Specific Ion-Exchanger / S. Şahin // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1996. – V. 69, N 7. – P.1917-1920.
177. СанПиН 2.1.4.10-74-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – Москва, 2002. – 62 с.
178. Kluczka J. Boron removal from aqueous solutions using an amorphous zirconium dioxide / J. Kluczka // International Journal of Environmental Research. – 2015. – V. 9, N 2. – P. 711-720.
179. Electrodialytic treatment of boron-containing wastewater / M. Turek, P. Dydo, J. Trojanowska, B. Bandura // Desalination. – 2007. – 205. – P. 185-191.

- 180 . Şahin S. A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption / S. A Şahin // *Desalination*. – 2002. – 143. – P. 35-43.
181. Hyung H. A mechanistic study on boron rejection by sea water reverse osmosis membranes / H. Hyung, J-H. Kim // *Journal of Membrane Science*. – 2006. – 286. – P. 269-278.
182. Boron rejection by Reverse Osmosis Membranes: National Reconnaissance and Mechanism Study / J. Kim, H. Hyung, M. Wilf [et al.] – U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation Technical Service Center, July 2009 – 124 p. – Формат доступа: www.usbr.gov/pmts/water/publications/reports.html.
183. Influence of pH in the elimination of boron by means of reverse osmosis / M. R. Pastor, A. F. Ruiz, M.F. Chillón, D.P. Rico // *Desalination*. – 2001. – V.140, N 2. – P. 145-152.
184. Мельник Л.А. Современное состояние проблемы удаления бора из морских и солоноватых вод в процессе обратноосмотического опреснения / Л.А. Мельник // *Химия и технология воды*. – 2010. – Т. 32, № 5. – С. 559-571.
185. Обессоливание борсодержащих растворов с применением гетерогенных мембран МК-40 и МА-40 / А.Т. Пилипенко, В.Д. Гребенюк, Л.А. Мельник, Л.В. Емец // *Химия и технология воды*. – 1988. – Т. 10, № 4. – С. 344-347.
186. Yazicigil Z. Boron removal by electrodialysis with anion-exchange membranes / Z. Yazicigil, Y. Oztekin // *Desalination*. – 2006. – V. 190, N 1-3. – P. 71-78.
187. Dydo P. Boron transport and removal using ion-exchange membranes: A critical review / P. Dydo, M. Turek // *Desalination*. – 2013. – 310. – P. 2-8.
188. Nadav N. Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion-exchange resin / N. Nadav // *Desalination*. – 1999. – 124. – P.131-135.
189. Жабин Г.Г. Дистилляционное и обратноосмотическое опреснение борсодержащей термальной воды / Г.Г.Жабин, А.А.Аскерния, Т.А.Миронова // *Опреснение минерализованных вод. Труды Института ВОДГЕО*. – Москва: Изд-во ВНИИ ВОДГЕО, 1987. – С. 5-10.

190. Boron removal in RO seawater desalination / M. Taniguchi, Y. Fusaoka, T. Nishikawa, M. Kurihara // *Desalination*. – 2004. – 167. – P. 419-426.
191. Turek M. Electrodialytic boron removal from SWRO permeate / M. Turek, B. Bandura, P. Dydo // *Desalination*. – 2008. – 223. – P. 17-22.
192. Закономерности электродиализа борсодержащих растворов / А.Т. Пилипенко, Л.А. Варварук, В.Д. Гребенюк, В.В. Трачевский // *Химия и технология воды*. – 1986. – Т. 8, № 1. – С. 65-68.
193. Мельник Л.А. Электродиализ борсодержащих растворов: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11/ Мельник Людмила Алексеевна. – К., 1987. – 111 с.
194. Пилипенко А.Т. Электродиализ борсодержащих растворов с применением гомогенных ионитовых мембран / А.Т. Пилипенко, В.Д. Гребенюк, Л.А. Мельник // *Журнал прикладной химии*. – 1989. – Т. 62, № 8. – С. 1727-1731.
195. О механизме переноса бора через мембрану МК-40 / А.Т. Пилипенко, Л.А. Варварук, В.Д. Гребенюк, В.В. Трачевский // *ДАН СССР*. – 1985. – Т. 284, № 5. – С. 1179-1182.
196. Роль комплексообразования в процессе переноса бора через катионитовые мембраны / А.Т. Пилипенко, В.Д. Гребенюк, Л.А. Мельник, В.В. Трачевский // *Химия и технология воды*. – 1988. – Т. 10, № 2. – С. 105-107.
197. Oo M.H. Effect of pH and ionic strength on boron removal by RO membranes / M.H. Oo, L. Song // *Desalination*. 2009. – V. 246. – P. 605-612.
198. Peak D. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide / D. Peak, G.W. Luther, D.L. Sparks // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – V. 67, N 14. – P. 2551-2560.
199. Boron and marine life: a new look at an Enigmatic Bioelement / C.J. Carrano, St. Schellenberg, S.A. Amin [et al.] // *Marine Biotechnology*. – 2009. – 11. – P. 431-440.
200. A critical evaluation of the boron isotope-*pH* proxy: The accuracy of ancient ocean *pH* estimates / M. Pagani, D. Lemarchand, A. Spivack, J. Gaillardet // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – V.69, N 4. – P. 953-961.

201. Краснов М.С. Очистка воды от бора. Проблемы и особенности / М.С Краснов // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2010. – № 4. – С. 64-73.
202. Banasiak L.J. The removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of bulk organic matter / L.J. Banasiak, A.I. Schäfer // Journal of Membrane Science. – 2009. – 334, N 1-2. – P. 101-109.
203. Redondo J. Boron removal from sea water using FILMTECTM high rejection SWRO membranes / J. Redondo, M. Busch, J.-P. DeWitte // Desalination. – 2003. – 156, N 1-3. – P. 229-238.
204. Prats D. Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis / D. Prats, M.F. Chillón-Arias, M. Rodríguez-Pastor // Desalination. – 2000. – 128. – P. 269-273.
205. Development of boron reduction system for sea water desalination / Y. Magara, A. Tabata, M. Kohki [et al.] // Desalination. – 1998. – 118. – P. 25-34.
206. Oo M.H. Boron removal and zeta potential of RO membranes: impact of pH and salinity / M.H. Oo, S.L. Ong // Desalination and Water Treatment. – 2012. – 39. – P. 83-87.
207. Oo M.H. Implication of zeta potential at different salinities on boron removal by RO membranes / M.H. Oo, S.L. Ong // Journal of Membrane Science. – 2010. – 352. – P. 1-6.
208. Choi W.W. Evaluation of boron removal by adsorption on solids / W.W. Choi, K.Y. Chen // Environmental Science and Technology. – 1979. – 13. – P. 189-196.
209. Faigon M. Boron rejection in SWRO at high pH conditions versus cascade design / M. Faigon, D. Hefer // Desalination. – 2008. – 223. – P. 10-16.
210. Болтенкова Л.И. Исследование процесса сорбции бора из сточных йодобромных вод сорбентами / Л.И. Болтенкова, А.М. Ходжамамедов, Н.Н. Казанцева // Журнал неорганической химии. – 1986. – № 11. – С. 2939-2942.
211. Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis / W. Bouguerra, A. Mnifa, B. Hamrounia, M. Dhahbib // Desalination. – 2008. – 223. – P. 31-37.

