Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова Міністерство освіти і науки України

> Вінницький національний технічний університет Міністерство освіти і науки України

> > Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

# КОЛЄГОВА АНАСТАСІЯ СЕРГІЇВНА

УДК 628.162:628.3:621.359.7:504.4.054

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

# МАЛОВІДХОДНІ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Спеціальність 183 – Технології захисту навколишнього середовища Галузь знань 18 – Виробництво та технології

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_ А. С. Колєгова

Науковий керівник Трохименко Ганна Григорівна, доктор технічних.наук, професор

Миколаїв – 2020

#### АНОТАЦІЯ

*Колєгова А. С.* Маловідходні екологічно безпечні технології очищення стічних вод від іонів важких металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі технічних наук за спеціальністю 183 «Технології захисту навколишнього середовища» (18 – Виробництво та технології). – Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова, Миколаїв. – Вінницький національний технічний університет, Вінниця, 2020.

Дисертаційна робота присвячена розробці та вдосконаленню комплексних маловідходних технологій очищення стічних вод від іонів важких металів за допомогою іонообмінних та електрохімічних методів для підвищення екологічної безпеки технологічних процесів виробництва на підприємствах.

Збільшення техногенного впливу протягом останнього століття призвело до стрімкого забруднення навколишнього середовища як органічними, так і неорганічними полютантами. Одними з неорганічних забруднювачів є сполуки та іони важких металів, що мають токсичний вплив на живі організми. Тому останнім часом з'являється все більше робіт, пов'язаних з очищенням водного середовища від катіонів важких металів.

У першому розділі розглянуто основні джерела утворення та надходження іонів важких металів у навколишнє середовище. Основними джерелами утворення токсичних відходів є машинобудівна промисловість, кольорова металургія, виробництво акумуляторів та гальванічне виробництво, яке є одним із найнебезпечніших серед усіх виробництв. Стічні води гальванічних виробництв мають різноманітний хімічний склад та концентрацію забруднювачів, що завжди залежить від типу виробництва. Сполуки іонів важких металів, таких як мідь, цинк, кадмій і нікель, є одними з розповсюджених забруднювачів у гальванічному виробництві. Ці метали є мікроелементами, які підтримують різні процеси життєдіяльності, але при перевищенні концентрацій та балансу в організмі можуть призвести до гострих чи хронічних хвороб.

Для очищення стічних вод застосовують різноманітні методи вилучення металів. Найчастіше використовують фізико-хімічні методи очищення. В роботі було проаналізовано переваги та недоліки вибору того чи іншого методу. Серед основних перспективних методів очищення стічних вод від іонів важких металів є сорбційні методи, до яких належать іонообмінне вилучення та методи електрохімічної обробки розчинів. Перевагами іонного обміну є ефективність та економічність використання матеріалів під час очищення. Вибір іоніту залежить від технологічного процесу та виду вилучення хімічних сполук та іонів. Відомо, що синтетичні органічні іоніти можна використовувати багаторазово, вони мають велику об'ємну ємність, є стійкими до кислих і лужних середовищ, легко регенеруються та є селективними. Проте одним із головних недоліків іонообмінних смол утворення концентрованих € регенераційних розчинів. Тому іонний обмін доцільно комбінувати з електрохімічними методами вилучення металів у чистому вигляді. Серед електрохімічних найчастіше методів застосовують електрокоагуляцію, електрофлотацію та електродіаліз із застосуванням мембран. Останній метод є найперспективнішим, оскільки за його допомогою можна концентрувати кислоти, повертати їх до технологічного процесу і вилучати метали в чистому вигляді, без осадів.

У другому розділі представлено основні характеристики об'єктів та методів дослідження, розглянуто фізико-хімічні властивості іонообмінної смоли КУ-2-8 та монополярної мембрани марки МА-41. Наведено схеми експериментальних установок та основні процеси, які відбувалися при вилученні катіонів металів. Також представлені методи вимірювання концентрацій іонів важких металів, лужності та кислотності. Показані обладнання та прилади, що використовувались, а також методики математичної обробки експериментальних результатів.

У третьому розділі представлено результати іонообмінного очищення іонів важких металів із модельних розчинів за допомогою катіоніта КУ-2-8 у кислій та сольовій формах. Було вивчено процеси сорбції та регенерації іонів міді, кадмію, нікелю і цинку та їх сумішей при концентраціях від 2,5 до 25 ммоль/дм<sup>3</sup> (від 5 до 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>). ПОДЄ іоніту по даних металах складала приблизно 1000 ммоль/ дм<sup>3</sup> (2000 мг-екв/дм<sup>3</sup>), що вказує на досить ефективну сорбцію. В усіх проведених експериментах з підвищенням концентрації металу зростала кислотність розчину, профільтрованого через іоніт у кислій формі, що свідчить про еквівалентний обмін протонів на катіони металу. Згідно з теоретичними даними катіоніт КУ-2-8 має селективність за іонами кадмію нижчу, ніж селективність за іонами міді, цинку або нікелю, його сорбція на іоніті проходила досить ефективно, як при використанні катіоніту в сольовій та кислій формах. Сорбція сумішей іонів важких металів на катіоніті в кислій формі показала, що метали мають майже однакову селективність вилучення. ПОДЄ металів складала в середньому 521,5 ммоль/дм<sup>3</sup> (1043 мг-екв/дм<sup>3</sup>). У цілому сорбція металів відбувалась досить ефективно. Також було розраховано математичну модель Томаса для всіх вихідних кривих сорбції в динамічних умовах за постійної швидкості через шар іоніту в іонообмінній колонці. Теоретично отримані криві корелюють з експериментально отриманими кривими.

Відмічено, що фільтрування розчинів з низькими концентраціями металів є досить складним і тривалим процесом в експериментальних умовах. При об'ємі іоніту 20 см<sup>3</sup>, фільтрувальній швидкості 0,9 дм<sup>3</sup>/год і концентрації іонів металів 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup> (1 мг-екв/дм<sup>3</sup>) потрібно пропустити приблизно 100 дм<sup>3</sup> розчину. Тому, користуючись моделлю Томаса, було розраховано криві сорбції при фільтруванні розчинів з низькими концентраціями металів. Проскок металів відбувався при витраті 30-40 дм<sup>3</sup> розчинів, а повне вичерпання ємності катіоніту КУ-2-8 відбувалось при пропусканні 80-100 дм<sup>3</sup>. Також на основі одержаних результатів отримано залежність об'єму очищеного розчину сульфату міді, цинку, кадмію та нікелю на 1 дм<sup>3</sup> катіоніту КУ-2-8 у кислій формі від початкової концентрації та концентрації проскоку. Це показує, що одержані результати можна застосовувати для проєктування установок очищення вод, що забруднені йонами металів.

Регенерація іоніту 5 %, 8 % та 10 %-ю сірчаною кислотою показала, що ефективність десорбції збільшується з підвищенням концентрації кислого розчину. При використанні 10 %-го розчину сульфату натрію десорбція міді відбувається краще, ніж для 10 %-ї сірчаної кислоти, оскільки селективність катіоніту вища за іонами Na<sup>+</sup> у порівнянні з H<sup>+</sup>. Регенерація іоніту KУ-2-8 у Cd<sup>2+</sup>-формі при використанні 5 % та 8 %-ї сірчаної кислоти проходила менш ефективно, ніж у випадку десорбції міді та цинку. Досить ефективно проходила регенерація іонів важких металів із катіоніту, який був у змішаній сольовій формі. З отриманих результатів видно, що при високих концентраціях дані іони практично сорбуються і десорбуються однаково ефективно, тому використати ці процеси для розділення катіонів у таких умовах практично неможливо. Ступінь десорбції металів сягає 70-100 %.

У четвертому розділі було вивчено процеси електроекстракції іонів міді, кадмію, цинку та нікелю, а також їх сумішей. Вилучення іонів міді в одно- та двокамерному електролізері показало високу ефективність процесу, ефективність вилучення досягла 100 %. Встановлено, що вихід за струмом зростає у двокамерному електролізері в порівняні з однокамерним. Електродіаліз сульфату цинку в однокамерному електролізері відбувається неефективно, при підвищенні кислотності розчину процес електролізу зупиняється, у той самий час процес вилучення цинку в двокамерному електролізері відбувається до кінця. Показано, що вилучення хлориду цинку з розчинів відбувається досить ефективно, але з великими енергозатратами та виділенням активного хлору. Вивчено електроекстракцію суміші іонів міді та цинку, міді та кадмію, міді та нікелю в однокамерному електролізері. В усіх випадках осадження іонів міді відбувалось ефективно, при незмінних

концентраціях інших іонів металів. Також встановлено, що кислотність розчину мало впливає на вилучення іонів міді. Отже, електрохімічні процеси можна використовувати в технологічних схемах разом з іонним обміном. Утворену кислоту після електролізу можна використовувати повторно у виробництві або при іонообмінних процесах очищення. Метал, що виділився на катоді можна вилучати у чистому вигляді повертаючи в технологічні процеси виробництва або продавати. В роботі були представлені комплексні технологічні схеми очищення стоків, що забруднені важкими металами, а саме міді, цинку, нікелю та кадмію. Розглянуто та представлено способи утилізації відпрацьованих іонітів. В залежності від властивостей іоніту можна вибирати метод утилізації. Іоніти можна висушувати, зменшувати об'єм, цементувати або спалювати.

Отже, використання іонообмінних та електрохімічних методів є більш перспективним в порівнянні з іншими методами очищення стічних вод від іонів важких металів. Дані методи легко впроваджувати на виробництві. Вони є маловідходними та екологічно безпечними.

*Ключові слова:* іонний обмін, іоніт, електроліз, іони важких металів, регенераційний розчин, мембрана, сорбція.

#### **SUMMARY**

*Koliehova A. S.* Low-waste environmentally-safe technologies for wastewater treatment from heavy metal ions. – Qualifying scientificwork on the rights of the manuscript.

Dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 183 «Environmental protection technology» (18 – Manufacturing and technology). – Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Mykolaiv. – Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, 2020.

The dissertation is devoted to the development and improvement of the complex low-waste technology of wastewater purification from heavy metal ions by

means of ion-exchange and electrochemical methods to increase the environmental safety of production technological processes at enterprises.

The increase in man-made impact in the last century has led to rapid pollution of the environment, both organic and inorganic pollutants. Some of the inorganic contaminants are compounds and ions of heavy metals that have a toxic effect on living organisms. Therefore, in recent years, there are more and more work related to the purification of the aquatic environment from heavy metal cations.

Chapter 1 considers the main sources of formation and discharge of heavy metal ions into the environment. The main sources of toxic waste are the machinebuilding industry, non-ferrous metallurgy, battery production and galvanic production, which is one of the most dangerous among all industries. Wastewater from galvanic production has a different chemical composition and concentration of pollutants, which always depends on the type of production. Heavy metal ion compounds such as copper, zinc, cadmium and nickel are among the most common contaminants in electroplating. These metals are trace elements that support various vital processes, but in excess amount and concentration in the body they can lead to acute or chronic diseases.

Various methods of metal removal extraction are used for wastewater treatment. Physico-chemical cleaning methods are the most commonly used. The advantages and disadvantages of choosing one or another method were analyzed. Among the main perspektiv methods of wastewater treatment from heavy metal ions are sorption methods, which include ion exchanger removal and methods of electrochemical treatment of solutions. The advantages of ion exchanger are efficiency and economy use of materials during treatment. The choice of ion exchanger depends on the technological process and the type of removal of chemical compounds and ions. It is known that synthetic organic ion exchange resins can be reused, they have a large volume capacity, are resistant to acidic and alkaline environments, easily regenerated and selective. But one of the main disadvantages of ion exchanger is the formation of concentrated regeneration solutions. Therefore, ion exchanger should be combined with electrochemical methods for removal of metals in pure form. Among the electrochemical methods, electrocoagulation, electroflotation and electrodialysis using membranes are most often used. The latter method is the most promising, because it is possible to concentrate acids and return them to the process and remove metals in pure form, without sediment.

Chapter 2 presents the main characteristics of objects and research methods, considers the physicochemical properties of KU-2-8 ion exchange resin and MA-41 monopolar membrane brand. Diagrams of experimental installations and the main processes that took place during the removal of metal cations are provided. Also, methods for measuring the heavy metal ion concentrations, alkalinity and acidity are presented. The equipment and devices used, as well as methods of mathematical analysis of experimental results are shown.

Chapter 3 shows the results of ion exchanger method for heavy metal ions removal from model solutions using KU-2-8 cation exchange resin in acid and salt forms. The processes of sorption and regeneration of copper, cadmium, nickel and zinc ions and their mixtures concentrations from 2,5 to 25 mmol/dm<sup>3</sup> (from 5 to 50  $meq/dm^3$ ) were studied. The TEDC of the ion exchanger for these metals was approximately 1000 mmol/dm<sup>3</sup> (2000 meq/dm<sup>3</sup>), which indicates a very efficient sorption. In all experiments performed with increasing metal concentration, the acidity of the solution, filtered through the cation in acid form, was increasing too, indicating the equivalent exchange of protons for metal cations. According to theoretical data, KU-2-8 cation exchange resin has a lower selectivity for cadmium ions than for selectivity for copper, zinc or nickel ions, its sorption on the resin was quite effective, as when using the cation exchange resin in salt and acid forms. Sorption of mixtures of heavy metal ions on the cation exchanger in acid form showed that the metals have almost the same selectivity of removal. TEDC metals averaged 521.5 mmol/dm<sup>3</sup> (1043 meg/dm<sup>3</sup>). In general, the sorption of metals was quite efficient. The mathematical Thomas model was also calculated for all initial sorption curves under dynamic conditions at a constant velocity through the ion exchange resin layer in the ion exchange column. Theoretically obtained curves correlate with experimentally obtained curves well.

It is noted that the filtration of solutions with low concentrations of metals is a rather complex and long process in experimental conditions. At a ion exchanger volume of 20 cm<sup>3</sup>, a filtration rate of 0.9 dm<sup>3</sup>/h and a metal ion concentration of 0,5 mmol/dm<sup>3</sup> (1 meq/dm<sup>3</sup>), approximately 100 dm<sup>3</sup> of solution must be passed. Therefore, using the Thomas model, sorption curves were calculated when filtering solutions with low metal concentrations. The leakage of metals occurred at the consumption of 30-40 dm<sup>3</sup> of solutions, and the complete depletion of the capacity of the KU-2-8 cation exchange resin occurred at the passage of 80-100 dm<sup>3</sup>. Also, based on the obtained results the dependence of the volume of the purified solution of copper, zinc, cadmium and nickel sulfate per 1 dm<sup>3</sup> of the KU-2-8 cation exchange resin in acid form on the initial concentration and the concentration of leakage was obtained. This shows that the obtained results can be used for the design of water treatment plants contaminated with metal ions.

Regeneration of ion exchanger with 5 %, 8 % and 10 % sulfuric acid showed that the desorption efficiency increases with increasing concentration of acidic solution. When using the 10 % solution of sodium sulfate, the desorption of copper is more efficient than for 10 % sulfuric acid, as the selectivity of the cation exchange resin is higher for Na<sup>+</sup> ions compared to H<sup>+</sup>. Regeneration of KU-2-8 exchange resin in Cd<sup>2+</sup> form using 5 % and 8 % sulfuric acid was less efficient than in the case of desorption of copper and zinc. The regeneration of heavy metal ions from cation exchange results show that at high concentrations these ions are practically sorbed and desorbed equally efficiently, so it is almost impossible to use these processes for the separation of cations in these conditions. The degree of desorption of metals reached 70-100 %.

In the chapter 4 the processes of electroextraction of copper, cadmium, zinc and nickel ions, as well as their mixtures were studied. Extraction of copper ions in a one- and two-chamber electrolyzer showed high efficiency of the process, the extraction efficiency reached 100 %. It is established that the current output increases in the two-chamber electrolyzer in comparison with the one-chamber one. Electrodialysis of zinc sulfate in the one-chamber electrolyzer is inefficient, with increasing acidity of the solution, the electrolysis process stops. At the same time, the process of extracting zinc in the two-chamber electrolyzer is completed. It is shown that the extraction of zinc chloride from solutions is quite efficient, but followed with high energy consumption and release of active chlorine. The electroextraction of the mixture of ions of copper and zinc, copper and cadmium, copper and nickel in a onechamber electrolyzer was studied. In all cases, the extraction of copper ions occurred efficiently, at constant concentrations of other metal ions. Also, it was found that the acidity of the solution has little effect on the extraction of copper ions. Therefore, electrochemical processes can be used in technological process diagrams together with ion exchange processes. The acid formed after electrolysis can be reused in production or in ion exchange processes. The complex technological scheme of galvanic sewage treatment was presented in the work. The metal released at the cathode can be removed in its pure form by returning to the production processes or sold. The work presented complex technological process diagrams for wastewater treatment contaminated with heavy metals, namely copper, zinc, nickel and cadmium. Methods of utilization of spent ion exchangers are considered and presented. Depending on the properties of the exchange resin, the method of disposal can be chosen. The exchange resin can be dried, reduced in volume, cemented or burned.

Therefore, the use of ion exchange and electrochemical methods is more promising compared to other methods of heavy metal ions removal from wastewater. These methods are easy to implement in production. They are low-waste and environmentally friendly.

*Key words:* ion exchange, ion exchange resins, electrolysis, heavy metal ions, regeneration solution, membrane, sorption.

# СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА:

### – в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

[1] С. Ю. Кельїна, Д. О. Цимбал, Г. Г. Трохименко, та А. С. Сухарева, "Моніторинг поверхневих вод Миколаївської області за показниками ХСК в умовах гетерогенного фотокаталізу", *Науковий вісник НЛТУ України: збірник науково-технічних праць*, № 25.6, с. 147-153, 2015. (DOAJ, Index Copernicus, Vernadsky National Library, Crossref, WorldCat, CYBERLENINKA).

[2] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Вивчення іонообмінних процесів вилучення іонів міді та цинку на катіоніті КУ-2-8 та електрохімічне розділення регенераційних розчинів у системі Cu-Zn", *Науковий журнал «Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки»*, № 1(29(68)), с. 142-147, 2018. (Index Copernicus).

[3] A. Koliehova, H. Trokhymenko, and M. Gomelya, "Electrochemical extraction of zinc from acid neutral regeneration solutions", *Environmental Problems*, vol. 3, no. 3, pp. 183-187, 2018. (Index Copernicus, Google Scholar, Vernadsky National Library, Crossref).

[4] A. Koliehova, H. Trokhymenko, S. Melnychuk, and M. Gomelya, "Treatment of Wastewater Containing a Mixture of Heavy Metal Ions (Copper-Zinc, Copper-Nickel) using Ion-Exchange Methods", *Journal of Ecological Engineering*, vol. 20, iss. 11, pp. 146-151, 2019. doi:10.12911/22998993/112746. (Scopus, Web of Science Core Collection, EBSCOhost, J-Gate, BazTech, IndexCopernicus, Google Scholar, DOAJ, CNKI Scholar).

[5] A. Koliehova, H. Trokhymenko, and N. Magas, "Extraction of  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and Ni<sup>2+</sup> cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8", *Technology audit and production reserve*, No 5/3 (49), pp. 4-9, 2019. doi:10.15587/2312-8372.2019.181411. (Index Copernicus Journals Master List, <sup>1</sup>findr, EBSCO, OpenAIRE, DOAJ, Vernadsky National Library, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, WorldCat, CrossRef, WorldWideScience.org, SAJI, CNKI Scholar, Microsoft Academic Search, Socionet, ZDB, EconBiz, MIAR, Scilit, EconPapers, IDEAS, ERIH PLUS, Dimensions, Julkaisufoorumi, FSTA, JournalTOCs, ResearchBib, ROAD, DRJI, Genamics JournalSeek, PBN, SHERPA RoMEO, CORE, Neliti).

[6] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Вивчення процесів сорбції та десорбції іонів кадмію (Cd<sup>2+</sup>) на іоніті КУ-2-8 у кислій формі з мінералізованих стічних вод", *Збірник наукових праць НУК*, №1 (475), с. 243-250, 2019. doi:10.15589/znp2019.1(475).34. (CrossRef, BASE, Vernadsky National Library, Google Scholar).

### – які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[7] А. С. Сухарева, Трохименко Г. Г., та М. Д. Гомеля, "Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води", на *XII Міжнарод. наук.-практ. конф. Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*, Миколаїв, 2017, с. 121-123.

[8] А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Електрохімічне розділення міді та нікелю в процесі іонообмінного очищення води", на *VIII Міжнарод. наук.-техн. конф. Інновації в суднобудуванні та океанотехніці,* Миколаїв, 2017, с. 293-294.

[9] А. С. Сухарева, та Г. Г. Трохименко, "Електрохімічне розділення міді, цинку та нікелю в процесі іонообмінного очищення води", на *V* Міжнарод. наук.-практ. конф. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти, Київ, 2017. с. 204-206.

[10] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Сучасні методи очищення стічних вод гальванічних виробництв від важких металів в Україні", на *ІІ* Всеукр. наук.-практ. конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії, Миколаїв, 2018. с.50.

[11] A. S. Koliehova, and G. G. Trokhymenko, "Perspective methods of wastewater treatment of electroplating manufacture from copper and zinc ions", in *The international research and practical conference The development of technical sciences: problems and solutions*, Brno, 2018, pp. 113-116.

[12] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Електрохімічне вилучення цинку з кислих та нейтральних регенераційних розчинів", на 5-у Міжнар.

конгресі Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування, Львів, 2018, с. 137.

[13] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Аналіз процесів іонного обміну міді, цинку та нікелю на катіоніті КУ-2-8", на *Ш Всеукр. наук.-практ.* конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії, Миколаїв, 2019, с. 110-113.

[14] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Сорбція іонів важких металів ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  та Ni<sup>2+</sup>) з високомінералізованих стічних вод", на XIII *Міжнарод. наук.-техн. конф. Проблеми екології та енергозбереження,* Миколаїв, 2019, с. 89-91.

[15] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Іонообмінне вилучення іонів міді, цинку та нікелю з стічних вод металооброблювальних виробництв", на *VI Міжнарод. наук.-практ. конф. Чиста вода.* Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти, Київ, 2019, с. 120-123.

[16] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Сорбція іонів Cd<sup>2+</sup> катіонітом КУ-2-8 В Н<sup>+</sup>-формі", *на 3-й Міжнарод. наук.-практ. конф. Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг,* Львів, 2019. с. 222-223.

[17] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Вилучення іонів міді в однота двокамерному електролізері", на *IV Всеукр. наук.-практ. конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії*, Миколаїв, 2020. с. 42-46.

## – які додатково відображають наукові результати дисертації:

[18] G. Trokhymenko, N. Magas, N. Gomelya, I. Trus, and A. Koliehova, "Study of the Process of Electro Evolution of Copper Ions from Waste Regeneration Solutions", *Journal of Ecological Engineering*, vol. 21, iss. 2, pp. 29-38, 2020. doi:10.12911/22998993/116351. (Scopus, Web of Science Core Collection, EBSCOhost, J-Gate, BazTech, IndexCopernicus, Google Scholar, DOAJ, CNKI Scholar).

# **3MICT**

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	18
ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1 Основні джерела забруднення водного середовища іонами	
важких металів та методи їх очищення	25
1.1 Джерела утворення і надходження іонів важких металів у водойми	25
1.2 Характеристика стічних вод промислових виробництв	27
1.3 Вплив сполук та іонів важких металів на навколишнє середовище	29
1.3.1 Вплив іонів міді на навколишнє середовище	30
1.3.2 Вплив іонів цинку на навколишнє середовище	30
1.3.3 Вплив іонів кадмію на навколишнє середовище	31
1.3.4 Вплив іонів нікелю на навколишнє середовище	32
1.4 Вибір методу очищення стічних вод промислових виробництв від	
іонів важких металів	33
1.4.1 Іонообмінні та сорбційні методи очищення	37
1.4.2 Електрохімічні методи очищення	43
Висновки до розділу 1	47
РОЗДІЛ 2 Об'єкти та методи досліджень	49
2.1. Об'єкти дослідження та реагенти	49
2.2 Матеріали та методи	51
2.2.1 Сорбційне вилучення іонів важких металів	51
2.2.2 Електрохімічне розділення та вилучення іонів важких металів із	
регенераційних відпрацьованих розчинів	54
2.2.3 Методи дослідження	57
2.3 Прилади та обладнання, що використовувались у дослідженні	58
2.4 Математична обробка експериментальних даних	58
Висновки до розділу 2	60
РОЗДІЛ З Ефективність іонообмінного очищення води від іонів важких	

металів	61
3.1 Математичне моделювання процесів сорбції за допомогою моделі	
Томаса	63
3.2 Сорбція іонів міді, цинку, нікелю та кадмію на іоніті КУ-2-8 у	
сольовій формі	66
3.3 Сорбція іонів міді, цинку, нікелю та кадмію на іоніті КУ-2-8 у кислій	
формі	70
3.4 Сорбція суміші іонів важких металів на катіоніті КУ-2-8 у кислій	
формі	80
3.5 Теоретично розраховані об'єми очищених розчинів іонів важких	
металів	87
3.6 Оцінка ефективності кислотної та сольової регенерації катіоніту КУ-2-	
8 в Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> та Ni <sup>2+</sup> -формі	94
3.7 Визначення ефективності кислотної регенерації катіоніту КУ-2-8 в	
$Cu^{2+}+Zn^{2+}, Cu^{2+}+Cd^{2+}$ та $Cu^{2+}+Ni^{2+}-формi$	101
Висновки до розділу 3	107
РОЗДІЛ 4 Оцінка ефективності переробки елюатів, що містять іони важких	
металів електроекстракцією	109
4.1 Вилучення міді та кадмію електроекстракцією в одно- та двокамерних	
електролізерах	110
4.2 Електроекстракція металів із розчинів сульфату та хлориду цинку і	
сульфату нікелю	121
4.3 Оцінка ефективності розділення важких металів на стадії	
електроекстракції	134
4.4 Принципова технологічна схема вилучення іонів важких металів зі	
стічних вод	146
4.5 Шляхи утилізації відпрацьованих іонітів	149
Висновки до розділу 4	152
ВИСНОВКИ	154

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	156
Додаток А Результати математичної обробки експериментальних даних	181
Додаток Б Математична обробка графічних матеріалів	193
Додаток В Список публікацій здобувача	214
Додаток Г Акти впровадження результатів досліджень	218

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ПОДЄ повна обмінна динамічна ємність
- $O\ensuremath{\mathsf{D}}\ensuremath{\mathsf{E}}$  обмінна динамічна ємність до проскоку
- ГДК гранично допустима концентрація
- РНК рибонуклеїнова кислота
- ДНК дезоксирибонуклеїнова кислота
- ПАР поверхнево-активні речовини
- ХСК хімічне споживання кисню

#### ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. За останні півстоліття рівень забруднення металами швидко зріс через їхнє інтенсивне використання у промисловості. З кожним роком все більше видобутих корисних копалин стають компонентами відходів виробництва, стічних вод, атмосферних забруднювачів. За даними вчених, запасів міді вистачить приблизно ще на 30 років, а заліза – на 250 років. Якщо людство не зменшить темпи використання сировини або не впровадить ресурсоощадні технології, то вже через 50-100 років зіткнеться з проблемою дефіциту. Іони та сполуки важких металів є одними з небезпечних полютантів, що забруднюють навколишнє середовище, особливо водні об'єкти. Надходячи у водойми, важкі метали можуть концентруватися в живих організмах, утворюючи токсичні сполуки, та мігрувати в екосистемі за ланцюгами живлення. Одними з основних джерел потрапляння металів є стічні води машинобудування, гальванічних виробництв, кольорової та чорної металургії, гірничої промисловості тощо. Головною проблемою залишається недостатнє очищення таких вод, розбавлення їх до гранично допустимих концентрацій та скид у каналізацію, що докорінно не вирішує проблему накопичення іонів важких металів у навколишньому середовищі.

Актуальним питанням залишається не тільки очищення та нейтралізація таких вод від різноманітних полютантів, а й вилучення цінних компонентів у чистому вигляді. Оскільки гальванічні стічні води є основними джерелами концентрації іонів важких металів, доцільно проводити очищення та вилучення цих металів. Існує багато методів очищення від іонів металів, але ці методи мають ряд недоліків, а саме – утворення осадів, які складно або неможливо переробити.

Одним із перспективних напрямків вирішення проблеми забруднення водного середовища та безпечного вилучення цінних компонентів є створення та вдосконалення існуючих комплексних маловідходних технологій очищення стічних вод від іонів важких металів.

