

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

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**

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ-2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

Науковий консультант: академік НАН України, доктор хімічних наук, професор
Гончарук Владислав Володимирович,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України,
директор Інституту

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Максін Віктор Іванович,
Національний університет біоресурсів і
природокористування України МОН України,
професор кафедри аналітичної і біонеорганічної
хімії та якості води

доктор хімічних наук, професор
Линник Петро Микитович,
Інститут гідробіології НАН України,
завідувач відділу гідрохімії

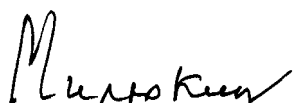
доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Дзязько Юлія Сергіївна,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться “ 08 ” грудня 2016 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий “ 5 ” листопада 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук



М.В. Мілюкін

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 $5-6 \text{ мг/дм}^3$, 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 електродіалітному 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 електродіалітичної обробки в залежності від рН та природи фонового електроліту;

- вивчити вплив різних форм мангану на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран в процесі електродіалітичного 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 електродіалітичного опріснення. Дослідити можливість зниження концентрації бору в діалізаті до ГДК для питної води при різній концентрації цього елементу у вихідній воді в процесі електродіалітичного 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 діалізатів 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 діалізатів 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 гідроксидів 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 електродіалізу 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 зворотньоосмотичною 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 мг/дм³), 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 (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 для вилучення бору мембран не забезпечує зниження концентрації цього компонента в пермеатах та діалізатах до ГДК для питної води (0,5 мг/дм³) при концентрації його у вихідній воді > 5,0-6,0 мг/дм³. Отримані результати складають основу для прогнозування якості діалізіатів 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 діалізіатів мембранних установок, що гарантує зниження концентрації бору в опрісненій воді до норм питного водопостачання, виключає вторинне забруднення доквілля 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 електродіалітному 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 щире вдячність всім співавторам публікацій за співпрацю і допомогу.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на Всесоюзній конференції молодих вчених та спеціалістів «Фізхимия – 90» (Москва, Росія, 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); міжнародному семінарі “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.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, додатків та списку використаних джерел. Роботу викладено на 320 сторінках друкованого тексту, вона містить 72 рисунки та 47 таблиць. Список використаних джерел нараховує 452 найменування на 47 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і задачі роботи, висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

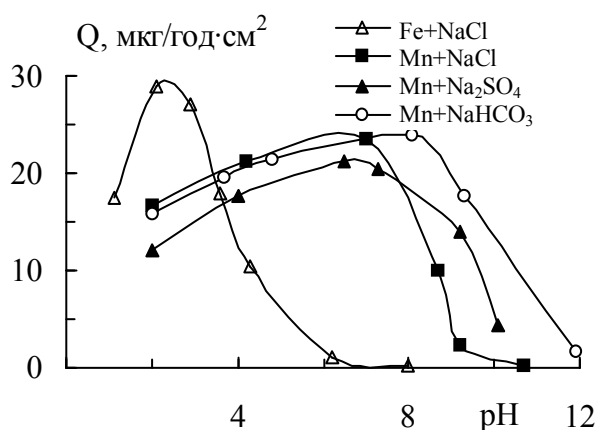
Розділ 1. *Проблеми мембранного опріснення вод, що містять мікрокомпоненти манган, бор та арсен.* Наведено аналіз літератури щодо сучасного стану використання мембранних методів опріснення в галузі водопідготовки та водоочищення, а також щодо проблем, обумовлених наявністю у воді, яка підлягає мембранній обробці, мікрокомпонентів мангану, бору, арсену. Розглянуто токсичну дію вказаних сполук, їх поширеність у природних та стічних водах, а також форми існування у водному розчині в залежності від рН, окисно-відновного потенціалу, природи фонового електроліту. Особливу увагу приділено ролі методу електродіалізу в сучасній індустрії опріснення та очищення води. Обґрунтовано актуальність систематичних досліджень електроміграції та кінетики видалення Mn(II) в процесі електродіалізоної обробки, а також впливу сполук мангану на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран. Показано необхідність проведення широкого спектру досліджень для виявлення впливу різних фізико-хімічних факторів та параметрів обробки на процес видалення та концентрування сполук бору в процесах мембранного опріснення. Обґрунтовано необхідність розробки способу утилізації регенераційних розчинів, які утворюються в процесі кондиціонування пермеатів та діалізатів за вмістом бору з використанням борселективних сорбентів. Обґрунтовано важливість досліджень ефективності

видалення арсену в процесі електродіалізного опріснення, зворотноосмотичного та нанофільтраційного опріснення за високого ступеня відбору пермеату, а також розробки ефективних технологічних схем для вирішення проблеми підвищеної концентрації арсену в пермеатах за наявності у вихідній воді сполук As(III).

Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження. Охарактеризовано основні об'єкти, методики дослідження та використане обладнання.

Третій розділ присвячено дослідженню електроміграції сполук мангану (II) через катіонообмінну мембрану та кінетики їх видалення з води в процесі електродіалізного опріснення в залежності від рН розчину та природи фонового електроліту, а також вивченню впливу різних форм мангану на електрохімічні характеристики мембран у залежності від умов здійснення процесу.

Виявлено ефективний масоперенос мангану через катіонітову мембрану в кислій та слабколужній області рН ($\text{pH} \leq 8$) та різке зменшення даного показника при подальшому підвищенні рН (рис. 1), що пов'язано з утворенням малорозчинних сполук мікроелементу. Встановлено суттєву відмінність у поведінці сполук мангану та заліза (вміст яких в воді, що подається на електродіаліз, регламентується СНиП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения" на однаковому рівні – $0,05 \text{ мг/дм}^3$) в процесі електромембранного опріснення в інтервалі рН, характерному для більшості природних вод.



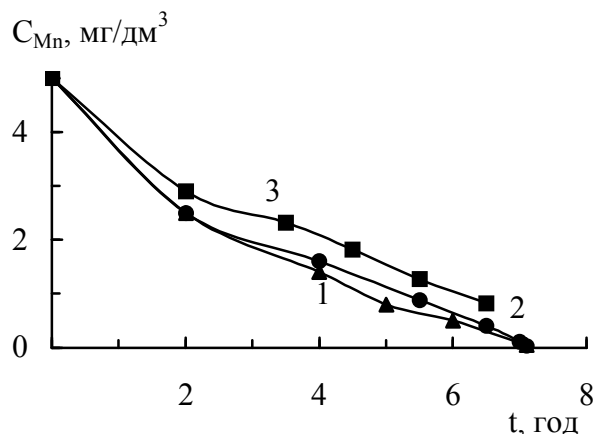
C_{Mn} та $C_{\text{Fe}} - 10 \text{ мг/дм}^3$, C_{NaCl} та $C_{\text{NaHCO}_3} - 0,2 \text{ моль/дм}^3$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Рис. 1 – Вплив рН на перенос сполук мангану (II) і заліза (III) через катіонітову мембрану МК-40 в присутності різних електролітів при густині струму (i) $0,5 \text{ А/дм}^2$

При переході від хлоридних до сульфатних та бікарбонатних модельних вод область ефективного переносу мангану зміщується в більш лужне середовище, що обумовлено, очевидно, стабілізацією катіонів Mn(II) у розчині (завдяки утворенню комплексних сполук з неорганічними лігандами) та уповільненню процесу утворення малорозчинних форм даного мікроелементу. Розрахунок показав, зокрема, що частка зв'язаного в комплексні сполуки мангану складає в модельних хлоридних розчинах близько 47%, в сульфатних – 94%, а рН початку утворення гідроксиду мангану у вказаних системах становить відповідно 8,3 та 8,9.

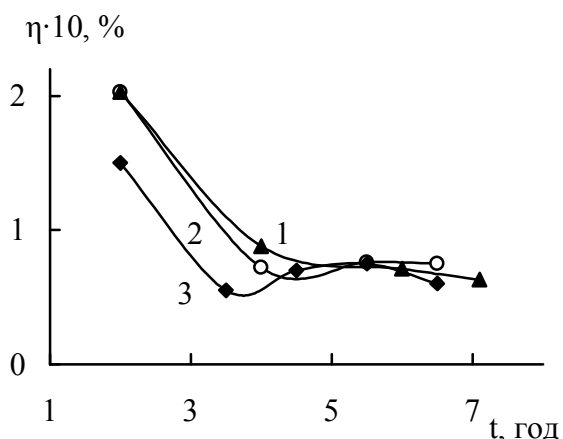
Природа присутніх у воді аніонів (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) практично не впливає на кінетику видалення мангану в процесі електродіалізного опріснення, оскільки, як видно із рис. 2, кінетичні криві, отримані при обробці модельних розчинів № 1 та 2 (табл. 1), практично співпадають. При опрісненні розчинів, до складу яких входять катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} , швидкість вилучення мангану є нижчою, ніж при аналогічній обробці розчинів, які містять лише катіони Na^+ . При цьому вихід за струмом іонів

Mn(II) у початковий період процесу обробки модельної води, яка містить солі жорсткості, є меншим в 1,4 рази, ніж аналогічний показник у розчинах, в яких зазначені компоненти відсутні (рис. 3).



$i - 0,75 \text{ А/дм}^2$.

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



$i - 0,75 \text{ А/дм}^2$.

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

Таблиця 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

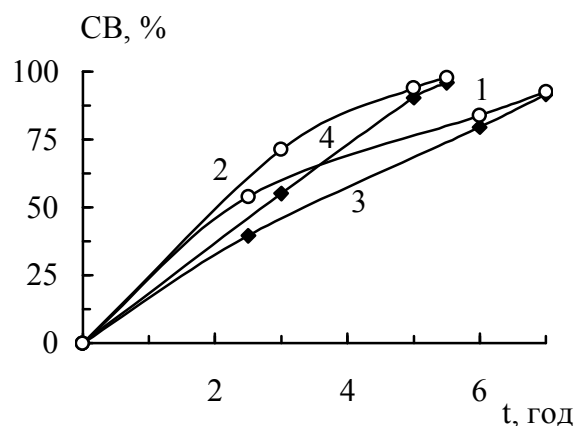
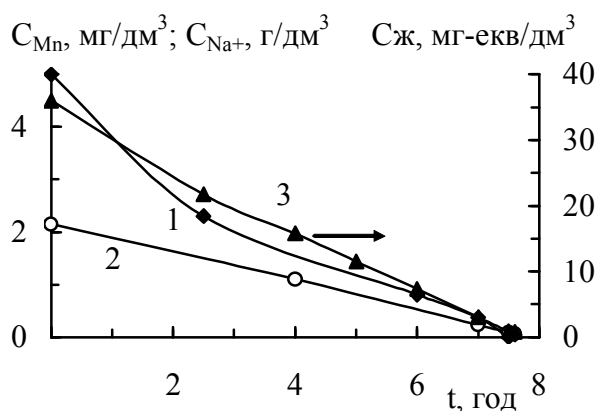
Таким чином, виявляється наявність конкуруючого впливу двозарядних катіонів Ca²⁺ і Mg²⁺ на електроміграцію мангану через катіонітову мембрану. В процесі опріснення вихід за струмом мангану з часом зменшується (рис. 3), що пояснюється, очевидно, зниженням в примембранній області концентрації катіонів Mn²⁺, які (як двозарядні) характеризуються переважаючим переносом через катіонітову мембрану. Отримані результати свідчать про те, що, незважаючи на утворення в модельних розчинах різних

комплексних сполук Mn(II) з неорганічними лігандами (MnCl⁺, MnSO₄, MnHCO₃⁺, MnCO₃), електроміграція мангану (II) через катіонообмінну мембрану здійснюється, в основному, у вигляді катіону Mn²⁺.