212. Garcia-Soto F. Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide - Modelization and mechanism / F. Garcia-Soto, E.M. Camacho // *Desalination*. – 2009. – 249, N 2. – P. 626–634.
213. Леонтьева Г.В. Кинетика процесса сорбции ионов бора из раствора неорганическим анионообменником типа МНГ / Г.В. Леонтьева // *Журнал прикладной химии*. – 1990. – № 12. – С. 2675-2679.
214. Kırçak İ. Removal of boron from aqueous solution using calcined magnesite tailing / İ. Kırçak, M. Özdemir // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 189–190. – P. 68–74.
215. Boron adsorption by composite magnetic particles / H. Liu, B. Qing, X. Ye [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 151, N 1–3. – P. 235-240.
216. Osturk N. Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design / N. Osturk, D. Kavak // *Desalination*. – 2008. – 223. – P. 106-112.
217. Кононова Г.Н. Динамика сорбции борной кислоты из раствора хлорида натрия анионитом СБ-1 / Г.Н. Кононова, Б.А. Реджепов // *Журнал физической химии*. – 1997. – Т. 71, № 2. – С. 359-361.
218. Кононова Г.Н. Распределение борной кислоты при сорбции комплексообразующим анионитом / Г.Н. Кононова, Б.А. Реджепов // *Журнал физической химии*. – 1997. – Т.71, № 6. – С. 1077-1080.
219. Сорбция бора из модельных растворов и морской воды / И.Б. Серова, А.М.Сорочан, В.А. Вакуленко, Л.П. Деркач // *Журнал прикладной химии*. – 1989. – № 2. – С. 293-298.
220. Казанцева Н.Н. Разработка ионообменного способа извлечения бора из йодобромных вод Туркмении / Н.Н. Казанцева. – Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Москва, 1986. – 16 с.
221. Аббасов А.Д. Исследование сорбционного поведения борат-ионов на анионите СБ-1 в растворах борной кислоты и в термальной воде Дарыдагского

месторождения / А.Д. Аббасов. – Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Баку, 1983. – 24 с.

222. Бочкова Л.П. Бор - и бромселективные полимерные сорбенты для кондиционирования опресненной морской воды. / Л.П. Бочкова. – Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Москва, 1986. – 22 с.

223. Demirçivi P. Removal of boron from waste waters by ion-exchange in batch system / P. Demirçivi, G. Nasün-Saygili // International Journal of Chemical and Biological Engineering. – 2008. – No 1-3. – P. 135-138.

224. Removal of boron from seawater by selective ion exchange resin / N. Kabay, S.Sarp, M. Yuksel [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2007. – 67. – P. 1643-1650.

225. Алексеев Л.С. Очистка подземных вод питьевого назначения от бора / Л.С.Алексеев, Г.А. Ивлева // Журнал С.О.К. – 2012. – № 3. – С. 30-32.

226. Сравнительное изучение сорбционных и селективных свойств различных сорбентов по отношению к борат-ионам природных вод / Н.Л. Лукьянова, Э.М.Балавадзе, Л.П. Бочкова [и др.] // Сборник научных трудов. Ионообменные материалы. – Москва: НИИТЭХИМ, 1983. – С. 102-110.

227. Сорбенты для извлечения бора из минерализованных растворов / Н.Б.Галицкая, Л.Д. Слабкая, Г.Н. Кононова [и др.] // Сборник научных трудов. Ионообменные материалы. – Москва: НИИТЭХИМ, 1983. – С. 84-93.

228. Complexation of boric acid with the N-methyl-D-glucamine group in solution and in crosslinked polymer / K. Yoshimura, Y. Miyazaki, F. Ota [et al.] // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. – V. 94, N 5. – P. 683-689.

229. Adsorption kinetics of boron by anion exchange resin in packed column bed / K-W. Baek, S-H. Song, S-H. Kang [et al.] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2007. – V. 13, N 3. – P. 452-456.

230. Garcia-Soto M.M.F. Boron removal by processes of chemisorption / M.M.F.Garcia-Soto, E.M. Camacho // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2005. – 23, N 6. – P. 741-757.
231. Mehlretter C.L. Boron-selective ion exchange resins containing D-glycylamino radicals / C.L. Mehlretter, F.B. Weakley, C.A. Wilham // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1967. – V. 6, N 3. – P. 145-147.
232. Jacob C. Seawater desalination: Boron removal by ion exchange technology / C.Jacob // Desalination. – 2007. – 205. – P. 47-52.
233. Boron removal using Amberlite IRA 743, Rohm & Haas, Ion exchange Resins. – Rohm & Haas Company, 2003. – 2 p. – Формат доступа: www.hopegood.biz/upload/12746815401549.pdf
234. Engineering Bulletin. Purolite S108. – Purolite, 2014. – 8 p. – Формат доступа: <http://www.purolite.com/default.aspx?RelID=619518>
235. Removal of boron from aqueous solutions by a hybrid ion exchange-membrane process / N. Kabay, İ. Yilmaz, M. Bryjak, M. Yüksel // Desalination. – 2006. – 198. – P. 74-81.
236. Bryjak M. Removal of boron from seawater by adsorption-membrane hybrid process: implementation and challenges / M. Bryjak, J. Wolska, N. Kabay // Desalination. – 2008. – 223. – P. 57-62.
237. Removal of boron from Balcova geothermal water by ion-exchange-microfiltration hybrid process / N. Kabay, I. I. Yilmaz, I. Soroko [et al.] // Desalination. – 2009. – 241. – P. 167-173.
238. Adsorption-membrane filtration (AMF) hybrid process for boron removal from seawater: an overview / N. Kabay, M. Bryjak, S. Schlosser [et al.] // Desalination. – 2008. – 223. – P. 38-48.
239. Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion-exchange resins– II. Field tests / N. Kabay, I. Yilmaz, S. Yamac [et al.] // Desalination. – 2004. – 167. – P. 427-438.

240. Smedley D.G. A review of the source, behaviour, and distribution of arsenic in natural waters / D.G. Smedley, D.G. Kinniburgh // *Applied Geochemistry*. – 2002. – V. 17, N 5. – P.517-568.
241. DeMarco M.J. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent / M.J. DeMarco, A.K. SenGupta, J.E. Greenleaf // *Water Research*. – 2003. – 37, N 1. – P.164-176.
242. Уменьшение содержания мышьяка в целях обеспечения безопасности грунтовых вод / ВОЗ. Доклад Секретариата, 25 мая 2006. – 7 с. – Формат доступа: http://apps.who.int/gb/archive/pdf_files/EB118/B118_14-ru.pdf
243. Смоляр В.І. Арсен в харчових продуктах і раціонах та його токсичність / В.І. Смоляр, Г.І. Петрашенко // *Проблеми харчування*. – 2009. – № 3-4. – С. 46-52.
244. Arsenic and fluoride exposure in drinking water: children's IQ and growth in Shanyin county, Shanxi province, China / S. X Wang, Z. H. Wang, X.T. Cheng [et al.] // *Environmental Health Perspectives*. – 2007. – V. 115, N 4. – P. 643-647.
245. Smith A.H. Contamination of Drinking Water by Arsenic in Bangladesh / A.H. Smith, E.O. Lingas, M. Rahman // *Bulletin of the World Health Organization*. – 2000. – 78, N 9. – P.1093-1103.
246. Arsenic in drinking water: not just a problem for Bangladesh / D. Halem, S.A. Bakker, G.L. Amy, J.C. Dijk // *Drinking Water Engineering and Science Discussions*. – 2009. – N 2. – P. 51-64.
247. Ning R. Y. Arsenic removal by reverse osmosis / R.Y. Ning // *Desalination*. – 2002. – 143, N 3. – P. 237-241.
248. Caussy D. A field guide for detection, management and surveillance of arsenicosis cases / D. Caussy. – New Delhi: WHO, regional Office for South-East Asia, 2005. – 37 p.
249. Environmental Health Criteria 224. Arsenic and arsenic compounds. Second edition / A. Gomez-Caminero, P. Howe, M. Hughes [et al.]. – Geneva: WHO, 2001. – 66 p.