#### Зв'язок роботи з науковими програмами (планами, темами).

Дисертаційна робота кафедрі екології виконувалась на та природоохоронних технологій Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова в рамках наступних науково-дослідних програм: Загальнодержавної програми «Питна вода України на 2006–2020 роки», Регіональної програми «Розвиток водного господарства Миколаївської області на період 2013–2021 років»; «Загальнодержавна цільова програма розвитку водного господарства та екологічного оздоровлення басейну річки Дніпра на період до 2021 року»; «Розробка заходів та технологій захисту довкілля від забруднень» (№ держреєстрації 0120U100038); «Інноваційні моделі і механізми управління проєктами реконструкції та розвитку муніципальних систем водопостачання» (№ держреєстрації 0117U000349).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є підвищення рівня екологічної безпеки промислових підприємств шляхом створення комплексних маловідходних технологій захисту гідросфери від забруднення сполуками металів.

Для досягнення мети і вирішення ряду екологічних проблем забруднення водного середовища були поставлені наступні завдання:

1) вивчити процеси сорбції іонів важких металів та їх сумішей на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 у кислій та сольовій формах. Вивчити процеси регенерації іонів важких металів з катіоніту та оцінити ефективність у залежності від концентрації і витрати сірчаної кислоти та сульфату натрію;

 створити теоретичні моделі сорбції металів на іонітах та апроксимації даних моделювання на експериментальні результати з використанням іоніту КУ-2-8;

 розрахувати об'єми очищених розчинів для виробничих масштабів на 1 дм<sup>3</sup> катіоніту на основі отриманих результатів сорбції експериментальним та теоретичним способами;  провести оцінку ефективності електрохімічного вилучення іонів міді, кадмію, цинку та нікелю в одно- та двокамерному електролізерах із застосуванням аніонної мембрани та провести оцінку ефективності процесів екстракції і отримати чисті метали;

5) розробити технологічні схеми вилучення іонів металів із промивних та регенераційних вод гальванічних виробництв.

**Об'єкт дослідження**. Іонообмінні та електрохімічні процеси в маловідходних технологіях очищення промислових стічних вод, що містять іони важких металів.

**Предмет дослідження**. Вплив концентрації іонів важких металів та кислотності розчинів на процеси іонного обміну та електрохімічного вилучення.

дослідження. У процесі Методи проведення експериментальних досліджень було використано методи титриметричного, спектрофотометричного та фізико-хімічного аналізу. Для вилучення іонів металів було використано іонообмінні та електрохімічні методи очищення Достовірність результатів було підтверджено розчинів. математичними методами обробки даних, математичного моделювання та статистичного аналізу.

#### Наукова новизна отриманих результатів.

#### Bnepue:

– встановлено закономірність екстракції іонів міді, цинку, кадмію і нікелю та їх сумішей на сильнокислотному катіоніті в кислій та сольовій формах у діапазоні концентрацій 2,5-25 ммоль/дм<sup>3</sup> (5-50 мг-екв/дм<sup>3</sup>), що в подальшому сприяє їх ефективному вилученню зі стічних вод та підвищенню рівня екологічної безпеки промислових підприємств;

 встановлено умови електрохімічної екстракції катіонів важких металів в одно- та двокамерному електролізері з застосуванням аніонної мембрани МА-41 та вплив кислотності на вилучення металів, а також перебіг процесів відновлення нікелю та цинку, що дозволяє знизити енергозатратність розробленої технології водоочищення;

удосконалено:

– модель Томаса для вихідних кривих сорбції важких металів на іоніті КУ-2-8 і константи К цієї моделі для катіоніту в H<sup>+</sup>- та Na<sup>+</sup>-формах та для іонів міді, цинку, кадмію і нікелю, а також об'єми очищених розчинів для виробничих масштабів на 1 дм<sup>3</sup> катіоніту на основі порівняльного аналізу результатів експерименту та моделювання процесів сорбції, що дало можливість зменшення часу прогнозування процесу у виробничих умовах для динамічного процесу іонообміну;

– процес розділення іонів важких металів з регенераційних розчинів електроекстракцією в однокамерному електролізері та отримання металів у чистому вигляді, в результаті чого встановлено, що при електролізі сумішей катіонів металів (мідь і цинк, мідь і нікель) відновлення іонів міді відбувається більш ефективно при стабільній концентрації інших металів;

набуло подальшого розвитку:

– процеси розділення сумішей металів в однокамерному електролізері, в результаті чого встановлено, що разом з екстракцією міді відбувається також невелика кількість виділення кадмію, яка ускладнює процес розділення металів, за відповідних фізико-хімічних умов з участю міді та кадмію.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблена комплексна маловідходна технологія очищення води від іонів важких металів дозволяє концентрувати іони металів та їх суміші за допомогою іонного обміну й отримувати ці метали в чистому вигляді електрохімічною обробкою регенераційних розчинів.

Розрахована та застосована математична модель Томаса описує процеси сорбції на катіоніті з заданими параметрами. Виходячи з отриманих даних, розраховано залежність об'єму очищених розчинів сульфату міді, цинку, кадмію та нікелю на 1 дм<sup>3</sup> іоніту в кислій формі від початкової концентрації та концентрації проскоку, що можливо застосовувати у виробничих масштабах.

Методи вилучення іонів важких металів стічних вод були впроваджені на ТДВ «Миколаївський шиноремонтний завод» та ТОВ «КОНУС-ВІДЕО». Отримані результати дисертаційного дослідження впроваджені у навчальний процес дисциплін «Виробничі технології», «Технології утилізації відходів», «Технології очищення повітря та води».

Особистий внесок здобувача. Автором дисертаційної роботи особисто проведений аналіз літератури, виконані всі експерименти, розрахунки та обробка результатів. Основні результати досліджень, що наведені в роботі, представлені в наукових працях [1]–[19]. З них 5 статей у наукових фахових виданнях України [1]–[3], [5], [6] та 2 статті в наукових періодичних виданнях інших держав [4], [18], які входять до міжнародних наукометричних баз, 1 стаття в інших наукових виданнях [19] та 11 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях [7]–[17].

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення, експериментальні та теоретичні дослідження, пов'язані з темою дисертації, доповідались та обговорювались на наукових конференціях, конгресах, а саме: XII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (Миколаїв, 2017); VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці» (Миколаїв, 2017); V Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2017); ІІ Всеукраїнській науковопрактичній конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії» (Миколаїв, 2018); Conference Proceedings «The development of technical sciences: problems and solutions» (Brno, 2018); V Міжнародному конгресі «Сталий розвиток: захист навколишнього Енергоощадність. Збалансоване середовища. природокористування» (Львів, 2018); ІІІ Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії» (Миколаїв, 2019); XIII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження»

(Миколаїв, 2019); VI Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2019); III Міжнародній науково-практичній конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (Львів, 2019).

Публікації. Основні результати досліджень опубліковано в 19 наукових працях, у тому числі 5 статей у фахових та 2 статті у міжнародних наукових журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та WoS, 1 стаття в інших наукових виданнях України та 11 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг складає 224 сторінок. Обсяг основного тексту становить 120 сторінок. Усього в дисертації 18 таблиць, 74 рисунки, обсяг бібліографії складає 202 джерел та 4 додатки.

#### **РОЗДІЛ 1**

# ОСНОВНІ ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА ІОНАМИ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ОЧИЩЕННЯ

#### 1.1 Джерела утворення і надходження іонів важких металів у водойми

Важкі метали є одними з найнебезпечніших полютантів гідросфери, що утворюються в процесі життєдіяльності людства. Потрапляючи у водні об'єкти, вони можуть концентруватися в організмах і утворювати токсичні з'єднання, при цьому мігрувати в екосистемі за ланцюгами живлення. Рівень забруднення зріс за останні 50 років важкими металами різко як результат експоненціального збільшення використання важких металів у промислових процесах [20]–[22].

Важкі метали в періодичній системі хімічних єлементів є великою групою, атомна маса яких більше 50 атомних одиниць. До цієї групи входить більше 40 металів, таких як: мідь, цинк, кадмій, свинець, хром, нікель, кобальт, залізо та інші [23]–[24].

Іони важких металів при правильних концентраціях необхідні для існування живих організмів [25]–[26], при їх нестачі порушується життєдіяльність живих організмів, а при надлишку – отруюються [27]–[28].

Особливо актуальним питанням для України є антропогенне навантаження та забруднення природнього середовища. За даними відомо, що на кожного українця припадає 300 кг шкідливих речовин, у тому числі і важких металів, які утворюють токсичні сполуки [29].

Наша держава є однією з маловодозабезпечених країн Європи. На одну людину припадає 1 тис. м<sup>3</sup> на рік запасів місцевих ресурсів річкового стоку. Кожен рік із водойм забирається біля 15 млрд м<sup>3</sup> води та скидається у поверхневі води – 7 тис. млн м<sup>3</sup> стічних вод. За категоріями забруднення у 2015

р. скинуто: недостатньо очищених – 690 млн м<sup>3</sup>, нормативно-чистих без очистки – 3080 млн м<sup>3</sup>, нормативно- очищених після очистки – 1380 млн м<sup>3</sup>.

Забруднюють водойми солями металів найбільше виробництва Донецької, Дніпропетровської, Харківської областей тощо [30].

Джерелами потрапляння важких металів є кольорова металургія, лакофарбова промисловість, машинобудівна галузь, гальванічне виробництво, виробництво акумуляторів тощо [29]. Хімічний склад і концентрація гальваностоків досить різноманітні за кількісними та якісними характеристиками, включаючи, наприклад, такі напрямки, як хромування, міднення, цинкування тощо.

У стічних водах гальванічних виробництв є досить багато іонів важких металів, які не тільки небезпечні, але й є цінними компонентами. Адже у наш час стає актуальним питанням для України та інших країн втрати цінних металів та їх екстракція із гальваностоків. До важких металів, що широко використовуються в гальванотехніці, відносяться іони міді, нікелю, цинку, хрому, кадмію, марганцю тощо.

Вода в цехах гальванічних покриттів використовується для приготування електролітів, знежирюваних і травильних розчинів, на промивання деталей, охолодження ванн і вирівнювачів струму. Основною операцією, що споживає воду, є промивання виробів, від ефективності якого залежить якість і надійність гальванопокриття. Утворені при цьому промивні стічні води, а також концентровані відпрацьовані технологічні розчини надходять до каналізаційної мережі промислових підприємств [31].

Стічні води гальванічних підприємств слід віднести до особливої категорії стічних вод промисловості через те, що вони містять досить отруйні хімічні речовини (ціаніди, важкі метали, хромати та ін.).

### 1.2 Характеристика стічних вод промислових виробництв

Стічна вода – це вода, утворена в процесі виробничої та господарськопобутової діяльності (крім дренажної, кар'єрної та шахтної) та відведена з території, на якій вона утворилася внаслідок випадіння атмосферних опадів [32].

Залежно від умов утворення стічні води поділяються на виробничі, господарсько-побутові та атмосферні (або поверхневі).

Забруднюючі речовини за фізичним станом можна розділити на розчинні, нерозчинні та колоїдні домішки [33].

Хімічний склад промислових стоків різний і залежить від прийнятого технологічного процесу та типу виробництва.

За складом забруднень стічні води поділяють на [34]:

 лужні та кислотні. Утворюються від травлення деталей кислотами або нанесення лужних неціанистих розчинів (кадміювання, міднення, цинкування, олов'янування тощо) та знежирювання деталей;

– хромовмісні. Утворюються в процесі хромування, освітлення, травлення, анодування, пасивування й електрополірування деталей;

 фторидні стічні води. Утворюються від процесів травлення корозійно-стійких деталей, нанесення гальванопокриттів свинцю та його сплавів (олово-свинець);

ціанідні. Утворюються від процесів нанесення покриття в кислих електролітах.

Склад забруднень визначає можливість і доцільність використання певних методів знешкодження та обробки стічної води. Так, спочатку здійснюють очищення окремо ціаністих, хромовмісних і фторовмісних стічних вод. Надалі їх змішують з кислотно-лужними стоками, які пройшли взаємну нейтралізацію, а потім суміш підлягає остаточному очищенню [35].

За концентрацією полютантів стічні води поділяються на три категорії:

1) розбавлені води. Утворюються після промивання деталей у проточних ваннах. Концентрація забруднень у них складає від 0,5 % до 3 % від концентрації розчину технологічної ванни. Сюди також відносяться води після промивки приміщень, обладнань, тари тощо;

 концентровані води, які являють собою, головним чином, відпрацьовані технологічні розчини й електроліти з концентрацією розчинених речовин від 50 г/дм<sup>3</sup> до 100 г/дм<sup>3</sup>;

3) води після промивання виробів у непроточних ваннах, у першій ванні каскадної промивки з концентрацією забруднень від 1 г/дм<sup>3</sup> до 20 г/дм<sup>3</sup>.

Розчини після регенерації іонообмінних фільтрів, електродіалізу, зворотного осмосу можуть бути віднесені або до другої, або до третьої категорії, оскільки мають концентрацію іонів металів у діапазоні від 10 г/дм<sup>3</sup> до 60 г/дм<sup>3</sup> [31].

Режим скидання може бути періодичним і безперервним. Так, промивні води проточних ванн безперервно скидаються з гальванічного цеху. З непроточних ванн промивки, з ванн уловлювання вода скидається періодично. До стоків з періодичним режимом скидання відносяться також відпрацьовані електроліти, води з допоміжних операцій (промивка обладнання, тари, приміщень, осадів при приготуванні або фільтруванні розчинів) [35].

Узагалі, в гальванічному виробництві використовується майже до 80 % металів, до 20 % кислот та до 4 % води. Невикористані речовини потрапляють у стічні води. При недостатньому очищенні гальваностоків забруднювачі потраплять до навколишнього середовища. Проте повне очищення стоків також не гарантує безпечності виробництва, тому що утворені тверді відходи захоронюються або потраплять до відвалів, при цьому з плином часу іони важких металів надходять до ґрунту, а потім у підземні води.

#### 1.3 Вплив сполук та іонів важких металів на навколишнє середовище

Сполуки важких металів акумулюються у великих концентраціях і тривалий час знаходяться в печінці та нирках людини, що можна пояснити високим вмістом у цих тканинах особливого білка – металотіоніна, багатого тіоловими SH-групами, що підтримує біологічну активність вище 50 % білківферментів. Важкими металами блокуються також карбоксильні, амінні та інші групи білкових молекул [36]–[39].

Токсична дія тіолових зв'язків R–SH у клітині призводить до порушення проникної здатності клітинних мембран. Найбільш інтенсивна гемолітична дія, тобто розпад еритроцитів, характерна для іонів срібла, а найбільш слабка – іонів кадмію та свинцю [36]. Також іони важких металів руйнують стінки клітин за допомогою утвореного електричного поля, з'єднуються з ДНК клітини шляхом окиснення та пошкоджують її [40].

Відомо, що характер дії токсиканту визначається не тільки його властивостями і початковою дозою, але й проміжними і кінцевими метаболічними формами. В порівнянні з багатьма органічними сполуками, сполуки важких металів та їх іони в організмі можуть трансформуватись у різні форми. При цьому ступінь окиснення металів може змінюватися та переходити в більш нижчий ступінь, зменшуючи токсичність та стабільність.

У таблиці 1.1 представлена молярна токсичність важких металів для різних типів живих організмів [41].

Організми	Ряди токсичності		
1	2		
Гриби	Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Ni > Pb > Co > Zn > Fe		
Квітучі рослини	Hg > Pb > Cu > Cd > Cr > Ni > Zn		
Водорості	Hg > Cu > Cd > Fe > Cr > Zn > Co > Mn		

Таблиця 1.1 – Молярна токсичність іонів важких металів

Продовження таблиці 1.1.

1	2
Ссавці	Ag, Hg, Cd > Cu, Pb, Co, Sn, Be > Mn, Zn, Ni, Fe, $Cr > Sr > Cs$ ,
Кільчасті черви	Hg > Cu > Zn > Pb > Cd
Риби	Ag > Hg > Cu > Pb > Cd > Al > Zn > Ni > Cr > Co > Mn

#### 1.3.1 Вплив іонів міді на навколишнє середовище

Необхідним мікроелементом для життєдіяльності людини є йони міді. В середньому кількість купруму в організмі людини від 100 мг до 150 мг. Перевищення загальної кількості метала спричиняє отруєння, викликає руйнування дихальних шляхів та слизової шлунково-кишкового тракту. Недостаність цього металу в їжі, не дивлячись на достатню кількість феруму, призводить до анемії [42]. Інші симптоми отруєння включають у себе запаморочення, головний біль, судоми, млявість, ступор і кому, які є наслідками, пов'язаними з центральною нервовою системою [43].

ГДК міді у воді водойм господарсько-побутового водопостачання становить 0,1 мг/дм<sup>3</sup> [44]. Іони купруму беруть участь у процесі фотосинтезу й впливають на засвоєння азоту рослинами, а при надлишковій концентрації (0,4–0,5 мг·дм<sup>-3</sup>) – негативно впливають на рослинні організми [45]. Сполуки катіонів міді (II) найчастіше зустрічаються в природних водах (рідше – нерозчинні катіони міді (I)), а також у різних комплексних сполуках [46]–[47].

За даними [48]–[49], максимальний рівень забруднення міді складає 1,3 мг/дм<sup>3</sup>, що призводить до шлунково-кишкових розладів. Міжнародна організація хімічної безпеки встановила 2–3 мг Си на день як верхню межу прийнятного діапазону споживання міді, що було затверджено Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) [50]–[51].

#### 1.3.2 Вплив іонів цинку на навколишнє середовище

Цинк є також важливим мікроелементом для живих організмів. В організмі людини його кількість складає до 10 %. Цинк виявляє каталітичну

дію, підтримуючи кислотний рівень в організмі, входить до складу інсуліну, сприяє перенесенню вуглекислого газу в крові, стимулює ріст рослин. Нестача цинку в організмі призводить до діабету, дерматозів, розладів нервової системи тощо [52]–[55].

При надлишку цинку можуть бути як гострі, так і хронічні отруєння, які супроводжуються високою температурою, головним болем, лихоманкою тощо. Хронічний вплив високих концентрацій цинку викликає неврологічні порушення, зниження імунної резистентності, анемію тощо. При вдиханні цинку можливий розвиток пневмофіброзу, а при надходженні оральним шляхом спостерігається нудота, виразка шлунка, блювота і панкреатит [56]— [57]. Також цинк у високих концентраціях є мутагеном і онкогеном.

### 1.3.3 Вплив іонів кадмію на навколишнє середовище

Кадмій є одним із найбільш токсичних важких металів, який відносять до ІІ класу небезпеки речовин. Кадмій накопичується в організмі і має період напіввиведення в середньому 30 років, тому загальна концентрація металу в організмі може досягнути 30–50 мг [58]. Більше всього кадмію (30–60 %) накопичується у нирках та печінці, що складає 20–25 % від усієї кількості, а також у кістках, селезінці, підшлунковій залозі та інших органах [59]–[60].

При гострому отруєнні кадмієм з'являються запаморочення, нудота, головний біль, судомний кашель із сильною задишкою, солодкий присмак у роті. Важкі випадки можуть супроводжуватися набряком легенів, бронхопневмонією та навіть смертю. Хронічне отруєння розвивається після 2-3 років контакту з полютантом. Симптоми, які можуть з'явитися – це зниження нюху, запаморочення, нудота, утворення жовто-золотого забарвлення ясен, порушення сну, ураження слизистої тканини, ураження печінки [61]. Гранично допустима концентрація кадмію у водоймах рибогосподарського призначення – 0,005 мг/дм<sup>3</sup>.

#### 1.3.4 Вплив іонів нікелю на навколишнє середовище

Кількість іонів нікелю у водоймах та слабкозабруднених водах знаходиться в межах 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, а в забруднених – до 0,02 мг/дм<sup>3</sup>. Гранично допустима концентрація Ni для водойм санітарно-господарського і рекреативного значення складає 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, а для рибогосподарського – 0,01 мг/дм<sup>3</sup> токсикологічний рівень [62]–[63].

У малих дозах цей елемент є теж життєво важливим, адже він бере важливу участь у кровотворенні. У високих дозах він є токсичним для всіх живих організмів [64]–[65].

Нікель може викликати респіраторні захворювання. Вільні іони нікелю більш токсичні, ніж його комплексні сполуки. Також нікель є канцерогенним елементом. Високий вміст Ni у навколишньому середовищі призводить до розвитку регіональних захворювань, а саме бронхіального раку. Канцерогенну дію нікелю пов'язують із його проникненням у клітини, де він викликає порушення обмінних і ферментних процесів, утворюючи канцерогенні продукти. Він з'єднується з РНК, викликаючи порушення структури та функцій нуклеїнових кислот [42], [66].

Взагалі, отруєння важкими металами може перебігати різноманітно, оскільки деякі іони мають синергічні та антагоністичні властивості, що може викликати змішаний перебіг хвороби. Наприклад, надлишок Рb призводить до дефіциту Ca i Zn, a Hg, As, Cd – до дефіциту селену. Мідь та цинк можуть витіснятися зі сполук Ni, Cd, Pb, Cr, Hg [67].

Отже, іони важких металів та їх сполуки мають канцерогенний вплив при високих концентраціях потрапляння в організм, порушуючи структуру ДНК, РНК, їх процеси трансляції, транскрипції та реплікації і пригнічення систем антиоксидантного захисту.

1.4 Вибір методу очищення стічних вод промислових виробництв від іонів важких металів

На машинобудівних виробництвах, щоб очистити стічні води, застосовують оборотні системи водопостачання, водостоки яких мають постійний склад забруднень або використовують двоступеневе очищення (локальне очищення і загальне очищення). Вибір методів очищення водостоків залежить від типу і потужності виробництва, видів джерел постачання води тощо [68].

Очищення стічних вод може здійснюватися одним із способів [69]:

– на заводських очисних спорудах;

- на заводських та міських очисних спорудах зі скидом у водойми;

– безперервне очищення розчинів та стоків на локальних очисних спорудах з подальшою регенерацією та поверненням в оборот. Якщо регенерація неможлива, стоки розбавляють і передають на заводські очисні споруди з подальшою утилізацією.

Також обрання методу очищення стічних вод на гальванічних виробництвах залежить від складу забруднень у воді. Взагалі, методи очищення можна розділити на дві групи [29]:

1. Деструктивні – це руйнування забруднюючих речовин окисненням чи відновленням. Утворені продукти розпаду видаляються за допомогою осадів або газів;

2. Регенераційні – допомагають вилучати чи утилізувати цінні ресурси, що знаходяться в забрудненій воді. При низькій ефективності регенерації воду доочищують деструктивними методами.

Одна з найпоширеніших класифікацій методів очищення стічних вод на основі механізму знезараження від іонів важких металів зображена на рис. 1.1 [29].



Рисунок 1.1 – Основні методи очищення стічних вод від іонів важких металів

Очищення стічних вод від іонів важких металів можна здійснювати фізико-хімічними, хімічними та біологічними методами. В табл. 1.2 зведені основні методи очищення і регенерації стічних вод, що містять іони важких металів, переваги та недоліки їх застосування. Таблиця 1.2 – Переваги та недоліки вибору методів очищення стічних вод, що містять іони важких металів

Метод	Галузь	Переваги	Недоліки
	застосування		
1	2	3	4
Реагентний	Для різних обсягів	1. Очищення до ГДК.	1. Неможливість
	стоків з різною	2. Можливість	використання води в обороті
	концентрацією	очищення окремих	через підвищений солевміст.
	забруднень.	стоків та їх сумішей.	2. Великі площі під
		3. Легко піддається	шламовідвали.
		автоматизації.	3. Складність в експлуатації.
		4. Стабільність	
		процесу очищення.	
Електро-	Для стоків з	1. Очищення до ГДК.	1. Значна витрата металу на
коагуляція	витратою до 100	2. Очищена вода	розчинні аноди.
	м <sup>3</sup> /год <sup>1</sup> і	використовується в	2. Пасивація анодів.
	концентрацією	обороті.	3. Неможливість очищення
	хрому до 200	3. Виключення витрат	концентрованих стоків без їх
	мг/дм <sup>3</sup> .	реагентів.	розведення.
		4. Незначні площі під	
		устаткування.	
Електро-	Рекомендується	1. Очищення до ГДК;	1. Значна витрата
діаліз	застосовувати як	2. Очищена вода і	електроенергії.
	локальну очистку	регенеровані	2. Необхідність
	стоків від окремих	речовини	попереднього очищення
	видів покриття.	використовуються	стоків від механічних і
	Кількість	повторно.	органічних домішок;
	оброблюваних	3. Установки	
	стоків залежить від	компактні і прості в	
	продуктивності	управлінні.	
	електродіалізатора.		
Зворотний	Рекомендується	1. Очищення до ГДК.	1. Наявність концентраційної
осмос та	застосовувати як	2. Повернення	поляризації.
ультра-	локальну очистку	очищеної води в	2. Нестійкість

# Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4
фільтрація	стоків від окремих	оборот.	ацетатцелюлозних мембран в
	видів покриттів.	2. Повернення	агресивних середовищах.
	Очищуються стоки	очищеної води в	3. Вихід з ладу мембран у
	з різною	оборот.	результаті закупорювання
	концентрацією.	3. Регенерація	пор осадом після
		розчинених речовин;	концентрування.
		4. Незначна витрата	
		електроенергії.	
		5. Компактність	
		установок.	
		6. Простота	
		експлуатації.	
		7. Легко	
		автоматизується.	
Іонний	Для всіх видів	1. Очищення до ГДК.	1. Необхідність
обмін	стоків при	2. Очищена вода	попереднього очищення
	роздільному або	використовується	стоків від механічних
	спільному	повторно.	домішок,
	відведенні з	3. Можливість	масел, жирів та інших
	витратою до 500	очищення змішаних	органічних домішок.
	м <sup>3</sup> /год і	стоків.	2. Високі вимоги до
	концентрацією до	4. Можливість	герметичності обладнання.
	400 мг/дм <sup>3</sup> .	селективного	3. Утворення елюатів, що
	Для очищення	виділення речовин з	вимагають додаткового
	електролітів від	води.	знешкодження.
	домішок.		4. Дефіцитність
			іонообмінних смол.
Біохімічний	Для суміші	1. Очищення до ГДК.	1. Підтримка температури і
метод	хромовмісних і	2. Незначна витрата	біомаси в певних межах.
	побутових стоків з	електроенергії.	2. Неможливість регенерації
	концентрацією Cr <sup>6+</sup>	3. Простота в	хрому.
	до 200 мг/дм <sup>3</sup> .	експлуатації.	
Вибір даного методу повинен забезпечувати сучасні вимоги до процесів очищення промислових стоків, а саме: очищення до ГДК; відсутність повторного забруднення; вторинне використання очищенної води; невелика собівартість очищення; мінімальні відходи; висока продуктивність очищення; можливість вилучення та утилізації утворених хімічних сполук; екологічна безпечність використання методу; компактність та простота використання очисних систем [35].

На жаль, жоден із перерахованих методів не може самостійно забезпечити виконання цих вимог у повному обсязі. Тому для більш ефективного очищення стічних вод слід використовувати ці методи комплексно [35].

Далі в роботі буде приділено більше уваги методам іонного обміну та електрохімічним методам як одному із високоефективних та перспективних способів очищення стічних вод, що містять іони важких металів.

#### 1.4.1 Іонообмінні та сорбційні методи очищення

Процес сорбції – це поглинання рідиною або твердим тілом газів, розчинених речовин чи парів. Особливістю даного процесу є вибірковість до певних компонентів у стічних водах. Часто процес сорбції є незворотним процесом, тому більш практично застосовувати процеси іонного обміну при очищенні стічних вод.

Іонний обмін – процес, коли іоніт обмінюється з іонами із зарядом того самого знаку, що знаходяться в електроліті в еквівалентному співвідношенні. Процес іонного обмінну є зворотним, тому іоніти можна регенерувати кислотами або лугами. Даний метод широко використовують при демінералізації або пом'якшенні води, при розділенні цінних компонентів та їх вилученні [70].

Для іонного обміну часто використовують неорганічні (мінеральні) та органічні іоніти [71]. Широке застосування знайшли синтетичні органічні

смоли, що отримуються шляхом поліконденсації або полімеризації мономерів [70].

Синтетичні органічні смоли класифікуються (за Б. П. Нікольським) на чотири типи іонітів за здатністю обміну гідроген- та гідроксид-іонів на інші іони з розчинів у широкому діапазоні рН [70].

До I класу належать іоніти, що мають властивості сильних основ або кислот. Іоніти даного типу з легкістю обмінюються гідроген- або гідроксидіонами. Катіоніти, що відносяться до цього класу, називаються універсальними або сильнокислотними, наприклад, КУ-2, СДВ-2, АР та ін. До сильноосновних аніонітів відносяться синтетичні смоли АВ-16, АВ-17, Amberlite IRA-400.

До II класу належать іоніти, які проявляють властивості слабких кислот або основ. Обмінна здатніть даних іонтів значно пригнічується в сильнокислих розчинах, при підвищенні рН чи рОН розчину процес іонного обміну відбувається інтенсивніше і досягає найбільшого значення. Для катіонообмінників робочий діапазон рН становить від 5 до 14, для аніонообмінників рОН від 0 до 9. До цього класу відносять такі катіоніти, як скло ЕС-1, силікагель, синтетичні смоли СГ-1, КБ-4, КБ-4П2; аніоніти – синтетичні смоли ЕДЕ-10П, АН-2Ф, ММГ-1 та інші.