Показано, що в процесі електродіалізного опріснення розчину, який моделює шахтну воду (табл. 1, розчин № 4), одночасно з видаленням солей жорсткості та іонів натрію в розчині зменшується також вміст мангану (рис. 4), який досягає в кінцевому діалізаті 0,04-0,05 мг/дм³ за вихідної концентрації цього компонента 3-

5 мг/дм³ та зниженні загального солевмісту діалізату до 0,2-0,3 г/дм³ (початковий солевміст діалізату – 7,9 г/дм³).

Швидкість видалення мангану в цьому процесі переважає над швидкістю видалення солей жорсткості (рис. 5).



$$V_{p-ну} = 350 \text{ см}^3; i = 0,75 \text{ А/дм}^2.$$

Рис. 4 – Зміна концентрації мангану (II) (1), натрію (2), солей жорсткості (3) у процесі опріснення модельного розчину № 4 (табл. 1) з вихідним вмістом мангану 5 мг/дм³

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

Рис. 5 – Залежність ступеня видалення мангану (1, 2) та солей жорсткості (3, 4) від тривалості електродіалізного опріснення розчину № 4 (табл. 1)

Як видно із табл. 2, сумарна концентрація іонів Ca²⁺ та Mg²⁺ у вихідній воді перевищує концентрацію Mn(II) 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.

Таблиця 2 – Результати електродіалізного опріснення модельного розчину № 4 (табл. 1)

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

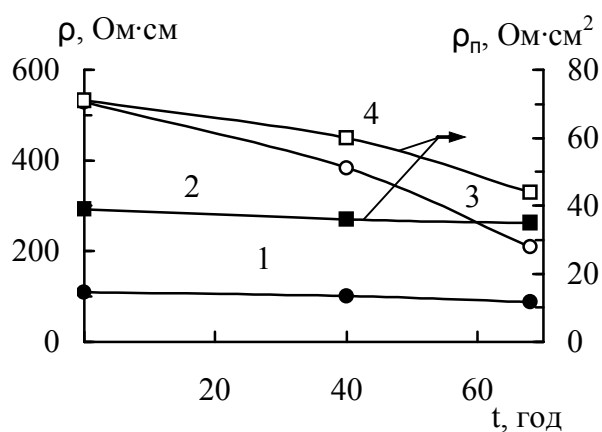
Таким чином, є очевидною переважаюча електроміграція мангану (II) через катіонітову мембрану, що, зокрема, може бути пояснено описаним у літературі явищем зростання вибіркової селективності катіонітової мембрани МК-40 при зменшенні концентрації компонента у розчині.

Виявлена можливість видалення мангану (II) із води до норм питного водопостачання (0,05 мг/дм³) в процесі електродіалізного опріснення паралельно із видаленням макрокомпонентів створює передумови для зміни вимог щодо вмісту даного мікрокомпонента у воді, яка подається на електромембранну обробку. Однак, остаточне рішення з цього приводу може бути прийняте після проведення

досліджень щодо впливу сполук мангану на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран.

В роботі досліджено зміну питомого та поверхневого опору мембран МК-40 та МА-40 в процесі електродіалісної обробки розчинів, які містять лише розчинні (рН 7,3), а також малорозчинні (рН 9,2) форми мангану. Оскільки тривалість експериментів складала близько 100 годин, розчини в камерах знесолення та в електродних камерах періодично заміщували свіжими порціями, завдяки чому концентрація електроліту в них не змінювалася більше, ніж на 10%. Періодично експерименти припиняли з метою визначення питомого опору мембран (в 0,6 М розчині хлориду натрію) та зняття їх вольт-амперних характеристик (в 0,2 М розчині хлориду натрію). За лінійною ділянкою останніх визначали поверхневий опір мембран. Досліди здійснювали при густині струму, нижчій за граничне значення цього показника.

Як видно з рис. 6, в процесі тривалої обробки мангановмісного розчину з рН 7,3 питомий та поверхневий опір мембран не лише не зростає, але й зменшується.



$i - 1,0 \text{ А/дм}^2$.

Рис. 6 – Зміна питомого (ρ) та поверхневого (ρ_p) опору іонообмінних мембран МК-40 (1, 2) та МА-40 (3, 4) в процесі електродіалізу модельного розчину з вмістом 10 мг/дм^3 мангану та $0,2 \text{ моль/дм}^3$ хлориду натрію (рН=7,3)

Аналогічна закономірність спостерігалась також при електродіалізній обробці мангановмісного розчину з рН 9,2 та при обробці розчину, який містить лише хлорид натрію, що обумовлено, очевидно, вимиванням із іонообмінних матеріалів під дією електричного струму різних домішок органічної та неорганічної природи. Оскільки вміст органічних домішок є вищим в іонітах поліконденсаційного типу, ніж в аналогічних матеріалах полімеризаційного типу, в аніонітах – ніж в катіонітах, в процесі електродіалізу опір аніонообмінної мембрани МА-40, виготовленої на основі смоли ЕДЕ-10П (отриманої шляхом поліконденсації поліетиленполіамінів з епіхлоргідринном), зменшується більш суттєво в порівнянні з опором катіонообмінної мембрани МК-40.

При розкритті електродіалізної комірки після досліду, здійсненого за рН 9,2, на поверхні мембран зі сторони камер знесолення виявлено пухкий темно-коричневий осад. Таким чином, присутність малорозчинних форм мангану у воді, яка подається на електродіаліз, не допускається (не дивлячись на відсутність негативного впливу на електрохімічні характеристики мембран), оскільки це може обумовити порушення гідродинамічного режиму електродіалізного апарату.

Після 70-годинного досліду, виконаного за рН 7,3 (рис. 6), відкладення малорозчинних сполук на мембранах не спостерігалось, що свідчить про те, що катіони Mn(II) безпосередньо не спричиняють негативного впливу на електрохімічні

характеристики мембран навіть при концентрації їх у воді, яка в 200 разів перевищує норму, рекомендовану СНиП 2.04. 02-84.

Однак, при здійсненні експериментів у режимі опріснення мангановмісних розчинів з рН 7,3 (рис. 2), 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 декілька годин від початку експерименту, що обумовлено, очевидно, збільшенням ступеня знесолення розчину та початком поляризаційних явищ.

Схема процесу утворення осаду на поверхні аніонообмінної мембрани зі сторони камери концентрування зображена на рис. 7.

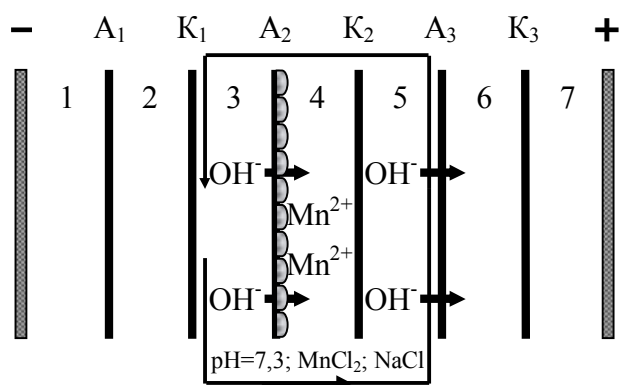
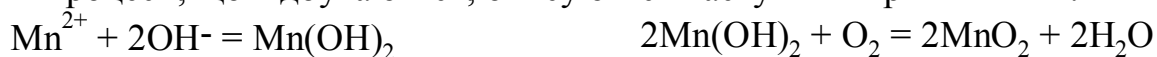


Рис. 7 – Схема утворення малорозчинних сполук мангану на поверхні аніонообмінної мембрани зі сторони камери концентрування в умовах жорсткої концентраційної поляризації

В умовах жорсткої концентраційної поляризації, коли густина струму перевищує граничну, в примембранних шарах зі сторони камер знесолення 3, 5 відбувається дисоціація молекул води, в результаті чого через аніонообмінні мембрани починають мігрувати іони гідроксилу. На віддаючій поверхні аніонообмінної мембрани ці іони вступають у взаємодію з іонами Mn^{2+} , які сконцентрувалися в розсолі в результаті електроміграції через катіонообмінні мембрани. Таким чином, утворюється гідроксид мангану (II), що окиснюється розчиненим у воді киснем до оксиду мангану (IV).

Процеси, що відбуваються, описуються наступними рівняннями:



На аніонітій мембрані A1 (рис. 7) малорозчинні сполуки мангану не виявляються, хоча накопичення мангану відбувається 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.

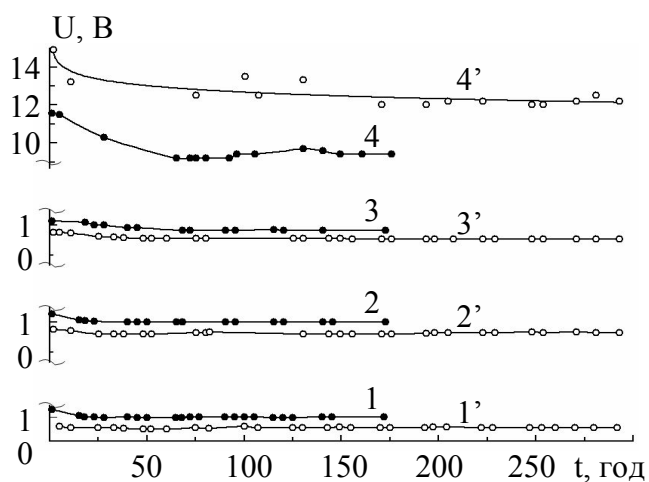
Покриття із малорозчинних форм мангану, яке утворюється на аніонообмінній мембрані зі сторони камери концентрування в умовах концентраційної поляризації, суттєво відрізняється від покриття, утвореного за рахунок електрофоретичного відкладення малорозчинних форм мангану на поверхні мембран зі сторони камери знесолення (дослідження при рН розчину 9,2 та густині струму, нижчій граничного значення вказаного показника). Так, в останньому випадку осад легко видаляється з мембран під впливом механічної дії, в той час, як для звільнення поверхні мембрани від осаду, утвореного в умовах концентраційної поляризації, потрібно використовувати хімічні реагенти (наприклад, сульфід натрію в кислому

середовищі). Таким чином, виявлені при дослідженні процесів електродіалізу мангановмісних розчинів явища відносяться до характерних в практиці електродіалізу явищ, які мають назву “fouling” та “scaling”.

Результати дослідження впливу осаження малорозчинних сполук мангану на поверхні іонообмінних мембран в умовах концентраційної поляризації ($i = i_{\text{гр}}$) зображено на рис. 8. Процес електродіалізу характеризувався значенням напруги на електродах та мембранах A_1 , K_2 та A_2 восьмикамерного електродіалізатора, зібраного за схемою:

Катод 1 $[K_1]$ 2 $[A_1]$ 3 $[K_2]$ 4 $[A_2]$ 5 $[K_3]$ 6 $[A_3]$ 7 $[K_4]$ 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. Напругу на мембранах вимірювали за допомогою зондів, підведених безпосередньо до поверхні вказаних мембран.