250. US EPA, National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Final Rule // Federal Register. – 2001– V. 66, N 14. – P. 6975-7066.
251. Arsenate removal by zero valent iron: Batch and column tests / M. Biterna, A. Arditoglou, E. Tsikouras, D. Voutsas // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – 149, N 3. – P. 548-552.
252. Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry / A.H. Welch, D.B. Westjohn, D.R. Helsel, R.B. Wanty // Ground Water. – 2000. – 38, N 4. – P. 589 - 604.
253. Сравнительная оценка сорбционных свойств промышленных и экспериментальных гибридных материалов по отношению к примесям As(III) и As(V) в воде / З.В. Малецкий, Т.Е. Митченко, Н.В. Макарова [и др.] // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2011. – № 4(6). – С. 21-30.
254. Линник П.М. Уміст арсену та його розподіл між розчинною й завислою формами у воді транскордонної ділянки річки Тиса / П.М. Линник, М.П. Скоблей // Наукові праці УкрНДГМІ. – 2015. – Вип. 267. – С. 56-63.
255. Природа Закарпатської області / За ред. К.І. Геренчука. – Львів: Вища школа, 1981. – 156 с.
256. Ergican E. The effect of co-occurring inorganic solutes on the removal of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and an ultrafiltration membrane / E. Ergican, H. Gecol, A. Fuchs // Desalination. – 2005. – 181. – P. 9-26.
257. Линник П.Н. Мышьяк в природных водах: формы нахождения, особенности миграции, токсичность (обзор) / П.Н. Линник // Гидробиологический журнал. – 2015. – Т.51, № 4. – С. 91-116.
258. Elteren J. T. Speciation of inorganic arsenic in some bottled Slovene mineral waters using HPLC–HGAFS and selective coprecipitation combined with FI-HGAFS / J. T. Elteren, V. Stibilj, Z. Slejkovec // Water Research. – 2002. – 36. – P. 2967-2974.

259. Комплексная оценка качества питьевой воды Керченского полуострова в аспекте устойчивого развития региона / И.Д. Кудрик, И.Г. Пашкина, А.Ю. Селиван, Т.В. Хребтова. – Львов: Растр-7, 2011. – 94 с.
260. US Environmental Protection Agency. Arsenic occurrence in Public Drinking Water Supplies. USEPA Office of Ground Water and Drinking Water, Washington, DC, Dokument No EPA-815-R-00-023, December 2000.
261. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes / M. Kang, M. Kawasaki, S. Tamada [et al.] // Desalination. – 2000. – 131. – P. 293-298.
262. Arsenic in Drinking Water. 2001 update / National Research Council. – Washington: National Academy Press, 2001. – 226 p.
263. Combined use photocatalyst and adsorbent for the removal of inorganic arsenic (III) and organoarsenic compounds from aqueous media / T. Nakajima, Y.H. Xu, Y.Mori [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2005. – 1-3. – P. 75-80.
264. Ferguson J.F. A review of the arsenic cycle in natural waters / J.F. Ferguson, J.Gavis // Water Research. – 1972. – 6. – P. 1259-1274.
265. Neff J.M. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment / J.M. Neff // Environmental Toxicology and Chemistry. – 1997. – 16, N 5. – P. 917-927.
266. Стрелко В.В. Мышьяк и основные методы его удаления при водоподготовке / В.В. Стрелко, Н.И. Чубарь // Химия и технология воды. – 2000. – 22, № 1. – С. 74-90.
267. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La pampa, Argentina / P. Smedley, H.B. Nicolli, D.M.J. Macdonald [et al.] // Applied Geochemistry. – 2002. – 17, N 3. – P. 259-284.
268. Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process / J.D. Chwirka, C. Colvin, J.D. Gomez, P.A. Mueller // Journal AWWA. – 2004. – 96, N 3. – P 106-114.

269. Ghurye G. Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater / G. Ghurye, D. Clifford, A. Tripp // *Journal AWWA*. – 2004. – 96, N 4. – P 143-152.
270. Meng X. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride / X. Meng, S. Bang, G.P. Korfiatis // *Water Research*. – 2000. – 34, N 4. – P. 1255-1261.
271. Calcium-enhanced ferric hydroxide co-precipitation of arsenic in the presence of silicate / R.P. Liu, X. Li, S.J. Xia [et al.] // *Water Environment Research*. – 2007. – 79. – P. 2260-2264.
272. Jia Y.F. Coprecipitation of arsenate with iron(III) in aqueous sulfate media: effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention / Y.F. Jia, G.P. Demopoulos // *Water Research*. – 2008. – 42. – P. 661-668.
273. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwater from United States and Bangladesh / S.R. Wickramasinghe, B. Han, J. Zimbron [et al.] // *Desalination*. – 2004. – 169. – P. 231-244.
274. Xu P. Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate / P. Xu, M. Capito, T.Y. Cath // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – 260. – P. 885-891.
275. Kim M.-J. Oxidation of arsenite in ground- water using ozone and oxygen / M.J.Kim, J. Nriagu // *The Science of the total Environment*. – 2000. – V. 247, No 1. – P. 71-79.
276. Lee Y. Arsenic (III) oxidation by iron (VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic (V) by iron (III) coagulation / Y. Lee, I.K. Um, J. Yoon // *Environmental Science and Technology*. – 2003 – 37. – P. 5750-5756.
277. Removal of arsenic from water: effect of calcium ions on As(III) removal in KMnO_4 –Fe (II) process / X.H. Guan, J. Ma, H.R. Dong, L. Jiang // *Water Research*. – 2009. – 43, N 20. – P. 5119-5128.