До III класу відносять іоніти змішаного типу, які мають властивості суміші слабких і сильних кислот або слабких та сильних основ. Ці іоніти характеризуються двома граничними значеннями обмінної ємності, що залежать від pH або pOH середовища. До таких відносять катіоніти, наприклад, синтетичні смоли КУ-1, КУ-6, КБУ-1, СНФ, КФ-1, КФУ, СМ-12 та сульфовугілля, до аніонітів – ПЕК.

IV клас – іоніти, які мають властивості сумішей багатьох кислот чи основ. Характерною особливістю таких іонітів (АНКБ-7, АНКУ тощо) є те, що при збільшенні рН чи рОН розчину, обмінна ємність зростає.

У роботах [72]–[75] авторами було проведено сумісну сорбцію іонів міді, хрому, кадмію, плюмбуму, нікелю та інших іонів металів на природному цеоліті Сокирницького родовища. Показано, що сорбція іонів купруму відбувається ефективніше, ніж сорбція іонів хрому. Також натрієва форма кліноптилоліту має максимальну сорбційну здатність до іонів свинцю.

Запропоновано авторами [76] новий синтетичний алюмосилікатний цеоліт-адсорбент, здатний ефективно очищати водні середовища як АЕС, так й інших об'єктів. Сорбент демонструє високу здатність до сорбції іонів важких металів та радіонуклідів. Сорбційна ємність для іонів Ni<sup>2+</sup> становить до 140 мг/г, для Cu<sup>2+</sup> – до 160 мг/г, для Fe<sup>3+</sup> – до 560 мг/г, для Cr<sup>3+</sup> – до 110 мг/г, для Cs<sup>+</sup> – до 2000 мг/г і для Sr<sup>2+</sup> – до 226 мг/г. Також іншими науковцями було проведено ряд досліджень сорбції іонів металів на природних цеолітах [77]– [78]. Синтез мезопористого цеоліту А МLTA-Р із застосуванням пролінового мезопорогену показав значно вищі результати сорбції іонів металів у порівнянні зі звичайним цеолітом А, синтезованим без органіки.

Авторами [79]–[83] було досліджено властивості сорбції катіонів важких металів глинистими сорбентами. Показано перспективи використання бентонітових глин та подальше використання після очищення води.

У роботах [84]–[86] було вивчено особливості процесів сорбції за допомогою нанокомпозитів. Досліджено, що солі жорсткості не мають впливу на поглинання іонів важких металів із розчинів з алмазним нанопорошком. Також обґрунтовано актуальність використання органопалигорськіту та на основі палигорськіту залізовмісних сорбентів для кращого поглинання катіонів металів із забруднених вод.

Сорбція іонів міді на синтезованому композиційному сорбенті була досить ефективною за рахунок гумінових кислот на поверхні цеоліту [87]. Показано високу ефективність сорбції синтезованим цеолітом іонів міді при низьких концентраціях металу у воді.

Багато досліджень сорбції іонів металів було проведено за допомогою нанокомпозитних матеріалів [88]–[91]. Серед сорбентів певний інтерес становлять фосфати титану (TiPs) [92]–[94]. Доведено, що сорбційна здатність TiPs залежить від фазового складу та ступеня кристалічності TiPs.

Різні матеріали, такі як МОГ [95], нітрид бору [96], наночастинки ZnO [97], наночастинки CuO [98], активне вугілля [99] та оксид графену [100] можна використовувати як адсорбенти для очищення води. Також існують такі матеріали, як геополімерні адсорбенти, які мають безліч переваг: низьку вартість, високу ефективність і простий процес їхнього виробництва [101]–[102].

У дослідженнях [103] було синтезовано геополімер (LDSGP) з багатого оксидом кальцію шлаку LD відходів металургійної промисловості, як адсорбент з низькими витратами для видалення іонів нікелю з водного розчину. Максимальне поглинання іонів Ni<sup>2+</sup> на сорбенті LDSGP було 85,29 мг/г при температурі 318 *К*.

Сорбцію катіонів важких металів, таких як  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  та  $Cr^{3+}$ , було проведено, використовуючи геополімер на основі летючої золи та метакаоліну. Геополімер на основі доменного шлаку використовувався для стабілізації токсичних відходів, що містять іони  $Cr^{6+}$  та  $Cr^{3+}$  [104].

Майже всі природні сорбенти або взагалі не піддаються регенерації, або піддаються з утворенням концентрованих токсичних регенераційних розчинів, які потрібно утилізовувати та знешкоджувати. Це пов'язано з сильними хімічними зв'язками між сорбентом і сорбованим елементом, а також нестійкістю до різних середовищ.

Тому найбільш практичне значення для поглинання катіонів знайшли штучні органічні іоніти, що мають велику сорбційну площу, здатність до регенерації та повторного використання.

У роботі [105] було вивчено сорбційні властивості фосфорнокислого катіоніту на основі стирольно-фурфурольного полімеру. Для проведення експерименту використовували катіони важких металів, таких як мідь, нікель кобальт у залежності від кислотності середовища, форми катіоніту та концентрації розчинів. Отриманий катіоніт можна ефективно використовувати для очищення полютантів. Також авторами робіт [106]–[108] було проведено ряд досліджень сорбційної здатності фосфорнокислого катіоніту по відношенню до іонів важких металів.

Ученим [109] вдалося модифікувати полімерну іонообмінну матрицю. Показано, що ефективність вилучення сполук U (VI) є вищою в порівнянні з немодифікованим іонітом. Сорбція урану ефективно відбувається при pH 2–10.

Отримано та досліджено іонообмінні новітні полімери на основі відходів хімічних виробництв з удосконаленими властивостями. Показано можливість застосування сульфокатіоніту СКДФ у процесах знесолення та пом'якшення стічних вод, а також сорбцію йонів деяких металів фосфорнокислим катіонітом і слабоосновним аніонітом [110]. Також цією групою авторів було синтезовано новий фосфорнокислий катіоніт з обмінною ємністю за іонами натрію 5,8–6,5 мг-екв/г з 0,1 Н розчину NaOH. Було вивчено сорбційні властивості синтезованого іоніту по відношенню до іонів міді, нікелю, кальцію, магнію, використовуючи катіоніт в H<sup>+</sup>- та Na<sup>+</sup>- формах. Результати, отримані в ході експериментів, показали, що іоніт може очищувати забруднену воду до нормативних ГДК [111].

У роботах [112]–[114] ученими було досліджено сорбційні процеси іонів важких металів на іоніті Dowex у різних модифікаціях та умовах експерименту. Процес очищення даним катіонітом від металів широкого діапазону концентрацій показав високу ефективність сорбції при екстракції.

Для вилучення токсичних іонів металів часто застосовують іоніти марки Lewatit [115]–[117]. Lewatit TP 208 показав вищу спорідненість до іонів Cd<sup>2+</sup>, ніж Lewatit TP 214. Максимальна сорбційна ємність була 81,75 мг/г та 308,65 мг/г для Lewatit TP 208 та Lewatit TP 214 відповідно при оптимальних умовах. Проведені дослідження показують, що наявність ПАР дещо покращує ефективність видалення іонів кобальту (II) та нікелю (II) і погіршує ефективність видалення цинку (II).

Відомо, що іоніт КУ-2-8 має стійкість до хімічного середовища і механічних пошкоджень, а також має досить велику площу поглинання іонів

[70]. Він має широке застосування для знесолення та видалення іонів важких металів при різних концентраціях речовин та високу поглинаючу здатність до двовалентних іонів металів [118]–[119]. Це можна пояснити наявністю сульфогруп, що є фіксованими в іоніті. Також даний іоніт може працювати як у кислій, так і сольовій формах і регенеруватися кислотами та розчинами солей. Це дозволяє створювати різноманітні комплексні технології для очищення відпрацьованих та регенераційних розчинів від іонів металів.

Авторами у дослідженні [120] було вивчено процеси сорбцій міді на іоніті КУ-2-8 при динамічних та статистичних умовах з концентрацією іонів від 1 мг/дм<sup>3</sup> до 30 мг/дм<sup>3</sup>. Показано, що сорбція міді відбувається більш ефективно в динамічних умовах у порівнянні зі статичними, при цьому ємність катіоніту збільшується.

У роботі [121] науковцями було вивчено кінетику поглинання іонів міді, кадмію та цинку на синтезованому катіоні КУ-2-8. Дослідження показали високу селективність даного іоніту до катіонів міді, цинку та кадмію.

Авторами [122] було розроблено методи очищення від катіонів важких металів, що містяться у водах травильних цехів. Концентрація цих металів знаходилась у діапазоні від 3 мг/см<sup>3</sup> до 250 мг/см<sup>3</sup>. Сорбцію проводили на селективних сорбентах із подальшим хроматографічним розділенням.

При зменшенні концентрації розчинів солей металів та збільшенні швидкості фільтрування через іоніт ефективність поглинання катіонів зменшується, що можна пояснити утвореними стійкими аквакомплексами [123].

У роботах [118], [124]–[127] авторами також було досліджено сорбцію та регенерацію іонів важких металів на катіонітах при різних концентраціях металів. Результати досліджень показують високу ємність іонітів до двовалентних металів, але не в присутності іонів жорсткості.

Авторами [128]–[129] вивчались процеси сорбції іонів важких металів на композиційному іоніті КУ-2-8-магнетит та синтетичному модифікованому

магнетиті. Показано, що ці сорбенти не тільки ефективно вилучають полютанти, а й мають високу селективність по відношенню до іонів металів.

#### 1.4.2 Електрохімічні методи очищення

Електрохімічні методи очищення води базуються на використанні електроенергії та процесу електролізу в розчинах електролітів. За допомогою цих методів можна концентрувати та виділяти цінні елементи без додаткових реагентів, що набагато спрощує схеми очищення забруднених вод. При цьому електрохімічні методи мають переваги над реагентними методами очищення, що отруюють воду вторинними забруднювачами [130]–[132].

Одними з найпоширеніших електрохімічних методів є електроліз, електрофлотація та електрокоагуляція.

Методи електрокоагуляції застосовуються через простоту використання та енергоефективність [133]. Електрокоагуляція базується на електрохімічному утворенні іонів Fe або Al шляхом розчинення анодів. Для кращого розуміння процесів електрокоагуляції було проведено ряд експериментів видалення катіонів металів, таких як кадмій, нікель, цинк, мідь та свинець [134]–[137].

У роботі [136] проводили видалення катіонів металів, таких як Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> та Zn<sup>2+</sup>, забруднених вод гальванічних виробництв за допомогою методу електрокоагуляції. Результати показали, що ефективність вилучення металів збільшується зі збільшенням як часу перебігу процесу електрокоагуляції, так і щільності постійного струму. Понад 97 % іонів важких металів було ефективно видалено при щільності струму 4 мA/см<sup>2</sup>, pH 9,56 та часі 45 хв.

Авторами [138]–[141] було проведено ряд експериментів з очищення води електрокоагуляцією від катіонів металів, а саме іонів міді, нікелю, хрому, цинку та заліза. Показники елімінації для міді, цинку та нікелю були вище 95 % та отримані лише через 60 хв обробки, особливо у випадку з алюмінієвими електродами. При електрокоагуляції з комбінацією електродів Fe/Al, хоча пряме розчинення іону  $Al^{3+}$  з електрода Al покращило ефективність видалення

іонів Cr<sup>5+</sup>, коефіцієнт утворених іонів металів значно нижчий у порівнянні з електродом Fe/Fe.

Комбінація Fe/Fe-електрод дає більш високий відсоток ефективності вилучення міді та цинку (> 95 % та > 80 % відповідно), тоді як для нікелю комбінації електродів Al/Fe та Fe/Al (> 95 % та > 85 % відповідно) виявилися більш ефективні. Оптимальна межелектродна відстань становила 1 см (для міді) та 1,5 см (для цинку та нікелю) для всіх густин струму. Ефективність видалення важких металів збільшувалась зі збільшенням часу електролізу для всіх комбінацій електродів [142].

У роботі [143] для очищення стічних вод після дублення шкіри одночасно було здійснено електрокоагуляцію для усунення ХСК та хрому 3 використанням електрокоагуляційного методу. За допомогою алюмінієвих електродів ефективність видалення хрому перевищувала 93 %, 95,4 % та 99,7 % через 360 хв при щільності струму відповідно 200 А/м<sup>2</sup>, 300 А/м<sup>2</sup> та 400 А/м<sup>2</sup>. З цього дослідження було зроблено висновок, що виведення хрому відбувається головним чином за рахунок адсорбції в гідроксиді алюмінію. Алюміній розчиняється набагато легше, а концентрація алюмінію більша, що сприяє виведенню цього забруднювача.

Щоб очистити стічні води різного походження, також широко застосовують метод електрофлотації [144]–[148]. Цей метод досить ефективно знезаражує воду від органічних та неорганічних забруднювачів у поєднанні з іншими методами.

Авторами [149]–[151] було проведено порівняння питомих енерговитрат різних методів флотаційного очищення води. Встановлено, що енергоємність флотаційних процесів залежить від розмірів частинок, їх концентрації та способу насичення газом. Також показано переваги електрофлотаційних установок для очищення стоків у порівнянні з механічною і напірною флотацією.

В роботі [152]–[153] проведено електрофлотацію осадів різного походження, що містять метали, використовуючи іонообмінні мембрани, які

розділяють катодну й анодну області. Проаналізовано, як різні флокулянти впливають на електрофлотаційне очищення токсичних та малорозчинних сполук міді, нікелю, цинку, хрому та ін.

Багато уваги було приділено вивченню процесів електрофлотації металів, у тому числі важкорозчинних, разом із поверхнево-активними речовинами. Показано, що поверхнево-активні речовини можуть чинити негативний вплив на вилучення скандію з розчинів або зовсім не впливати в присутності хлоридів, нітратів та сульфатів [154]–[159].

У роботі [160] була представлена можливість розділення та вилучення церію (II, IV), міді (II) та заліза (II, III) з водних розчинів за допомогою електрофлотаційного методу. Визначено оптимальне значення pH та коефіцієнт концентрації іонів відокремлених металів, при яких їх електрофлотаційне розділення та вилучення з водних розчинів є найбільш ефективним. Було показано, що метод електрофлотації є перспективним для селективного відділення та вилучення іонів металів з різними значеннями pH.

Ефективність вилучення важких металів значно збільшується зі збільшенням часу електрофлотації та щільності струму. Виходячи з отриманих результатів, у роботі [161] було оптимізовано параметри для очищення води: комбінація електродів Al(-)/Fe(+) з відстанню між електродами 1 см, час роботи 5 хв і щільність струму 8 мА·см<sup>-2</sup>.

Авторами [162] було розроблено комбінований двоступеневий процес електрокоагуляції та електрофлотації і гібридний анод для одночасного видалення хрому (VI) та фтору з попередньо оброблених кислих стоків. Результати видалення забруднень показали ефективність застосування цього методу.

З'являється багато досліджень вилучення іонів важких металів зі стічних та регенераційних вод елекродіалізними методами.

Проведення електрохімічних процесів очищення води від сульфату нікелю і міді при напрузі 10 В та рН 6,8 за 20 годин показало видалення металів на 97 % із розчину. Дослідження показало, що можливо не тільки очищати стічні води цим методом, але й отримувати енергію [163].

У роботі [164] було проведено ряд експериментів електроекстракції катіонів нікелю і цинку з кислих регенераційних розчинів у двокамерному електролізері. Показано, що при концентрації кислоти 30–90 мг-екв/дм<sup>3</sup> у католіті ефективність вилучення металів збільшується і досягає 99 %.

Використання трикамерного електролізера показує високу ефективність видалення іонів важких металів з кислих розчинів, концентруючи кислоти [165].

Авторами [166] було проведено електроліз в одно- та двокамерному електролізері. Показано, що повне видалення кадмію та концентрування сірчаної кислоти відбувається у двокамерному електролізері, але більш оптимальне видалення іонів з точки зору економії енергії краще проводити в однокамерному електролізері. Повне видалення цинку відбувалось у двокамерному електролізері протягом 4 годин. Також вивчено процеси електролізу суміші кадмію і цинку в однокамерному електролізері. Кадмій ефективно виділяється з розчину, в той самий час коли цинк залишається в розчині.

У роботі [167] було проведено електроекстракцію з використанням лимонної кислоти. Експериментальні результати показали ефективне видалення марганцю, заліза та арсену з шахтних вод. На ефективність вилучення забруднювачів впливали концентрація кислоти, інтенсивність струму та час самого процесу. Найбільшого ефекту було досягнуто при концентрації лимонної кислоти 0,8 моль/дм<sup>3</sup>, співвідношенні рідина/тверда речовина 10, інтенсивності струму 800 мА та часу вилучення 6 год.

Для очищення стічних вод, які утворились під час електрохімічного осадження нікелевих покриттів, найбільш доцільним є метод електродіалізу. Після шести годин роботи та зі збільшенням напруги від 40 В до 100 В ефективність вилучення нікелю зростає з 39 % до 66,5 %. Поряд з очищенням стічних вод від іонів нікелю метод електродіалізу дозволяє отримати

концентрат, що містить від 260 мг/дм<sup>3</sup> до 1230 мг/дм<sup>3</sup> нікелю, який придатний для використання в процесах гальваніки [168].

У роботі [169] досліджено видалення іонів металів за допомогою двох видів електродів, що складаються з інтегрованого вуглець-алюмінію та звичайного алюмінієвого пластинчастого електрода. Електрохімічну обробку проводили при напрузі 90 В, часі електролізу – 60 хвилин та відстані між електродами 3 см. Із результатів випливає, що інтегровані вуглець-алюмінієві електроди мають великий потенціал для накопичення більшої кількості важких металів із забрудненої води порівняно зі звичайним алюмінієвим електродом.

#### Висновки до розділу 1

У першому розділі було розглянуто основні джерела потрапляння катіонів важких металів у водне середовище. Виділено, що одними з найнебезпечніших для навколишнього середовища видів виробничих стоків є стоки гальванічних виробництв. Стічні води промислових виробництв мають різноманітний хімічний склад та найчастіше потрапляють до каналізації без належного очищення.

Встановлено, що сполуки важких металів та їх іони є високотоксичними та канцерогенними речовинами для живих організмів. Накопичуючись, вони можуть викликати гострі або хронічні хвороби. Також було розглянуто вплив чотирьох основних металів, що містяться у стічних водах, на живі організмі, а саме міді, нікелю, кадмію та цинку. Розглянуто властивості як полютантів, так і мікроелементів, необхідних для життєдіяльності.

Розглянуто загальні й основні методи очищення металовмісних стоків. Показано, що для обробки стічних вод потрібно проводити комплексне очищення для досягнення нормативних результатів.

Іоннообмінні та електрохімічні методи є одними з перспективних методів для доочищення води, що містить іони важких металів, про що свідчать багато літературних джерел. Серед іонного обміну найчастіше використовують синтетичні органічні іоніти. Вони мають ряд переваг, серед яких велика площа поглинання іонів, стійкість до кислотних і лужних середовищ, можливість до регенерації та повторного використання.

Розглянуто, що електрохімічні методи є перспективними методами очищення стічних вод без додаткових дорогих реагентів, що дозволяє спрощувати технологічні схеми обробки стічних вод.

### РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Об'єкти дослідження та реагенти

Об'єктами дослідження сорбційних процесів у роботі були модельні розчини, в яких містять катіони важких металів –  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  та  $Cd^{2+}$  та їх сумішей –  $Cu^{2+}+Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}+Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}+Cd^{2+}$ . Дані розчини готували в дистильованій воді з розчиненням солей сульфатів металів. Концентрації розчинів варіювались від 5 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> по іонах металів.

Для вивчення регенераційних процесів використовували 5–10 % сірчану кислоту та 10 % сульфату натрію.

Для вивчення електрохімічних процесів очищення відпрацьованих регенераційних розчинів від катіонів металів використовували модельні розчини сумішей катіонів металів –  $Cu^{2+}+Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}+Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}+Cd^{2+}$ , та окремо взятих металів  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  та  $Cd^{2+}$  при концентраціях від 92 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 543 мг-екв/дм<sup>3</sup> з надлишком і без сірчаної кислоти.

Реагенти, які використовувалися для приготування модельних розчинів та розчинів, необхідних для проведення хімічного аналізу, наведені в таблицях 2.1 та 2.2.

Таблиця 2.1 – Перелік реактивів для приготування розчинів, необхідних для хімічного аналізу

№ 3/п	Назва	Хімічна формула	ГОСТ	Примітка
1	2	3	4	5
1	Аміак водний	NH <sub>4</sub> OH	3760-79	Чда
2	Амоній хлористий	NH <sub>4</sub> Cl	3773-72	Чда

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4	5	
3	Желатин		Виробн.	Tex	
			Китай		
4	Калій їлкий 0.1 н	КОН	ТУ 6-09-	Стандарт	
			2540-87	-титр	
5	Метипоранж	C14H14N2NaO2S	ТУ 6-09-	Чла	
	in official and a second se	01411141 (31 (40) 30	5171-84	Iди	
6	Мурексил	$C_{0}H_{0}O_{2}N_{2}H_{2}O_{2}$	ТУ 6-09-	u <sub>πa</sub>	
0	турскенд		1254-64	іди	
	Натрій				
7	діетилдитіокарбамат	$(C_2H_5)_2NCSSNa\cdot 3H_2O$	8864-71	Чда	
	3-водний				
8	Сірчана кислота	$H_2SO_4$	4204-77	Чда	
9	Соляна кислота	HCl	3118-77	Хч	
10	Соляна кислота 0.1 н	HCl	ТУ 6-09-	Стандарт	
10		nei	2540-87	-титр	
11	Трилон Б	$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2\cdot 2H_2O$	10652-63	Ч	
12	Тридон Б.0.1 н	CueHu OoNoNao'2HoO	ТУ 6-09-	Стандарт	
14		~10 <sup>11</sup> 14~8 <sup>1</sup> 12 <sup>1</sup> 10 <sup>2</sup> 2112 <sup>0</sup>	2540-87	-титр	
13	Еріохром чорний Т	CaoHiaNaOzSNa	ТУ-6-09-	Uπa	
15		C201121130/0114	1760-72	−ıда	

### Таблиця 2.2 – Перелік реактивів для приготування модельних розчинів

N⁰	Назва	Хімічна	ГОСТ	Примітка
3/П		формула		r
1	2	3	4	5
1	Мідь сірчанокисла	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	ТУ 16464204-36-97	Хч
2	Цинк хлористий	ZnCl <sub>2</sub>		Хч

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5
3	Нікель сірчанокислий	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	4165-74	Хч
4	Цинк сірчанокислий	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	4174-77	Хч
5	Кадмій сірчанокислий	3CdSO <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	4174-77	Хч
6	Сірчана кислота	$H_2SO_4$	4204-77	Чда
7	Сульфат натрію	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Хч

#### 2.2 Матеріали та методи

#### 2.2.1 Сорбційне вилучення іонів важких металів

Процеси сорбції та десорбції іонів важких металів у динамічних умовах проводили з використанням сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 у кислій формі.

Іоніт КУ-2-8 є полімерною сполукою у вигляді гелю та нерозчинний у воді, кислотах, лугах, який містить сульфогрупи, здатні до іонізації з утворенням обмінних іонів (рис. 2.1). Катіоніт є стійким до фізичного, термічного, хімічного впливу та є не токсичним. Випускається у вигляді гранул від жовтого до коричневого кольору та зберігається у водному середовищі.



Рисунок 2.1 – Схема катіонного обміну: SO<sub>3</sub><sup>-</sup> – фіксовані іони, H<sup>+</sup> – протиіони, які обмінюються з іонами металу; Me<sup>2+</sup> – іони металу, що обмінюються з іонами H<sup>+</sup>

Застосовують катіоніт при очищенні стічних вод, пом'якшенні води, в гальванотехніці, гідрометалургії, а також для концентрування катіонів та їх розділення. Загальні фізико-хімічні характеристики наведені в таблиці 2.3.

№ 3/П	Характеристика	Значення
1	2	3
1	Розмір зерен, мм	0,315-1,25
2	Ефективний розмір зерен, мм	0,4-0,55
3	Масова частка вологи, %	48-58
4	Вміст робочої фракції, %	96
5	Питомий об'єм, см <sup>3</sup> /г	не більше 2,8
6	Динамічна обмінна ємність, г-екв/дм <sup>3</sup>	1,6
7	Повна статична обмінна ємність, г-екв/дм <sup>3</sup>	1,8-2,0
8	Об'ємна густина, г/дм <sup>3</sup>	780-880

Таблиця 2.3 – Фізико-хімічні характеристики катіоніту КУ-2-8

Іоніт об'ємом 20 см<sup>3</sup> розміщували у скляну колонку (рис. 2.2) діаметром 2 см. Витрата розчину за сорбцією становила від 10 см<sup>3</sup>/хв до 15 см<sup>3</sup>/хв. У процесі сорбції відбирали проби об'ємом від 100 см<sup>3</sup> до 500 см<sup>3</sup>.

Обмін іонів під час сорбції, що відбувався на катіоніті, можна описати формулою:

$$2\mathbf{R}H + Me^{2+} \leftrightarrow \mathbf{R}_2Me + 2H^+, \qquad (2.1)$$

де *R* – матриця іоніту;

Me<sup>2+</sup> – іони важких металів у модельному розчині.

ПОДЄ сорбованих металів визначали за формулою, мг-екв/дм<sup>3</sup>:

ПОДЕ = 
$$\sum_{i=1}^{n} \frac{(C_{\text{поч}} - C_i) \cdot V_{\text{п}}}{V_i}$$
, (2.2)

- де *С<sub>поч</sub>* початкова концентрація йонів металів у розчині, мг-екв/дм<sup>3</sup>;
- $C_i$  концентрація йонів металів у і-й пробі, мг-екв/дм<sup>3</sup>;
- $V_n$  об'єм проби, см<sup>3</sup>;
- $V_i$  об'єм іоніту, см<sup>3</sup>;
- *n* кількість відібраних проб.



Рисунок 2.2 – Колонка для проведення іонообмінного очищення води: 1 – лійка; 2 – крапельна лійка; 3 – колонка; 4 – стакан; 5 – шар модельного розчину над іонітом; 6 – іоніт; 7 – штатив; 8 – гвинтовий зажим

Регенерацію іоніту проводили 5 %, 8 % та 10 % сірчаною кислотою в іонообмінній колонці (рис. 2.2). Швидкість витрати розчину при регенерації складала 2–5 см<sup>3</sup>/хв. Об'єм відібраних проб – 20–50 см<sup>3</sup>. У пробах також контролювали концентрацію іонів важких металів, кислотність, лужність та рН середовища.

Реакції, які проходили під час десорбції металів, можна описати рівнянням:

$$\mathbf{R}_2$$
Me + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\leftrightarrow$  2 $\mathbf{R}$ H + MeSO<sub>4</sub>, (2.3)

Ступінь регенерації іоніту розраховували як відношення маси десорбованих і сорбованих іонів металів за формулою, %:

$$Z = \sum_{i=1}^{n} \frac{m_{i,\text{dec.}}}{m_{\text{cop6.}}} \cdot 100, \qquad (2.4)$$

де  $m_{i.dec.}$ ,  $m_{cop6.}$  – кількість десорбованих іонів металів з і-ї проби регенераційного розчину та сорбованих іонів на іоніті, мг-екв/дм<sup>3</sup>.

# 2.2.2 Електрохімічне розділення та вилучення іонів важких металів із регенераційних відпрацьованих розчинів

Вилучення іонів міді, цинку, нікелю та кадмію за допомогою електролізу проводили в одно- та двокамерному електролізері (рис. 2.3 та 2.4) з використанням аніонної мембрани МА-41 що розділяла католітну та анолітну області. Характеристики мембрани наведені в таблиці 2.4 [170].



Рисунок 2.3 – Однокамерний електролізер: *Н* – висота; *L* – ширина; К(-) – катод; А(+) – анод



Рисунок 2.4 – Двокамерний електролізер: *Н* – висота; *L* – ширина; К(-) – катод; А(+) – анод; А – аніонообмінна мембрана МА-41

Електрохімічне розділення суміші іонів міді та цинку, міді та нікелю й міді та кадмію проводили в однокамерному електролізері (рис. 2.3). Об'єм модельних розчинів складав 200–400 см<sup>3</sup>. Модельні розчини були близькими за складом до отриманих регенераційних розчинів. Як електроди використовували катод із нержавіючої сталі та титановий анод, покритий оксидом рутенію. Площа анода – 12 см<sup>2</sup>. Перед експериментом стальний електрод шліфували та промивали. Силу струму змінювали від 0,5 A до 3 A і напругу від 5 B до 25 B.