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

Рис. 8 – 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 $0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$ (рН = 7,3)

Як видно із рис. 8, при здійсненні тривалих випробувань (180 та 300 годин) при густині струму, близькій до граничного значення даного показника, погіршення електрохімічних характеристик мембран не спостерігалось.

Зниження напруги на мембранах в початковий період експерименту при використанні мембран, підготовлених за ГОСТ 17563-72 (криві 1-3), обумовлене, як свідчать наведені вище дані, видаленням із мембран під дією електричного поля домішок різної природи. При виключенні вказаного фактора 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. 8, криві 1'-3').

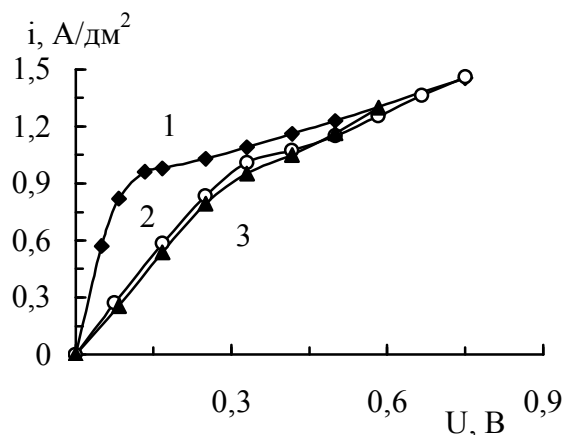
Напруга на електродах електродіалізатора (рис. 8, криві 4, 4') також залишається стабільною протягом тривалих випробувань, за виключенням початкового етапу обробки, коли вказана характеристика зменшується через підвищення концентрації солей у камерах концентрування.

Одержані результати пояснюються, очевидно, тим фактом, що кількість сполук мангану, осаджених на мембранах в умовах експерименту, була незначною. Здійснення процесу електродіалізу в більш жорстких умовах (густина струму перевищує граничну в 1,1-2,3 разів) призводить до істотного погіршення

електрохімічних характеристик аніонообмінної мембрани з шаром малорозчинних сполук мангану. Зокрема, питомий опір отриманої в таких умовах мембрани є в три рази вищим, ніж аналогічний показник вихідної мембрани. Гранична густина струму ($i_{гр}$) аніонітової мембрани, покритої малорозчинними сполуками мангану, залежить від її розташування в електричному полі (рис. 9).

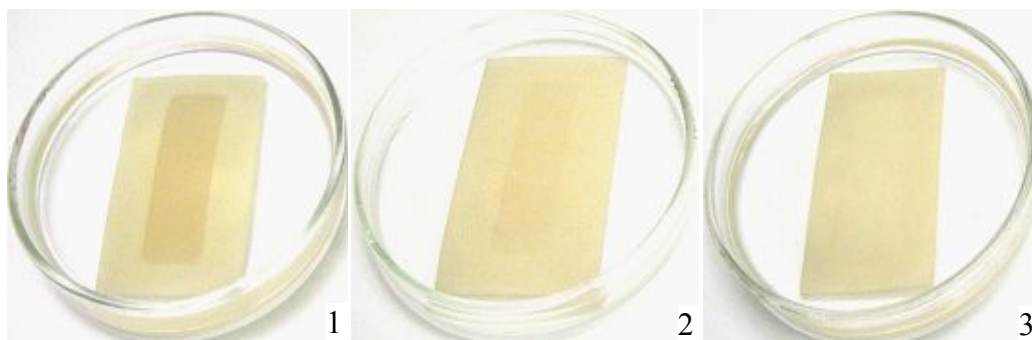
Поверхня з осадом повернута до аноду (2), поверхня з осадом повернута до катоду – (3).

Рис. 9 – Вольт-амперні характеристики вихідної мембрани МА-40 (1) та мембрани з осадом (2, 3) в 0,1 М розчині хлориду натрію



У випадку, коли мембрана повернута осадом до катоду (екранована приймаюча поверхня мембрани), спостерігається зменшення $i_{гр}$ у порівнянні з вихідною мембраною. Це пояснюється падінням концентрації електроліту безпосередньо біля поверхні мембрани, яке, в свою чергу, спричинене відсутністю перемішування розчину в тонкому примембранному шарі й зниженням дифузійного потоку через наявність на мембрані покриття з малорозчинних сполук.

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 (рис. 10).



1 – рН 7,3, без додавання Асимер 2200; 2 – рН 7,3, Асимер 2200 – 10 мг/дм³; 3 – рН 4,0 Асимер 2200 – 10 мг/дм³.

Рис. 10 – Зовнішній вигляд мембрани МА-40 зі сторони камери концентрування при різному рН розчину в цій камері у присутності чи відсутності антискаланту Асимер 2200

Запропоновано також специфічний метод боротьби з осадженням малорозчинних сполук мангану на аніонообмінних мембранах, а саме – додавання в концентрат сульфат-аніонів. Показано, що присутність даних іонів у розсолі в молярному співвідношенні $SO_3^{2-} : Mn^{2+} = 2,5$ зменшує кількість осаджених на

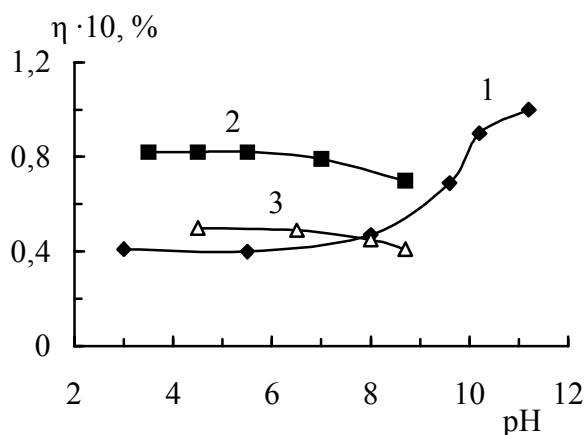
поверхні мембрани сполук мангану майже на порядок. Це пояснюється, очевидно, тим, що відновник протидіє окисненню $Mn(OH)_2$ до менш розчинних сполук мангану (Mn_2O_3 та MnO_2), зменшуючи ймовірність утворення осаду.

Одержані результати є науковим підґрунтям для ефективного видалення сполук мангану (II) із води в процесі електродіалізного опріснення до нормативних показників якості питної води при збереженні технологічних характеристик іонообмінних мембран.

Четвертий розділ присвячено дослідженню впливу різних фізико-хімічних факторів на ефективність видалення та концентрування сполук бору в процесах мембранного опріснення вод з різним вмістом цього компонента з використанням різних типів іонообмінних та зворотноосмотичних мембран, а також розробці процесів утилізації регенераційних розчинів, які утворюються при кондиціонуванні пермеатів та діалізатів за вмістом сполук бору сорбційним методом, з метою уникнення вторинного забруднення довкілля.

Видалення сполук бору з води в процесі електродіалізного опріснення

Встановлено, що серед досліджених пар гетерогенних та гомогенних іонообмінних мембран найвищу ефективність щодо видалення бору виявляють мембрани МА-40 та МК-40. Як видно із рис. 11, 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 $pH > 8$ зменшується, в той час як для пари мембран МК-40 та МА-40 в аналогічних умовах, навпаки, різко збільшується.



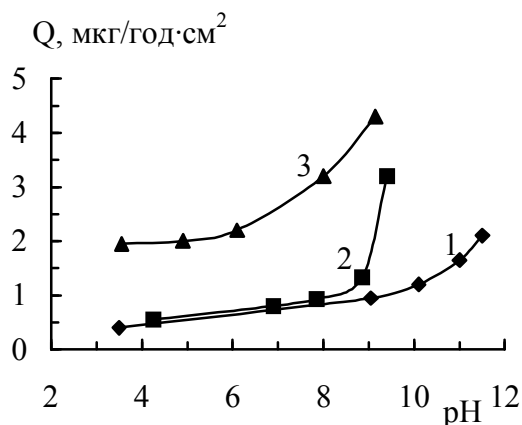
$i - 1,0 \text{ A/дм}^2$.

Рис. 11 – Залежність середнього виходу за струмом бору від рН в процесі електродіалізного опріснення розчину, що містить 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)

Вказані відмінності обумовлені різною природою функціональних груп аніонообмінних мембран. Так, мембрани МА-100 та Ionics A містять сильноосновні аміногрупи четвертинних амонійних основ, тоді як до складу мембрани МА-40, разом із сильноосновними групами (біля 20% від загальної кількості), входять також середньоосновні вторинні та третинні аміногрупи. Як відомо, інтенсивна дисоціація борної кислоти та утворення борат-аніону $B(OH)_4^-$, у вигляді якого бор може електромігрувати через аніонітові мембрани, здійснюється в лужному середовищі ($pH > 9$). Однак у цих умовах зростає концентрація OH^- -аніонів, які через високу рухливість у фазі сильноосновного аніоніту виявляють значний конкуруючий вплив на електроміграцію $B(OH)_4^-$ через мембрани МА-100 та Ionics A. Таким чином, низький ступінь дисоціації борної кислоти при $pH < 9$ та конкуруючий вплив OH^-

аніонів при $\text{pH} > 9$ перешкоджають максимально ефективному видаленню бору в процесі електродіалізного опріснення з використанням вказаних мембран.

Встановлено, що серед характерних для природних вод аніонів (Cl^- , HCO_3^- та SO_4^{2-}) найбільший конкуруючий вплив на електроміграцію $\text{B}(\text{OH})_4^-$ через аніонообмінну мембрану виявляє Cl^- -аніон (рис. 12), що обумовлено найменшим ступенем його гідратації та високою рухливістю в фазі мембрани.



$i = 0,5 \text{ А/дм}^2$.

Рис. 12 – Залежність переносу бору (Q) через мембрану МА-40 від pH на фоні 0,2 М розчинів NaCl (1), NaHCO_3 (2) та 0,1 М розчину Na_2SO_4 (3)

Результати дослідження впливу вихідної концентрації бору та фонового електроліту на ступінь видалення мікрокомпонента та залишкову концентрацію його в діалізаті в процесі опріснення при використанні різних пар мембран наведено у табл. 3.

Таблиця 3 – Ступінь вилучення бору (СВ) та залишкова концентрація його в діалізаті ($\text{C}_{\text{ВД}}$) при електродіалізному опрісненні модельних розчинів з використанням різних пар іонообмінних мембран

Мембрани	Склад вихідного розчину			$\text{C}_{\text{ВД}}$, мг/дм ³	СВ, %
	$\text{C}_{\text{В}}$, мг/дм ³	C_{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; $i = 1,0 \text{ А/дм}^2$.

Електромембранну обробку здійснювали до зниження загального солевмісту діалізатів до 0,2-0,3 г/дм³, оскільки (як відомо із літератури) електроміграція бору суттєво зростає лише на заключній стадії опріснення при зменшенні конкуруючого впливу макрокомпонентів.

Вибір діапазону концентрацій бору в модельних розчинах був обумовлений тим, що слабо- та середньомінералізовані води з зазначеним вмістом даного компонента зустрічаються в природі найчастіше. Вибір діапазону солевмісту базувався на висновках щодо оптимальних меж застосування методу електродіалізу. 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. Всі досліди здійснювали при оптимальному 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 рН > 11 є небезпечним для аніонообмінних мембран. У зв'язку з цим рН модельних розчинів у дослідженнях з вказаними мембранами не перевищував 10,9-11,0.