278. Removal of arsenic from water: Effects of competing anions on As (III) removal in KMnO_4 – Fe (II) process / Xi. Guan, H. Dong, J. Ma, L. Jiang // *Water Research*. – 2009. – 43. – P. 3891-3899.
279. Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system / T.V. Nguyen, S. Vignesvaran, H.H. Ngo [et al.] // *Separation Purification Technology*. – 2008. – 61. – P. 44-50.
280. Zhang F.S. Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide- TiO_2 adsorbent / F.S. Zhang, H. Itoh // *Chemosphere*. – 2006. – 65, N 1. – P. 125-131.
281. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspension / P.K. Dutta, A.K. Ray, V.K. Sharma, F.J. Millero // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – 278, N 2. – P. 270-275.
282. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent / S.Bang, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng // *Chemosphere*. – 2005. – 60, N 3. – P. 389-397.
283. Sorption on natural solids for arsenic removal / M.P. Elizalde-Gonzales, J.Mattusch, W.-D. Einicke, R. Wenrich // *Chemical Engineering Journal*. – 2001. – 81, N 1-3. – 187-195.
284. Dambies, L. Arsenic(V) sorption on molybdate-impregnated chitosan beads / L.Dambies, E. Guibal, A. Roze // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2000. – 170, N 1. – P. 19-31.
285. Natural manganese oxide: Combined analytical approach for solid characterization and arsenic retention / S. Ouvrard, Ph. de Donato, M.O. Simonnot [et al.] // *Chemosphere et Cosmochimica Acta*. – 2005. – 69, N 11. – P. 2715-2724.
286. Arsenic (III) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnessite / B.A. Manning, S.E. Fendorf, B. Bostick, D.L. Suarez // *Environmental Science and Technology*. – 2002. – 36, N 5. – P. 976-981.
287. Chang Y.Y. Removal of As (III) in a column reactor packed with iron-coated sand and manganese-coated sand / Y.Y. Chang, K.H. Song, J.K. Yang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – 150. – P. 565-572.

288. Smith S.D. The influence of silica and calcium on arsenate sorption to oxide surfaces / S.D. Smith, M. Edwards // *Journal of Water Supply: Research and Technology -AQUA*. – 2005. – 54, N 4. – P. 201-211.
289. Daus B. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study / B. Daus, R. Wennrich, H. Weiss // *Water Research*. – 2004. – 38. – P. 2948-2954.
290. Goldberg S. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling / S. Goldberg, C.T. Johnston // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – 234. – P. 204-216.
291. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water / Q. L. Zhang, Y.C. Lin, X. Chen, N. Y. Gao // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – 148. – P. 671-678.
292. Rau I. Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation. Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions / I. Rau, A. Gonzalo, M. Valiente // *Reactive and Functional Polimers*. – 2003. – 54, N 1-3. – P.85-94.
293. Mondal P. Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe 3^{+} impregnated activated carbon / P. Mondal, C.B. Majumder, B. Mohanty // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – 150. – P. 695-702.
294. Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron / H.Sun, L. Wang, R. Zhang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – B129. – P. 297-303.
295. Bang S. Removal of arsenic from water by zero-valent iron / S. Bang, G.P.Korfiatis, Xi. Meng // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – 121. – P. 61-67.
296. Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron – Effect temperature, phosphate and nitrate / K. Tyrovola, N.P. Nicolaidis, N. Veranis [et al.] // *Water Research* – 2006. – 40, N 12. – P. 2375-2386.
297. Lien H-L. High level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron / H-L.Lien, R.T. Wilkin // *Chemosphere*. – 2005. – 59. – P. 377-386.

298. Nicolaidis N.P. Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies / N.P. Nicolaidis, G.M. Dobbs, J.A. Lackovic // *Water Research*. – 2003. – 37. – P. 1417-1425.
299. Removal of arsenic (III) from groundwater using nano scale zero-valent iron / S.R.Kanel, B. Manning, L. Charlet, H. Choi // *Environmental Science and Technology*. – 2005. – 39. – P. 1291-1298.
300. Kanel S.R. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material / S.R. Kanel, J-M. Greneche, H. Choi // *Environmental Science and Technology*. – 2006. – 40. – P. 2045-2050.
301. Removal of methylated arsenic in groundwater with iron filings / Z. Cheng, A.Geen, R. Louis [et al.] // *Environmental Science and Technology*. – 2005. – 39. – P. 7662-7666.
302. Su C. Significance of iron (II, III) hydroxycarbonate green rust in arsenic remediation using zerovalent iron in laboratory column test / C. Su, R.W. Puls. // *Environmental Science and Technology*. – 2004. – 38. – P. 5224-5231.
303. Shih M-Ch. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes / M-Ch. Shih // *Desalination*. – 2005. – 172. – P.85-97.
304. Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane / H. Saitua, M. Campderros, S. Cerutti, A.P. Padilla // *Desalination*. – 2005. – 172. – P.173-180.
305. Vrijenhoek E.M. Arsenic removal from drinking water by a “loose” nanofiltration membrane / E.M. Vrijenhoek, J.J. Waypa // *Desalination*. – 2000. – 130. – P. 265-277.
306. Oh J.-I. Relationship between molar volume and rejection of arsenic species in groundwater by low-pressure nanofiltration process / J.-I. Oh, S-H. Lee, K. Yamamoto // *Journal of Membrane Science* – 2004. – 234. – P. 167-175.
307. Application of low-pressure nanofiltration coupled with a bicycle pump for the treatment of arsenic-contaminated groundwater / J.-I. Oh, K. Yamamoto, H. Kitawaki [et al.] // *Desalination*. – 2000, – 132. – P. 307-314.

308. Performance of nanofiltration for arsenic removal / Y. Sato, M. Kang, T. Kamei, Y. Magara // *Water Research*. – 2002. – 36. – P.3371-3377.
309. Bruggen B.V. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry / B.V.Bruggen, C. Vandecasteele // *Environmental Pollution*. – 2003. – 122. – P. 435-445.
310. Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane / C.M. Nguyen, S. Bang, J. Cho, K.-W. Kim // *Desalination*. – 2009. – 245. – P. 82-94.
311. Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration / A. Figoli, A. Cassano, A. Criscuoli [et al.] // *Water Research*. – 2010. – 44. – P. 97-104.
312. Saitua H. Experimental investigation on arsenic removal with a nanofiltration pilot plant from naturally contaminated groundwater / H. Saitua, R. Gil, A.P. Padilla // *Desalination*. – 2011. – 274. – P. 1-6.
313. Castro de Esparza M.L. Removal of arsenic from drinking water and soil bioremediation / M.L. Castro de Esparza // *Natural arsenic in groundwater of Latin America: International Congress, June 20-24, 2006. – Mexico City, 2006. – Формат доступа: <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacd/cd51/arsenic-water.pdf>*
314. Новый справочник химика и технолога. Том 5-6. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть 2 / под ред. Ю. В. Поконовой, В. И. Стархова. – Издательство: АНО НПО "Мир и Семья", 2005. – 1142 с.
315. Пилипенко А.Т. Комплексная переработка шахтных вод / А.Т. Пилипенко, И.Т. Гороновский, В.Д. Гребенюк и др. – Киев: Техника, 1985. – 183 с.
316. Влияние армирующей ткани на электротранспортные свойства перфторированных мембран Нафион и МФ-4СК / О.А. Демина, Н.П. Березина, Л.А. Анникова [и др.] // *Серия. Критические технологии. Мембраны*. – 2007. – 35, № 3. – С. 11-18.