№ 3/п	Характеристика	Значення				
1	2	3				
1	Зовнішній вигляд	Листи без проколів, тріщин з наскрізним порушенням іонообмінного матеріалу, непрозорі, розміром більше 2 мм і з виступаючими над поверхнею мембрани сторонніми включенями				

Таблиця 2.4 – Основні характеристики аніонної мембрани МА-41

#### Продовження таблиці 2.4

2		Розміри		
3	Довжина, мм	1420		
4	Ширина, мм	450		
5	Товщина, мм	0,3-0,5		
6	Міцність при розриві, МПа,	11,0		
7	Зміна розміј	оів при набуханні, %		
8	За довжиною	6±3		
9	За товщиною	30±5		
10	Поверхневий електроопір, Ом·см <sup>2</sup> ,	11,0		
11	Число перенесення, частки	0,94		
12	Іонна група	Четвертинні амонієві основи N(CH <sub>3</sub> )		
13	Іонна форма – протиіон	Cl		
14	Інертний зв'язуючий матеріал	Поліетилен		
15	Армуюча тканина	Поліамідна		

Кожні 15–30 хвилин у відібраних пробах вимірювали концентрацію іонів металів, кислотність, лужність та фіксували зміну напруги у розчині.

Ступінь вилучення іонів металів з модельних розчинів розраховували за формулою, %:

$$Z = (C_{noy} - C_{3}/C_{noy}) \cdot 100, \qquad (2.5)$$

де  $C_{nov}$  – початкова концентрація металу, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_3$  – залишкова концентрація металу, мг/дм<sup>3</sup>.

Вихід за струмом (*B*) розраховували за формулою, виходячи з закону Фарадея, %:

$$B = m_p / m_m \cdot 100,$$
 (2.6)

де *m*<sub>p</sub> – реальна кількість відновленого металу, мг-екв;

*m*<sub>*m*</sub> – теоретично розрахована кількість відновленої речовини.

Кількість відновленого металу за час *t* розраховували за формулою, мгекв:

$$m_p = (C_{noy} - C_3) \cdot V_p, \tag{2.7}$$

де С<sub>поч</sub> – концентрація металу в розчині перед електролізом, мг-екв;

*C*<sub>3</sub> – залишкова концентрація металу в розчині після електролізу за час *t*, мг-екв;

 $V_p$  – об'єм розчину, дм<sup>3</sup>.

Теоретично розраховану кількість металу визначали за формулою, мг-екв:

$$m_m = 1/F \cdot I \cdot t, \tag{2.8}$$

де *F* – константа Фарадея;

*I* – сила струму;

*t* – час, год.

#### 2.2.3 Методи дослідження

Для визначення концентрацій речовин у модельних розчинах було використано наступні методики.

У розчинах контролювали кислотність, лужність та рН. Лужність та кислотність визначали методом кислотно-основного титрування з індикатором метилоранж [171].

Вміст іонів міді визначали за методом спектрофотометрії із діетилдитіокарбаматом натрію [172], цинк, кадмій та нікель визначали методом трилонометрії з урахуванням концентрації міді [173]–[174].

#### 2.3 Прилади та обладнання, що використовувались у дослідженні

В роботі використовувались прилади для контролю фізичних і хімічних характеристик розчинів та відібраних проб:

- спектрофотометр Beckman DU 520;
- pH-метр pH-150MI;
- ваги аналітичні електронні Radway AS 110/С;
- генератор постійного струму Б5-21.

#### 2.4 Математична обробка експериментальних даних

Математичну обробку результатів експериментів [175] у дисертаційній роботі проводили за наступним алгоритмом.

• Знаходимо середнє арифметичне функції відгуку:

$$\bar{x} \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i. \tag{2.9}$$

• Знаходимо одиничне відхилення:

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}. \tag{2.10}$$

• Перевіряємо відповідність отриманих відхилень умові:

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta x_i = 0. \tag{2.11}$$

• Вираховуємо квадрати відхилень:

$$(\Delta x_i)^2. \tag{2.12}$$

• Розраховуємо середню квадратичну похибку:

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1}} \sum_{i=1}^n (x_1 - \bar{x})^2.$$
 (2.13)

- Виявляємо і виключаємо промахи.
- Знаходимо середньоквадратичну похибку середнього:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}},$$
(2.14)

- Задаємося значенням надійності P = 0.95.
- Знаходимо з таблиць коефіцієнтів Стьюдента  $t_s$  для заданих n та P.
- Похибку результатів знаходимо по залежності:

• 
$$\varepsilon = t_S \sigma_{\bar{x}} = t_S S_{\bar{x}}.$$
 (2.15)

• Знаходимо відносну похибку:

$$E_x = \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100\%. \tag{2.16}$$

• Кінцевий результат записуємо у вигляді:

$$\bar{x} \pm \Delta x_i. \tag{2.17}$$

Отримані результати за допомогою варіаційної статистики наведені у додатку А.

Результати математичної обробки графічних даних отриманих експериментальним шляхом та методом Томаса, наведеня у додатку Б.

#### Висновки до розділу 2

У розділі представлені дані про об'єкти дослідження, реагенти та матеріали, а також методики і прилади, що використовувалися для вивчення цих об'єктів.

Також наведені основні характеристики іонообмінної смоли КУ-2-8 та аніонної мембрани МА-41.

Показана методика математичної обробки результатів, отриманих експериментальним шляхом.

#### РОЗДІЛ З

## ЕФЕКТИВНІСТЬ ІОНООБМІННОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Не дивлячись на значний спад обсягів промислового виробництва в Україні в кінці XX на початку XXI століття, суттєвого покращення стану довкілля не відбувалося. Особливо загострюється проблема захисту гідроекосистем. Сьогодні у поверхневі води скидається більше 10 млрд м<sup>3</sup> стічних вод при загальній потужності очисних споруд біля 8 млрд м<sup>3</sup>.

Проблема забруднення важкими металами, особливо іонами міді, навколишнього середовища гостро постає перед людством. Концентрація іонів купруму в річковому басейні Миколаївської області знаходиться в межах 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, що на порядок перевищує ГДК водойм рибогосподарського призначення [176]. У випадках евтрофікації Бузького лиману концентрація міді зростає до 5 ГДК [177]–[178].

Відомо, що при гідролізі металів утворюються малорозчинні сполуки, але їх накопичення в донних відкладеннях, живих організмах призводить до різкого підвищення рівня важких металів у водоймах у процесі евтрофікації [178]. Це підвищення концентрацій відбувається до тих пір, поки в донних відкладеннях присутні іони важких металів. Основним узагальненим показником визначення інтенсивності евтрофікації є показник ХСК. У роботі [1] було проведено дослідження ХСК річок Південного Бугу, Інгулу та Бузького лиману в 2014 році та показано, що ХСК у десятки разів перевищує ГДК. Результати наведені в табл. 3.1. Таблиця – 3.1 Результати проведення моніторингу поверхневих вод Миколаївської області за показниками ХСК в умовах гетерогенного фотокаталізу та за допомогою арбітражної методики за квітень і травень місяці 2014 року

Водний об'єкт	р. Інгул			р. Південний Буг		уг	Бузький лиман			ГДК			
Квітень, 2014 рік													
Дата													
Показ.	7	4	1	8	7	4	1	8	7	4	1	8	
ХСК <sub>фк</sub> , мгО∙дм <sup>-3</sup>	25	28	27	29	28	39	37	39	48	40	36	47	30
ХСК <sub>арб</sub> , мгО·дм <sup>-3</sup>	15	22	19	24	23	30	27	33	40	32	31	39	30
		r	r		T	равень	, 2014	рік		r	r	r	
	5	2	9	6	5	2	9	6	5	2	9	6	
ХСК <sub>фк</sub> , мгО·дм <sup>-3</sup>	30	28	25	28	38	35	37	38	43	48	49	46	30
ХСК <sub>арб</sub> , мгО·дм <sup>-3</sup>	20	23	18	15	30	27	28	33	35	41	37	39	50

На сьогодні існує проблема виявлення та контролю іонів важких металів у водних середовищах на фоні нестачі сучасних приладів у лабораторіях. Не кожна лабораторія, що займається моніторингом, може придбати таке дороге обладнання і належно його обслуговувати. Тому при встановленні якості води складно оцінити реальний стан водних об'єктів, а особливо виявити токсичні сполуки важких металів.

Одним з головних завдань на сьогодні постає створення простих і ефективних методів контролю іонів та сполук важких металів у лабораторіях моніторингу. Можна було б використовувати один з існуючих методів дистиляції, але він має один суттєвий недолік: при використанні низьких концентрацій треба випаровувати багато води. Тому використання методу іонного обміну було б практичнішим для концентрування і вилучення іонів важких металів [179]–[180]. Але використання іонного обміну може ускладнюватися присутністю суміші інших іонів, особливо катіонів жорсткості, що знижують ємність іонітів [181].

У роботі [182] показано ряд селективності двовалентних елементів при їх сорбції на сильнокислотних іонітах:

$$Hg^{2+} < Cd^{2+} < Mn^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+} < Ca^{2+} < Ca^{$$

Іони жорсткості в ряді мають дещо вищу селективність у порівнянні з деякими важкими металами.

# 3.1 Математичне моделювання процесів сорбції за допомогою моделі Томаса

Для математичного опису вихідних кривих сорбції в динамічних умовах (залежності між концентрацією іонів в елюаті та часом сорбції (або пропущеним об'ємом розчину)) при заданій постійній швидкості фільтрування розчину через колонку із катіонітом частіше за все використовують модель Томаса [187]–[190] як одну із найбільш достовірних, що характеризується простотою і є зручною у використанні. Модель Томаса описується залежністю:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + exp\left(K\left(\frac{QM}{v} - C_0 t\right)\right)},\tag{3.1}$$

де K – константа моделі Томаса, дм<sup>3</sup>/мг·год;

*Q* – максимальна концентрація металу в твердій фазі, мг/г;

*v* – об'ємна швидкість фільтрування розчину через колонку (витрата розчину через колонку), дм<sup>3</sup>/год;

M – маса сорбенту, г;

*t* – час, год;

C – концентрація металу в розчині, мг-екв/дм<sup>3</sup>;  $C_0$  – початкова концентрація металу, мг-екв/дм<sup>3</sup>.

При вимірюванні об'ємів відфільтрованих розчинів та сталій швидкості фільтрування можна розрахувати час фільтрування за формулою:

$$t = \frac{V_p}{v}, \, \text{год} \,, \tag{3.2}$$

де V<sub>p</sub> – об'єм відфільтрованого розчину.

Застосування моделі Томаса, що описує динамічні вихідні криві сорбції, зводиться до визначення константи моделі Томаса за експериментальними результатами. Кінетичний коефіцієнт та сорбційну ємність завантаження колонки можна визначити за лінійною залежністю  $ln(C/C_0-1)$  від 1 (або від  $V_p/v$ ). При цьому залежність можна представити у вигляді:

$$ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right) = K\left[\frac{QM}{\nu} - C_0\left(\frac{V_p}{\nu}\right)\right],\tag{3.3}$$

$$K = \frac{ln(\frac{C_0}{c} - 1)}{\left[\frac{QM}{v} - C_0\left(\frac{Vp}{v}\right)\right]}.$$
 (3.4)

Коефіцієнт детермінованості (кореляції)  $R^2$  розраховували за формулою:

$$R^{2} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{i} - \bar{y})}{\sqrt[3]{\sum_{i=1}^{n} (y_{i} - \bar{y})^{2}}}$$
(3.5)

де  $\bar{y}$  – середнє значення функції (в даному випадку розрахованого значення концентрації іонів металу в розчині *C*, мг/дм<sup>3</sup>) при заданому значенні

аргументу x (в даному випадку об'єму пропущеного через іоніт об'єму розчину  $V_p$ , дм<sup>3</sup>);

 $y_i$  – значення функції (*C*) при заданому значенні  $x(V_p)$ .

Для 20 см<sup>3</sup> катіоніту розраховували масу, виходячи з питомого об'єму 2,7 см<sup>3</sup>/г: M = 7,4 г. У випадку сорбції іонів міді в динамічних умовах кінетичний коефіцієнт (константа моделі Томаса) дорівнював 0,00976 дм<sup>3</sup>/мг·год. При цьому максимальну концентрацію металу за вибраних концентрацій  $C_0$  визначали за ПОДЄ:

$$Q = E_{\Pi} \frac{V_i N}{1000 \cdot M}, \qquad (3.6)$$

де  $E_{\Pi} - \Pi O \Box C$ , мг-екв/дм<sup>3</sup>;

N – еквівалентна маса металу, для Cu<sup>2+</sup> 31,77 мг;

М – маса іоніту, г (для даного випадку 7,4);

 $V_i$  – об'єм іоніту, см<sup>3</sup>.

Для іонів міді, виходячи з рівняння (3.1) модель Томаса можна записати у вигляді:

$$C = \frac{C_0}{1 + \exp[0,00976(\frac{QM}{v} - C_0(\frac{Vp}{v})]]}.$$
(3.7)

Як видно з рис. 3.1–3.21, розраховані залежності C від  $V_p$  за моделлю Томаса добре корелюють з експериментальними кривими, а значить достатньо адекватно описують процеси сорбції іонів міді на катіоніті КУ-2-8 у динамічних умовах.

№ 3/п	Форма	Метал							
	катіоніту	Cu	Zn	Cd	Ni				
1	2	3	4	5	6				
1	$\mathrm{H}^{+}$	0,00976	0,0130	0,0050	0,01218				
2	Na <sup>+</sup>	0,00978	0,0147	0,0051	0,01267				

Таблиця 3.2 – Значення константи *К* для моделі Томаса вихідних кривих сорбції міді, цинку, кадмію та нікелю на катіоніті КУ-2-8

### 3.2 Сорбція іонів міді, цинку, нікелю та кадмію на іоніті КУ-2-8 у сольовій формі

Відомо, що сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 є високоефективним сорбентом катіонів важких металів. Він не поступається за основними показниками імпортним сильнокислотним катіонітам і є суттєво дешевшим за інші катіоніти, що пропонуються на ринку України. Більше того, він легко регенерується як розчинами кислот, так і розчинами солей, на відміну від слабокислотних катіонітів, які регенеруються кислотами, але практично не підлягають регенерації розчинами солей NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, солями амонію [183]-[186]. Разом з тим іонообмінні процеси з використанням катіоніту КУ-2-8, не дивлячись на численні публікації, вивчені недостатньо. Не повністю вивчено залежність селективності катіоніту по катіонах важких металів від концентрації розчинів, залежність обмінної ємності та селективності катіоніту по іонах важких металів від складу розчинів та концентрацій важких металів, форми катіоніту. Тому в даній роботі було детально вивчено процеси сорбції іонів міді, цинку, кадмію та нікелю на катіоніті КУ-2-8 в кислій та сольовій формах при різних концентраціях металів та процеси сорбції із розчинів сумішей важких металів.

На катіоніті КУ-2-8 було достатньо вивчено процеси сорбції іонів міді, цинку, кадмію та нікелю.



Рисунок 3.1 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2), цинку (3; 4) від об'єму пропущених 0,01 н розчинів сульфатів даних металів через катіоніт КУ-2-8 у Na<sup>+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>) (ПОДЄ, мг-екв/дм<sup>3</sup>: (1) – 2090; (3) – 2383). Криві (2; 4) розраховані теоретично (модель Томаса)



Рисунок 3.2 – Залежність концентрації іонів кадмію (1; 2), нікелю (3; 4) від об'єму пропущених 0,01 н розчинів сульфатів даних металів через катіоніт

КУ-2-8 у Na<sup>+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>) (ПОДЄ, мг-екв/дм<sup>3</sup>: (1) – 2123; (3) – 2201). Криві (2; 4) розраховані теоретично за моделлю Томаса





(2; 4) розраховані теоретично (модель Томаса)

Для іоніту КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі коефіцієнт моделі Томаса, яка описує процеси сорбції міді на катіоніті в Na<sup>+</sup>-формі, дорівнює 0,00978 і практично не відрізняється від коефіцієнта для сорбції міді на катіоніті в H<sup>+</sup>-формі.

Обумовлено це тим, що вихідні криві сорбції іонів міді на катіоніті в Na<sup>+</sup>формі, при вибраних концентраціях розчинів, практично не відрізняється від кривих сорбції міді на катіоніті в H<sup>+</sup>-формі. При цьому ПОДЄ іоніту по іонах міді на катіоніті в Na<sup>+</sup>-формі мало залежить від концентрації міді у вибраному діапазоні, як і для катіоніту в H<sup>+</sup>-формі.



Рисунок 3.4 – Залежність концентрації кадмію (1; 2) та нікелю (3; 4) від об'єму пропущених 0,02 н розчинів сульфатів даних металів через катіоніт КУ-2-8 у Na<sup>+</sup>-формі ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) (ПОДЄ, мг-екв/дм<sup>3</sup>: (1) – 2124,5; (3) – 2215). Криві (2; 4) розраховані за допомогою моделі Томаса



Рисунок 3.5 – Зміна концентрації іонів міді (1; 2) та цинку (3; 4) в 0,05 н розчинах сульфатів даних металів у залежності від пропущених об'ємів через катіоніт КУ-2-8 у Na<sup>+</sup>-формі ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) (ПОДЄ, мг-екв/дм<sup>3</sup>: (1) – 2132; (3) –

2397). Криві (2; 4) розраховані теоретично за моделлю Томаса



Рисунок 3.6 – Зміна концентрації іонів кадмію (1; 2), нікелю (3; 4) в 0,05 н розчинах сульфатів даних металів у залежності від пропущених об'ємів через катіоніт КУ-2-8 у Na<sup>+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>) (ПОДЄ, мг-екв/дм<sup>3</sup>: (1) – 2132; (3) – 2205). Криві (2; 4) розраховані теоретично за моделлю Томаса

# 3.3 Сорбція іонів міді, цинку, нікелю та кадмію на іоніті КУ-2-8 у кислій формі

На рис. 3.7–3.9 наведено вихідні криві сорбції іонів міді на катіоніті КУ-2-8 при вихідних концентраціях міді 10 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 20 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 50 мгекв/дм<sup>3</sup> (317,7 мг/дм<sup>3</sup>, 635,4 мг/дм<sup>3</sup> та 1588,5 мг/дм<sup>3</sup>). Вибір даних концентрацій обумовлений тим, що при ємності катіоніту приблизно 2000 мг-екв/дм<sup>3</sup>, навіть при об'ємі катіоніту 20 см<sup>3</sup>, об'єм розчинів, профільтрованих через катіоніт досягає, 1–6 дм<sup>3</sup>. При витраті розчинів 0,9 дм<sup>3</sup> за годину час на побудову кожної кривої буде досить значним при вибраних концентраціях. Якщо концентрації іонів важких металів будуть на 1–2 порядки нижчі, то час досліджень розтягнеться на місяці і роки. З іншого боку, математична обробка результатів дозволить прогнозувати ефективність іоніту й при вилученні іонів важких металів при значно нижчих концентраціях.



Рисунок 3.7 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2), кислотності (3), pH (4), 0,01 н розчину сульфату міді від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) у H<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2017 мг-екв/дм<sup>3</sup>). Крива (2) розраховується за моделлю Томаса

Як видно з рис. 3.7, повна обмінна динамічна ємність (ПОДЄ) катіоніту в Н<sup>+</sup>-формі по катіонах міді досягає 2017 мг-екв/дм<sup>3</sup>, ємність до проскоку досягає 1090 мг-екв/дм<sup>3</sup>. При цьому початкова концентрація міді в розчині досягала 10 мг-екв/дм<sup>3</sup>.



Рисунок 3.8 – Зміна концентрації іонів міді (1; 2), кислотності (3) та pH (4), 0,02 н розчину сульфату міді в залежності від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) у H<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2087 мг-екв/дм<sup>3</sup>). Крива (2) розраховується за моделлю Томаса

При концентрації міді 20 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 3.8) ПОДЄ катіоніту досягає 2087 мг-екв/дм<sup>3</sup>, обмінна динамічна ємність до проскоку – 1100 мг-екв/дм<sup>3</sup>. При початковій концентрації міді 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 3.9) ПОДЄ катіоніту – 2090 мг-екв/дм<sup>3</sup>, обмінна динамічна ємність до проскоку – 1050 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

У даному випадку процеси іонного обміну проходять в еквівалентних кількостях і ефективність вилучення іонів міді у вибраних діапазонах початкових концентрацій змінюється мало. Головні показники – ПОДЄ катіоніту по іонах міді та обмінна динамічна ємність до проскоку ОД $\varepsilon_{np}$  практично не залежить від початкової концентрації. За концентрацію проскоку в даному випадку прийняли концентрацію міді 1 мг/дм<sup>3</sup>.


Рисунок 3.9 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2), кислотності (3) та pH (4), 0,05 н розчину сульфату міді від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) у H<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2090 мг-екв/дм<sup>3</sup>). Крива (2) розраховується за моделлю Томаса

Про еквівалентність іонного обміну говорять і дані зі зміни кислотності розчинів при сорбції іонів міді (рис. 3.7-3.9). У цілому, незалежно від вихідної концентрації іонів міді, кислотність вихідного розчину при проходженні через катіоніт у кислій формі пропорційна кількості сорбованих іонів міді. Чим вища вихідна концентрація розчину іонів міді, кислотність тим вища профільтрованого розчину, тим нижчі значення рН даних розчинів. При концентрації сульфату міді 10 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 3.7) кислотність змінюється у межах 10-0,1 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а pH зростає від 1,96 до 4,08. При концентрації розчину сульфату міді 20 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 3.8) кислотність змінюється від 20 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 0,01 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а pH зростає від 1,60 до 3,78, при 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 3.9) кислотність падає з 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 0,05 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а рН зростає з 1,57 до 3,73.

Результати по сорбції іонів цинку на катіоніті КУ-2-8 у кислій формі наведені на рис. 3.10–3.12, а в сольовій – на рис. 3.1–3.6. При цьому при

підвищенні вихідної концентрації цинку від 10 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> при сорбції на катіоніті в кислій формі спостерігалось підвищення ПОДЄ з 2059 мгекв/дм<sup>3</sup> до 2145 мг-екв/дм<sup>3</sup>. При сорбції іонів цинку на катіоніті в сольовій формі ПОДЄ по іонах цинку незалежно від концентрації було на рівні 2390 мгекв/дм<sup>3</sup>. В усіх випадках з підвищенням концентрації металу зростала кислотність розчину, профільтрованого через іоніт у кислій формі, що свідчить про еквівалентний обмін протонів на іони металу. В цілому обмін іонів важких металів на іоніті в кислій формі описується рівнянням (3.1), в сольовій формі – рівнянням (3.2):

$$2\Pi - SO_3 H^+ + Me^{2+} = (\Pi - SO_3)_2 Me^{2+} + 2H^+, \qquad (3.1)$$

$$2\Pi - SO_3 Na^+ + Me^{2+} = (\Pi - SO_3)_2 Me^{2+} + 2Na^+$$
(3.2)

де П – залишок полімерної матриці катіоніту; Me – Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> та Ni<sup>2+</sup>.



Рисунок 3.10 – Залежність концентрації іонів цинку (1; 2), кислотності (3) та pH (4) 0,01 н розчину сульфату цинку при пропусканні його через катіоніт



КУ-2-8 у H<sup>+</sup>-формі ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2059 мг-екв/дм<sup>3</sup>). Крива (2) розрахована за рівнянням з моделі Томаса

Рисунок 3.11 – Зміна концентрації іонів цинку (1; 2), кислотності (3) та pH (4) 0,02 н розчину сульфату цинку при фільтруванні через катіоніт КУ-2-8 у H<sup>+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>) у залежності від пропущеного об'єму (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2137 мгекв/дм<sup>3</sup>). Криву (2) розраховували теоретично із моделі Томаса

При цьому значення кислотності в перших пробах фільтрату досягали 10 мг-екв/дм<sup>3</sup> – для розчину сульфату цинку концентрацію 10 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 20 мг-екв/дм<sup>3</sup> – для розчину з концентрацією ZnSO<sub>4</sub> 20 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> – для розчину ZnSO<sub>4</sub> з концентрацією 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>. З подальшим фільтруванням в усіх випадках кислотність розчинів знижувалась до сотих мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Для процесів сорбції цинку на катіоніті КУ-2-8 коефіцієнт у моделі Томаса досягав 0,013 дм<sup>3</sup>/(мг·год) для катіоніту в кислій формі та 0,0147 для катіоніту в Na<sup>+</sup>-формі.

В усіх випадках залежності між концентраціями у фільтратах після катіоніту від пропущеного об'єму, розраховані теоретично за моделлю Томаса, були цілком адекватними залежностям, отриманим експериментальним шляхом.



Рисунок 3.12 – Залежність концентрації іонів цинку (1;2), кислотності (3) та pH (4) 0,05 н розчину сульфату цинку від профільтрованого через катіоніт КУ-2-8 у H<sup>+</sup>-формі ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) об'єму (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2145 мг-екв/дм<sup>3</sup>). Крива (2) розрахована теоретично

Не дивлячись на те, що катіоніт КУ-2-8, згідно з теоретичними даними, має селективність по іонах кадмію нижчу за селективність по іонах міді, цинку або нікелю, його сорбція на даному катіоніті проходила досить ефективно, як при використанні катіоніту в сольовій (рис. 3.1-3.6) та кислій формах (рис. 3.13-3.15). У сольовій формі ПОДЄ іоніту досягала 2132-2124,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>, у кислій формі максимальна обмінна ємність іоніту досягала 2082 мг-екв/дм<sup>3</sup> при концентраціях металу в розчинах від 10 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Лише при концентрації кадмію у розчині 10 мг-екв/дм<sup>3</sup> ПОДЄ катіоніту по кадмію становила 1809 мг-екв/дм<sup>3</sup>, в інших випадках вона була на рівні 2060–2082 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Слід відмітити, що при сорбції іонів цинку та кадмію на катіоніті КУ-2-8 у сольовій формі обмінна динамічна ємність катіоніту до проскоку по обох видах катіонітів досягала 1250 мг-екв/дм<sup>3</sup>, так само, як і при використанні катіоніту в кислій формі. Обмін катіонами при вилученні іонів кадмію був

еквівалентний і відповідав механізму процесів, що описуються рівняннями (3.1) та (3.2). Коефіцієнти моделі Томаса, за якою розраховані теоретичні залежності концентрації від пропущеного об'єму розчину (вихідні криві сорбції), дорівнювали 0,005 для катіоніту в кислій формі та 0,0051 для катіоніту в сольовій формі. Теоретично розраховані залежності добре корелюють з експериментальними даними (Додаток Б).



Рисунок 3.13 – Залежність концентрації іонів кадмію (1; 2), кислотності (3) та pH (4) 0,01 н розчину сульфату кадмію від його об'єму, пропущеного через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в H<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ<sub>1</sub> = 1809 мг-екв/дм<sup>3</sup>).

Крива (2) розрахована за рівнянням C<sub>2</sub> =  $\frac{10}{1 + exp[0,005(2253 - 562\left(\frac{Vp}{0,9}\right)]}$ 



Рисунок 3.14 – Залежність концентрації іонів кадмію (1; 2), кислотності (3) та рН (4) 0,02 н розчину сульфату кадмію від його об'єму, пропущеного



через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в H<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2064 мг-екв/дм<sup>3</sup>).



Рисунок 3.15 – Залежність концентрації іонів кадмію (1; 2), кислотності (3) та pH (4) 0,05 н розчину сульфату кадмію від його об'єму, пропущеного через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в H<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2082 мг-екв/дм<sup>3</sup>).

Крива (2) розрахована теоретично (модель Томаса)

Подібні результати отримано при вилученні іонів нікелю із водних розчинів на катіоніті КУ-2-8 в сольовій (рис. 3.2, 3.4, 3.6) та кислій (рис. 3.16–3.18) формах. При цьому для катіоніту в сольовій формі значення ПОДЄ по іонах нікелю досягало 2201–2215 мг-екв/дм<sup>3</sup> при початкових концентраціях по нікелю від 10 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>. У кислій формі катіоніт мав ПОДЄ по іонах нікелю в межах від 2072 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 2115 мг-екв/дм<sup>3</sup> при тих самих початкових концентраціях. При концентрації 10 мг-екв/дм<sup>3</sup> обмінна динамічна ємність іоніту по іонах нікелю досягала 1500 мг-екв/дм<sup>3</sup> при використанні катіоніту в H<sup>+</sup>- та Na<sup>+</sup>-формі. Кінетична константа в моделі Томаса по нікелю для катіоніту в кислій формі була 0,01218, в сольовій формі – 0,1267 (табл. 3.2). Теоретично розраховані криві сорбції нікелю на катіоніті КУ-2-8 добре корелювали з вихідними кривими сорбції, отриманими експериментально.



Рисунок 3.16 – Залежність концентрації іонів нікелю (1; 2), кислотності (3) та pH (4) 0,01 н розчину сульфату нікелю від його об'єму, пропущеного через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в H<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2072 мг-екв/дм<sup>3</sup>).

Крива (2) розрахована теоретично за моделлю Томаса



Рисунок 3.17 – Залежність концентрації іонів нікелю (1; 2), кислотності (3) та pH (4) 0,02 н розчину сульфату нікелю від його об'єму, пропущеного через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в H<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2115 мг-екв/дм<sup>3</sup>).