Як видно з табл. 3, 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.

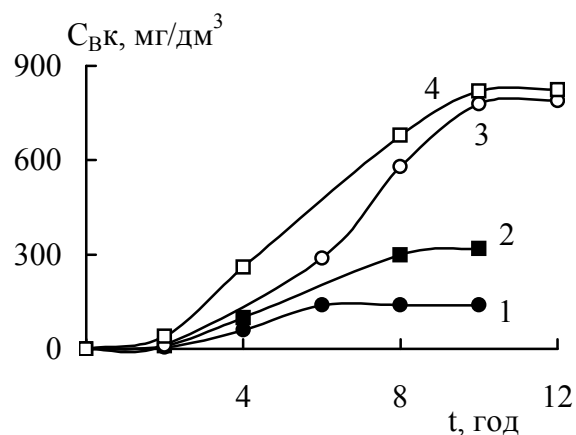
Початкова концентрація бору в розчині, навпаки, суттєво впливає на ступінь вилучення цього компонента та залишковий вміст його у діалізаті. Наведені дані підтверджують результати досліджень (рис. 11), у відповідності з якими найбільш перспективними мембранами для видалення бору є пара мембран МК-40 та МА-40. При її використанні для опріснення розчину з початковим вмістом бору $4,7 \text{ мг/дм}^3$ (рН=10,9) концентрація мікроелементу в діалізаті знижується до $0,5 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає ступеню вилучення 89% (табл. 3). 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 мікроелементу в діалізаті складає відповідно 1,3 (СВ-68%) та 2,8 (СВ-30%) мг/дм^3 . Однак, як видно з табл. 3, навіть найбільш ефективні в плані вилучення бору мембрани в найбільш сприятливих для цього умовах (рН 10,9-11,0, зниження загального солевмісту діалізату до $0,2-0,3 \text{ г/дм}^3$) не забезпечують отримання діалізатів з вмістом бору $\leq 0,5 \text{ мг/дм}^3$ (ГДК для питної води), якщо концентрація бору в вихідній воді перевищує $\sim 5,0 \text{ мг/дм}^3$.

Встановлено, що використання в камерах знесолення електродіалізного апарату завантаження із аніоніту ЕДЕ-10П дозволяє здійснювати обробку в менш лужній області при збереженні необхідного ступеня очищення води від сполук бору, а також скорочує на 30% витрати електроенергії на процес.

Враховуючи екологічні ризики, пов'язані з викидом бору в навколишнє середовище, а також економічну значимість сполук цього елементу, на сучасному етапі очищення боровмісних вод розглядається не з позиції "видалення" даного компонента, а з позиції його "вилучення". В зв'язку з цим, одержання в процесі мембранного опріснення концентратів з максимально можливим вмістом сполук бору сприяє спрощенню процедури подальшої переробки цих розчинів з виділенням товарних боровмісних продуктів.

В роботі досліджено концентрування сполук бору в процесі опріснення розчину, який моделює стічні води Паужетської ГЕОТЕС (СВ=40 мг/дм^3), з

використанням мембранних пар МА-40, МК-40 та МФ-4-СК, МА-40. Як видно з рис. 13, концентрація бору в розсолі при електродіалізі з мембраною МФ-4-СК досягає 780–840 мг/дм³, що приблизно в 2,0-2,2 рази вище, ніж максимальна концентрація бору в розсолі, утвореному в процесі електродіалізу із застосуванням мембран МК-40 та МА-40.



pH – 10,2; i – 0,75 А/дм²; глибина опріснення (г/дм³): 2,06 (1); 0,38 (2); 0,90 (3); 0,30 (4).

Рис. 13 – 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)

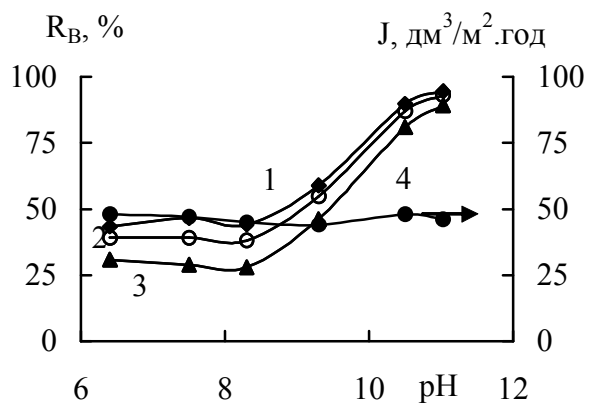
Показано, що основну роль у досягненні високого ступеня концентрування бору при заміні катіонітової мембрани МК-40 на мембрану МФ-4-СК (яка використовується, в основному, в процесах електрохімічного синтезу) грає зменшення зворотної дифузії його сполук з камери концентрування в камеру знесолення (дифузійна проникність мембран МК-40 та МФ-4-СК по відношенню до бору складає відповідно $0,357 \cdot 10^{-11}$ та $0,064 \cdot 10^{-11}$ м²/с).

Виявлено, що підвищення температури розчину в інтервалі 15-85 °С призводить до збільшення ступеня вилучення бору в процесі електродіалізного опріснення з використанням мембран МА-40 та МФ-4СК з 41 до 54%, що пояснюється посиленням дисоціації слабкої борної кислоти. 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. Поява максимуму на кривій залежності ступеня концентрування бору від температури розчину, що опріснюється, 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, при збільшенні температури знижується загальний солеміст розсолу, що перешкоджає подальшому концентруванню бору. Зменшення загального солемісту розсолу при температурі вище 50 °С пов'язане з ростом осмотичної та електроосмотичної проникності мембран. 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.

Видалення сполук бору з води в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації

Встановлено, що серед досліджених зворотноосмотичних та нанофільтраційних мембран (ЕСРА-1, ОПМН-П, ОПАМ-КН, ОФАМ-КН, ОФМ-КМ, МГА-100) найбільшу ефективність видалення бору виявляє мембрана ЕСРА-1. Як видно з рис. 14, в інтервалі рН 6,4-8,3 коефіцієнт затримки бору цією мембраною складає 30-46% при ступенях відбору пермеату 25-75%. В сильно лужному середовищі (рН 11) вказаний показник суттєво зростає і досягає 89,2-94,5%. Питома продуктивність мембрани при цьому практично не змінюється.

Показано, що ступінь вилучення бору мембраною ESPA-1 значно зменшується при збільшенні ступеня відбору пермеату (рис. 14). Аналогічний результат був отриманий також і для мембрани ОПМН-П, причому, більш суттєвий вплив ступеня відбору пермеату на коефіцієнт затримки бору спостерігається при здійсненні обробки в нейтральній та слабколужній області рН.

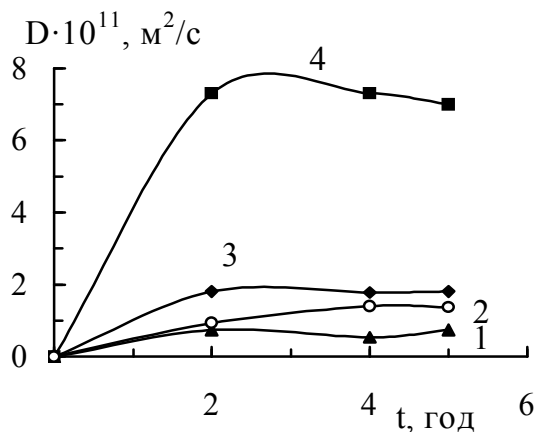


Модельний розчин: 20 мг/дм³ бору та 1 г/дм³ хлориду натрію; Р – 1,5 МПа.

Рис. 14 – Залежність коефіцієнту 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)

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 у роботі досліджено дифузію сполук бору через мембрани ESPA-1 та ОПМН-П при різних значеннях рН розчину. Як видно із рис. 15, 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 В(ОН)₄⁻.



Т – 24-26 °С.

Рис. 15 – 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)

У відповідності з нерівноважною термодинамічною моделлю Кедем – Шпіглера, потік води та розчиненої речовини через зворотноосмотичну мембрану описується наступними рівняннями:

$$J_v = -p_h \left(\frac{dP}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (1)$$

$$J_s = -p_s \frac{dC}{dx} + (1 - \sigma) C J_v \quad (2)$$

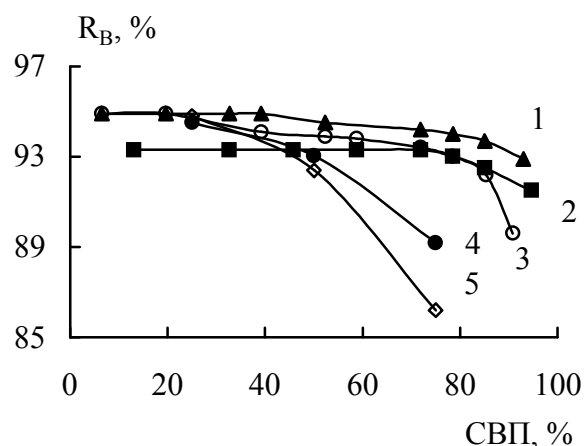
де: J_v – об'ємний потік води, м/с; J_s – масовий потік розчиненої речовини, моль/м²·с; p_h – специфічна гідравлічна проникність мембрани, м²/с·Па; p_s – коефіцієнт локальної проникності розчиненої речовини (коефіцієнт дифузії в мембрані), м²/с; P – гідравлічний тиск, Па; π – осмотичний тиск, Па; σ – коефіцієнт відбиття, який відображає ступінь взаємодії вода – розчинена речовина; C – концентрація

розчиненої речовини у водній фазі, моль/м³.

Перша складова в правій частині рівняння 2 відображає вклад дифузії, а друга – конвекції в транспортування розчиненої речовини через мембрану.

Аналіз рівняння (2) показує, що суттєве зниження 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. 14)). Це відображається в меншій залежності коефіцієнту затримки бору мембранами в сильнолужному середовищі від ступеня відбору пермеату.

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 коефіцієнту 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. 16). Даний феномен пояснюється, очевидно, тим, що при збільшенні концентрації бору у вихідному розчині в концентратах мембранної установки утворюються поліборати, які краще затримуються мембраною.



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

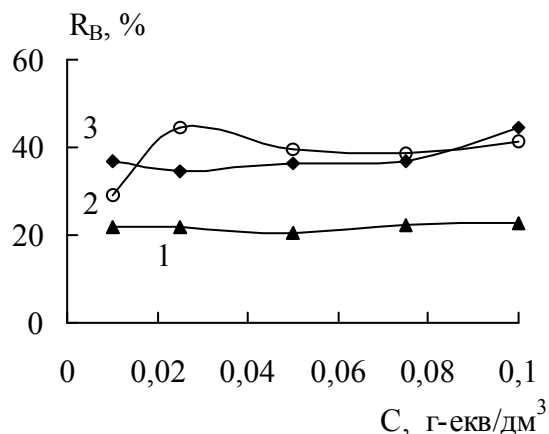
Рис. 16 – Залежність коефіцієнту затримки бору мембраною ESPA-1 від ступеня відбору пермеату при вихідній концентрації бору в модельному розчині 160 (1-3), 20 (4) та 5 мг/дм³ (5)

Характерні для сполук бору поліборати утворюються (за різними джерелами) при концентрації борної кислоти чи боратів $\geq (0,01-0,025)$ моль/дм³ ($C_B \geq 100-250$ мг/дм³). Водночас, в дослідженнях з вихідною концентрацією бору в розчині 160 мг/дм³ (рис. 16) вміст цього компонента в концентратах досягав 2000 мг/дм³.