317. Гребенюк В.Д. Электромембранное разделение смесей / В.Д. Гребенюк, М.И. Пономарев. – Киев: Наукова думка, 1992. – 183 с.
318. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике / С.П. Высоцкий. – Киев: Техника, 1989. – 176 с.
319. Физико-химические принципы тестирования ионообменных мембран / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина, О.А. Демина, Н.А. Кононенко // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 173-182.
320. ГОСТ 17553-72 Мембраны ионообменные. Методы подготовки к испытанию. – Москва: Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, 1972. – 3 с.
321. ГОСТ 4517-87 Межгосударственный стандарт. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе. – М.: Стандартиформ, 2008. – 35 с.
322. Полимерные мембраны Владипор. Рулонные фильтрующие элементы. – ЗАО НТЦ “Владипор”, 1999. – 23 с.
323. Membrane Element ESPA-1. Hydronautics Nitto Group Company // Формат доступа: <http://www.membranes.com/docs/8inch/ESPA1.pdf>
324. Rheological properties of hydrated zirconium dioxide / I. Meleshevych, S.Pakhovchyshyn, V. Kanibolotsky, V. Strelko // Colloids and Surfaces A. – 2007. – 298. – P. 274-279.
325. The mechanism of transformations in mineral zirconium salt-basic reagent system during $ZrO_2 \cdot nH_2O$ synthesis / I.K. Meleshevych, V.A. Kanibolotsky, Yu.N. Kylivnyk, V.V. Strelko // Theoretical and Experimental Studies of Intefacial Phenomena and their Technological Applications: IX Polish-Ukrainian Symposium, 5-9 September, 2005: book and abstracts. – Sandomierz, Wolka Milanovska Poland, 2005. – P. 180-182.
326. Самборский И.В. Сорбция боратов различными ионитами / И.В. Самборский, В.А. Вакуленко, Л.П. Потапенко // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1981. – № 14. – С. 90-93.

327. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытаниям. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1978. – 6 с.
328. Деминерализация методом электродиализа / Под. ред. Дж.Дж. Уилсона. – М.: Госатомиздат, 1963. – 352 с.
329. Гнусин Н.П. Основы теории расчета и моделирования электрических полей в электролитах / Н.П. Гнусин, Н.П. Поддубный, А.И. Маслий. – Новосибирск: Наука, 1972. – 276 с.
330. Николаев И.И. Диффузия в мембранах / И.И. Николаев. – М.: Химия, 1980. – 232 с.
331. Program Medusa (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) / I. Puigdomenech, A. Zagorodni, M. Wang, M. Muhammed // Royal Institute of Technology, Inorganic and Materials Chemistry, Sweden, 1999.(en linea). <http://www.kemi.kth.se/medusa> Acceso: octubre 11 de (2007).
332. Study of Humic Acid-Heavy Metal Interactions and the Evaluation of its Stability Constants by Capillary Electrophoresis / S. Nieto-Velázquez, L. Pacheco-Hernández, C.A. Galán-Vidal and M. E. Páez-Hernández // Información Tecnológica. – 2011. – V. 22, N 3. – P. 45-54.
333. Wilson D.E. An equilibrium model describing the influence of humic materials on the speciation of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} in freshwaters / D.E. Wilson // Limnol oceanogr. – 1978. – 23, N 3. – P. 499-507.
334. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. – М.: Мир, 1979. – 376 с.
335. ДСТУ ISO 15586:2012. Якість води. Визначення мікроелементів методом атомно-абсорбційної спектрометрії з графітовою пічкою (ISO 15586:2003, IDT). Держспоживстандарт України, 2013р. – 24 с.
336. Резников А.А. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 404 с.
337. ISO 17294-2:2003. Water quality -- Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) -- Part 2: Determination of 62 elements. – 21 p.

338. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 276 с.
339. ГОСТ 18164-72 Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка. – М.: Издательство стандартов, 1972. – 4 с.
340. Голубев В.И. Методические указания по статистической обработке результатов измерений в лабораториях физического практикума / В.И. Голубев, Г.Д. Павлова, Г.И. Успенская, Т.Ф. Федорова. – Нижний Новгород: НГПИ, 1991. – 27 с.
341. Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин / А.Н. Зайдель. – Ленинград: Наука, 1974. – 108 с.
342. Электродиализ марганецсодержащих растворов с применением гетерогенных мембран МК-40 и МА-40 / Л.А. Мельник, Б.К. Меляева В.Д. Гребенюк Х.Н. Евжанов // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 7. – С. 630-632.
343. Мельник Л.А. Электродиализ марганецсодержащих растворов / Л.А. Мельник, В.Д. Гребенюк // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 273-276.
344. Гребенюк В.Д. Электропроводность Fe-форм сульфокатионитов КРС / В.Д. Гребенюк, Т.Д. Гудрит // Журнал физической химии. – 1980. – 54, № 7 – С. 1779-1783.
345. Benes P. On the state of manganese and gold traces in aqueous solutions / P. Benes // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1967. – 29, N 12. – P. 2889-2898.
346. Ali M.B. Iron removal from brackish water by electrodialysis / M.B. Ali, D.J. Ennigrou, B. Hamrouni // Environmental Technology. – 2013. – 34, No 17. – P. 2521-2529.
347. Чернова Н.М. Очищення природних вод від сполук мангану із застосуванням сорбента-каталізатора: Автореферат дис. ... канд. техн. наук.: 05.17.21/ Чернова Наталія Миколаївна. – К.: 2014. – 21 с.
348. О механизме «отравления» ионитовых мембран в процессе электродиализного опреснения марганецсодержащих растворов / А.Т. Пилипенко,

Л.А. Мельник, В.Д. Гребенюк [и др.] // ДАН СССР. – 1991. – Т. 320, № 4. – С. 926-930.

349. Мельник Л.А. Удаление соединений марганца (II) из воды в процессе электродиализного опреснения / Л.А. Мельник // Химия и технология воды. – 2015. – Т. 37, № 3. – С. 231-239.

350. Мельник Л.О. Видалення мангану (II) з води в процесі електродіалізного опріснення / Л.О. Мельник // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: II Міжнародна науково-практична конференція, 8-11 жовтня 2014: матеріали конференції. – м. Київ: НТУУ “КПІ”, 2014. – С.122-125.

351. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1962. – 490 с.

352. Гнусин Н.П. Электрохимия ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк, М.В. Певницкая. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1972. – 200 с.

353. Исследование влияния соединений марганца на электрохимические характеристики ионитовых мембран / Б.К. Меляева, Л.А. Мельник, В.Д. Гребенюк [и др.] // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 5. – С. 452-455.

354. Очистка анионита АВ-17-8 от органических примесей / Л.А.Мельник, И.А. Графова, И.И. Пенкало, В.Д. Гребенюк // Химия и технология воды. – 1990. – Т.12, № 8. – С. 741-743.

355. Глубокая очистка ионитов, используемых в процессах водоподготовки / И.А.Графова, Л.А.Мельник, В.Д.Гребенюк, И.И.Пенкало // Химия и технология воды. – 1992. – Т.14, № 3. – С. 185-199.

356. Омелянец Н.И. Гигиена применения ионообменных смол в водоснабжении / Н.И. Омелянец. – Київ: Здоров'я. – 102 с.

357. Fouling in reverse electrodialysis under natural conditions / D.A. Vermaas, D. Kunteng, M. Saakes, K. Nijmeijer // Water Research. – 2013. – 47. – P. 1289-1298.