Крива (2) розрахована теоретично за рівнянням з моделі Томаса



Рисунок 3.18 – Залежність концентрації іонів нікелю (1; 2), кислотності (3), pH (4) 0,05 н розчину сульфату нікелю від його об'єму, пропущеного через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в H<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2093 мг-екв/дм<sup>3</sup>). Крива (2) розрахована теоретично за рівнянням C<sub>2</sub> =  $\frac{50}{1+\exp[0,01218(1367-1470(\frac{V_p}{0.9})]}$ 

## 3.4 Сорбція суміші іонів важких металів на катіоніті КУ-2-8 у кислій формі

Враховуючи те, що в стічних водах гальванічних виробництв завжди присутні суміші катіонів важких металів, було вивчено процеси сорбції катіонів важких металів із розчинів, що містять суміші даних металів. Для того щоб спростити задачу визначення взаємного впливу катіонів на їх сорбцію на катіоніті КУ-2-8, було вивчено процеси сорбції іонів цинку, кадмію та нікелю у присутності іонів міді. В разі, коли в якомусь випадку було б досягнуто відчутного розділення катіонів при їх сорбції в присутності іонів міді, досить легко було б визначити відносну селективність катіоніту по інших катіонах при порівнянні їх між собою.

У даному випадку концентрації іонів міді в розчинах змінювали від 5 мгекв/дм<sup>3</sup> до 25 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Інші катіони брали у таких самих концентраціях. Так, були використані суміші, що містили 5 мг-екв/дм<sup>3</sup> сульфату міді та 5 мг-екв/дм<sup>3</sup> сульфату цинку, 5 мг-екв/дм<sup>3</sup> іонів міді та 5 мг-екв/дм<sup>3</sup> іонів кадмію, 5 мгекв/дм<sup>3</sup> іонів міді та 5 мг-екв/дм<sup>3</sup> іонів нікелю. Крім того, були використані суміші, що містили по 10 мг-екв/дм<sup>3</sup> іонів міді та цинку, іонів міді та кадмію, іонів міді та нікелю. Також були використані розчини, що містили суміші двох металів у концентраціях 25 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Комбінації металів такі самі, як і в попередніх випадках.

На рисунках 3.19–3.21 представлені експериментальні та теоретично розраховані залежності концентрації металів від об'єму очищеного фільтрату. На рис. 3.19 (а) представлено процеси сорбції металів  $Cu^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  при вихідних концентраціях 5 мг-екв/дм<sup>3</sup>, на рис. 3.19 (б) наведено залежності з очищення розчинів із концентрацією металів 10 мг-екв/дм<sup>3</sup>, на рис. 3.19 (в) – залежності, отримані при концентраціях металів 25 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

На рис. 3.20 (а, б, в) представлено результати адсорбції міді та кадмію при концентраціях 5 мг-екв/дм<sup>3</sup> (а), 10 мг-екв/дм<sup>3</sup> (б) та 25 мг-екв/дм<sup>3</sup> (в). На рис. 3.21 (а, б, в) представлено дані сорбційного вилучення іонів міді та нікелю при таких самих концентраціях.



a)







Рисунок 3.19 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2), цинку (3; 4), кислотності (5) та рН (6) 0,005 н (а), 0,01 н (б), 0,025 н (в) розчинів суміші

сульфатів міді та цинку в залежності від пропущених об'ємів через катіоніт КУ-2-8 в Н<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ, мг-екв/дм<sup>3</sup>: а) (1) – 1034; (3) – 1028; б) (1) – 1128; (3) – 1080; в) (1) – 1050; (3) – 1058)

Як видно з рис. 3.19, у вибраному діапазоні концентрацій іони міді та цинку вилучаються однаково ефективно. Значення ПОДЄ обох видів іонів дуже близькі між собою при різних рівнях концентрацій іонів у воді. При цьому дуже близькими є значення обмінних динамічних ємностей іоніту до проскоку по іонах міді і цинку. Зміна кислотності з об'ємом профільтрованих розчинів та pH середовища свідчать про еквівалентний обмін іонів важких металів на протони. Враховуючи реальні ємності іоніту по іонах міді та цинку, було перераховано значення параметра Q у рівняннях (3.1), (3.3), (3.4), (3.6) та (3.7). При цьому об'єм іоніту для кожного металу приймали таким, який дорівнює 10 см<sup>3</sup>, маса іоніта 3,7 г. Отримані рівняння для теоретичного розрахунку залежностей концентрації металу від об'єму профільтрованого розчину наведено на рис. 3.19–3.21.



a)







Рисунок 3.20 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2), кадмію (3; 4), кислотності (5) та pH (6) 0,005 н (а), 0,01 н (б), 0,025 н (в) розчинів суміші

сульфатів міді та кадмію в залежності від пропущених об'ємів через катіоніт КУ-2-8 в Н<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ, мг-екв/дм<sup>3</sup>: а) (1) – 1030; (3) – 1005; б) (1) – 1065; (3) – 1055; в) (1) – 1057; (3) – 1059)

Щодо сорбції іонів міді разом з іонами кадмію (рис. 3.20), то лише при концентрації іонів по 5 мг-екв/дм<sup>3</sup> було відмічено певну різницю значень ПОДЄ міді та кадмію. В даному випадку ПОДЄ по міді досягала 996 мг-екв/дм<sup>3</sup>, тоді як по кадмію – 1042 мг-екв/дм<sup>3</sup>. В усіх інших випадках суттєвої різниці як по ПОДЄ, так і по ОДЄ по проскоку між міддю та кадмієм відмічено не було.

Зміна кислотності розчинів при їх фільтруванні через катіоніт КУ-2-8 у кислій формі та їх рН відповідали умовам еквівалентного обміну важких металів на протони при всіх концентраціях важких металів.

Теоретично розраховані криві сорбції міді та цинку з розчину їх суміші та міді і кадмію з їх суміші адекватні кривим, отриманим експериментально.



a)



Рисунок 3.21 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2), нікелю (3; 4), кислотності (5) та pH (6) 0,005 н (а), 0,01 н (б), 0,025 н (в) розчинів суміші сульфатів міді та нікелю в залежності від пропущених об'ємів через катіоніт КУ-2-8 у H<sup>+</sup>-формі (ПОДЄ, мг-екв/дм<sup>3</sup>: а) (1) – 996; (3) – 1042; б) (1) – 1023; (3) – 1050; в) (1) – 1027, (3) – 1047)

Щодо сорбції суміші іонів міді та нікелю на катіоніті КУ-2-8, то можна сказати, що дані метали мають практично однакову селективність при сорбції на сильнокислотному катіоніті. Це видно за дуже близькими значеннями ПОДЄ обох металів практично при всіх вибраних концентраціях розчинів. При цьому при концентраціях 5 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 25 мг-екв/дм<sup>3</sup> ОДЄ до проскоку по обох металах досягала 1500 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Кислотність розчинів суміші металів зростає пропорційно сорбції іонів нікелю та міді. Значення рН змінюються у відповідності зі зменшенням кислотності розчинів та з вичерпанням ємності катіоніту по іонах важких металів.

Теоретично розраховані залежності концентрації металів від профільтрованого об'єму розчину за моделлю Томаса добре корелюють із залежностями, отриманими експериментальним шляхом.

#### 3.5 Теоретично розраховані об'єми очищених розчинів іонів важких металів

Як уже було відмічено вище, детальне вивчення процесів іонного обміну є досить тривалим та складним процесом. З іншого боку, при значенні початкових концентрацій металів, навіть до 10–50 мг-екв/дм<sup>3</sup>, час отримання вихідної кривої сорбції зростає в десятки разів. Навіть при об'ємі іоніту 20 см<sup>3</sup> для побудови вихідної кривої сорбції металу при початковій концентрації 1 мгекв/дм<sup>3</sup> необхідно відфільтрувати ~ 100 дм<sup>3</sup> розчину. Допустима швидкість фільтрування при вибраному об'ємі іоніту не перевищує 0,9 дм<sup>3</sup>/год. Тому, враховуючи високий рівень кореляції між експериментально отриманими залежностями між концентраціями іонів на виході із колонки з іонітом і пропущеним об'ємом розчину із теоретично розрахованими залежностями, отриманими за моделлю Томаса, вихідні криві сорбції за низьких концентрацій доцільно розраховувати теоретично. Рівняння для розрахунку вихідних кривих сорбції при початковій концентрації металів, як і самі розраховані вихідні криві сорбції, наведені на рис. 3.22. Як видно з рисунку, помітні концентрації металів можуть проскакувати при витраті 30–40 дм<sup>3</sup> розчинів. Повне вичерпання ємності іоніту наступає при очищенні 80–100 дм<sup>3</sup> розчинів.



Рисунок 3.22 – Теоретично розраховані вихідні криві сорбції іонів міді (1), цинку (2), кадмію (3) та нікелю (4) при пропусканні 0,001 н розчинів сульфатів даних металів через катіоніт КУ-2-8 у Н<sup>+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>) (ПОДЄ, мг-екв/дм<sup>3</sup>: 1 – 1841,1; 2 – 1822,7; 3 – 1811,01; 4 – 1876,3)

Виходячи з рівняння (3.7), можна легко визначити об'єм розчину ( $V_p$ ), який можна очистити від іонів металів до концентрацій проскоку. Дана залежність описується рівнянням (3.8):

$$V_p = \left(\frac{Q \cdot M}{C_0} - \frac{v \cdot ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)}{C_0 \cdot K}\right) \cdot 50, \, \text{дм}^3,$$
(3.8)

де *Q* – максимальна концентрація металу у твердій фазі (катіоніті), мг/г; *M* – маса сорбенту, г; *v* – об'ємна швидкість фільтрування, дм<sup>3</sup>/год; *C*<sub>0</sub> – початкова концентрація іонів металів у розчинах, мг/дм<sup>3</sup>; С – концентрація металу на виході із колонки, заповненої катіонітом (концентрація проскоку), мг/дм<sup>3</sup>;

K – константа моделі Томаса, дм<sup>3</sup>/(мг·год).

Результати розрахунків наведені в табл. 3.3–3.6. Дані результати доцільно використовувати як вихідні дані при проєктуванні установок для іонообмінного очищення води від іонів важких металів. Рівняння (3.8) можна ефективно використовувати для отримання вихідних технологічних даних при проєктуванні іонообмінних установок з вилучення важких металів із води.

Таблиця 3.3 – Залежність об'єму очищеного розчину сульфату міді на 1 дм<sup>3</sup> катіоніту КУ-2-8 у Н<sup>+</sup>-формі від початкової концентрації та концентрації проскоку

<b>№</b> 3/п	$C_{\circ}$ ME/IM <sup>3</sup>	цм <sup>3</sup> <i>С</i> , мг/дм <sup>3</sup>	Об'єм очищеного
J 12 5/11			розчину
1	2	3	4
1		1,0	3416,98
2	15,9	0,5	3206,41
3		0,1	2732,27
4		1,0	1603,20
5	31,8	0,5	1500,37
6		0,1	1265,18
7		1,0	1028,57
8	47,7	0,5	960,54
9		0,1	804,16
10		1,0	750,19
11	63,6	0,5	699,36
12		0,1	582,23

№ 3/п	<i>C</i> <sub>0</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	<i>С</i> , мг/дм <sup>3</sup>	Об'єм очищеного розчину
1	2	3	4
1		1,0	3647,12
2	15,9	0,5	3489,03
3		0,1	3133,06
4		1,0	1744,51
5	31,8	0,5	1667,31
б		0,1	1490,73
7		1,0	1132,80
8	47,7	0,5	1081,73
9		0,1	964,32
10		1,0	833,65
11	63,6	0,5	795,50
12		0,1	707,56

Таблиця 3.4 – Залежність об'єму очищеного розчину сульфату цинку на 1 дм<sup>3</sup> катіоніту КУ-2-8 у Н<sup>+</sup>-формі від початкової концентрації та концентрації проскоку

Таблиця 3.5 – Залежність об'єму очищеного розчину сульфату кадмію на 1 дм<sup>3</sup> катіоніту КУ-2-8 у Н<sup>+</sup>-формі від початкової концентрації та концентрації проскоку

No 3/п	$C_{\alpha}$ MF/IM <sup>3</sup>	$C M \Gamma / \pi M^3$	Об'єм очищеного
J = 3/11		C, MI/AM	розчину
1	2	3	4
1		1,0	5754,58
2	15,9	0,5	5343,55
3		0,1	4418,03
4	31,8	1,0	2671,77

Продовження таблиці 3.5

1	2	3	4
5		0,5	2471,04
6		0,1	2011,95
7		1,0	1702,65
8	47,7	0,5	1569,86
9		0,1	1264,60
10		1,0	1235,52
11	63,6	0,5	1136,31
12		0,1	907,66

Таблиця 3.6 – Залежність об'єму очищеного розчину сульфату нікелю на 1 дм<sup>3</sup> катіоніту КУ-2-8 у Н<sup>+</sup>-формі від початкової концентрації та концентрації проскоку

No 3/п	$C_{\circ}$ ME/IM <sup>3</sup>	$C M \Gamma / \pi M^3$	Об'єм очищеного
J = 5/11	C <sub>0</sub> , MI/ДМ	С, ші/ди	розчину
1	2	3	4
1		1,0	3195,64
2	15,9	0,5	3026,90
3		0,1	2646,97
4		1,0	1513,45
5	31,8	0,5	1431,05
6		0,1	1242,59
7		1,0	976,73
8	47,7	0,5	922,22
9		0,1	796,90
10		1,0	715,52
11	63,6	0,5	674,80
12		0,1	580,94

Із наведених результатів видно, що в діапазоні концентрацій важких металів від 5 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> катіоніт КУ-2-8 має приблизно рівну селективність по всіх катіонах (табл. 3.7), не дивлячись на те, що згідно з роботою [182] ряд селективності для сильнокислотних катіонітів має вигляд:

$$Hg^{2+} < Cd^{2+} < Mn^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}.$$

Таблиця 3.7 – Залежність повної обмінної ємності катіоніту КУ-2-8 по катіонах важких металів у залежності від типу металу та концентрації розчинів

N⁰		Концентрація розчину,	Форма	ПОДЄ,
3/П	метал	мг-екв/дм <sup>3</sup>	катіоніту	мг-екв/дм <sup>3</sup>
1	2	3	4	5
1		10	$H^+$	2017
2		20	$H^+$	2087
3	$Cu^{2+}$	50	$\mathrm{H}^+$	2090
4	Cu	10	Na <sup>+</sup>	2090
5		20	Na <sup>+</sup>	2095
6		50	Na <sup>+</sup>	2132
7		10	$H^+$	2059
8		20	$\mathrm{H}^+$	2137
9	$7n^{2+}$	50	$\mathrm{H}^+$	2145
10		10	Na <sup>+</sup>	2383
11		20	Na <sup>+</sup>	2387
12		50	Na <sup>+</sup>	2397
13		10	$\mathrm{H}^+$	2089
14		20	$\mathrm{H}^+$	2064
15	$\mathbf{C}d^{2+}$	50	$\mathrm{H}^+$	2082
16	Cu	10	Na <sup>+</sup>	2123
17		20	Na <sup>+</sup>	2245
18		50	Na <sup>+</sup>	2132

Продовження таблиці 3.7

1	2	3	4	5
19	N: <sup>2+</sup>	10	$\mathrm{H}^+$	2072
20		20	$\mathrm{H}^+$	2115
21		50	$\mathrm{H}^+$	2093
22		10	Na <sup>+</sup>	2201
23		20	Na <sup>+</sup>	2217
24		50	Na <sup>+</sup>	2205
25		5+5	$\mathrm{H}^+$	1034+1038
26	$Cu^{2+}+Zn^{2+}$	10+10	$\mathrm{H}^+$	1128+1080
27		25+25	$\mathrm{H}^+$	1050+1058
28		5+5	$\mathrm{H}^+$	996+1042
29	$Cu^{2+}+Cd^{2+}$	10+10	$\mathrm{H}^+$	1023+1050
30		25+25	$\mathrm{H}^+$	1027+1047
31		5+5	$\mathrm{H}^+$	1030+1005
32	Cu <sup>2+</sup> +Ni <sup>2+</sup>	10+10	$\mathrm{H}^+$	1065+1055
33		25+25	$\mathrm{H}^+$	1057+1059

Очевидно, що певна відмінність у селективності катіоніту по іонах кадмію, цинку, міді та нікелю помітна лише при дуже низьких концентраціях катіонів при достатній концентрації фонового інертного електроліту. Проте в процесах вилучення катіонів важких металів, при очищенні гальваностоків чи інших стічних вод важливо максимально використовувати ємність катіоніту. Для цього необхідно досягти за можливістю більш повного насичення катіонів важких металів, при евідбувається. При сорбції катіонів важких металів із їхніх сумішей відбувається ефективне поглинання на катіоніті КУ-2-8. При цьому ємність катіоніту по певному виду катіонітів пропорційна концентрації даних катіонів у воді. Це справедливо не лише при

приблизно рівних концентраціях тих чи інших катіонів, але і при значних відмінностях у їх концентраціях [118].

Тобто, застосування сильнокислотних катіонітів при вилученні важких металів із стічних вод дозволяє ефективно вирішувати проблему очищення води, але не вирішує задачі розділення важких металів при їх вилученні з води.

У таблиці 3.7 видно, що катіоніт у Na<sup>+</sup>-формі має дещо вищу ємність по катіонах важких металів у порівнянні з H<sup>+</sup>-формою. Проте ця різниця дуже незначна, щоб вплинути на вибір форми катіоніту при очищенні води. Скоріше на вибір впливає спосіб регенерації катіоніту та подальша технологія переробки регенераційних розчинів. У разі кислої регенерації та переробки регенераційних розчинів методом електроекстракції важких металів краще використовувати катіоніт у кислій формі. При переробці відпрацьованих розчинів шляхом гідролізу з допомогою основних реагентів краще проводити сольову регенерацію катіоніту та використовувати катіоніт у Na<sup>+</sup>-формі.

### 3.6 Оцінка ефективності кислотної та сольової регенерації катіоніту КУ-2-8 в $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ та $Ni^{2+}$ -формі

Відомо, що сильнокислотні катіоніти в сольовій формі досить ефективно регенеруються як розчинами кислоти, так і розчинами хлориду чи сульфату натрію. Результати з десорбції іонів міді з катіоніту КУ-2-8 представлені на рис. 3.23–3.25.



Рисунок 3.23 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2; 3) та кислотності (4; 5; 6) від пропущеного об'єму розчинів сірчаної кислоти

концентрацією 5 % (1; 4), 8 % (2; 5), 10 % (3; 6) через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>формі, об'ємом 20 см<sup>3</sup>



Рисунок 3.24 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2) від пропущеного об'єму розчинів сульфату натрію концентрацією 10 % через іоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>-формі об'ємом 20 см<sup>3</sup> (1) та 40 см<sup>3</sup> (2)

Як видно з рис. 3.23 та 3.24, ефективність десорбції зростає з підвищенням концентрації кислого розчину. При цьому максимальна концентрація іонів міді в регенераційному розчині зростає з 562 мг-екв/дм<sup>3</sup> при використанні 5 %-ї H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 801–823 мг-екв/дм<sup>3</sup> при застосуванні сірчаної кислоти концентрацією 8–10 %. При витраті 100 см<sup>3</sup> регенераційного розчину ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) при використанні 5 %-ї кислоти ступінь десорбції міді досягає 75,7 %, при використанні 8%-ї кислоти 91,1 %, а 10%-ї кислоти – 92,1 % (рис. 3.25).



Рисунок 3.25 – Залежність ступеню десорбції іонів міді (1; 2; 3; 4; 5) від витрати 5 % (1), 8 % (2), 10 % (3) сірчаної кислоти та 10 % розчину сульфату натрію (4; 5) через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>-формі об'ємом 20 см<sup>3</sup> (1; 2; 3; 4) та 40 см<sup>3</sup> (5)

При цьому залишкова кислотність розчинів досягає відповідно 900 мгекв/дм<sup>3</sup>, 1500 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 1600 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Очевидно, що вибір концентрації кислоти залежить від способу переробки регенераційного розчину. Для електроекстракції важливим є визначення впливу кислотності на ефективність відновлення металу. При витраті 12 об'ємів розчину, що дорівнюють об'єму іоніту (240 см<sup>3</sup> та 20 см<sup>3</sup>), ступінь десорбції міді для 5 % розчину сірчаної кислоти складає 97,6 %, для 8 % кислоти – 99,5 %, для 10 % – 100 % при кислотності розчинів відповідно 975 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 1675 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 2060 мгекв/дм<sup>3</sup>.

При використанні 10%-го розчину сульфату натрію десорбція міді відбувається краще, ніж для 10%-ї сірчаної кислоти. І це зрозуміло, адже селективність катіоніту вища по іонах Na<sup>+</sup> в порівнянні з H<sup>+</sup>. Цікаво відмітити, що при збільшенні об'єму іоніту з 20 см<sup>3</sup> до 40 см<sup>3</sup> максимальна концентрація міді досягає 780–890 мг-екв/дм<sup>3</sup> і на такому рівні вона знаходиться у перших 3х пробах регенераційного розчину. Очевидно, що у виробничих умовах, при використанні великих об'ємів іоніту в регенераційних розчинах можна досягти концентрації важких металів на рівні 890 мг-екв/дм<sup>3</sup> при надлишку солі на рівні ~ 520 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Це суттєво скоротить процеси переробки регенераційних розчинів.

Подібні дані отримали і при регенерації катіоніту КУ-2-8 в Zn<sup>2+</sup>-формі (рис. 3.26–3.27). Як видно із наведених рисунків, при десорбції цинку його максимальна концентрація в регенераційних розчинах складала 563 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 800 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 827 мг-екв/дм<sup>3</sup>, відповідно для 5-, 8- та 10%-ї сірчаної кислоти. При цьому залишкова кислотність розчинів досягала відповідно 200 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 550 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 1100 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Основна маса цинку вимивалася в перших 5-ти пробах регенераційного розчину ( $V_p = 100 \text{ см}^3$ ,  $V_i = 20 \text{ см}^3$ ). При цьому ступінь десорбції для 5 %-ї кислоти складав 75,7 %, для 8%-ї – 88,5 % та 10%-ї кислоти – 93,0 %.



Рисунок 3.26 – Залежність вихідної концентрації іонів цинку (1; 2; 3), кислотності розчину (4; 5; 6) від пропущеного об'єму розчинів сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1; 4), 8 % (2; 5), 10 % (3; 6) через катіоніт КУ-2-8 у Zn<sup>2+</sup>формі ( $V_i = 20$  см<sup>3</sup>)



Рисунок 3.27 – Залежність ступеня десорбції іонів цинку (1; 2; 3) від пропущеного об'єму розчину сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1), 8 % (2),

10 % (3) через катіоніт КУ-2-8 у  $Zn^{2+}$ -формі ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ )

При регенерації катіоніту КУ-2-8 в Cd<sup>2+</sup>-формі при використанні 5 % та 8 % сірчаної кислоти регенерація проходила менш ефективно, чим у випадку десорбції міді і цинку (рис. 3.28, 3.29). Максимальна концентрація кадмію у регенераційних розчинах складала 558 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 730 мг-екв/дм<sup>3</sup> при концентрації кислоти відповідно 5 % та 8 %.



Рисунок 3.28 – Залежність вихідної концентрації іонів кадмію (1; 2; 3) та кислотності (4; 5; 6) від об'єму пропущеного розчину 5 % (1; 4), 8 % (2; 5), 10 % (3; 6) сірчаної кислоти через катіоніт КУ-2-8 в Cd<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>)

При використанні 10%-ї кислоти максимальна концентрація кадмію у розчині досягла 940 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Проте при пропусканні 100 см<sup>3</sup> регенераційних розчинів ступінь десорбції кадмію 5 %, 8 % та 10% сірчаною кислотою відповідно складав 69,7 %, 82,0 % та 89,7 %, що дещо нижче, ніж при десорбції іонів міді та цинку. Хоча в цілому процеси десорбції міді, цинку та кадмію за своєю ефективністю при використанні кислих розчинів з однаковими концентраціями сірчаної кислоти відрізняються мало.



Рисунок 3.29 – Залежність ступеня десорбції іонів кадмію (1; 2; 3) від витрати сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1), 8 % (2), 10 % (3) через катіоніт КУ-2-8 в Cd<sup>2+</sup>-формі ( $V_i = 20$  см<sup>3</sup>)

Подібні залежності отримали і при проведенні десорбції іонів нікелю з катіоніту КУ-2-8 при використанні розчинів сірчаної кислоти (рис. 3.30, 3.31). У даному випадку при витраті 5 об'ємів регенераційного розчину на 1 об'єм іоніту ступінь десорбції кадмію складав 68,8 %, 84,0 % та 90,6 % відповідно для розчинів сірчаної кислоти концентрацією відповідно 5 %, 8 % та 10 %. При витраті 9-ти об'ємів регенераційного розчину на 1 об'єм іоніту ступінь його

регенерації досягав відповідно 90,2 %, 99,0 % та 100 % для розчинів H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрацією 5 %, 8 % та 10 %.



Рисунок 3.30 – Залежність вихідної концентрації іонів нікелю (1; 2; 3), кислотності (4; 5; 6) від витрати сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1; 4), 8 % (2; 5), 10 % (3; 6) через катіоніт КУ-2-8 в Ni<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>)



Рисунок 3.31 – Залежність ступеня десорбції іонів нікелю (1; 2; 3) від витрати сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1), 8 % (2), 10 % (3) через катіоніт КУ-2-8 в Ni<sup>2+</sup>-формі ( $V_i = 20$  см<sup>3</sup>)

# 3.7 Визначення ефективності кислотної регенерації катіоніту КУ-2-8 в $Cu^{2+}+Zn^{2+}, Cu^{2+}+Cd^{2+}$ та $Cu^{2+}+Ni^{2+}$ -формі

Досить ефективно проходила десорбція іонів важких металів із катіоніту КУ-2-8, який був у змішаній сольовій формі. Так, при обробці катіоніту у Cu<sup>2+</sup> та Zn<sup>2+</sup>-формі 5 %, 8 % та 10%-ми розчинами сірчаної кислоти іони міді та цинку вимивались досить рівномірно (рис. 3.32-3.34). Різниця в концентраціях вимитих з іоніту металів була зовсім незначною. Тому в цілому говорити про те, що дані метали можна розділяти при їх десорбції з іоніту, неможливо. Так, при витраті 5 об'ємів розчинів кислот на 1 об'єм іоніту (100 см<sup>3</sup>) ступінь десорбції міді складав 80,0 %, 77,8 % та 88,0 %, ступінь десорбції цинку – 80,4 %, 86,9 % та 94,0 % відповідно для розчинів сірчаної кислоти концентрацією 5 %, 8 % та 10 %. Як видно із наведених даних, різниця в отриманих результатах зовсім незначна.



Рисунок 3.32 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2; 3), цинку (4; 5; 6) від пропущеного об'єму сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1; 4), 8 % (2; 5), 10 % (3; 6) через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>)



Рисунок 3.33 – Залежність кислотності (1; 2; 3) від пропущеного об'єму сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1), 8 % (2), 10 % (3) через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>-формі ( $V_i = 20$  см<sup>3</sup>)



Рисунок 3.34 – Залежність ступеня десорбції іонів міді (1; 2; 3) та цинку (4; 5; 6) від пропущеного об'єму сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1; 4), 8 % (2; 5), 10 % (3; 6) через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>)

Подібні результати отримано і при регенерації катіоніту КУ-2-8 в  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ -формі (рис. 3.35–3.37). Але якщо у попередньому випадку дещо краще десорбувались іони цинку в порівнянні з іонами міді, то в даному випадку краще десорбувались іони міді в порівнянні з іонами кадмію. Проте і в даному випадку різниця у концентраціях іонів міді та кадмію у регенераційних розчинів не настільки значна, щоб даний процес можна було використати для розділення іонів.



Рисунок 3.35 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2; 3), кадмію (4; 5; 6) від пропущеного об'єму сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1; 4), 8 % (2; 5), 10 % (3; 6) через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>)

Слід відмітити, що іони міді в гальваностоках не так вже і часто знаходяться у суміші з іонами цинку, кадмію та нікелю. Скоріше фахівці мають справу з розчинами, де присутні іони кадмію, нікелю та цинку поряд з іншими іонами. Іони міді, скоріше за все, можуть бути присутні в розчинах разом з іонами амонію, магнію.



Рисунок 3.36 – Залежність кислотності (2; 2; 3) від пропущеного об'єму сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1), 8 % (2), 10 % (3) через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>-формі ( $V_i = 20$  см<sup>3</sup>)



Рисунок 3.37 – Залежність ступеня десорбції іонів міді (1; 2; 3) та кадмію (4; 5; 6) від пропущеного об'єму сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1; 4), 8 % (2; 5), 10 % (3; 6) через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>)

Проте іони міді краще аналізувати в сумішах, тому в роботі були вивчені процеси сорбції та десорбції іонів міді в присутності іонів кадмію, цинку та нікелю. З отриманих результатів видно, що при високих концентраціях дані іони практично сорбуються і десорбуються однаково ефективно, тому використати ці процеси для розділення катіонів у даних умовах практично неможливо.