Встановлено, що ефективність видалення 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 коефіцієнту затримки бору від робочого тиску (максимум біля 4,0 МПа). В останньому випадку при збільшенні робочого тиску від 1,0 до 4,0 МПа коефіцієнт затримки борної кислоти мембраною ESPA-1 збільшується в 1,5-1,8 рази при ступенях відбору пермеату 25-75%.

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 (рис. 17), що може бути пов'язано з

іонізацією борної кислоти в їхній присутності завдяки комплексоутворенню.

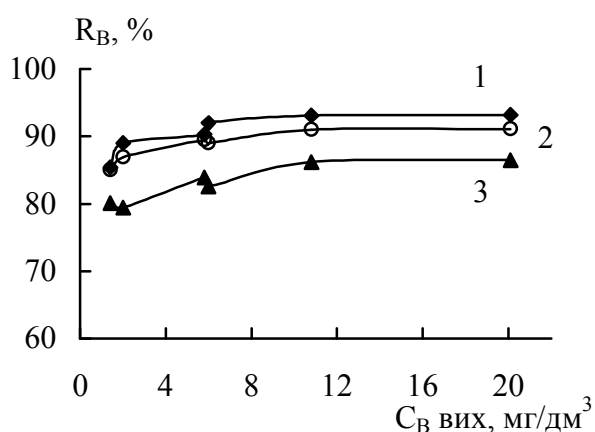


pH – 8,5; C_B вих – 22 мг/дм³; P – 3,0 МПа; T – 10-15°C; СВП – 75%.

Рис. 17 – Залежність коефіцієнту затримки бору мембраною ESPA-1 від концентрації та природи фонового електроліту: NaCl (1), CaCl₂ (2), MgCl₂ (3)

Експериментально доведено необхідність врахування вказаного фактору при розробці технологічної схеми баромембранного опріснення боровмісних вод.

З метою вивчення перспектив використання методу зворотного осмосу для глибокого вилучення бору з води при різному вмісті цього компонента здійснено дослідження процесу зворотноосмотичного опріснення модельних розчинів, які містили 1 г/дм³ хлориду натрію та різні концентрації бору, з використанням мембрани ESPA-1 в оптимальних для цього процесу умовах (pH 10,9-11,0). Вибір модельного розчину базувався на тому, що видалення бору з води при високих значеннях водневого показника може застосовуватися лише на другому чи вищих щаблях опріснення, коли в пермеаті практично відсутні катіони жорсткості та сульфат-аніони. Високі енергії гідратації іонів Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ та, як наслідок, великий розмір їх гідратних оболонок забезпечують ефективну затримку вказаних компонентів як зворотноосмотичними, так і нанофільтраційними мембранами вже на початкових стадіях опріснення. Як видно з рис. 18, при збільшенні концентрації бору в розчині від 1,4 до 5,8 мг/дм³ коефіцієнт затримки його мембраною ESPA-1 підвищується, залишаючись практично незмінним при подальшому зростанні концентрації.



Модельний розчин: 1,0 г/дм³ хлориду натрію, pH – 11,0; P – 3,0 МПа; T – 18-20 °C.

Рис. 18 – Коефіцієнти затримки бору мембраною ESPA-1 за різної концентрації бору у вихідному розчині та ступенях відбору пермеату 25(1), 50(2), 75% (3)

Аналогічний хід залежності коефіцієнту затримки від концентрації компонента є характерним для зворотноосмотичної обробки сильно розведених розчинів і може бути поясненим з позиції капілярно-фільтраційної моделі механізму селективної проникності.

Як видно з рис. 18, навіть при здійсненні процесу зворотноосмотичного опріснення при pH 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 у значній мірі визначається тим, що лише при рН 12 близько 100% бору знаходиться в вигляді борат-аніону.

Таким чином, зворотньоосмотична обробка при оптимальних для видалення бору значеннях рН і робочого тиску та при порівняно низькому ступені відбору пермеату (50-60%) не забезпечує отримання пермеатів з вмістом бору 0,5 мг/дм³, якщо концентрація цього компонента у вихідному розчині перевищує 5-6 мг/дм³ (табл. 4).

Таблиця 4 – Затримка бору та хлориду натрію мембраною ESPA-1 при обробці модельних розчинів, що містили 1,0 г/дм³ NaCl та різні концентрації бору

СВП, %	C _В вих, мг/дм ³								
	5,0			6,0			7,0		
	C _{ВП} , мг/дм ³	R _В , %	R _{NaCl} , %	C _{ВП} , мг/дм ³	R _В , %	R _{NaCl} , %	C _{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.

Одержані результати свідчать про те, що на практиці може досить часто виникати необхідність кондиціонування пермеатів та діалізатів мембранних установок за вмістом сполук бору, оскільки концентрація цього елемента в природних водах нерідко сягає 40 мг/дм³ та вище.

Порівняльні дослідження процесу сорбції бору борселективними сорбентами різних типів та їх регенерації в динамічних умовах показали, що найбільш перспективним сорбентом з урахуванням ефективності вилучення бору 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.

Схему хімічних перетворень, що відбуваються в процесі сорбції бору борселективним сорбентом N-метилглюкамінового типу і в процесах послідовної регенерації цього сорбенту соляною кислотою та гідроксидом натрію, наведено на рис. 19.

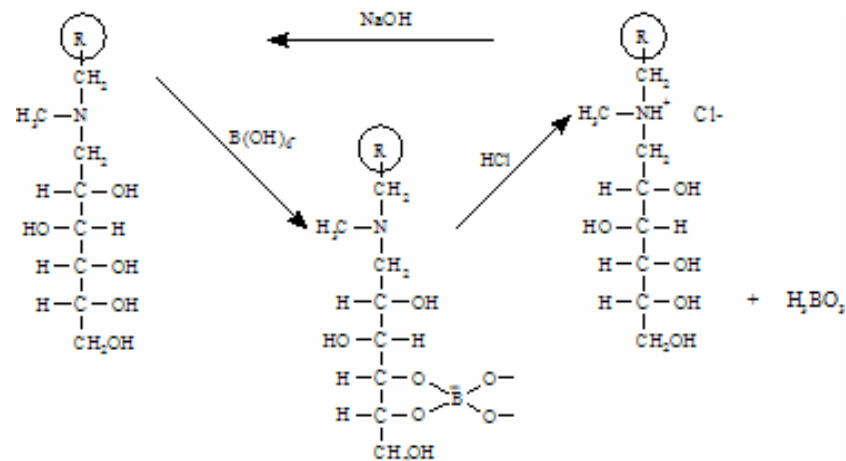
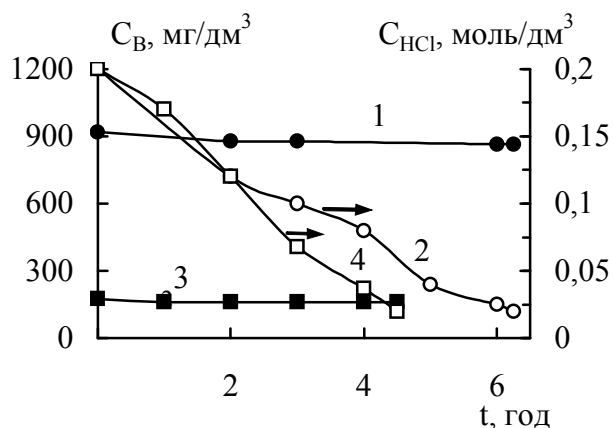


Рис. 19 – Схема хімічних перетворень, що відбуваються в процесі сорбції-десорбції бору борселективним сорбентом N-метилглюкамінового типу

З метою уникнення вторинного забруднення навколишнього середовища кислотними боровмісними регенераційними розчинами досліджено процеси розділення

та концентрування компонентів вказаних розчинів з використанням методів електродіалізу та зворотного осмосу. Встановлено, що застосування мембран МК-40 та МА-40 для електродіалізної обробки кислих боровмісних регенераційних розчинів забезпечує ефективне відділення борної кислоти від кислоти регенеранту (рис. 20) з одночасним накопиченням останньої в камерах концентрування.



$i - 1 \text{ А/дм}^2$; $V_{\text{р-ну}} - 250 \text{ см}^3$ (криві 1, 2),
 $V_{\text{р-ну}} - 150 \text{ см}^3$ (криві 3, 4).

Рис. 20 – Зміна концентрації бору та соляної кислоти в діалізаті 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

Заміна середньоосновної мембрани МА-40 (функціональні групи – вторинні і третинні аміни, гідроксильні групи) на сильноосновну мембрану МА-41 (функціональні групи – четвертинні аміни) призводить до збільшення електроміграції борної кислоти з камери знесолення в камеру концентрування і помітно знижує ефективність відділення її від кислоти - регенеранту. Показано, що в процесі зворотноосмотичної обробки 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 різного складу, що сприяє суттєвому підвищенню коефіцієнта затримки бору.

Показана можливість одержання в процесі переробки кислих боровмісних регенераційних розчинів методами електродіалізу та зворотного осмосу концентратів з вмістом бору $3820-6650 \text{ мг/дм}^3$, які є придатними для промислового виділення цінних боровмісних продуктів.

Запропоновано принципову технологічну схему “зеленої” сорбційно-мембранної технології кондиціонування за вмістом бору діалізатів та пермеатів установок мембранного опріснення, що гарантує зниження концентрації цього мікрокомпонента 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).

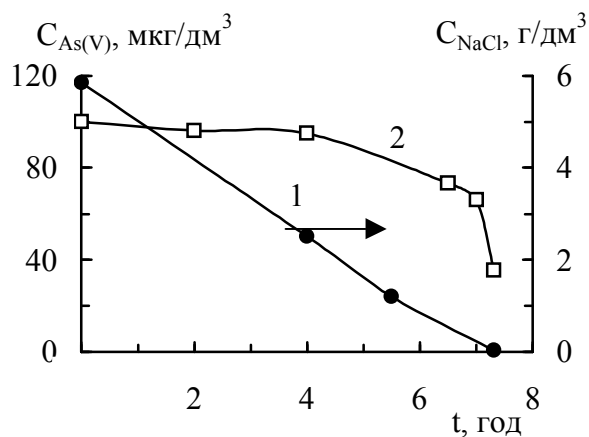
Одержані результати є науковим підґрунтям для ефективного видалення сполук бору в процесах мембранного опріснення до нормативних показників якості

питної води при зменшенні чи уникненні ризиків вторинного забруднення довкілля, а також для прогнозування якості пермеатів та діалізатів мембранних установок за вмістом вказаного мікрокомпонента.

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень впливу різних фізико-хімічних факторів на ефективність видалення сполук арсену в процесах мембранного опріснення, та запропоновано ефективне й екологічно-доцільне вирішення проблеми підвищеного вмісту арсену в пермеатах при наявності у вихідній воді сполук As(III).

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 19% в той час, 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 арсену зростає, що обумовлено окисненням арсеніту до арсенату. Однак і в цьому випадку ступінь видалення As складає лише 37-56% (в залежності від тривалості процесу модифікації мембрани і кількості осаджених на ній сполук мангану).