358. Смысл коэффициента диффузии в уравнении Пирса для расчета предельной плотности тока. Результаты численного анализа / С.В. Никоненко, М.Х. Уртенев,

А.В. Коваленко [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т.13, № 3. – С. 320-326.

359. Rohm and Haas water treatment product selection Guide. – Rohm and Haas Company, 2003. – 8 p. – Формат доступу:

<http://www.aniq.org.mx/pqta/pdf/waterguide.pdf>

360. Орестов Є.О. Фізико-хімічні дії інгібіторів фоулінгу мембран зворотного осмосу та шляхи їхнього оптимального використання / Є.О. Орестов, Т.Є Мітченко // Вода і водоочисні технології. – 2013. – Т. 12, № 2. – С. 3-17.

361. Пат. № 80516 Україна, МПК (2006) C02F 1/00. Спосіб електродіалізу водного розчину, що містить марганець (II) / Л.О. Мельник, В.В. Гончарук; Заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України – № а200611835; заявл. 10.11.2006; опубл. 25.09. 2007, Бюл № 15.

362. Melnyk L. Electrodialysis of solutions containing Mn (II) ions / L. Melnyk, V. Goncharuk // Desalination. –2009. – 241. – P. 49-56.

363. Гребенюк В.Д. Реверсивный электродиализ хлоридно-сульфатной воды бердянского водохранилища / В.Д. Гребенюк, Н.П. Стрижак // Химия и технология воды. – 1987. – Т.9, № 4. – С. 368-369.

364. Мельник Л.А. Обоснование предложений по нормированию содержания марганца в воде, подвергаемой электродиализной обработке / Л.А. Мельник // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 95-104.

365. ДБН В.2.5 – 74:2013. Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування. – Київ: Мінрегіон України, 2013. – с. 74-80.

366. Ozdemir M. Recovery of boron from borax sludge of boron industry / M. Ozdemir, I. Kipcal // Minerals Engineering. – 2010. – 23. – P. 685-690.

367. Мельник Л.А. Сорбционно - мембранное извлечение соединений бора из природных и сточных вод: экологический и экономический аспекты / Л.А. Мельник, И.А. Бутник, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 3. – С. 304-327.

368. Squires R.C. Economics of Selenium Removal From Drainage Water / R.C. Squires, G.R. Groves, W.R. Johnson. // *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*. – 1989. – V. 115, N 1. – P. 48-57.
369. Melnik L.A. Boron behavior during desalination of sea and underground water by electrodialysis / L.A. Melnik, O.A Vysotskaja, B.Y Kornilovich // *Desalination*. – 1999. – 124. – P. 125-130.
370. Ионообменный метод извлечения бора из природных вод и других растворов / Б.П. Никольский, Е.А. Матерова, М.Г. Валяшко и др. // *Современные методы анализа*. – М.: Наука, 1965. – С. 312-321.
371. Влияние природы фонового электролита на перенос бора через ионообменные мембраны МК-40 и МА-40 / А.Т.Пилипенко, В.Д.Гребенюк, Л.А. Мельник, А.И. Сиденко // *Химия и технология воды*. – 1989. – Т. 11, № 8. – С. 701-703.
372. Separation of low concentration of fluoride from water by electrodialysis (ED) in the presence of chloride and sulfate ions / Ö. Arar, E. Yavuz, Ü. Yüksel, N. Kabay // *Separation Science and Technology*. – 2009. – 44, No 7. – P. 1562-1573.
373. Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and others ionic species/ N. Kabay, Ö. Arar, S. Samatya [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – 153. – P. 107-113.
374. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
375. Скворцов В.Г. Взаимодействие борной кислоты и боратов с минеральными солями / В.Г. Скворцов // *Журнал неорганической химии*. – 1985. – Т. 30, № 9. – С. 2341-2352.
376. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
377. Копылов А.С. Водоподготовка в энергетике: Учебное пособие для вузов / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 310 с.

378. Водоподготовка. Процессы и аппараты / под ред. О. И. Мартыновой. – М. : Атомиздат, 1977. – 352 с.
379. Removal of boron from water by electrodialysis: effect of feed characteristics and interfering ions / N. Kabay, O. Arar, F. Acar [et al.] // Desalination. – 2008. – 223. – P. 63-72.
380. Мельник Л.А. Влияние загрузки ионитов на степень извлечения бора при электродиализном опреснении / Л.А. Мельник, О.А. Высоцкая, Б.Ю.Корнилович // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20, № 4. – С. 408-414.
381. Пат. 32907 А Україна, МПК 6 C02F1/469. Спосіб опріснення боровмісних вод електродіалізом / Л.О.Мельник, О. А. Висоцька, Б. Ю. Корнілович; Заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № 98073856; заявл. 16.07.1998; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1.
382. Мельник Л.А. Закономерности концентрирования соединений бора в процессе электродиализного опреснения термальной воды Паужетской ГЕОТЭС / Л.А. Мельник, В.Д. Гребенюк // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 8. – С. 1291-1294.
383. Пат. 925 Україна, МПК C02F 1/469. Спосіб опріснення боровмісних вод / Л.О. Мельник, В.Д. Гребенюк; Заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № 93230228 ЦА; заявл. 30.04.93; опубл. 15.12. 93, Бюл № 2.
384. Tsai H-Ch. Boron removal and recovery from concentrated wastewater using a microwave hydrothermal method / H-Ch Tsai, Sh-L. Lo // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – 186, No 2-3. – P. 1431-1437.
385. Itakura T. Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization / T. Itakura, R. Sasai, H. Itoh // Bulletin of the chemical Society of Japan. – 2006. – 79, No 8. – P. 1303-1307.
386. Мельник Л.О. Перспективи налагодження промислового виробництва борвмісних сполук в Україні / Л.О. Мельник, В.В. Трачевський, О.А. Висоцька // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 2. – С. 14-16.

387. Гребенюк В.Д. Исследование процессов транспорта через ионообменные мембраны микрокомпонентов природных и сточных вод / В.Д. Гребенюк, Л.А. Мельник, О.А. Высоцкая // Функциональные материалы. – 1995. – Т. 2, № 3. – С. 345-349.
388. Бабак Ю.В. Исследование возможностей метода обратного осмоса в плане извлечения соединений бора из природных вод / Ю.В. Бабак, Л.А.Мельник // Проблеми екологічної безпеки довкілля та життєдіяльності людини: наукова конференція, 26-30 травня 2009: матеріали конференції. – м. Партеніт, 2009. – С. 35-37.
389. Немодрук А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова. – М.: Наука, 1964. – 283 с.
- 390 Удаление соединений бора в процессе баромембранного опреснения / В.В. Гончарук, Ю.В. Бабак, Л.А. Мельник, В.В. Трачевский // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 5. – С. 518-529.
391. Бабак Ю.В. Извлечение соединений бора из воды в процессе баромембранной обработки / Ю.В. Бабак, Л.О.Мельник, В.В. Гончарук // Екологія – 2011: III-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю, 21-24 вересня 2011: збірник наукових статей, Том 2. – Вінниця: Вид-во ВНТУ, 2011. – С. 563-565.
392. Spiegler K.S. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes // K.S. Spiegler, O. Kedem // Desalination. – 1966. – 1. – P. 311-326.
393. Удаление соединений бора при баромембранном опреснении воды Черного моря / Ю.В. Бабак, В.В. Гончарук, Л.А. Мельник, В.П. Бадеха // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 6. – С. 488-497.
394. Духин С.С. Электрохимия мембран и обратный осмос / С.С. Духин, М.П. Сидорова, А.Э. Ярошук. – Ленинград: Химия, 1991. – 191 с.