Якщо при сорбції і десорбції суміші іонів міді та цинку, міді та кадмію ще можна було помітити відмінність, то при сорбції і десорбції суміші іонів міді та нікелю дана відмінність є мінімальною. Так, при регенерації катіоніту КУ-2-8 в  $Cu^{2+}$ , Ni<sup>2+</sup>-формі вихідні криві десорбції (рис. 3.38–3.39) та залежності за ступенем десорбції (рис. 3.40) є дуже близькими для міді та нікелю.



Рисунок 3.38 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2; 3), нікелю (4; 5; 6) від пропущеного об'єму сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1; 4), 8 % (2; 5), 10 % (3; 6) через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>)



Рисунок 3.39 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2; 3), нікелю (4; 5; 6) та кислотності (7; 8; 9) від пропущеного об'єму сірчаної кислоти, концентрацією 5 % (1; 4; 7), 8 % (2; 5; 8), 10 % (3; 6; 9) через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>)



Рисунок 3.40 – Залежність ступеня десорбції іонів міді (1; 2; 3) та нікелю (4; 5; 6) від витрати сірчаної кислоти концентрацією 5 % (1; 4), 8 % (2; 5), 10 % (3; 6), пропущеної через катіоніт КУ-2-8 у Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>-формі ( $V_i = 20$  см<sup>3</sup>)

Тому, в цілому, можна сказати, що катіоніт КУ-2-8 ефективно сорбує катіони важких металів як індивідуально, так і в суміші даних катіонів, ефективно регенерується кислотою та сіллю й може бути використаний для очищення стічних вод від іонів важких металів.

#### Висновки до розділу 3

У роботі було вивчено процеси сорбції іонів міді, цинку, кадмію та нікелю на катіоніті КУ-2-8 в кислій та сольовій формах при різних концентраціях важких металів та процеси сорбції з розчинів сумішей важких металів.

Досліджено, що значення ПОДЄ іоніту в кислій формі по іонах міді досягає в середньому 2065 мг-екв/дм<sup>3</sup>, по іонах цинку – 2113,7 мг-екв/дм<sup>3</sup>, кадмію – 1985 мг-екв/дм<sup>3</sup>, нікелю – 2093,3 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а ПОДЄ в сольовій формі по іонах міді – 2105,7 мг-екв/дм<sup>3</sup>, цинку – 2389 мг-екв/дм<sup>3</sup>, кадмію – 2126,3 мг-екв/дм<sup>3</sup>, нікелю – 2207 мг-екв/дм<sup>3</sup>. У цілому, процеси сорбції відбувались досить ефективно по всіх іонах важких металів.

Розраховано математичну модель Томаса для вихідних кривих сорбції металів на катіоніті КУ-2-8 в Н<sup>+</sup>- та Na<sup>+</sup>-формі в динамічних умовах при постійній швидкості фільтрування розчину через колонку. Теоретично розраховані криві дуже високо корелюють з кривими, отриманими експериментальним шляхом.

Вивчено процеси сорбції іонів цинку, кадмію та нікелю у присутності іонів міді на катіоніті КУ-2-8 у кислій формі. Показано, що значення ПОДЄ металів у суміші в середньому складає 1043 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Із результатів можна сказати, що дані метали мають практично однакову селективність на іоніті. Це видно за дуже близькими значеннями ПОДЄ обох металів практично при всіх вибраних концентраціях розчинів. Також для сорбції суміші металів було розраховано математичну модель Томаса для кожної кривої, теоретичні та криві, отримані практично, добре корелюють між собою.

На основі отриманих результатів сорбції іонів важких металів експериментальним і теоретичним способами було розраховано залежність об'єму очищеного розчину сульфату міді, цинку, кадмію та нікелю на 1 дм<sup>3</sup> катіоніту КУ-2-8 в Н<sup>+</sup>-формі від початкової концентрації та концентрації проскоку. Дані результати можна використовувати при проєктуванні установок для іонообмінного очищення води від іонів важких металів.

Показано, що ступінь регенерації сірчаною кислотою та розчином сульфату натрію іоніту в сольовій формі відбувається досить ефективно. Ступінь десорбції металів сягає 70–100 %.

Даний іоніт можна використовувати для створення маловідходних технологій очищення стічних вод від іонів важких металів разом з іншими методами очищення.
#### РОЗДІЛ 4

## ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ПЕРЕРОБКИ ЕЛЮАТІВ, ЩО МІСТЯТЬ ІОНИ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЄЮ

Іонообмінні процеси вилучення іонів важких металів із промивних та стічних вод гальванічних виробництв, у кольоровій металургії та інших галузях є найбільш перспективними [191]–[193]. Вони характеризуються простотою, надійністю та високою ефективністю. Проте недостатня вивченість процесів регенерації іонітів, і особливо процесів переробки регенераційних розчинів, суттєво обмежує застосування методу. Хоча переваги його очевидні. Насамперед ланий метод **ДОЗВОЛЯ** Є організувати замкнуті цикли водокористування. Запобігання скиду стічних вод, що містять іони важких металів, у каналізацію чи природні водойми дозволяє значно покращити екологічну ситуацію.

Особливо це важливо для великих міст, де на міських очисних спорудах накопичується багато мільйонів тонн відпрацьованого активного мулу, що містить важкі метали [194]–[195]. Без важких металів цей матеріал широко застосовується як органічне добриво. Крім твердих відходів, важкі метали накопичуються у донних відкладеннях як штучних, так і природних водойм. Це стосується ставків-охолоджувачів атомних і теплових електростанцій, річок, водосховищ, озер та інших водойм.

Якщо врахувати, що важкі метали є одними з найнебезпечніших забруднювачів, які значною мірою обумовлюють аномальне поширення в Україні багатьох хвороб, у тому числі й онкозахворювань, то стає зрозумілою гостра необхідність швидкого вирішення проблеми захисту людей і природних екосистем від шкідливого впливу цих токсикантів.

Кращим вирішенням проблеми є застосування замкнутих систем водокористування в гальванічних виробництвах, металургії та машинобудуванні [196]–[198]. Це дасть можливість уникнути скиду будь-яких стічних вод, що містять важкі метали, в каналізацію або водойми. Досить перспективним у даному випадку є іонний обмін, який дозволяє не лише вилучати важкі метали із промивних чи стічних вод, але і виділяти метали із регенераційних розчинів. Насамперед це можливо робити за допомогою електроекстракції. Вилучення металів важливе не тільки тому, що вони є токсичними, але і тому, що вони є дорогою сировиною, руди якої є малопоширеними. Наприклад, виробництво металевого кадмію у світі досягає всього 12 тисяч тонн за рік. Часто у відходах вміст важких металів вищий, ніж у природних рудах. Тому вилучення важких металів при очищенні промислових стічних вод, без сумніву, є важливою проблемою. Особливо перспективними процесами при переробці елюатів, що містять важкі метали, є електроліз та електродіаліз.

### 4.1 Вилучення міді та кадмію електроекстракцією в одно- та двокамерних електролізерах

Виділення міді та кадмію із регенераційних розчинів при іонообмінному очищенні води не є складною проблемою. Мідь легко відновлюється електрохімічно, навіть з кислих розчинів, тому що в ряду активності вона стоїть після водню і відновлюється краще за водень. У випадку кадмію його електрохімічне відновлення відбувається ефективно в кислих розчинах через велику перенапругу відновлення водню на поверхні кадмію.

У випадку іонообмінного виділення даних металів із води на сильнокислотному катіоніті доцільно проводити кислотну регенерацію. Як видно з результатів, наведених у розділі 3, при десорбції іонів важких металів із катіоніту КУ-2-8 утворюються розчини, які містять в концентрації 400–800 мгекв/дм<sup>3</sup> надлишок сірчаної кислоти. Тому важливим аспектом електрохімічного відновлення металів є визначення впливу надлишку кислоти на ефективність відновлення металу. Адже незалежно від типу металу, крім процесу його відновлення, на катоді завжди проходить конкуруюча реакція відновлення водню:

$$Me^{2+} + 2e = Me$$
, (4.1)

$$2\mathbf{H}^+ + 2\mathbf{e} = \mathbf{H}_2 \uparrow, \qquad (4.2)$$

де  $Me - Cu^{2+}$ ,  $Cd^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ .

Очевидно, що чим вища кислотність розчину, тим більший вклад у загальний процес електролізу реакції (4.2) і тим менший вихід за струмом відновленого металу.

Слід враховувати також, що при проведенні електролізу в однокамерному електролізері з відновленням металу знижується його концентрація у розчині та зростає кислотність розчину. При цьому швидкість реакції (4.1) знижується через підвищення енергозатрат на дифузію катіонів важких металів у воді та зростає швидкість реакції (4.2) внаслідок підвищення концентрації протонів у розчині. Усе це призводить до зниження виходу відновленого металу за струмом.

Це підтверджують результати, наведені на рис. 4.1 та 4.2, які описують процес відновлення міді в однокамерному електролізері. В даному випадку ефективність відновлення міді дещо знижується при підвищенні рівня кислотності. Але суттєве зниження виходу відновлення міді за струмом спостерігається при зниженні концентрації міді в розчині.



Рисунок 4.1 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2; 3) та кислотності розчинів (4; 5; 6) сульфату міді концентрацією 372 мг-екв/дм<sup>3</sup> з початковою кислотністю 204 мг-екв/дм<sup>3</sup> (1; 4), 320 мг-екв/дм<sup>3</sup> (2; 5) та 612 мг-екв/дм<sup>3</sup> (3; 6)

від часу електролізу в однокамерному електролізері при напрузі 5 В

Крім того, що при зниженні концентрації міді в розчині знижується сила струму в системі при напрузі 5 В (рис. 4.2), ще більше знижується вихід за струмом відновленої міді. При зниженні концентрації міді до значень 0,16–0,66 мг-екв/дм<sup>3</sup> вихід за струмом відновленої міді знижується з 40–65 % до 0,2–10,2 %.



Рисунок 4.2 – Залежність сили струму (1; 2; 3) в однокамерному електролізері та виходу за струмом відновленої міді (4; 5; 6) від часу

Не дивлячись на те, що при відновленні міді значно зростає кислотність розчину, електропровідність його знижується. В даному випадку зниження електропровідності відбувається шляхом підвищення енергозатрат при проходженні реакції (4.1), що в цілому призводить до підвищення опору всієї системи. Слід відмітити, що при проходженні реакції (4.1) та (4.2) на аноді завжди паралельно проходить процес виділення кисню:

$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+ . (4.3)$$

При відновленні міді відбувається підкислення розчину. При відновленні водню кислотність розчину не змінюється.

У разі проведення електролізу у двокамерному електролізері, катодна й анодна камери якого розділені аніонною мембраною МА-41, анодне виділення кисню завжди супроводжується підкисленням аноліту, незалежно від процесів, що проходять на катоді (рис. 4.3, 4.4). При цьому при використанні мембрани опір системи в цілому зростає. В даному випадку сила струму при концентрації міді 434 мг-екв/дм<sup>3</sup>, при вихідній кислотності аноліту 540 мг-екв/дм<sup>3</sup> та напрузі 25 V досягає максимального значення на рівні 0,400 A, тоді як в однокамерному електролізері при концентрації міді 372 мг-екв/дм<sup>3</sup> при напрузі 5 V сила струму становить 0,48–0,515 A.



Рисунок 4.3 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2; 3) в розчині сульфату міді концентрацією 434 мг-екв/дм<sup>3</sup> та кислотності аноліту (4; 5; 6) від часу електролізу в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при напрузі

25 B



Рисунок 4.4 – Залежність сили струму (1; 2; 3) та виходу за струмом (4; 5; 6) відновленої міді при її електроекстракції із розчину сульфату міді концентрацією 434 мг-екв/дм<sup>3</sup> у двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при напрузі 25 В при кислотності аноліту, мг-екв/дм<sup>3</sup>: 52,0 (1; 4); 280,0 (2; 5); 540,0 (3; 6)

З іншого боку, через розділення катодної та анодної областей аніонною мембраною, що забезпечує зниження кислотності в катодній камері, а значить

призводить до зниження швидкості конкуруючої реакції з відновлення металу (4.2), вихід за струмом у двокамерному електролізері різко зростає. Протягом перших трьох годин електролізу, коли концентрація міді перевищує 6 мг-екв/дм<sup>3</sup>, вихід за струмом відновленої міді досягав 90–99 %. І лише при зниженні концентрації міді до значень, менших 1 мг-екв/дм<sup>3</sup>, вихід відновленої міді за струмом знижується до значень, менших 21 %.

В усіх випадках, незалежно від початкової кислотності аноліту, з відновленням іонів міді на катоді в аноліті відбувається різке підвищення кислотності. Це пов'язано з тим, що паралельно з реакцією (4.1) на катоді, на аноді проходить реакція (4.3). У подальшому, при зниженні концентрації міді в католіті кислотність аноліту зростає повільно або залишається незмінною. Це пов'язано з реакцією, яка проходить з утворенням гідроксид аніонів при зниженні концентрації іонів міді в католіті на катоді в нейтральному середовищі:

$$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 2\mathrm{e} \to \mathrm{H}_{2} + 2\mathrm{OH}^{-}.$$

$$(4.4)$$

При дифузії гідроксид аніонів через аніонну мембрану вони нейтралізують кислотність в аноліті:

$$OH^{-} + H^{+} = H_2O$$
. (4.5)

Це забезпечує стабілізацію рівня кислотності в аноліті.

Не дивлячись на дещо вищу енергозатратність процесу у випадку двокамерного електролізера у порівнянні з однокамерним, його застосування має ряд переваг. При використанні двокамерного електролізера відбувається нейтралізація в процесі електролізу католіту, що забезпечує високі значення виходу за струмом відновленої міді, навіть при значному зниженні концентрації іонів у розчині. При цьому рівень очищення розчину від іонів міді вищий, ніж у однокамерному електролізері. В даному випадку, при концентруванні кислоти в аноліті створені умови для виділення чистих розчинів кислоти, незабруднених іонами міді. При цьому розчини кислоти можна концентрувати до 40 % [199]. Враховуючи те, що при низьких концентраціях міді в католіті сила струму в системі досягає всього 0,003–0,022 А, даний процес при низьких концентраціях іонів міді за енергозатратністю наближається до електролізу в однокамерному електролізері.

Подібні тенденції спостерігалися і при проведенні процесів електролізу розчинів сульфату кадмію в одно- та двокамерних електролізерах. Так, при проведенні електролізу розчину сульфату кадмію концентрацією 195 мг-екв/дм<sup>3</sup>, з кислотністю 200 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 310 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 550 мг-екв/дм<sup>3</sup> в однокамерному електролізері при напрузі 5 V спостерігалось досить ефективне виділення кадмію у вигляді металевого порошку протягом 5 годин (рис. 4.5).



Рисунок 4.5 – Залежність концентрації іонів кадмію (195 мг-екв/дм<sup>3</sup>) (1; 2; 3), кислотності розчину (4; 5; 6) сульфату кадмію кислотністю, мг-екв/дм<sup>3</sup>: 200 (1; 4); 310 (2; 5); 550 (3; 6) від часу електролізу в однокамерному електролізері при напрузі 5 В

Основна маса кадмію відновлювалась протягом перших 4 годин. Більше 50 % кадмію виділилося з розчину протягом двох годин. При цьому сила струму в цей час була досить значною і знижувалась з 0,384–0,410 A до 0,175–

0,193 А з поступовим зниженням концентрації кадмію зі 195 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 78-84 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 4.5, 4.6).



Рисунок 4.6 – Залежність сили струму (1; 2; 3) та виходу за струмом (4; 5; 6) відновленого кадмію від часу електролізу розчину сульфату кадмію концентрацією 195 мг-екв/дм<sup>3</sup> з кислотністю, мг-екв/дм<sup>3</sup>: 200 (1; 4); 310 (2; 5); 550 (3; 6) від часу електролізу в однокамерному електролізері при напрузі 5 В

З поступовим відновленням кадмію, пропорційно зниженню його концентрації в розчині зростала кислотність розчину. Протягом перших двох годин електролізу вихід за струмом кадмію становив 45–65 %. Зі зниженням концентрації кадмію до 0,05–0,95 мг-екв/дм<sup>3</sup> вихід за струмом зменшувався до 0,4–1,5 %. Очевидно, що при зниженні концентрації кадмію у воді більша частина електричного струму витрачається на електроліз води (реакції 4.2 та 4.3).

Слід відмітити, що кислі розчини, отримані при електроекстракції міді та кадмію в однокамерних електролізерах, цілком придатні для повторного використання при десорбції іонів міді чи кадмію з катіоніту. Адже при цьому розчин знову насичується тими катіонами (міді чи кадмію), які залишились у

ньому в незначних концентраціях. Хоча в інших процесах використовувати такі розчини небажано.

Цікаві результати отримано при електроекстракції іонів кадмію у двокамерному електролізері (мембрана МА-41). У даному випадку спостерігалось значне зниження концентрації іонів кадмію протягом перших 1,0–1,5 годин електролізу. При цьому використовували католіт, який мав кислотність 100 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 250 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 540 мг-екв/дм<sup>3</sup> при концентрації кадмію 92 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Кислотність аноліту була на рівні 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 4.7).



Рисунок 4.7 – Зміна концентрації іонів кадмію (1; 2; 3) в розчині сульфату кадмію концентрацією 92 мг-екв/дм<sup>3</sup> та кислотності аноліту (4; 5; 6) від часу електролізу в двокамерному електролізері (мембрана MA-41) при напрузі 25 В при вихідній кислотності католіту, мг-екв/дм<sup>3</sup>: 100 (1; 4); 250 (2; 5); 540 (3; 6)

Високе значення кислотності в католіті в даному випадку ніяк не заважало електровідновленню кадмію. Більше того, зі зростанням кислотності католіту зростала електропровідність розчину. Навіть при відносно невисокій концентрації кадмію сила струму при зростанні кислотності католіту із 100 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 540 мг-екв/дм<sup>3</sup> зростала з 0,152 А до 0,280 А (рис. 4.8). Це обумовило

збільшення швидкості відновлення кадмію при високому виході відновленого кадмію за струмом. При цьому в розчині з кислотністю 540 мг-екв/дм<sup>3</sup> за 1 годину виділилось ~ 96 % кадмію при виході відновленого кадмію за струмом на рівні 98,7 %. В інших випадках вихід за струмом дорівнював 100 % на першій годині та 77 % і 80 % при кислотності 100 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 250 мг-екв/дм<sup>3</sup>, відповідно, на другій годині.

У цілому, завдяки високої електропровідності розчинів при підкисленні католіту швидкість відновлення кадмію була також високою й основна маса металу навіть при кислотності 100 мг-екв/дм<sup>3</sup> була виділена за перші дві години електролізу.



Рисунок 4.8 – Залежність сили струму (1; 2; 3) та виходу відновленого кадмію за струмом від часу електролізу розчину сульфату кадмію ( $C_{Cd}$  = 92 мг-екв/дм<sup>3</sup>) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) за напруги 25 В при кислотності аноліту 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> та вихідній кислотності католіту, мг-екв/дм<sup>3</sup>: 100 (1; 4); 250 (2; 5); 540 (3; 6) від часу електролізу в двокамерному

#### електролізері

Дещо незвичним був характер зміни кислотності розчинів католіту та аноліту. При початковій кислотності розчину 100 мг-екв/дм<sup>3</sup> протягом 7 годин процесу електролізу спостерігалось підвищення кислотності як католіту, так і

аноліту. Очевидно, що при швидкому відновленні кадмію (вихід за струмом 100–77 %) дифузія сульфатів у аноліт проходила недостатньо швидко. Тому поряд з сульфатами через мембрану проходили гідроксид аніони. Це спричиняло підвищення кислотності в католіті та зниження кислотності аноліту. Адже кількість утворених на аноді протонів за реакцією (4.3) завжди пропорційна сумарній кількості відновлених катіонів кадмію та протонів на катоді. Про це можна судити за залежностями зміни кислотності католіту та аноліту, наеденими на рис. 4.9.



Рисунок 4.9 – Зміна кислотності католіту (1; 2; 3) та аноліту (4; 5; 6) з часом електролізу розчину сульфату кадмію ( $C_{Cd} = 92 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) у двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при початковій кислотності, мгекв/дм<sup>3</sup>: католіту 100 (1; 4); 250 (2; 5); 540 (3; 6) та аноліту 50 (1; 2; 3; 4; 5; 6) при напрузі 25 В

Обмеження рівня значень кислотності в аноліті для першого варіанта (К = 100 мг-екв/дм<sup>3</sup>) на рівні 130 мг-екв/дм<sup>3</sup> обумовлено обмеженням часу електролізу. При подальшому електролізі з міграцією сульфатів із катодної області в анодну кислотність в анодній області повинна становити 100 + 92 + 50 = 242 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Відповідно при подібному механізмі електролізу при кислотності католіту 250 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 540 мг-екв/дм<sup>3</sup> кінцева кислотність в

аноліті у першому варіанті повинна досягати 392 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а у другому варіанті – 682 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

## 4.2 Електроекстракція металів із розчинів сульфату та хлориду цинку і сульфату нікелю

Відомо, що іони цинку і нікелю відновлюються з кислих розчинів лише при високих концентраціях (> 90–100 г/дм<sup>3</sup>) [166]. При низьких концентраціях у кислих розчинах дані метали не відновлюються. І якщо цинк відновлюється в нейтральному середовищі, то нікель відновлюється з високим виходом лише в слабокислому середовищі.

Очевидно, що використання однокамерних електролізерів для вилучення таких металів малоперспективне. Адже на прикладі електролізу розчинів міді та цинку було показано, що при проведенні електролізу в однокамерному електролізері відбувається підкислення розчину, що в цілому буде створювати несприятливі умови для електроекстракції нікелю та цинку. Тому на першому етапі були вивчені процеси електроекстракції цинку та нікелю в двокамерних електролізерах (аніонна мембрана MA-41).

Результати електролізу розчину сульфату цинку концентрацією 127 мгекв/дм<sup>3</sup> у двокамерному електролізері при напрузі 25 V (мембрана МА-41) наведені на рис. 4.10–4.12.



Рисунок 4.10 – Залежність концентрації цинку (1; 2; 3) від часу електролізу розчину сульфату цинку ( $C_{Zn} = 127 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) у двокамерному



електролізері при напрузі 25 В при кислотності, мг-екв/дм<sup>3</sup>: католіту 100 (1); 250 (2); 560 (3) та аноліту 50 (1; 2; 3)

Рисунок 4.11 – Залежність концентрації кислотності католіту (1; 2; 3) та кислотності аноліту (4; 5; 6) від часу електролізу розчину сульфату цинку ( $C_{Zn} =$ 

127 мг-екв/дм<sup>3</sup>) у двокамерному електролізері при напрузі 25 В при кислотності, мг-екв/дм<sup>3</sup>: католіту 100 (1); 250 (2); 560 (3) та аноліту 50 (1; 2; 3)



Рисунок 4.12 – Залежність сили струму (1; 2; 3) та виходу за струмом (4; 5; 6) відновленого цинку від часу електролізу розчину сульфату цинку (*C*<sub>Zn</sub> = 127 мг-екв/дм<sup>3</sup>) у двокамерному електролізері при напрузі 25 В при кислотності в аноліті 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>, католіті 100 (1; 4); 250 (2; 5); 560 (3; 6) мг-екв/дм<sup>3</sup>

Кислотність католіту була на рівні 100 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 250 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 560 мг-екв/лм<sup>3</sup>. У даному випадку процес суттєво відрізняється віл електроекстракції кадмію (рис. 4.7, 4.8 та 4.9). На відміну від кадмію, цинк не відновлюється в кислому середовищі, тому що в даному випадку значно швидше проходить відновлення водню. Звичайно, напруга у 25 V достатня й для відновлення цинку. Тому поряд з відновленням водню можливе й відновлення цинку. У випадку кадмію, який характеризуються великою перенапругою, відновлення водню проходить першочергово, чим відновлення кадмію. У випадку, представленому на рис. 4.10, 4.11, за першу годину спостерігається значне зниження кислотності католіту та незначне відновлення цинку. В даному випадку в першому досліді (К<sub>католіту</sub> = 100 мг-екв/дм<sup>3</sup>) за 1 годину кислотність знизилась на 78 мг-екв/дм<sup>3</sup> при зниженні концентрації цинку на 52 мг-екв/дм<sup>3</sup>. При цьому кислотність католіту знизилась до 32 мгекв/дм<sup>3</sup>, кислотність аноліту зросла на 121 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Обумовлено це тим, що анодний процес (реакція 4.3) забезпечив утворення протонів у кількості, еквівалентній відновленому на катоді водню і цинку. Подібні процеси відбулися і при електролізі розчинів з кислотністю католіту 250 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 560 мг-екв/дм<sup>3</sup>. У першому випадку кислотність знизилась до 60 мг-екв/дм<sup>3</sup> (на 190 мг-екв/дм<sup>3</sup>), у другому – на 500 мг-екв/дм<sup>3</sup>, також до 60 мг-екв/дм<sup>3</sup>. У першому випадку концентрація цинку знизилась за 20 годин на 44 мг-екв/дм<sup>3</sup>, у другому – також на 44 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Очевидно, що на початку процес проходить з відновленням водню на катоді, міграцією сульфатів у анодну область через аніонну мембрану й утворенням кисню та протонів на аноді при окисленні води. І лише при зниженні кислотності до 60-80 мг-екв/дм<sup>3</sup> починає відбуватись відновлення цинку. Власне тому протягом першої години електролізу вихід за струмом цинку досягав 14-42 %. Найнижчий вихід відновленого цинку був у випадку найвищої кислотності – 14 %, найвищий вихід цинку був при найменшій кислотності – 42,5 % (рис. 4.11). При зниженні кислотності розчинів суттєво зростав вихід за струмом відновленого цинку. Але

в жодному випадку він не перевищував 80 %, що пов'язано з перебігом конкуруючої реакції на катоді – відновленням водню.

Цікаво відмітити, що навіть через 8 годин електролізу кислотність католіту була на рівні 24–30 мг-екв/дм<sup>3</sup> при зниженні концентрації цинку до 1–11,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Можливо, це пов'язано із недостатньою електропровідністю мембрани МА-41 по сульфат аніонах і з можливим частковим переходом через мембрану гідроксид аніонів із католіту в аноліт у примембранному просторі.

За подібним механізмом проходить електроліз сульфату нікелю в двокамерному електролізері (мембрана МА-41, U = 25 V) при кислотності католіту 100 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 280 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 540 мг-екв/дм<sup>3</sup>, кислотності аноліту 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> у всіх випадках. Але при цьому за 1 годину електролізу кислотність католіту знизилась відповідно до 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 80 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 90 мг-екв/дм<sup>3</sup> при виділенні відповідно 38 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 55 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 61 мг-екв/дм<sup>3</sup> нікелю (рис. 4.13, 4.14).



Рисунок 4.13 – Зміна концентрації нікелю (1; 2; 3) з часом електролізу розчину сульфату нікелю ( $C_{\text{Ni}} = 132 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) в двокамерному електролізері (U = 25 B) при кислотності аноліту 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> та католіту 100 мг-екв/дм<sup>3</sup> (1), 280 мг-екв/дм<sup>3</sup> (2), 540 мг-екв/дм<sup>3</sup> (3)



Рисунок 4.14 – Зміна концентрації кислотності католіту (1; 2; 3) та аноліту (4; 5; 6) з часом електролізу розчину сульфату нікелю ( $C_{\text{Ni}} = 132 \text{ мг-}$ екв/дм<sup>3</sup>) в двокамерному електролізері (U = 25 B) при кислотності аноліту 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> та католіту 100 мг-екв/дм<sup>3</sup> (1), 280 мг-екв/дм<sup>3</sup> (2), 540 мг-екв/дм<sup>3</sup> (3)

Це свідчить про те, що нікель може відновлюватись при дещо вищій кислотності, ніж цинк, але при меншій кислотності, ніж кадмій. При цьому в аноліті випадку спостерігалось підвищення кислотності. лля кожного пропорційне кількості відновлених протонів та нікелю. В цілому в даному випадку кислотність католіту знижувалась за 7 годин до 28-50 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Цікаво відмітити, що при найнижчій початковій кислотності католіту за 7 годин було досягнуте повне вилучення іонів нікелю з розчину. При початкових кислотностях католіту 280 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 540 мг-екв/дм<sup>3</sup> за 7 годин концентрація нікелю знижувалась відповідно до 0,4 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 0,6 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Вихід відновленого нікелю за струмом (рис. 4.15) становив 26-79 % при К<sub>католіту</sub> 100 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 13-86 % при К<sub>католіту</sub> 280 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 21-80 % при К<sub>католіту</sub> 540 мгекв/дм<sup>3</sup>. Струм у системі був тим вищим, чим вищою була кислотність католіту (~ 0,810 А) і падав з поступовим відновленням нікелю та зниженням кислотності до 0,003-0,01 А.