Ефективність видалення As(V) в процесі електромембранної обробки перевищує ефективність видалення арсеніту, різко зростаючи на завершальній стадії опріснення при зниженні загального солемісту розчину до $\sim 0,5$ г/дм³ (рис. 21). Аналогічна закономірність, як зазначалося у розділі 4, характерна також для видалення борат-аніону, що пояснюється зменшенням конкуруючого впливу фонового електроліту на електроміграцію мікрокомпонента.



рН – 8,2; i – 0,75 А/дм².

Рис. 21 – Кінетика видалення As(V) та хлориду натрію в процесі електродіалізного опріснення модельного розчину з використанням мембран МК-40 та МА-40

Дійсно, як видно з рівняння 3, число переносу \bar{t}_1 мікрокомпонента в мембрані може досягати помітних величин лише при суттєвому зниженні концентрації макрокомпонента.

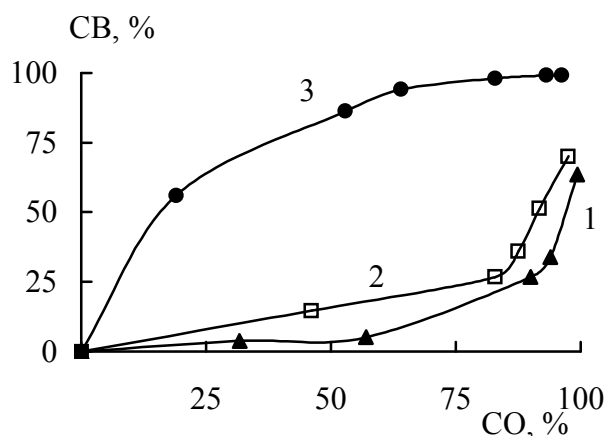
$$\bar{t}_1 = \frac{\bar{C}_1 \bar{U}_1}{\bar{C}_1 \bar{U}_1 + \bar{C}_2 \bar{U}_2}, \quad (3)$$

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 дуже низька й становить лише 10 мкг/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), незважаючи 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, як наголошувалося, виявляють вибіркочувальну селективність до двозарядних іонів Mn(II), яка забезпечує переважаючу електроміграцію останніх із камер знесолення в камери концентрування.

Як видно з рис. 22, 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 (V). Тоді як основна маса мангану видаляється з 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 (при зменшенні загального солевмісту діалізату до близько 1,0 та 0,5 г/дм³).



Модельний розчин: 0,1 мг/дм³ As(V), 5,85 г/дм³ NaCl (1); 1,6 мг/дм³ бору, 8,5 г/дм³ NaCl (2); 5,0 мг/дм³ Mn(II), 11,7 г/дм³ NaCl (3).

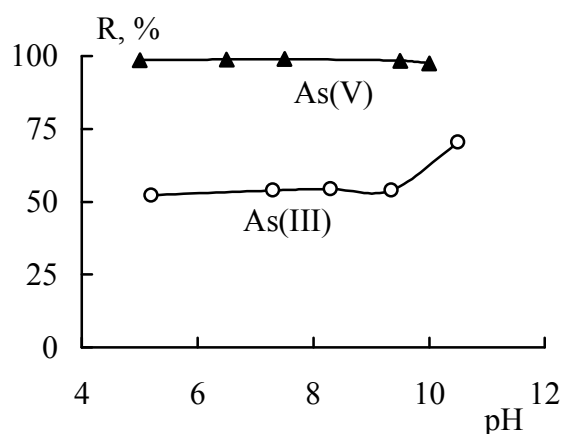
Рис. 22 – Залежність ступеня видалення арсену (1), бору (2) та мангану (3) від ступеня опріснення модельного розчину в процесі електродіалізу з використанням мембран МК-40 та МА-40

Очевидно, продемонстрована у розділі 4 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 норматив вмісту мангану та арсену.

Порівняльний аналіз величини ГДК мікрокомпонента та форми кінетичної кривої його видалення з води в процесі електромембранного опріснення може бути використаний для прогнозу перспектив вилучення методом електродіалізу до норм питного водопостачання інших мікрокомпонентів природних та стічних вод, що є особливо актуальним завданням на сучасному етапі в галузі мембранного опріснення.

Таким чином, навіть при високій глибині знесолення (0,10-0,05 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.

Встановлено, що коефіцієнт затримки As(III) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 в нейтральній та слабколужній області становить біля 55% при ступені відбору пермеату 50%, істотно зростаючи при рН > 9,5 (рис. 23). Затримка As(V) мембраною ESPA-1 практично не залежить від кислотності розчину в інтервалі рН 5-10 і досягає близько 99%.



Модельний розчин: 100 мкг/дм³ As і 1 г/дм³ NaCl; СВП – 50%; P – 3,0 МПа.

Рис. 23 – Залежність коефіцієнта затримки As(III) та As(V) від рН в процесі зворотноосмотичної обробки з використанням мембрани ESPA-1

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 концентрації As(V) у вихідній воді до 400 мкг/дм³. Коефіцієнт затримки As(III) мембраною ESPA-1 в сильнолужному середовищі (рН 11,0) досягає 97-98% при концентрації мікроелементу 60-350 мкг/дм³, що також забезпечує отримання пермеатів, які задовольняють існуючі вимоги до якості питної води.

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 (табл. 5).

Таблиця 5 – 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 _{AsII} , мкг/дм ³	R _{As} , %	C _{AsII} , мкг/дм ³	R _{As} , %	C _{AsII} , 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; рН – 7,5; T – 22-23 °C.

При підвищенні тиску до 4,0 МПа при аналогічному збільшенні виходу пермеату коефіцієнт затримки арсенату зворотноосмотичною мембраною зменшується з 99,3 до 96,0%. Практична незмінність коефіцієнта затримки As(V) мембраною ESPA-1 в умовах зростання робочого тиску від 1,5 до 3,0 МПа, а також слабо виражена залежність вказаної характеристики від ступеня відбору пермеату (табл. 5) свідчать, очевидно, про незначний вплив внутрішньодифузійної кінетики на процес видалення арсенату. Дійсно, як показали дослідження, коефіцієнт дифузії As(V) в мембрані ESPA-1 складає 0,225·10⁻¹¹ м²/с при температурі 26 °C, що в 3 рази нижче аналогічного показника для борат-аніону, визначеного при рН 11,0 (рис. 15).

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 ступені 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. 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 (0,085 моль/дм³) NaCl.

Впливу температури в інтервалі 15-23 °C на коефіцієнт затримки As(V) мембраною ESPA-1 при тиску 3,0 МПа не виявлено.

Отримані результати узгоджуються з наявними в літературі даними, які свідчать про високу ефективність затримки сполук As(V) іншими типами зворотноосмотичних, а також нанофільтраційних мембран. Оскільки в інтервалі рН 6,7-11,5 As(V) знаходиться у воді у вигляді двозарядного HAsO₄²⁻, високі коефіцієнти затримки арсенату в процесах баромембранного опріснення пов'язуються з великим розміром його гідратованого іону 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 HAsO₄²⁻ (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.

Коефіцієнт дифузії аніонів у розчині зменшується (від 2,030·10⁻⁹ до 0,323·10⁻⁹ м²/с) в ряду: Cl⁻ > HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > HAsO₄²⁻. У цьому ж ряду суттєво зростає теплота гідратації та затримка іонів зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами: Cl⁻ < HCO₃⁻ < SO₄²⁻.

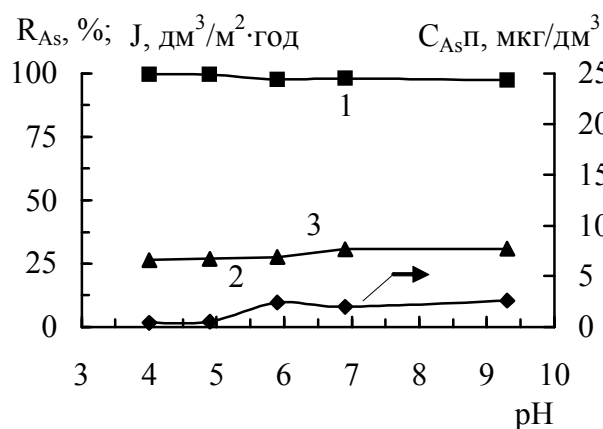
Виявлена висока ефективність видалення As(V) з води нанофільтраційною мембраною ОПМН-П (R_{As} = 96,7-98,3%). Зміна робочого тиску в інтервалі 0,5-1,5 МПа мало впливає на процес при здійсненні його за температури 15-16 °C (коефіцієнт затримки R при ступені відбору пермеату 90% зменшується від 97,8 до 97,1%). Підвищення температури до 20-22 °C призводить до суттєвого зниження 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). Обґрунтовано необхідність вибору оптимального робочого тиску в залежності від температури процесу з метою досягнення максимальної ефективності видалення арсенату з 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 тисках (1,0-1,5 МПа) та температурі 22-25 °C 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 рази, 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 (рис. 24).



Модельний розчин: 100 мкг/дм³ As(V), 1 г/дм³ NaCl; Р – 1,0 МПа; СВП – 75%; Т – 12-16 °С.

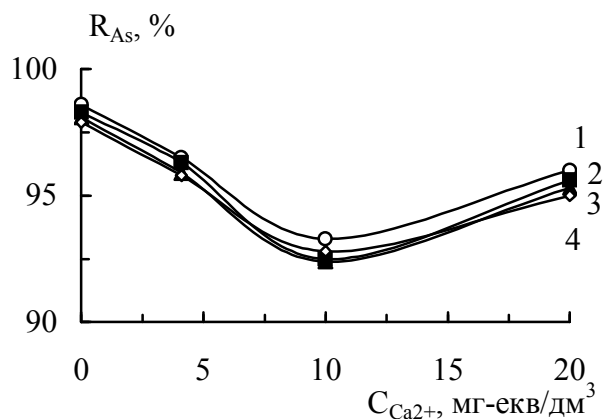
Рис. 24 – Вплив рН на коефіцієнт затримки As(V) (1), його концентрацію в пермеаті (2) та питому продуктивність мембрани (3) в процесі НФ з використанням мембрани ОПМН-П

Враховуючи отримані результати, а також результати інших дослідників, можна стверджувати, що стеричний фактор є домінуючим в процесі затримки сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П. Як відомо з літератури, для мембран, які затримують As переважно за зарядовим механізмом (з порівняно великим розміром пор), властиве підвищення коефіцієнта затримки As(V) при зростанні рН розчину від 4 до 6-7, що пов'язано з трансформацією однозарядного арсенат-аніону в двозарядний при рН близько 6,9.

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⁺ (рис. 25) та при заміні фонового електроліту в арсенатвмісному розчині з хлориду натрію на бікарбонат натрію (табл. 6).

Модельний розчин: 120 мкг/дм³ As(V), 1 г/дм³ NaCl, CaCl₂, рН – 7,5; Р – 1,0 МПа; Т – 17-18 °С.

Рис. 25 – 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)



Очевидно, при обробці модельних розчинів, які містять Ca²⁺, завдяки взаємодії останніх з функціональними групами мембрани ОПМН-П відбувається зниження її негативного заряду, що призводить до погіршення ефективності затримки As(V). Таким чином, в процесі обробки арсенатвмісних розчинів нанофільтраційною мембраною ОПМН-П виявляється вклад електростатичної складової в механізм затримки арсену.