395. Mattigod S.V. Effect of ion-pair formation on boron adsorption by kaolinite / S.V. Mattigod, J.A. Frampton, Ch.H. Lim // *Clays and Clay Minerals*. – 1985. – V. 33, N 5. – P. 433-437.
396. Извлечение соединений бора из воды Черного моря в процессе баромембранного опреснения / Ю.В. Бабак, В.В. Гончарук, Л.О.Мельник, В.П. Бадеха // *Вода: Проблеми і шляхи вирішення: Третя Всеукраїнська науково-практична конференція, 21-22 грудня 2010: матеріали конференції*. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І Франка, 2010. – С. 19-21.
397. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса / Р.Г. Кочаров. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 143 с.
398. Ходжамамедов А.М. Исследование сорбции бора анионитом СБ-1 из концентрированных природных хлормagneиных рассолов в динамических условиях / А.М. Ходжамамедов, Л.А. Гаврилова, Е.И. Азарова // *Журнал прикладной химии*. – 1980. – № 3. – С. 119-121.
399. Перспективы применения борселективных сорбентов различной природы для кондиционирования воды по содержанию бора / Л.А.Мельник, Ю.В. Бабак, И.К. Чепурная, В.В. Гончарук // *Химия и технология воды*. – 2015. – Т. 37, №. 1. – С. 51-62.
400. Кондиціювання води за вмістом сполук бору з використанням сорбентів органічної та неорганічної природи / Ю.В. Бабак, Л.О.Мельник, В.В. Гончарук // *Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води: наукова конференція молодих вчених, 28-29 листопада 2013: матеріали конференції*. – м. Київ, 2013. – С. 36-38.
401. Melnyk L., Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption /membrane process / L. Melnyk, V. Goncharuk, I. Butnyk, E. Tsapiuk // *Desalination*. – 2005. – 185. – P. 147-157.
402. Melnyk L. Development of the sorption-membrane “green” technology for boron removal from natural and wastewaters / L. Melnyk, V. Goncharuk, I. Butnyk, E. Tsapiuk // *Desalination*. – 2007. – 205. – P. 206-213.

403. Пат. 76924 Україна, МПК (2006) C02F 1/28, C02F 1/44, C02F 1/469, C02F 1/58, (2006.01) B01J 20/34, B01D 61/02, B01D 61/42. Спосіб очистки борвмісних вод / Л.О. Мельник, В.В. Гончарук, І.А. Бутник; Заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № а200507011; заявл.15.07.2005; опубл. 15.09. 2006, Бюл № 9.
404. Пат. № 96368 Україна, МПК C02F 1/469 (2006/01), B01D 61/48 (2006/01). Спосіб переробки кислого борвмісного регенераційного розчину / Л.О. Мельник, Ю.В. Бабак, В.В. Гончарук; Заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № а2010 05801; заявл. 13.05.2010; опубл. 25.10. 2011, Бюл № 20.
405. Мельник Л.А. Комбинирование сорбционного и мембранных процессов для извлечения бора из природных и сточных вод / Л.А. Мельник, И.А Бутник, Е.А. Цапюк // Микропримеси в воде: международный семинар, 10–11 ноября, 2003. – г. Киев, 2003. – С. 45-47.
406. Melnyk L. Combination of the sorption and membrane methods to purify natural waters and wastewaters from boron / L. Melnyk, I. Butnyk, E. Tsapiuk // Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications: VIII Ukrainian-Polish Symposium, 19–24 Sept., 2004: book and abstracts. – Odessa, SCSEIO, 2004. – P. 200-202.
407. Boron pollution in the Simav river, Turkey and various methods of boron removal / O. Okay, H. Guclu, E. Soner, T. Balkas // Water Research. – 1985. – V. 19, N 7. – P. 857-862.
408. Обзор рынка бора и боратов в СНГ. Объединение независимых консультантов и экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. – Москва, 2006. – 80 с.
409. Crangle R.D.Jr. Boron [advance release]. 2013 Minerals Yearbook / R.D.Jr Crangle. – U.S. Department of the interior. U.S. Geological survey. – 2015. – 23 p.

410. Петров Б.А. Техничко-економическіе проблемы извлеченія бора из гидроминерального сыръя / Б.А. Петров // Труды УНИХИМ. – 1983. – Т. 56. – С. 36-47
411. Трухин Ю.П. Гидротермальніе месторожденія как промышленный источник бора и литія / Ю.П. Трухин, Р.А. Шувалов // Извлеченіе минеральных компонентов из геотермальных растворов: Международная конференція, 12-16 сентября 2005: материалы конференції. – г. Петропавловск Камчатский, 2005. – С. 9.
412. Seiji Y. Recovery of boron from natural gas brines by chelating resins / Y. Seiji, H. Yamauchi // The Chemical Society of Japan. – 1987. – 4. – P. 752-756.
413. Ниязов Р.А., Нагевич П.П., Мавлонов А.А. // Геология и минеральные ресурсы. – 1999. – 2. – С. 25-31.
414. Гроза В.А. Екологічні аспекти експлуатації газової свердловини / В.А. Гроза // Наукоємні технології. – 2014. – 21, № 1. – С. 125-130.
415. Igunnu E.T. Produced water treatment technologies / E.T. Igunnu, G. Z. Chen // International Journal of Low-Carbon Technologies. – 2014. – V. 9, N 3. – P. 157-177.
416. Новиков О.Н. Новые технологии переработки попутных нефтяных вод / О.Н. Новиков // Нефтегазовые технологии. – 2007. – № 9. – С. 2-7.
417. Мельник Л.А. Проблемы удаленія соединений мышьяка из природных вод в процессе баромембранной обработки / Л.А. Мельник, Ю.В. Бабак, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2012. – Т 34, № 3. – С. 273-282.
418. Удаленіе соединений мышьяка в процессах электродиализного и обратноосмотического опресненія воды / Л.А. Мельник, Ю.В. Бабак, О.О. Самсони-Тодоров, В.В. Гончарук // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – Т. 5-6 (98). – С. 76-82.
419. Мельник Л.О. Видалення сполук миш'яку в процесях електродіалізного та зворотноосмотичного опрісненія води / Л.О. Мельник, Ю.В. Бабак, О.О. Самсоні – Тодоров // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: II

Міжнародна науково-практична конференція, 8-11 жовтня 2014: матеріали конференції. – м. Київ: НТУУ “КПІ”, 2014. – С. 125-128.

420. Kabay N., Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species/ N. Kabay, O. Arar, S. Samatya, Ü.Yüksel, M. Yüksel // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – 153. – P. 107-113.

421. Arsenic removal from contaminated water by various physicochemical processes / P.R. Rao, N. Ngullie, A.K. Golder, P.K. Ghosh // *International Journal of Environmental Science and Development*. – 2015. – V. 6, N.5. – P. 357-362.

422. Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis / Z. Amor, S. Malki, M. Taky, B. Bariou, N. Mameri, A. Elmidaoui // *Desalination*. – 1998. – 120. – P. 263-271.

423. Banasiak J.L., Schäfer A.I. Removal of inorganic trace contaminants by electrodialysis in a remote Australian community // *Desalination*. – 2009. – 228. – P. 48-57.

424. GE Water and Process Technologies. Case Study. GE Reduces Fluoride Levels in Potable Water for the City of Suffolk Using EDR Technology. General Electric Company, 2008. – Формат доступу: <https://www.gewater.com/kcpguest/.../CS1209EN.pdf> - Cached.

425. Barcelona, three years of experience in brackish water desalination using EDR to improve quality. New O&M procedures to reduce low-value work and increase productivity / F. Valero, A. Barcelo, M.E. Medina, R. Arbos // *Desalination and Water Treatment*. – 2013. – V. 51, N 4-6. – P. 1137-1142.

426. Бювети Києва. Якість артезіанської води / За ред. В.В.Гончарука. – К.: Геопринт, 2003. – 109 с.

427. Зуй О.В. Гетерогенно-хемилюминисцентный анализ в определении наногаммовых количеств анионов / О.В.Зуй, В.В.Гончарук. – К.: Наукова думка, 2013. – 252 с.

428. Бабак Ю.В. Удаление соединений мышьяка из природных вод с использованием гибридной системы (фотокатализ – обратный осмос) / Ю.В.Бабак,

Л.А. Мельник, В.В.Гончарук // Химия и технология воды. – 2014. – Т.36, № 6. – С. 546-558.

429. Таланов В.М. Ионные равновесия в водных растворах / В.М. Таланов, Г.М. Житный. – М.: Академия естествознания, 2007. – 95 с.

430. Significance of hydrated radius and hydration shells ionic permeability during nanofiltration in dead and cross flow modes / B. Tansel, J. Sager, T. Rector [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2006. – 51. – P. 40-47.

431. Мельник Л.О. Видалення As(V) із води методом нанофільтрації з використанням мембрани ОПМН-П / Л.О. Мельник, Ю.В. Бабак // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: III Міжнародна науково-практична конференція, 28-30 жовтня 2015: матеріали конференції. – м. Київ: НТУУ “КПІ”, 2015. – С.140-143.

432. Разработка и исследование свойств композитных нанофильтрационных мембран / А.И. Бон, В.Г. Дзюбенко, В.П. Дубяга, А.А. Поворов // Наука Кубани. – 2000. – № 5 (Часть 2). – С. 140-141.

433. The importance of dehydration in determination ion transport in narrow pores / L.A. Richards, A.I. Schäfer, B.S. Richards, B. Corry // SMALL. – 2012. – 8, N 11. – P. 1701-1709.

434. Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions / P. Lakshmipathiraj, B.R.V. Narasimhan, S. Prabhakar, R.G. Bhaskar // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – B 136. – P. 281-287.

435. Bissen M. Arsenic-a review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment / M. Bissen, F.N. Frimmel // Acta hydrochim, hydrobiol. – 2003 – 31, N 2. – P. 97-107

436. Solar oxidation and removal of arsenic at circum neutral pH in iron containing waters / S.J. Hug, L. Canonica, M. Wegelin [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2001. – 35, N 10. – P. 2114-2121.

437. Yang H. Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media / H. Yang, W.Y. Lin, K. Rajeshwar //

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1999. – 123. – P. 137-143.

438. TiO_2 - catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples / M. Bissen, M.-M. Vieillard-Baron, A.J. Schindelin, F.H. Frimmel // Chemosphere – 2001. – 44. – P. 751-757.

439. Arsenic removal from water employing heterogeneous photo-catalysis with TiO_2 immobilized in PET bottles / A.H. Fostier, M.S.S. Pereira, S. Rath, J.R. Guimaraes // Chemosphere. – 2008. – 72. – P. 319-324.

440. Пат. на корисну модель № 94170 Україна, МПК C02F 1/32 (2006/01), C02F 1/44 (2006/01), C02F 1/72 (2006/01). Спосіб очистки води від сполук миш'яку / Л.О. Мельник, Ю.В. Бабак, В.В. Гончарук, О.О. Самсоні-Тодоров; Заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України – № а 2013 09447; заявл.; 29.07.2013, опубл. 10.11. 2014, Бюл № 21.

441. Low-cost TiO_2 photocatalytic technology for water potabilization in plastic bottles for isolated regions. Photocatalyst fixation / J.M. Meichtry, H.J. Lin, L. de la Fuente [et al.] // Journal of Solar Energy Engineering.-T ASME. – 2005. – 129, N 1. – P. 119-126.

442. Lee H. Photocatalytic Oxidation of Arsenite in TiO_2 : Kinetics and mechanisms / H. Lee and W. Choi // Environmental Science Technology. – 2002. – 36, N 17. – P. 3872-3878.

443. Kocar B.D. Photochemical oxidation of As(III) in ferrioxalate solutions / B.D. Kocar, W.P. Inskeep // Environmental Science Technology. – 2003. – 37. – P. 1581-1588.

444. Ryu J. Effects of TiO_2 surface modification on photocatalytic oxidation of arsenite: the role of superoxides / J. Ryu, W. Choi // Environmental Science Technology. – 2004. – 38, N 10. – P. 2928-2933.

445. Xu T. Mechanistic evaluation of arsenite oxidation in TiO_2 assisted photocatalysis / T. Xu, P.V. Kamat, K.E. O'Shea // Journal of Physical Chemistry A. – 2005. – 109, N 40. – P. 9070-9075.

446. Ryu J. Photocatalytic oxidation of arsenite on TiO_2 : understanding the controversial oxidation mechanism involving superoxides and the effect of alternative electron acceptors / J. Ryu, W. Choi // *Environmental Science Technology*. – 2006. – 40, N 22. – P. 7034-7039.
447. Photocatalytic oxidation of arsenic (III): evidence of hydroxyl radicals / P.K. Dutta, S.O. Pehkonen, V.K. Sharma, R.K. Ajay // *Environmental Science Technology*. – 2005. – 39. – P. 1827-1834.
448. Фотолиз вод с разным изотопным составом / В.В. Гончарук, А.О. Самсони-Тодоров, О.В. Зуй [и др.] // *Химия и технология воды*. – 2014. – 36, № 3. – С. 220-228.
449. Weeks J.L. Absorption Coefficient of Liquid Water and Aqueous Solutions in the Far Ultraviolet / J.L. Weeks, G.M. Meaburn, S. Gordon // *Radiation Research*. – 1963. – 19. – P.559-567.
450. Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems / M.G. Gonzalez, E. Oliveros, M. Worner, A.M. Braun // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2004. – 5. – P. 225-246.
451. Соснин Э. А. Области применения вакуумных ультрафиолетовых эксиламп (обзор) / Э.А. Соснин // *Оптический журнал*. – 2012. – 79, №10. – С. 66-76.
452. Itakura T. Arsenic recovery from water containing arsenite and arsenate ions by hydrothermal mineralization / T. Itakura, R. Sasai, H. Itoh // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – 146, N 1-2. – P. 328-333.