Рисунок 4.15 – Залежність сили струму (1; 2; 3) та виходу за струмом (4; 5; 6) при електролізі розчину сульфату нікелю ( $C_{\text{Ni}} = 132 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) в двокамерному електролізері (U = 25 B) при кислотності в аноліті 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> та католіті 100 мг-екв/дм<sup>3</sup> (1; 4), 280 мг-екв/дм<sup>3</sup> (2; 5), 540 мг-екв/дм<sup>3</sup> (3; 6)

Виходячи з отриманих результатів, можна сказати, що твердження про те, що цинк добре відновлюється в нейтральних розчинах при використанні однокамерних електролізерів, не вірне. Адже при високих концентраціях розчину сульфату цинку при його відновленні в однокамерному електролізері одночасно з часом електролізу буде зростати кислотність. А це означає, що при певних концентраціях цинку його відновлення буде проходити неефективно.

Для підтвердження даного положення було проведено електроліз розчину сульфату цинку з концентрацією 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> з нейтрального середовища та при кислотності 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 100 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 200 мг-екв/дм<sup>3</sup> в однокамерному електролізері. Для досягнення стабільної швидкості процесу в даному випадку процес проводили при стабільному значенні сили струму – 0,5 А. Це забезпечувало достатню інтенсивність електролізу і при зниженні концентрації іонів металу в розчині. При постійній напрузі навпаки – на початку електролізу сила струму була на рівні 0,5 А, а то й вище, але з часом, зі зниженням концентрації катіонів металу у воді сила струму зменшувалась до десятих, а то і сотих А, що суттєво знижувало інтенсивність електролізу.

Цікаво відмітити, що при електролізі розчину сульфату цинку концентрацією 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> процес проходив з виділенням металевого цинку (у вигляді порошку) при зниженні концентрації іонів цинку в розчині та при еквівалентному підвищенні кислотності. Як було описано вище, анодний процес на електроді, стійкому до окислення (титан, покритий оксидом рутенію), постійно відбувається з виділенням кисню та утворенням протонів (реакція 4.3). Тому в електролізері реалізуються наступні процеси:

Катод:  $ZnSO_4 + 2e = Zn^0 + SO_4^{2-}$  (4.6)

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^2$$
(4.4)

- $2\mathbf{H}^{+} + 2\mathbf{e} = \mathbf{H}_{2} \uparrow \tag{4.2}$
- Анод:  $2H_2O 4e = O_2 + 4H^+$  (4.3)
- Електроліт:  $2H^+ + SO_4^{2-} = H_2SO_4$  (4.7)

 $H^+ + OH^- = H_2O$  (4.5)

У даному випадку на початку електролізу, коли розчин був відносно нейтральний (K = 0), для підтримання сили струму на рівні 0,5 A необхідна була напруга 8,3 V. При проведенні електролізу при зростанні кислотності розчину необхідна напруга для підтримання сили струму на рівні 0,5 A знижувалась до 4,3 В. Очевидно, що енергозатрати, необхідні на забезпечення дифузії протонів у розчині, значно нижчі, чим енергозатрати, необхідні для дифузії катіонів Zn<sup>2+</sup>. Крім того, протони відновлюються лише за іонами цинку. Слід також відмітити, що зі зниженням концентрації іонів цинку у розчині (рис. 4.16) процес в основному зводиться до електролізу води, що проходить за реакціями 4.2 (можливо 4.4) на катоді та реакцією 4.3 на аноді. Тоді електропровідність в основному забезпечується дифузією протонів, які за здатністю до дифузії практично переважають над усіма іншими катіонами, не дивлячись на їх гідратацію у воді.



Рисунок 4.16 – Зміна концентрації цинку (1), кислотності (2) розчину сульфату цинку, концентрацією 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> та виходу за струмом відновленого  $Zn^{2+}$  (3) від часу електролізу в однокамерному електролізері (I = 0.5 A; U = 4.3-8.3 B)

У випадку електролізу, результати якого представлено на рис. 4.16, за 150 хвилин концентрація цинку знижувалась до 220 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а кислотність зростала до 280 мг-екв/дм<sup>3</sup>. У подальшому концентрація іонів цинку та кислотність не змінювались. Це означає, що цинк практично не відновлювався на катоді й основним став процес електролізу води з виділенням кисню на аноді та водню на катоді.

Наскільки ефективність процесу відновлення цинку залежить від кислотності розчину, видно за зміною виходу за струмом відновленого цинку. Цей показник досягав 86 % при  $C_{Zn} = 500$  мг-екв/дм<sup>3</sup> та K = 0 мг-екв/дм<sup>3</sup>, знижувався до 32 % при K = 140 мг-екв/дм<sup>3</sup> та концентрації цинку 360 мг-екв/дм<sup>3</sup> і до 0 % при  $C_{Zn} = 220$  мг-екв/дм<sup>3</sup> та K = 280 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 4.16).

Результати процесу електролізу такого самого розчину сульфату цинку в однокамерному електролізері при I = 0,5 А при вихідній кислотності 50 мг-

екв/дм<sup>3</sup> представлені на рис. 4.17. Насамперед слід звернути увагу на те, що при підвищенні кислотності розчину значно зросла його електропровідність. У даному випадку на початку процесу напруга становила 5,8 В при I = 0,5 А і при зростанні кислотності розчину до 300 мг-екв/дм<sup>3</sup> вона знижувалась до 3,5 В. При цьому суттєво знизилась ефективність електроекстракції цинку. Якщо у вихідному розчині K = 0 мг-екв/дм<sup>3</sup>, то концентрація цинку знизилась із 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 220 мг-екв/дм<sup>3</sup> за 1,5 години. При цьому вихід за струмом відновленого цинку знижувався з 86 % до 16 % (рис. 4.16). У розчині, де вихідне значення кислотності становило 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>, концентрація цинку знижувалась з 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 240 мг-екв/дм<sup>3</sup> за 5 годин електролізу. Вихід за струмом у даному випадку знижувався з 25 % до 5 %, а кислотність розчину дорівнювала 300 мг-екв/дм<sup>3</sup>.



Рисунок 4.17 – Зміна концентрації цинку (1), кислотності (2) та виходу за струмом (3) відновленого цинку з часом електролізу кислого розчину сульфату цинку ( $C_{\text{Zn}} = 500 \text{ мг-екв/дм}^3$ , К = 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>) в однокамерному електролізері (I = 0,5 A; U = 3,5-5,8 B)

При початковій кислотності розчину 100 мг-екв/дм<sup>3</sup> при подібності всіх інших показників до наведених на рис. 4.16 відновлення цинку сповільнюється

ще більше (рис. 4.18). За 5 годин концентрація цинку знижується до 250 мгекв/дм<sup>3</sup> із 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> при виході за струмом 8,58–4,29 %. Кислотність при цьому зросла до 350 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Електропровідність розчину була вищою, ніж у попередніх двох випадках (рис. 4.16, 4.17). Струм I = 0,5 А підтримувався при напрузі 5,1–3,4 В.



Рисунок 4.18 – Залежність концентрації цинку (1), кислотності розчину (2) сульфату цинку ( $C_{Zn} = 500 \text{ мг-екв/дм}^3$ , К = 100 мг-екв/дм<sup>3</sup>) та виходу за струмом відновленого цинку (3) від часу електролізу в однокамерному електролізері (I = 0,5 A; U = 3,4-5,1 B)

При кислотності розчину сульфату цинку ( $C_{Zn} = 500 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) 200 мгекв/дм<sup>3</sup> (рис. 4.19) концентрацію цинку при його електроекстракції в однокамерному електролізері за 5 годин вдалось знизити лише до 340 мгекв/дм<sup>3</sup>. Вихід за струмом у даному випадку не перевищував 5,2 %. Кислотність зросла до 360 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Струм на рівні 0,5 А підтримувався при напрузі 4,1– 3,4 В.



Рисунок 4.19 – Зміна концентрації цинку (1), кислотності (2) та виходу за струмом цинку (3) від часу електролізу при електроекстракції цинку з кислого розчину сульфату цинку ( $C_{Zn} = 500$  мг-екв/дм<sup>3</sup>, К = 200 мг-екв/дм<sup>3</sup>) в однокамерному електролізері (I = 0,5 A; U = 3,4-4,1 B)

Якщо порівняти між собою результати, представлені на рис. 4.16–4.19, то можна сказати однозначно, що ефективність електроекстракції цинку за умов рівності інших параметрів (сили струму *I*, напруги *U*, анодної щільності струму *j* та площі анода  $S_A$ ) головним чином залежить від двох показників – концентрації іонів кисню та кислотності розчину. З наведених на рис. 4.16–4.19 даних видно, що при кислотності 280 мг-екв/дм<sup>3</sup> концентрацію цинку при електролізі можна знизити до 220 мг-екв/дм<sup>3</sup>, при К = 350 мг-екв/дм<sup>3</sup> мінімальна концентрація цинку становить 250 мг-екв/дм<sup>3</sup>, при К = 360 мг-екв/дм<sup>3</sup> концентрацію цинку можна знизити до 340 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Отже. немає чіткої межі кислотності, ЩО можливість визначає відновлення Дана від цинку до металевого стану. межа залежить співвідношення  $C_{Zn}/K$ .

З отриманих результатів можна зробити припущення, що при електролізі розчину хлориду цинку можна досягти практично повного відновлення цинку на катоді, незалежно від вихідної концентрації цинку. Це можливо тому, що

зростання кислотності в даному випадку буде обмежуватись за рахунок анодного окиснення хлориду:

$$2\mathrm{Cl}^{-} - 2\mathrm{e} = \mathrm{Cl}_{2} \uparrow . \tag{4.8}$$

Ця реакція буде конкуруючою з реакцією (4.3). Дане припущення підтверджують результати, показані на рис. 4.20.



Рисунок 4.20 – Залежність концентрації цинку (1), кислотності розчину хлориду цинку (2) ( $C_{Zn} = 100 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) та виходу за струмом відновленого цинку (3) від часу електролізу в однокамерному електролізері (I = 0,5 A; U = 8,0-11,7 B)

У даному випадку було досягнуто зниження концентрації цинку з 60 мгекв/дм<sup>3</sup> до 0,0 мг-екв/дм<sup>3</sup> за 8 годин. При цьому кислотність розчину не перевищувала 1,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Вихід за струмом був також дуже низьким – на рівні 1 %, лише протягом двох перших годин даний показник був на рівні 4 % та 2 %. Насамперед, це пояснюється значними енергозатратами на окиснення хлоридів. Крім того, активний хлор може виділятись у вигляді газу, а може знову реагувати з цинком з його окисненням до ZnCl<sub>2</sub>:

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2 \tag{4.9}$$

Крім того, значна частина енергії витрачається на електроліз води (реакції 4.2, 4.3 та 4.4).

Підвищення концентрації хлориду цинку до 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> дозволило дещо підвищити ефективність відновлення цинку (рис. 4.21). Вихід за струмом на початку процесу дорівнював 13,4 % і поступово знижувався до 4,3 %. Концентрацію цинку з 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 50 мг-екв/дм<sup>3</sup> вдалось знизити лише за 9 годин. Як видно з рис. 4.20, ще 7 годин потрібно, щоб досягти повного видалення цинку з води.

Враховуючи великі енергозатрати на побічні процеси, складність утилізації утвореного активного хлору, електроекстракцію цинку з розчинів хлориду цинку не можна вважати перспективною для практичного застосування. З іншого боку, дані результати підтверджують положення про те, що ефективність відновлення цинку електролізом залежить від рівня його концентрації в розчині та кислотності розчину.



Рисунок 4.21 – Зміна концентрації цинку (1), кислотності (2) розчину хлориду цинку ( $C_{Zn} = 500 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) та виходу за струмом відновленого цинку (3) з часом електролізу в однокамерному електролізері (I = 0,5 A; U = 4,3-4,8 B)

# 4.3 Оцінка ефективності розділення важких металів на стадії електроекстракції

Використання процесів електроекстракції важких металів у комплексі з іонообмінним їх вилученням з води дозволяє успішно вирішувати проблему захисту природніх водойм від забруднення іонами важких металів.

Слід відмітити, що при застосуванні методів електроекстракції при переробці відпрацьованих регенераційних розчинів вдається досить успішно утилізувати регенераційні розчини, виділяти важкі метали у вигляді металевого порошку та отримувати розчини сірчаної кислоти, які придатні для повторного використання при регенерації катіонообмінних фільтрів з десорбцією важких металів. Тобто вдається організувати замкнутий цикл з використання кислоти для регенерації катіоніту з виділенням важких металів у вигляді металевого порошку. Можлива реалізація практично безвідходної технології вилучення важких металів із води. Проте даний метод має ще недостатньо вивчені перспективи при його застосуванні. Стосується це розділення важких металів при вилученні їх з розчинів, де вони присутні в складних сумішах.

У розділі 3 було чітко показано, що катіони важких металів, принаймні мідь, цинк, кадмій та нікель, практично не відрізняються за селективністю при концентруванні їх на катіоніті КУ-2-8. При цьому їх неможливо практично розділити ні в процесі сорбції, ні в процесі регенерації катіоніту (десорбції). Однак дані катіони суттєво відрізняються за своїми властивостями при електрохімічному відновленні.

Раніше [166] було показано, що при електролізі суміші іонів кадмію та цинку в кислому середовищі дані іони успішно розділяються. Кадмій відновлюється, а цинк залишається в розчині.

В процесі експериментів було проведено серію дослідів із використанням розчинів суміші солей міді, цинку, нікелю та кадмію і на прикладі сумішей солей міді та цинку, міді та нікелю показано, що дані метали ефективно розділяються при електроекстракції в однокамерному електролізері.

Результати з електроекстракції міді в присутності іонів цинку наведено в табл. 4.1, 4.2 та 4.3.

Як видно з таблиці 4.1, із нейтрального розчину суміші сульфату цинку та міді досить ефективно виділялась мідь у присутності іонів цинку. На початку процесу електролізу цілком можливим було відновлення як міді, так і цинку, тому що напруга 18 V була достатньою для відновлення не лише міді, але й цинку. Проте відомо, що мідь у ряду активності металів стоїть після водню й відновлюється значно легше за водень. Якщо порівняти з цинком, який у ряду активності стоїть до водню, стає очевидним, що мідь відновлюється значно легше за цинк.

Таблиця 4.1 – Залежність ефективності відновлення іонів міді в однокамерному електролізері з розчину суміші сульфатів міді та цинку від часу електролізу (*I* = 2 A)

No			С, мг-е	кв/дм <sup>3</sup>	К, мг-	Вихід за струмом, В
3/П	Час <i>t</i> , хв	<i>U</i> , B	Cu	Zn	екв/дм <sup>3</sup>	% (Cu)
			1	2	3	4
1	2	3	4	5	6	7
1	0	18	450	470	0	-
2	15	18	410	470	30	86
3	30	17,5	370	470	70	86
4	45	17	330	470	110	86,6
5	60	17,3	290	470	150	86
6	75	10,6	250	470	190	80,5
7	90	8,4	210	470	230	70,8
8	105	7,5	180	470	290	64,3
9	120	6,8	150	470	320	64,3
10	135	6,5	120	470	350	60,5

11	150	6,3	90	470	370	60,5
12	165	6,2	70	470	390	45,1
13	180	5,9	50	470	410	42,9
14	195	5,85	30	468	430	42,9
15	210	5,8	20	465	440	35,6
16	225	5,8	10	460	450	21,4
17	240	5,8	0	460	450	0
18	255	5,8	0	460	450	0
19	270	5,8	0	460	450	0

Продовження таблиці 4.1

Таблиця 4.2 – Зміна концентрації іонів міді, кислотності розчинів сульфатів міді та цинку з часом електролізу в однокамерному електролізері (*I* = 2 A) при початковій кислотності розчину 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> (I) та 1000 мг-екв/дм<sup>3</sup> (II)

N⁰	Час	$C_{ m Cu}$ , мг- екв/дм $^3$		$C_{\rm Zn}$ , мг- екв/дм $^3$		К, мг- екв/дм <sup>3</sup>		В,	%	U, B	
3/П	<i>t</i> , xb	Ι	II	Ι	II	Ι	II	Ι	II	Ι	II
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0	470	470	490	485	500	1000	-	-	6,3	5,0
2	15	430	440	490	485	540	1030	90,1	65,7	6,3	5,0
3	30	390	410	490	485	580	1060	85,7	64,3	6,2	4,8
4	45	350	380	490	485	620	1090	85,7	64,3	6,1	4,7
5	60	310	340	490	485	660	1130	85,7	79,5	6,0	4,6
6	75	270	300	490	485	700	1170	79,4	86,4	5,9	4,5
7	90	240	260	490	485	740	1210	70,4	86	5,8	4,4
8	105	210	220	490	485	770	1250	64,3	73,2	5,7	4,3
9	120	180	190	490	485	800	1290	62,1	64,3	5,6	4,2
10	135	150	150	490	485	830	1330	60,3	64,3	5,5	4,1

11	150	120	120	490	485	860	1360	58,3	64,3	5,4	4,0
12	165	90	95	490	485	890	1390	55,9	53,6	5,3	3,9
13	180	70	75	490	485	910	1420	47,2	50,1	5,3	3,9
14	195	50	55	490	480	920	1440	42,9	32,1	5,2	3,8
15	210	30	35	490	475	930	1460	31,3	21,5	5,1	3,7
16	225	20	20	490	470	940	1480	21,4	11,4	5,1	3,6
17	240	10	15	487	465	950	1500	11,2	10,3	5,0	3,6
18	255	0	5	485	460	950	1500	0,0	5,1	5,0	3,6
19	270	0	0	483	460	950	1500	0,0	0,0	5,0	3,6
20	285	0	0	482	460	950	1500	0,0	0,0	5,0	3,6
21	300	0	0	481	460	950	1500	0,0	0,0	5,0	3,6
22	315	0	0	480	460	950	1500	0,0	0,0	5,0	3,6

Продовження таблиці 4.2

Таблиця 4.3 – Зміна концентрації іонів міді в розчині суміші сульфатів міді та цинку в залежності від часу електролізу в однокамерному електролізері (I = 3 A, U = 6,4 V) при кислотності розчину 1000 мг-екв/дм<sup>3</sup>

N⁰	Uact VR	С, мг-е	екв/дм <sup>3</sup>	К, мг-	<i>R</i> %	ΠB	
3/П		Cu Zn		екв/дм <sup>3</sup>	D, 70	О, В	
1	2	3	4	5	6	7	
1	0	485	455	1000	-	6,4	
2	15	425	455	1060	87,5	6,4	
3	30	365	455	1120	86	6,2	
4	45	305	455	1180	85,3	6,1	
5	60	245	455	1240	85,2	5,9	
6	75	185	455	1300	85,2	5,7	
7	90	145	455	1340	73,1	5,5	
8	105	105	454	1380	65,5	5,3	

9	120	85	453	1400	57,3	5,1
10	135	65	452	1420	41,2	4,9
11	150	45	452	1440	28,7	4,7
12	165	25	450	1460	15,1	4,5
13	180	5	450	1480	10,3	4,4
14	195	0	450	1500	5,6	4,4
15	210	0	450	1500	0,0	4,4

Продовження таблиці 4.3

Звичайно, процесі електролізу зіграти певну роль У може концентраційний фактор. Проте з відновленням міді в розчині суттєво зростає кислотність. Вище було показано, що при кислотності вище 360 мг-екв/дм<sup>3</sup>, цинк практично не відновлюється. Тому в даному випадку при електролізі в однокамерному електролізері навіть у нейтральному розчині суміші сульфатів міді та цинку відбулось ефективне розділення металів. Мідь виділилась у вигляді металевого порошку, а цинк залишився в розчині, кислотність якого досягала 450 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Раніше було показано, що у двокамерних електролізерах цинк ефективно виділяється у вигляді металевого порошку з розчинів з будь-якою кислотністю.

Слід відмітити, що в даному випадку вихід за струмом відновленої міді був досить високим і становив 80–86 %. Зі зменшенням концентрації міді вихід за струмом знижувався до 70–21 %. Зі збільшенням кислотності розчину суттєво підвищувалась його електропровідність. При силі струму 2 А напруга знизилась з 18 V до 5,8 V при підвищенні кислотності від 0 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 450 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Ще краще пройшло розділення міді й цинку з розчину сумішей сульфатів міді й цинку при кислотності розчину 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 100 мг-екв/дм<sup>3</sup> (табл. 4.2). Такі надлишки кислоти цілком можливі при кислій регенерації катіоніту в Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>-формі. Як видно з таблиці 4.2, в обох випадках спостерігалось ефективне відновлення міді при збереженні практично стабільної концентрації іонів цинку в розчині. Вихід за струмом за відновленими іонами міді був також на високому рівні та становив 86–90 % при високих концентраціях міді в розчині. При збільшенні сили струму спостерігалось суттєве підвищення інтенсивності відновлення міді при високих значеннях виходу відновленої міді за струмом (табл. 4.3).

Досить ефективним було розділення міді та нікелю при електроекстракції міді з розчину суміші сульфатів міді та нікелю при кислотності розчину 0 мгекв/дм<sup>3</sup>, 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 1000 мг-екв/дм<sup>3</sup> при силі струму 2 А (табл. 4.4) та при кислотності 1000 мг-екв/дм<sup>3</sup> та силі струму 3 А (табл. 4.5). В усіх випадках відмічено ефективне відновлення іонів міді при високих значеннях виходу міді за струмом при зростанні кислотності розчинів у кількостях, еквівалентних кількості відновленої міді. Концентрація нікелю в розчинах практично не змінювалась. Підвищення кислотності розчинів практично не впливало на електрохімічне відновлення міді. При підвищенні сили струму інтенсивність відновлення міді зростала. У всіх випадках підвищення кислотності розчинів. Таблиця 4.4 – Зміна концентрації міді від часу електролізу розчину суміші сульфатів міді та нікелю в однокамерному електролізері (I = 2 A) при кислотності розчину, мг-екв/дм<sup>3</sup>: I – 0 (U = 14 V), II – 500 (U = 5,8 V), III – 1000 (U = 4,3 V)

Мор/п	Use t yp	$C_{\mathrm{Cu}}$ , M	мг-екв/	цм <sup>3</sup>	$C_{\rm Ni},$	мг-екв	/дм <sup>3</sup>	К,	мг-екв	/дм <sup>3</sup>		<i>B</i> , %			<i>U</i> , V	
JN≌ 3/11	$\operatorname{Aac} l, \operatorname{XB}$	Ι	II	III	Ι	II	III	Ι	II	III	Ι	II	III	Ι	II	III
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	0	500	500	500	500	500	520	0	500	1000	-	-	-	14	5,8	4,3
2	15	460	480	480	500	500	520	20	520	1020	87	43	43	14	5,8	4,3
3	30	420	450	460	500	500	520	60	550	1040	86,5	64	43	14	5,7	4,2
4	45	380	410	420	500	500	520	100	590	1080	87,5	86	75	12,1	5,6	4,2
5	60	340	370	380	500	500	520	140	630	1120	87,5	86	86	11,2	5,5	4,1
6	75	300	320	340	500	500	520	180	670	1160	75,3	86	86	10,5	5,3	4,1
7	90	270	295	300	500	500	520	210	705	1200	64,5	86	86	8,7	5,1	4,1
8	105	240	260	260	500	500	520	240	740	1240	65,1	79	72	7,4	4,9	4,0
9	120	210	225	230	500	500	520	290	775	1270	65,4	70	64	6,8	4,7	3,9
10	135	180	190	200	500	500	520	320	810	1300	64,2	65	64	6,7	4,5	3,8
11	150	150	130	170	500	500	520	350	840	1330	54,3	55	43	6,6	4,4	3,7
12	165	120	110	140	500	500	520	380	870	1350	43,5	49,3	43	6,5	4,3	3,6
13	180	100	90	120	500	500	520	400	900	1370	42,1	44	43	6,4	4,1	3,4
14	195	80	70	100	500	500	520	420	920	1390	42,1	44,2	43	6,4	3,9	3,2
15	210	60	50	80	500	500	515	440	940	1410	42,1	43,1	43	6,3	3,8	3,1
16	225	40	30	60	506	498	508	460	960	1430	42,3	42,1	43	6,3	3,7	3,1
17	240	20	10	50	506	495	503	480	980	1450	42,8	40	43	6,2	3,6	3,0
18	255	0	0	10	500	495	500	500	1000	1510	0	0	0	6,2	3,6	3,0

Таблиця 4.5 – Залежність ефективності відновлення міді з розчину суміші сульфатів міді та нікелю від часу електролізу в однокамерному електролізері (*I* = 3 A)

No o/H	Iloo t vn	$C_{ m Cu}$ , мг-	$C_{ m Ni}$ , мг-		К, мг-	R %	
JNº 3/11	Час <i>l</i> , хв	екв/дм <sup>3</sup>	екв/дм <sup>3</sup>	υ, ν	екв/дм <sup>3</sup>	D, %	
1	2	3	4	5	6	7	
1	0	506	494	6,3	1000	-	
2	15	486	494	6,3	1020	42	
3	30	426	494	6,2	1080	85,8	
4	45	366	494	6,1	1140	85,8	
5	60	306	494	5,9	1200	85,8	
6	75	246	494	5,7	1260	85,8	
7	90	186	494	5,5	1320	75,4	
8	105	146	494	4,4	1360	57,2	
9	120	106	494	4,1	1420	57,2	
10	135	86	494	3,9	1440	57,2	
11	150	66	494	3,9	1460	44,3	
12	165	46	494	3,9	1480	28,6	
13	180	26	494	3,8	1490	28,6	
14	195	16	494	9,8	1500	14,3	
15	210	0	494	3,8	1500	0	
16	225	0	494	3,7	1500	0	

Іншою була ситуація при відновленні суміші іонів міді та кадмію. Справа в тому, що потенціал відновлення міді нижчий, ніж потенціал відновлення кадмію. Кадмій відновлюється в кислому середовищі лише завдяки високій перенапрузі відновлення водню на поверхні кадмію. З одного боку, слід очікувати, що мідь буде відновлюватись краще, ніж кадмій. Проте підвищення кислотності буде мало перешкоджати відновленню кадмію, що не буде сприяти ефективності розділення кадмію та міді. Це видно з результатів, наведених на рис. 4.22. Як показано на рисунку, мідь дійсно краще виділяється при електролізі, ніж кадмій. Проте протягом перших 30 хвилин, при високих концентраціях кадмію та міді, спостерігалось ефективне відновлення як міді (вихід за струмом сягав 58 %), так і кадмію (вихід за струмом 37 %). Проте в подальшому вихід за струмом міді зріс до 68 % і надалі до 80–95 % при виході за струмом кадмію 2–20 %. За цей час кислотність зросла до 490 мг-екв/дм<sup>3</sup>.



Рисунок 4.22 – Зміна концентрації міді (1), кадмію (2), виходу за струмом міді (3) та кадмію (4), кислотності (5) з часом електролізу розчину суміші сульфату міді (*C*<sub>Cu</sub> = 471 мг-екв/дм<sup>3</sup>) та кадмію (*C*<sub>Cd</sub> = 528 мг-екв/дм<sup>3</sup>) в однокамерному електролізері (*I* = 2 A, *U* = 4,2–13,8 V)

Можна було б сказати, що інтенсивність відновлення міді знизилась через підвищення кислотності. Однак при зменшенні концентрації міді до 44–1,72 мг-екв/дм<sup>3</sup> вихід за струмом відновленої міді знизився до 5–37%, тоді як вихід за струмом кадмію зріс до 40–82 %. При цьому кислотність дорівнювала 570–700 мг-екв/дм<sup>3</sup>. У подальшому, на останніх 30 хвилинах вихід кадмію за струмом

знизився до 5 %, хоча концентрація кадмію в розчині становила 268 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Цікаво відмітити, що при подальшому електролізі кадмій відновлюється досить повільно, хоча силу струму підтримували на рівні 2 А. Очевидно, що при цьому при зниженні концентрації іонів міді до 1,72 мг-екв/дм<sup>3</sup> основним є процес електролізу води. Тим більше, що він прискорюється зі зростанням кислотності розчину. Головною причиною обмеженого відновлення кадмію є насамперед те, що катод покривається міддю, перенапруга за відновленням водню спостерігається на поверхні металевого кадмію. Очевидно, що участь катоду, покритого кадмієм, несуттєва. А при кислотності ~ 700 мг-екв/дм<sup>3</sup> і концентрації кадмію приблизно 270 мг-екв/дм<sup>3</sup> відновлення кадмію починає залежати від кислотності розчину.