Зменшення ефективності видалення As(V) мембраною ОПМН-П при обробці модельних розчинів, що містять бікарбонат-іони (табл. 6), обумовлене, імовірно, 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. Відомо, що при обробці багатокомпонентного розчину затримка певного іону покращується в присутності іону, який характеризується більш високою проникністю через мембрану і має однаковий з досліджуваним іоном знак заряду. 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. 6).

Таблиця 6 – 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_{col} , %	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.

Показано, що видалення As(V) мембраною ОПМН-П з реальної підземної води досягає 93,3 – 95,7% при ступені відбору пермеату 90% та концентрації арсену у вихідному розчині 116 – 220 мкг/дм³, що забезпечує одержання пермеатів, які відповідають якості питної води за вмістом даного мікрокомпонента.

Висока ефективність затримки арсенату мембранами ESPA-1 та ОПМН-П (а також іншими типами мембран) при концентрації As у воді 50-400 мкг/дм³ спростовує наявну у спеціальній літературі гіпотезу щодо малої ефективності методу зворотного осмосу в області низьких концентрацій електроліту (10⁻⁵ моль/дм³).

Виконані в даній дисертаційній роботі дослідження підтверджують, що при зростанні концентрації мікроелементу (бору та арсену) в розчині коефіцієнт його затримки зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами збільшується. Однак інтервал концентрацій, в якому вказане зростання спостерігається, для кожного компонента є індивідуальним і залежить від природи мембрани. Наприклад, коефіцієнт затримки бору мембраною ESPA-1 при рН 11,0 зростає при підвищенні концентрації бору від 1,2 до 5,0 мг/дм³, а коефіцієнт затримки As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П – при зростанні концентрації арсену від

0,05 до 0,3 мг/дм³. Водночас, затримка As(V) мембраною ESPA-1 при збільшенні концентрації As(V) у розчині в інтервалі 0,05-0,3 мг/дм³ не змінюється (біля 99%), що свідчить про те, що для цієї мембрани зростання коефіцієнту затримки арсену спостерігається при більш низьких концентраціях цього елемента. Отримані закономірності узгоджуються з капілярно-фільтраційною моделлю механізму селективної проникності в процесі зворотного осмосу.

Висока ефективність затримки арсенату (93-99%) мембранами ESPA-1 та ОПМН-П в широкому діапазоні рН розчину, концентрацій арсену та фонового електроліту, робочого тиску, температури, ступеня відбору пермеату свідчить про те, що попереднє окиснення As(III) у воді, яка обробляється, до As(V) є гарантією високої затримки цього токсичного компонента в процесі подальшої зворотноосмотичної та нанофільтраційної обробки.

В роботі запропоновано поєднувати метод зворотного осмосу та нанофільтрації з попередньою фотокаталітичною обробкою чи обробкою вакуумним ультрафіолетом (ВУФ) для зниження концентрації арсену в пермеаті до ГДК для питної води (та нижче) у разі присутності в джерелі водопостачання сполук As(III) (табл. 7).

Таблиця 7. – Результати зворотноосмотичної обробки арсенітвмісних розчинів, що пройшли попередню TiO₂/ВУФ-УФ чи ВУФ-УФ обробку різної тривалості

t, хв	TiO ₂ /ВУФ-УФ + ЗО				ВУФ-УФ + ЗО		
	C _{As(III)вих} , мкг/дм ³	C _{УФ+TiO₂} , мкг/дм ³	C _{As П} , мкг/дм ³	R, %	C _{As(III)вих} , мкг/дм ³	C _{As П} , 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: 1 г/дм³ NaCl, рН – 8,3; Р – 3,0 МПа; Т – 15 °С.

2. C_{УФ+TiO₂} – концентрація арсену в розчині після TiO₂/ВУФ-УФ обробки.

Як видно з таблиці, обробка арсенітвмісних розчинів в TiO₂/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 схеми є, з екологічної точки зору, більш доцільним вирішенням проблеми підвищеного вмісту арсену в пермеатах 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.

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 ($0,2 \text{ мг/дм}^3$).

В окремих випадках утилізація сполук арсену з концентратів мембранних установок, об'єм яких можливо мінімізувати завдяки високим коефіцієнтам затримки As(V) мембранами ESPA-1 та ОПМН-П при відборі пермеату 90%, може бути здійснена методом гідротермальної мінералізації з отриманням мінералу $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$, який має високий вміст арсену і може бути використаний в якості сировини для виробництва різних сполук цього елемента.

Запропонована гібридна схема (з застосуванням методу нанофільтрації) може бути використана також для кондиціонування за вмістом арсену діалізітів електродіалізних установок.

Одержані результати є науковим підґрунтям для ефективного видалення сполук арсену в процесах мембранного опріснення до нормативних показників якості питної води при зменшенні чи навіть уникненні ризиків вторинного забруднення довкілля, а також для прогнозування якості пермеатів та діалізітів мембранних установок за вмістом вказаного мікрокомпонента.

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 солемісту діалізату до 0,2-0,3 г/дм³.

4. Виявлено та досліджено явище осадження гідроксисполук 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 солемісту 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 елемента 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 діалізатів 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 кислотними 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-П в широкому діапазоні рН розчину, концентрацій арсену та фонового електроліту, робочого тиску, температури при ступенях відбору пермеату до 90%. Видалення As(III) зворотноосмотичною 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 доквілля 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **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.
2. **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.
3. **Мельник Л.А.** Удаление соединений Mn(II) из воды при электродиализном опреснении / **Л.А. Мельник** // Химия и технология воды. – 2015. – Т. 37, № 3. – С. 231-239.
4. 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.
5. Исследование влияния соединений марганца на электрохимические характеристики ионитовых мембран / Б.К. Меляева, **Л.А. Мельник**, В.Д. Гребенюк, Х.Н. Евжанов, И.И. Пенкало // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 5. – С. 452-455.
6. О механизме «отравления» ионитовых мембран в процессе электродиализного опреснения марганецсодержащих растворов / А.Т. Пилипенко, **Л.А. Мельник**, В.Д. Гребенюк, Б.К. Меляева, Х.Н. Евжанов, Н.П. Стрижак // ДАН СССР. – 1991. – Т. 320, № 4. – С. 926-930.
7. **Мельник Л.А.** Электродиализ марганецсодержащих растворов / **Л.А. Мельник**, В.Д. Гребенюк, А.Н. Масько // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 273-276.
8. **Melnyk Liudmyla.** Electrodialysis of solutions containing Mn (II) ions / **Liudmyla Melnyk**, Vladyslav Goncharuk // Desalination. – 2009. – 241. – P. 49-56.
9. 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.

[4-9] *Постановка задач та планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написання статті.*

10. Мельник Л.А. Закономерности концентрирования соединений бора в процессе электродиализного опреснения термальной воды Паужетской ГЕОТЭС / **Л.А. Мельник, В.Д. Гребенюк** // Журн. прикладной. химии. – 1993. – Т. 66, № 8. – С. 1291-1294.

Постановка задач та експериментальних досліджень, проведення досліджень, трактування отриманих результатів, написання статті.

11. 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.

12. 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.

13. Высоцкая О.А. Влияние загрузки ионитов на степень извлечения бора при электродиализном опреснении/ **О.А. Высоцкая, Л.А. Мельник, Б.Ю. Корнилович** // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20, № 4. – С. 408-414.

14. Melnik L.A. Boron behavior during desalination of sea and underground water by electro dialysis / **L.A. Melnik, O.A. Vysotskaja, B.Yu. Kornilovich** // Desalination. – 1999. – 124. – P. 125-130.

15. Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption /membrane process / Ludmyla Melnyk, Vladyslav Goncharuk, Iryna Butnyk, Eugene Tsapiuk // Desalination. –2005. – 185. – P. 147-157.

16. Development of the sorption-membrane “green” technology for boron removal from natural and wastewaters / Liudmyla Melnyk, Vladyslav Goncharuk, Iryna Butnyk, Eugene Tsapiuk // Desalination. –2007. – 205. – P. 206-213.

[11-16] *Постановка задач та планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написання статті.*

17. 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.

Постановка задач, збір та аналіз літературних джерел, участь у проведенні експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написання статті.

18. 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.

Постановка задач, участь у плануванні та проведенні експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написання статті.

19. 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. – № 6. – С. 488-497.

Постановка задач, участь у плануванні експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написання статті.

20. Проблемы удаления 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.

Постановка задачі, збір, вивчення та узагальнення літературних даних, участь у формулюванні висновків, написання статті.

21. 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

Постановка задач, участь у плануванні експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написання статті.

22. Удаление соединений мышьяка в процессах электродиализного и обратноосмотического опреснения воды / **Л.А. Мельник**, Ю.В. Бабак, А.О. Самсоны-Тодоров, В.В. Гончарук // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – Т. 5-6 (98). – С. 76-82.

23. 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.

[22-23] Постановка задач, участь у плануванні та проведенні експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написання статті.

24. Пат. 925 Україна, МПК C02F 1/469. Спосіб опріснення борвмісних розчинів / **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.

Висунення ідеї способу опріснення борвмісних розчинів, реалізація якого дозволяє суттєво збільшити ступінь концентрування бору, проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, оформлення заявки на патент.

25. Пат. 32907 А Україна, МПК 6 C02F1/469. Спосіб опріснення борвмісних 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.

Висунення ідеї способу опріснення борвмісних розчинів в присутності іонообмінного завантаження в камері знесолення, планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, обговоренні результатів, оформлення заявки на патент.

26. 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. – № заявки а200507011; заявл.15.07.2005; опубл. 15.09.2006, Бюл № 9.

Висунення ідеї способу очистки борвмісних вод, який передбачає мембранну переробку регенераційних розчинів, уникнення їх негативного впливу на докільця та виділення цінних борвмісних сполук, планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, в обговоренні результатів, оформлення заявки на патент.

27. Пат. № 80516 Україна, МПК (2006) C02F 1/00. Спосіб електродіалізу водного розчину, що містить манган (II) / **Л.О. Мельник**, В.В. Гончарук; Заявник та власник

патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № заявки а200611835; заявл. 10.11.2006; опубл. 25.09. 2007, Бюл № 15.

Висунення ідеї способу електродіалізу водного розчину, що містить манган (II), який виключає осадження на аніонообмінній мембрані малорозчинних сполук мангану, планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, оформлення заявки на патент.

28. 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. – № а 2010 05801; заявл. 13.05.2010; опубл. 25.10. 2011, Бюл № 20.

Висунення ідеї способу переробки кислого борвмісного розчину, шляхом його нейтралізації оксидом кальцію та подальшої обробки в електродіалізаторі-концентраторі спеціальної конструкції, планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, оформлення заявки на патент.

29. 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 арсену / **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.

Висунення ідеї способу очистки води від сполук арсену, в якому метод фотокалатітичної обробки поєднується з методом зворотного осмосу, планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, оформлення заявки на патент.

30. Сравнительная характеристика методов опреснения воды // В.Д. Гребенюк, **Л.А. Мельник**, И.И. Пенкало, Х.Н. Евжанов Ашхабад, Изд-во: Ылым, 1989. – 112 с.

31. Технично-економическая и гигиеническая оценка существующих методов и средств опреснения природных и сточных вод // В.Д. Гребенюк, **Л.А. Мельник**, И.И. Пенкало, Н.П. Маркова Изд-во: Укр.НИИТИ. Сер. Охрана окружающей среды, вып.4, 1989, 24 с.

[30, 31] Збір та аналіз літературних джерел, написання розділів 2, 3.

32. **L.A. Melnik** Separation and concentration of boron-containing solution by membrane methods / **L.A. Melnik**, O.A. Vysotskaya, B.Yu. Kornilovich, E.A. Tsapiuk // Membrane and sorption processes, Proceedings of the International Conference, Soshi, November 30–October 3, 2000, p. 108–110.

33. Комбинирование сорбционного и мембранных процессов для извлечения бора из природных и сточных вод / **Л.А. Мельник**, И.А. Бутник., Е.А. Цапюк Е.А. // Праці Міжнародного семінару «Мікродомішки у воді». Київ, 10–11 листопада 2003. – Київ: ІКХХВ НАН України, 2003. – с. 45–47.

34. Combination of the sorption and membrane methods to purify natural waters and wastewaters from boron / **Liudmyla Melnyk**, Iryna Butnyk, Eugene 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.

35. 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: Матеріали

конференції. – 26-30 травня 2009 р. м. Партеніт. Матеріали конференції – Київ: Товариство “Знання” України, 2009. – С. 35-37.

36. Извлечение соединений бора из воды Черного моря в процессе баромембранного опреснения / Ю.В. Бабак, В.В. Гончарук, **Л.А. Мельник**, В.П. Бадеха // Збірник матеріалів Третьої Всеукраїнської науково-практичної конференції «Вода: Проблеми і шляхи вирішення». 21-22 грудня 2010 р. Житомир: ЖДУ ім. І Франка, 2010. – 19-21.

37. Извлечение соединений бора из воды в процессе баромембранной обработки / Ю.В. Бабак, **Л.А. Мельник**, В.В. Гончарук // Збірник наукових статей. III-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю. Екологія – 2011. Том 2. Україна, Вінниця 21-24 вересня 2011 р. – Вінниця: видавництво ВНТУ, 2011. – С. 563-565.

38. Кондиціонування води за вмістом сполук бору з використанням сорбентів органічної та неорганічної природи / Ю.В. Бабак, **Л.О. Мельник**, В.В. Гончарук // Збірник праць наукової конференції молодих вчених “Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води”. – Україна, Київ, 28-29 листопада 2013 р. – С. 36-38.

39. Зворотноосмотичне опріснення вод, що містять миш'як, з використанням мембрани ESPA-1 / Ю.В. Бабак, Л.О. Мельник, В.В. Гончарук // Збірник статей 5-го Міжнародного Екологічного форуму “Чисте місто. Чиста ріка, Чиста планета”. – Україна, Херсон, 21-22 листопада 2013. – Херсон, 2013. – С. 61-65.

40. **Мельник Л.О.**, Бабак Ю.В., Самсоні-Годоров О.О. Видалення сполук арсену в процесах електродіалізного та зворотноосмотичного опріснення води // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти”. Україна, Київ, 8-11 жовтня 2014 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2014. – С. 125-128.

41. **Мельник Л.О.**, Бабак Ю.В. Видалення As(V) із води методом нанофільтрації з використанням мембрани ОПМН-II // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти”. Україна, Київ, 28-30 жовтня 2015 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2015. – С.140-143.

[32-41] Участь у загальній постановці задач, планування експериментальних досліджень, участь в проведенні досліджень та трактуванні отриманих результатів, написання тез

42. **Мельник Л.О.** Видалення мангану (II) з води в процесі електродіалізного опріснення // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти”. Україна, Київ, 8-11 жовтня 2014 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2014. – С.122-125.

43. ДБН В.2.5:74-2013 Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування. – Київ: Мінрегіон України, 2013. – с.75-80.

Участь у підготовці розділів: 10.23 Видалення з води мангану, фтору, сірководню, бору та нітратів, 10.24 Пом'якшення, опріснення та знесолення води (з врахуванням наукових результатів, одержаних у рамках даної дисертаційної роботи).

АНОТАЦІЇ

Мельник Л.О. Наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2016.

Дисертація присвячена вирішенню наукової проблеми з екологічної безпеки – встановленню закономірностей специфічної поведінки токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в системі водний розчин – мембрана для створення наукових засад їх ефективного видалення із води в процесах мембранного опріснення при виключенні чи зменшенні ризиків вторинного забруднення довкілля, а також для прогнозування якості та складу продуктів мембранного розділення за вмістом вказаних мікрокомпонентів.

На основі систематичних досліджень електроміграції та кінетики видалення Mn(II) в процесі електродіалізу, а також впливу різних форм мангану на електрохімічні характеристики мембран за різних режимів обробки визначено умови вилучення вказаного мікрокомпонента із води до норм питного водопостачання (0,05 мг/дм³) в процесі електродіалізного опріснення при відсутності негативного впливу на мембрани.

Досліджено вплив широкого спектру фізико-хімічних параметрів (рН, природи та концентрації фонового електроліту, концентрації мікрокомпонента в вихідному розчині, ступеня відбору пермеату, робочого тиску, глибини знесолення, температури) на ефективність видалення сполук бору та арсену в процесах електродіалізу, зворотного осмосу та нанофільтрації з використанням мембран, які широко використовуються в Україні для здійснення цих процесів. Створено наукове підґрунтя для прогнозування якості пермеатів та діалізатів мембранних установок за вмістом вказаних мікрокомпонентів в залежності від складу вихідної води та параметрів обробки, а також для розробки ефективних та екологічно-доцільних технологічних схем, що забезпечують отримання опрісненої води високої якості за вмістом бору та арсену при зменшенні чи повному виключенні ризиків вторинного забруднення довкілля токсичними мікрокомпонентами.

Ключові слова: мембранне опріснення, токсичні мікрокомпоненти, манган, бор, арсен, видалення, екологічна безпека.

Мельник Л.А. Научные основы удаления токсичных микрокомпонентов марганца, бора, арсена в процессах мембранного опреснения. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 21.06.01 - экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена решению научной проблемы по экологической безопасности – установлению закономерностей специфического поведения токсичных микрокомпонентов марганца, бора, арсена в системе водный раствор – мембрана для создания научных основ их эффективного удаления из воды в процессах мембранного опреснения при исключении или уменьшении рисков

вторичного загрязнения окружающей среды, а также для прогнозирования качества и состава продуктов мембранного разделения по содержанию указанных микрокомпонентов.

На основании систематических исследований электромиграции и кинетики удаления марганца (II) из вод различного состава, изучения его влияния на электрохимические характеристики мембран и параметры процесса созданы научные основы глубокого удаления этого компонента при электродиализном опреснении при отсутствии отрицательного влияния на электрохимические характеристики мембран. Показано, что наличие сульфат- и бикарбонат-анионов смещает область эффективного переноса марганца через катионитовую мембрану в более щелочную среду в сравнении с хлоридсодержащими растворами. Природа анионов практически не влияет на кинетику удаления марганца в процессе опреснения. Впервые показано наличие преимущественной электромиграции марганца (II) через катионитовую мембрану в присутствии солей жесткости, что, в частности, может быть обусловлено ростом избирательной селективности катионитовой мембраны МК-40 при уменьшении концентрации компонента в растворе. Выявлено и исследовано явление осаждения малорастворимых гидросоединений марганца на поверхности анионообменных мембран со стороны камер концентрирования в условиях концентрационной поляризации при опреснении вод, которые содержат катионы $Mn(II)$, разработаны методы, предотвращающие этот процесс. Научно обоснована возможность исключения необходимости глубокого извлечения катионов $Mn(II)$ из воды на стадии ее предварительной подготовки к электродиализной обработке.

Исследовано влияние широкого спектра физико-химических параметров (рН, природы и концентрации фонового электролита, концентрации микроэлемента в исходном растворе, степени отбора пермеата, рабочего давления, глубины обессоливания, температуры) на эффективность удаления соединений бора и арсена в процессах электродиализа, обратного осмоса и нанофльтрации с использованием мембран, широко применяемых в Украине для реализации этих процессов. Создана научная основа для прогнозирования качества пермеатов и диализатов мембранных установок по содержанию указанных компонентов в зависимости от состава исходной воды и параметров обработки.

Впервые предложено использование “зеленой” сорбционно-мембранной технологической схемы кондиционирования опресненной воды по содержанию бора, которая обеспечивает снижение концентрации его соединений в воде до норм питьевого водоснабжения и предусматривает утилизацию образованных при этом регенерационных растворов, исключая их отрицательное влияние на окружающую среду.

Показана высокая эффективность задержки соединений $As(V)$ в процессах обратного осмоса и нанофльтрации в широком диапазоне рН, концентрации фонового электролита, рабочего давления при высоких значениях степени отбора пермеата (до 90%). Для обеспечения глубокого удаления $As(III)$ в процессе баромембранного опреснения впервые предложено сочетать методы обратного осмоса и нанофльтрации с предварительной фотокаталитической обработкой или обработкой вакуумным УФ-облучением. Использование предложенной гибридной

технологической схемы является более экологически целесообразным решением проблемы повышенного содержания арсена в пермеатах по сравнению с технологической схемой, которая сочетает баромембранную обработку с последующей сорбционной доочисткой опресненной воды, поскольку исключает опасность вторичного загрязнения окружающей среды отработанным сорбентом или высокотоксичными регенерационными растворами.

Ключевые слова: мембранное опреснение, токсичные микрокомпоненты, марганец, бор, арсен, удаление, экологическая безопасность.

Melnyk L.O. Scientific basis of the toxic microcomponents Manganese, Boron and Arsenic removal during membrane water desalination processes. – Manuscript.

The thesis for a Doctor of Sciences Degree in Chemistry, speciality 21.06.01 – Ecological Safety. – Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to solving a scientific problem on ecological safety - to establishing of regularities of specific behaviour of toxic microcomponents of Manganese, Boron and Arsenic in the system aqueous solution – membrane for creation of scientific bases for their effective removal from water in processes of membrane water desalination with excluding or deminishing secondary environmental pollution risks as well as for predicting the quality and composition of the membrane separation products as to macrocomponents mentioned.

On the basis of systematic investigations of process of migration and kinetics of Mn(II) removal during electrodialysis and also of effects of various forms of Manganese on electrochemical characteristics of membranes at various modes of operation the conditions of removal of the specified microcomponent from water up to norms of drinking water-service (0,05 mg/l) during electrodialysis water desalination in the absence of negative effect on membranes were established.

Effect of a wide spectrum of physical and chemical parameters (pH, the nature and concentration of a background electrolyte, concentration of a microcomponent in an initial solution, permeate recovery, operating pressure, depth of demineralization, temperature) on efficiency of removal of Boron and Arsenic compounds during electrodialysis, reverse osmosis and nanofiltration was studied using membranes, which have the high application in Ukraine for carrying out these processes. The scientific foundations for forecasting quality of the permeate and dialysate of membrane installations as to the contents of the specified microcomponents depending on composition of initial water and parameters of treatment, as well as for development of the effective and ecologically-expedient technological schemes ensuring obtaining fresh water of top quality by the content of Boron and Arsenic at reduction or complete elimination of risks of secondary environmental contamination by toxic microcomponents are created.

Keywords: membrane desalination, toxic microcomponents, Manganese, Boron, Arsenic, removal, ecological safety.