З іншого боку, при підвищенні кислотності у вихідних розчинах до 500 мг-екв/дм<sup>3</sup> на початковому етапі електролізу (перші 60 хвилин) розчину суміші сульфатів міді та кадмію спостерігається відновлення кадмію з виходом за струмом 42 %. Вихід за струмом відновленої міді складає всього 44–54 % (рис. 4.23). Це явище можна пояснити тим, що на початку електролізу катод із нержавіючої сталі починає покриватися міддю і кадмієм. Зі збільшенням площі катоду, покритого міддю, відновлення кадмію призупиняється і вихід за струмом відновленого кадмію знижується до 0–9 % при кислотності розчину 780–958 мг-екв/дм<sup>3</sup>. При цьому концентрація кадмію становить 439–448 мг-екв/дм<sup>3</sup>.



Рисунок 4.23 – Залежність концентрації міді (1), кадмію (2), виходу за струмом міді (3) та кадмію (4), кислотності розчину (5) від часу електролізу розчину суміші сульфату міді ( $C_{Cu} = 468 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) та кадмію ( $C_{Cd} = 532 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) в кислому розчині (K = 500 мг-екв/дм<sup>3</sup>) в однокамерному електролізері (I = 2 A, U = 3.7-6.2 V)

Зі зменшенням концентрації міді та інтенсивності її відновлення ( $B_{Cu}$  = 54–14 %) у розчині на катоді знову з'являються ділянки, покриті металевим кадмієм, що сприяє підвищенню ефективності його відновлення. Вихід за струмом відновленого кадмію зростає до 29 %, а далі до 98 %. Однак при зниженні концентрації кадмію до 312–303 мг-екв/дм<sup>3</sup> вихід за струмом падає до 5 % і 2 %. При цьому кислотність досягає 1250–1300 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Очевидно, якщо враховувати, що на катоді ще продовжує відновлюватися мідь, то знову виникають умови для сприятливого відновлення водню. Подібну тенденцію спостерігали й при використанні розчинів сульфату міді та кадмію з кислотністю 990 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 4.24). У даному випадку відновлення кадмію зупинилось при його концентрації 304 мг-екв/дм<sup>3</sup>.


Рисунок 4.24 – Зміна концентрації іонів міді (1), кадмію (2), виходу за струмом міді (3) та кадмію (4), кислотності розчину (5) з часом електролізу розчину суміші сульфату міді ( $C_{Cu} = 476 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) та кадмію ( $C_{Cd} = 524 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) в кислому розчині (К = 990 мг-екв/дм<sup>3</sup>) в однокамерному електролізері (I = 2 A, U = 3,5-4,6 V)

При збільшенні сили струму з 2 A до 3 A при електролізі суміші сульфатів кадмію та міді при початковій кислотності розчину 1000 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 4.25) тенденція процесу була подібною до попередніх описаних випадків, проте концентрацію кадмію було знижено з 543 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 249 мг-екв/дм<sup>3</sup> при зменшенні концентрації міді з 457 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 0,8 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Кислотність розчину зросла з 1000 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 1800 мг-екв/дм<sup>3</sup>.



Рисунок 4.25 – Залежність концентрації міді (1), кадмію (2), виходу за струмом відновленої міді (3) та кадмію (4), кислотності розчину (5) від часу електролізу розчину суміші сульфату міді ( $C_{Cu} = 457$  мг-екв/дм<sup>3</sup>) та кадмію ( $C_{Cd} = 542,7$  мг-екв/дм<sup>3</sup>) в кислому розчині (K = 1000 мг-екв/дм<sup>3</sup>) в однокамерному електролізері (I = 3 A, U = 3,9-5,6 V)

З отриманих результатів можна зробити висновок, що іони міді можна відділити від іонів кадмію при високій кислотності розчину при концентрації кадмію, нижчій 200 мг-екв/дм<sup>3</sup> при силі струму не більше 2 А для даного типу електролізера.

# 4.4 Принципова технологічна схема вилучення іонів важких металів зі стічних вод

Спираючись на попередньо отримані результати сорбції, регенерації та електроекстракції розчинів сульфатів, що містять іони важких металів, було запропоновано технологічні схеми очищення стічних вод. Для ефективного очищення краще використовувати ці схеми на локальному рівні, адаптуючи під технологічний процес.



Рисунок 4.26 – Принципова технологічна схема вилучення іонів важких металів із промивних вод гальванічних виробництв:

1 — ванна для промивки деталей; 2, 14 — насос; 3 — резервуар для промивних вод; 4 — резервуар розчину  $H_2SO_4$ ; 5 — катіонообмінний фільтр (КУ-2-8 у H<sup>+</sup>-формі або в Na<sup>+</sup>-формі); 6 — резервуар для збирання промивних вод; 7 — резервуар відпрацьованого кислого регенераційного розчину; 8 — однокамерний електролізер; 9 — нейтралізатор; 10 — подача води; 11 — подача  $H_2SO_4$ ; 12 — повернення металів у виробництво або вилучення для подальшої переробки; 13 — скид у каналізацію

Технологічну схему, що представлена на рис. 4.26, можна використовувати для концентрування іонів важких металів на катіоніті КУ-2-8 з електрохімічним їх вилученням у однокамерному електролізері. За даною схемою легко можна вилучати окремо іони міді, нікелю та кадмію.

У стічних та регенераційних водах іони металів часто присутні у сумішах. Тому було запропоновано технологічну схему очищення вод від іонів металів за допомогою одноступеневого катіонування та з використанням спочатку одно-, а потім двокамерного електролізера (рис. 4.27).



Рисунок 4.27 – Принципова технологічна схема вилучення суміші іонів важких металів зі стічних вод гальванічних виробництв:

1 – ванна для промивки деталей; 2, 15 – насос; 3 – резервуар промивних вод; 4 – резервуар розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 5 – катіонообмінний фільтр (КУ-2-8 у H<sup>+</sup>формі або в Na<sup>+</sup>-формі); 6 – резервуар для збирання промивних вод; 7 – резервуар відпрацьованого кислого регенераційного розчину; 8 – однокамерний електролізер; 9 – нейтралізатор; 10 – подача води; 11 – подача H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 12 – повернення металів у виробництво або вилучення для подальшої переробки; 13 – скид у каналізацію; 14 – двокамерний електролізер

Воду з ванни для промивки деталей (1) після технологічного процесу направляють до катіонообмінного фільтра (5), в якому важкі метали сорбуються іонітом, промивна вода, яка не достатньо очищена, збирається в резервуарі (6) і знову повертається до фільтра (5). Після того, як катіоніт наситився іонами важких металів, проводять регенерацію сірчаною кислотою з резервуара (4). Отриманий регенераційний розчин з резервуара (7)відправляється на електроліз у електролітичну ванну (8), де й відбувається відновлення металів. Після відновлення металів у (8) розчин відправляється на доочищення у двокамерний електролізер (14). Відновлений метал повертається в технологічний процес разом із сірчаною кислотою або вилучається для подальшої переробки, а частина стічної очищеної води скидається В каналізацію, проходячи крізь нейтралізатор (9).

Технологічні схеми мають замкнутий цикл роботи і є маловідходними, що забезпечує екологічну безпечність гальванічних підприємств.

## 4.5 Шляхи утилізації відпрацьованих катіонітів

За кордоном використовуються різноманітні методи утилізації відпрацьованих іонітів у залежності від токсичності поглинутих іонів. Наприклад, у ЄС відпрацьовані іоніти утилізуються під кодом 110116, 190806 або 190905. Також іоніти можуть утилізувати шляхом спалювання у спеціальних установках або на спеціалізованих звалищах, пресуванням з наступним затвердінням зольного залишку методом бітумування, цементування або переміщення спресованих брикетів в бетонні контейнери [200]–[201].

На рис. 4.28 представлені можливі варіанти утилізації відпрацьованих іонітів. Утворені відпрацьовані смоли вилучаються з іонообмінних фільтрів та відправляються на проміжне зберігання на підприємстві. В залежності від властивостей іоніту, вибирають метод утилізації. Це може бути регенерація іоніту, висушування та зменшення його об'єму або іммобілізація.



Рисунок 4.28 – Можливі варіанти утилізації відпрацьованих іонообмінних смол [202]

Загалом існує два способи проведення іммобілізації: безпосередня іммобілізація, або попередня обробка, та зменшення об'єму іоніту з його подальшою іммобілізацією. Після чого оброблена смола пакується, утилізується або відправляється на сховище.

На рис. 4.29 представлено блок-схему бітумування відпрацьованої іонообмінної смоли на атомній електростанції Барсебека (Швеція).



Рисунок 4.29 – Бітумування відпрацьованих смол на АЕС Барсебека (Швеція) [202]

Дана схема передбачає затвердіння відпрацьованих іонітів у вигляді гранул або порошку. Іоніт спочатку подрібнюють дробаркою до суспензії та подають у резервуар для завантаження 1. Два резервуари завантаження з нержавіючої сталі (об'єм 7 м<sup>3</sup>) забезпечені мішалкою та паровим нагрівальним пристроєм. Утворена суспензія, що містить 15–20 % сухої маси, нагрівається до 60 ° C і подається разом з бітумом (Mexphalte 40-50) при температурі 120 ° C до випарника, який зовні нагрівається терморідиною. Швидкість подачі суспензії становить 90 кг/год та 33 кг/год для бітуму.

Бітумізовану суміш нагрівають до температури 160 °C і розливають у металеві барабани об'ємом 220 дм<sup>3</sup>. Барабан, заповнений на 70 %, охолоджують мінімум 12 годин, а потім повністю наповнюють сумішшю.

Дану схему можна застосовувати для іонітів, що використовуються як на атомних електростанціях, так і на інших підприємствах.

#### Висновки до розділу 4

Досліджено процеси електрохімічного вилучення міді та кадмію в однота двокамерному електролізері. Визначено умови впливу надлишку сірчаної кислоти на ефективність відновлення металів.

Проведено електроекстракцію міді та кадмію у двокамерному електролізері з використанням аніонної мембрани марки МА-41. Визначено, що вихід за струмом зростає в порівнянні з однокамерним електролізером, тому виділення міді відбувається більш ефективно й рівень очищення розчину вищий. У порівнянні з виділенням металів у двокамерному електролізері процес вилучення не гірше відбувається в однокамерному електролізері, а розчини, що залишились після очищення, можна використовувати при регенерації іонів міді та кадмію на іоніті. В цілому відновлення катіонів міді та кадмію проходило досить ефективно як в одно-, та у двокамерному електролізерах, виділення металів досягало майже 100 %.

У роботі було проведено електроліз сульфату цинку, нікелю в двокамерному, а потім в однокамерному електролізері при різних вихідних концентраціях металу і кислоти. Показано, що сульфат цинку неефективно виділяється в однокамерному електролізері, при збільшенні кислотності в розчині процес екстракції зупиняється. Проведення електролізу в двокамерних електролізерах показало, що вилучення металів відбувається досить ефективно. За 1 годину вилучення сульфату цинку вихід за струмом становив 42 %. Також високого виходу за струмом іонів нікелю було досягнуто при електролізі у двокамерному електролізері.

Проведений електроліз хлориду цинку показав кращі результати електроекстракції металу з розчину. Виділення цинку у вигляді порошку відбувається досить ефективно, але з великими енергозатратами та виділенням токсичного газу – активного хлору. Тому даний процес не є практичним для застосування. Взагалі дані результати підтверджують положення про те, що ефективність відновлення цинку електролізом залежить від рівня його концентрації в розчині та кислотності розчину.

Вивчені процеси електроекстракції в однокамерному електролізері суміші солей міді та цинку, міді та нікелю і міді та кадмію. З результатів проведених експериментів видно, що відбувається ефективне відновлення катіонів міді при високих значеннях виходу міді за струмом і при зростанні кислотності розчинів у кількостях, еквівалентних кількості відновленої міді. Концентрація цинку та нікелю в розчинах практично не змінювалась. Кислотність розчинів мало впливає на вилучення міді з розчину, ЩО й сприяє підвищенню електропровідності елюату. У випадку розділення іонів міді та кадмію, то тут повного розділення не відбувалося, разом з іонами міді виділялись також іони кадмію.

Запропоновано комплексну технологічну схему для очищення стічних вод гальванічних виробництв, що містять іони важких металів. Дана технологічна схема включає в себе процеси іонного обміну та електролізу, є маловідходною та екологічно безпечною.

### ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуально-наукове прикладне завдання створення екологічно безпечної технології захисту водних екосистем від забруднення стічними водами промислових підприємств, що містять іони важких металів, на основі застосування методів їх електрохімічного вилучення та розділення.

1. Досліджено закономірності перебігу процесів сорбції іонів міді, кадмію, цинку та нікелю на іоніті КУ-2-8 в H<sup>+</sup>- та Na<sup>+</sup>-формах при різних концентраціях металів та процеси сорбції із розчинів сумішей важких металів.

2. Встановлено, що при витраті розчинів 0,9 дм<sup>3</sup>/год, час на побудову кривих буде досить значним при концентраціях іонів важких металів 5–50 мгекв/дм<sup>3</sup>. При менших концентраціях час сорбції розтягнеться на місяці і роки. Тому в роботі була використана математична модель Томаса, яка описує криві сорбції в динамічних умовах. Розраховано константу моделі Томаса для іоніту КУ-2-8 у кислій та сольовій формах. Отримані криві, розраховані за даною моделлю, високо корелюють з кривими сорбції, отриманими експериментальним шляхом.

3. На основі одержаних результатів теоретичним шляхом було розраховано об'єми очищених розчинів для виробничих масштабів із використанням 1 дм<sup>3</sup> катіоніту КУ-2-8 при різних початкових концентраціях та концентрації проскоку. Встановлено, що використання сильнокислотних катіонітів при вилученні іонів важких металів дозволяє ефективно вирішувати проблему очищення води, але не вирішує задачу розділення важких металів при їх вилученні зі стічних вод.

4. Проведено регенерацію іоніту КУ-2-8 насиченого іонами важких металів та їх сумішей за допомогою сірчаної кислоти та сульфату натрію. Встановлено, що 10 % сірчана кислота найефективніше вилучає іони металів із катіоніту. При використанні 10 % розчину сульфату натрію десорбція іонів міді

відбувається краще в порівнянні з 10 % сірчаною кислотою. У цілому ступінь десорбції металів сягає 70–100 %.

5. Досліджено електроліз іонів міді, кадмію, цинку та нікелю в однокамерному та двокамерному електролізері й установлено ефективність цих процесів. Визначено, що іони міді, кадмію досить ефективно виділяються в одно- та двокамерному електролізері, а іони цинку при підкисленні розчину майже не вилучаються в однокамерному електролізері. З розчину хлориду цинку катіони металу вилучаються майже повністю, але з великими енергозатратами. При вилученні іонів цинку і нікелю в двокамерному електролізері встановлено, що процес екстракції металів відбувається до кінця.

6. У результаті розділення сумішей іонів важких металів із регенераційних розчинів електрохімічними методами в однокамерному електролізері показано, що при електролізі іонів міді та цинку, міді та нікелю відбувається ефективне виділення міді на катоді, при сталій концентрації іонів цинку та нікелю. Отримані результати розділення іонів міді та кадмію продемонстрували, що дані іони при заданих параметрах неможливо розділити повністю. Отже, іони міді можна відділити від іонів кадмію при концентрації кадмію 200 мг-екв/дм<sup>3</sup>, високій кислотності та силі струму не більше 2 А.

7. Запропоновано комплексну технологічну схему для очищення стічних вод гальванічних виробництв, що містять іони важких металів. Дана схема включає в себе процеси іонного обміну та електролізу, є маловідходною та екологічно безпечною.

# СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] С. Ю. Кельїна, Д. О. Цимбал, Г. Г. Трохименко, та А. С. Сухарева, "Моніторинг поверхневих вод Миколаївської області за показниками ХСК в умовах гетерогенного фото каталізу", *Науковий вісник НЛТУ України: збірник науково-технічних праць*, № 25.6, с. 147-153, 2015.

[2] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Вивчення іонообмінних процесів вилучення іонів міді та цинку на катіоніті КУ-2-8 та електрохімічне розділення регенераційних розчинів у системі Cu-Zn", *Науковий журнал «Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки»*, № 1 (29(68)), с. 142-147, 2018.

[3] A. Koliehova, H. Trokhymenko, and M. Gomelya, "Electrochemical extraction of zinc from acid neutral regeneration solutions", *Environmental Problems*, vol. 3, no. 3, pp. 183-187, 2018.

[4] A. Koliehova, H. Trokhymenko, S. Melnychuk, and M. Gomelya, "Treatment of Wastewater Containing a Mixture of Heavy Metal Ions (Copper-Zinc, Copper-Nickel) using Ion-Exchange Methods", *Journal of Ecological Engineering*, vol. 20, iss. 11, pp. 146-151, 2019. doi:10.12911/22998993/112746.

[5] A. Koliehova, H. Trokhymenko, and N. Magas, "Extraction of  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and Ni<sup>2+</sup> cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8", *Technology audit and production reserve*, No 5/3 (49), pp. 4-9, 2019. doi:10.15587/2312-8372.2019.181411.

[6] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Вивчення процесів сорбції та десорбції іонів кадмію (Cd<sup>2+</sup>) на іоніті КУ-2-8 у кислій формі з мінералізованих стічних вод", *Збірник наукових праць НУК*, №1 (475), с. 243-250, 2019. doi:10.15589/znp2019.1(475).34.

[7] G. Trokhymenko, N. Magas, N. Gomelya, I. Trus, and A. Koliehova, "Study of the Process of Electro Evolution of Copper Ions from Waste Regeneration Solutions", *Journal of Ecological Engineering*, vol. 21, iss. 2, pp. 29-38, 2020. doi:10.12911/22998993/116351.

[8] А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води", *Збірник* наукових праць НУК, № 3 (470), с. 114-120, 2017.

[9] А. С. Сухарева, Трохименко Г. Г., та М. Д. Гомеля, "Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води", на *XII Міжнарод. наук.-практ. конф. Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*, Миколаїв, 2017, с. 121-123.

[10] А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Електрохімічне розділення міді та нікелю в процесі іонообмінного очищення води", на *VIII Міжнарод. наук.-техн. конф. Інновації в суднобудуванні та океанотехніці,* Миколаїв, 2017, с. 293-294.

[11] А. С. Сухарева, та Г. Г. Трохименко, "Електрохімічне розділення міді, цинку та нікелю в процесі іонообмінного очищення води", на *V Міжнарод. наук.-практ. конф. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти,* Київ, 2017, с. 204-206.

[12] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Сучасні методи очищення стічних вод гальванічних виробництв від важких металів в Україні", на *ІІ* Всеукр. наук.-практ. конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії, Миколаїв, 2018, с. 50.

[13] A. S. Koliehova, and G. G. Trokhymenko, "Perspective methods of wastewater treatment of electroplating manufacture from copper and zinc ions", in *The international research and practical conference The development of technical sciences: problems and solutions*, Brno, 2018, pp. 113-116.

[14] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Електрохімічне вилучення цинку з кислих та нейтральних регенераційних розчинів", на 5-у Міжнар. конгресі Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування, Львів, 2018, с. 137. [15] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Аналіз процесів іонного обміну міді, цинку та нікелю на катіоніті КУ-2-8", на *III Всеукр. наук.-практ.* конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії, Миколаїв, 2019, с. 110-113.

[16] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Сорбція іонів важких металів ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  та  $Ni^{2+}$ ) з високомінералізованих стічних вод", на XIII *Міжнарод. наук.-техн. конф. Проблеми екології та енергозбереження,* Миколаїв, 2019, с. 89-91.

[17] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Іонообмінне вилучення іонів міді, цинку та нікелю з стічних вод металооброблювальних виробництв", на *VI Міжнарод. наук.-практ. конф. Чиста вода.* Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти, Київ, 2019, с. 120-123.

[18] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Сорбція іонів Cd<sup>2+</sup> катіонітом КУ-2-8 В Н<sup>+</sup>-формі", *на 3-й Міжнарод. наук.-практ. конф. Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг,* Львів, 2019, с. 222-223.

[20] K. B. Pawan, *Heavy Metals in Environment*. KG, Saarbrucken, Germany: Lambert Academic Publishing, 2012.

[21] R. Li, X. Tang, W. Guo, L. Lin, L. Zhao, Y. Hu, and M. Liu, "Spatiotemporal distribution dynamics of heavy metals in water, sediment, and zoobenthos in mainstream sections of the middle and lower Changjiang River", *Science of The Total Environment*, vol. 714, p. 136779, 2020 doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136779.

[22] Q. Zhou, N. Yang, Y. Li, B. Ren, X. Ding, H. Bian, and X. Yao, "Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017", *Global Ecology and Conservation*, vol. 22, e00925, 2020. doi:10.1016/j.gecco.2020.e00925.

[23] J. P. Chen, *Decontamination of Heavy Metals: Processes, Mechanisms, and Applications.* Boca Raton, USA: CRC Press/Taylor and Francis Group, 2012. [24] G. Mance, Pollution threat of heavy metals in aquatic environments. England: Springer Netherlands, 1987.

[25] A. A. Yunice, E. F Perry, and H. M Perry, "Effect of desferrioxamine on trace metals in rat organs", *Arch. Environ. Health*, vol. 16, pp. 163-170, 1968. doi:10.1080/00039896.1968.10665038.

[26] J. Salanki, I. Licsko, F. Laszlo, K. V. Balogh, I. Varanka, and Z. Mastala, "Changes in the concentration of heavy-metals in the Zala Minor Balaton-Zala system (Water, Sediment, Aquatic Life)", *Water Sci. Technol.*, vol. 25 (11), pp. 173-180, 1992. doi:10.2166/wst.1992.0289.

[27] X. Wu, S. J. Cobbina, G. Mao, H. Xu, Z. Zhang, and L. Yang, "A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment", *Environ Sci Pollut Res.*, vol. 23, pp. 8244-8259, 2016. doi:10.1007/s11356-016-6333-x.

[28] J. A. Rodríguez Martín, C. De Arana, J. J. Ramos-Miras, C. Gil, and R. Boluda, "Impact of 70 years urban growth associated with heavy metal pollution", *Environmental Pollution.*, vol. 196, pp. 156-163, 2015. doi:10.1016/j.envpol.2014.10.014.

[29] Л. Ф. Долина, Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. Днепропетровск, Украина: Континент, 2008. [Электронный ресурс]. Доступно: http://eadnurt.diit.edu.ua/bitstream/123456789/181/1/Dolina\_Covrem\_texn\_texnolog \_ochict\_vod.pdf

[30] Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2015 році. Київ, Україна: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОП Грінь Д. С, 2017.

[31] С. С. Виноградов, Экологически безопасное гальваническое производство. Москва, Россия: Производственно-издательское предприятие «Глобус», 1988.

[32] Водний кодекс України: закон України від 06.06.1995р. № 213/95-ВР. Відомості Верховної Ради України. 1995. № 24. Ст.189. [33] Л. О. Штриплинг, и Ф. П. Туренко, Основы очитки сточных вод и переработки твердых отходов: учеб. пособие. Омск, Россия: ОмГТУ, 2005.

[34] О. В. Лінючева та ін., Гальванотехніка. Проектування гальванічних виробництв: навч. посіб. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017.

[35] М. І. Донченко, та С. В. Фроленкова, *Екологічна безпека* гальванотехніки. Частина 1. Стічні води. Механічна та сорбційна очистка: навч. посіб. Київ: Україна: НТУУ «КПІ», 2016.

[36] В. М. Байрамов, Основы химической кинетики и катализа: уч. пособие. Москва, Россия: Изд. центр. «Академия», 2003.

[37] А. Б. Касохов, "Нарушение иммунобиологической реактивности в условиях загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами", *Российский вестник перинатологии и педиатрии*, № 5, с. 37-41, 1999.

[38] О. Т. Зинина, "Влияние некоторых тяжелых металлов и микроэлементов на биохимические процессы в организме человека", *Избранные вопросы судебно-медицинской экспертизы*, № 4, с. 99-105, 2001.

[39] Т. М. Юрина и др., "Макро- и микроэлементы крови у пациентов пожилого и старческого возраста, страдающих ишемической болезнью сердца", *Клин. мед.*, №1, с. 20-24, 2005.

[40] А. И. Курбанов, "Антиоксидантные ферменты микроорганизмов: патогенетическая значимость и перспективы использования в медицине", *Международный медицинский журнал*, № 2, с. 105-109, 2008.

[41] Ф. Т. Бингам и др., *Некоторые вопросы токсичности ионов металлов: пер. с англ.* Москва, Россия: Мир, 1993.

[42] С. А. Воронов, Ю. Б. Стецишин, Ю. В. Панченко, В. П. Васильєв, *Токсикологічна хімія харчових продуктів та косметичних засобів*. Львів, Україна: Видавництво Львівської політехніки, 2010.

[43] J. P. Chen, L. K. Wang, Y.-T. Hung, N. K. Shammas, and M.-H. S. Wang, *Remediation of heavy metals in the environment*. Boca Raton, USA: CRC Press, 2016.

[44] В. М. Ладиженський, Т. В. Дмитренко, та А. В. Іщенко, *Прикладна* гідроекологія. Конспект лекцій. Харків, Україна: ХНУМГ, 2013.

[45] Т. О. Білявський, Р. С. Фурдуй, *Основи екологічних знань*. Львів, Україна: Афіша, 1995.

[46] Г. И. Сидоренко, *Гигиена окружающей среды*. Москва, Россия: Аспект Пресс, 1985.

[47] Н. П. Руденко, *Комплексні сполуки: навч. посібник*. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008.

[48] Monitoring requirements for lead and copper in tap water. Fed. Regist. *US Environmental Protection Agency*, 56 (110), pp. 26555-26557, 1991.

[49] Drinking water maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper. *US Environmental Protection Agency*, 59125, pp. 33860-33864, 1994.

[50] International Programme on Chemical Safety. Copper. Environmental Health Criteria 200. Geneva, Switzerland: WHO, 1998. [Электронный ресурс]. Доступно: http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm

[51] H. Galal-Gorchev and J. L. Herrman, Letter to A. C. Kolbye Jr., editor of Regulatory and Pharmacology, on the evaluation of copper by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives from WHO. Sept. 12, 1996.

[52] S. A. Sinclair, and U. Krämer, "The zinc homeostasis network of land plants", *Biochimica et Biophysica Acta*, № 1823, pp. 1553-1567, 2012. doi:10.1016/j.bbamcr.2012.05.016.

[53] P. A. Adlard, and A. I. Bush, "Metals and Alzheimer's disease", J Alzheimers Dis., 10 (2-3), pp. 145-163, 2006. doi:10.3233/jad-2006-102-303.

[54] P. Bonaventura, G. Benedetti, F. Albare`de, and P. Miossec, "Zinc and its role in immunity and inflammation", *Autoimmun Rev.*, № 14, pp. 277-285, 2015. doi:10.1016/j.autrev.2014.11.008.

[55] C. T. Chasapis, A. C. Loutsidou, C. A. Spiliopoulou, and M. E. Stefanidou, "Zinc and human health: an update", *Archives of Toxicology*, № 86, pp. 521-534, 2012. doi:10.1007/s00204-011-0775-1.

[56] Р. Александрова, и Д. Салкова, "Цинк, мед и ванадий: биологична активност, храни и здраве", Институт по експериментална морфология, патология и антропология с музей–БАН, с. 29, 2015. [Электронный ресурс]. Доступно: http://focalpointbg.com/files/IEP/2014/12.\_4-

Draft\_10\_December\_Edited.pdf

[57] Ю. Г. Мухина, С. О. Ключников, О. К. Нетребенко, и Л. А. Щеплягина, "Клиническое значение нарушений метаболизма цинка: авторские лекции по педиатрии", *Гастроэнтерология*, Т. 3, 2005. [Электронный ресурс]. Доступно: http://medvuz.com/med1808/t3/22.php

[58] O. Barbier et all, "Effect of heavy metals on, and handling by, the kidney", *Nephron Physiol.*, № 99 (4), pp. 105-110, 2005. doi:10.1159/000083981.

[59] В. В. Гордієнко, "Особливості накопичення кадмію в організмі щурів різного віку за тривалої експозиції солі металу в дозах малої інтенсивності", *Клінічна та експериментальна патологія*, том XIV, 1 (51), с. 40-43, 2015.

[60] О. О. Нефьодова, та І. П Задесенець, "Вплив хлориду кадмію та кадмію цитрата на показники ембріогенезу щурів при внутрішньо шлунковому введенні", *Український журнал медицини, біології та спорту*, том 3, № 6 (15), с. 52-57, 2018. doi:10.26693/jmbs03.06.052.

[61] E. Casalino, C. Sblano, and C. Landriscina, "Enzyme activity alteration by cadmium administration to rats: the possibility of iron involvement in lipid peroxidation". *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 346, № 2, pp. 171-179, 1997. doi:10.1006/abbi.1997.0197.

[62] В. І. Кофанов, та М. С. Огняник, "Нормативно-методичне забезпечення визначення якості води при оцінці впливу на навколишнє середовище", *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*, № 4, с. 15-23, 2008. [Електронний ресурс]. Доступно: http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/5595

[63] І. І. Ваганов, І. В. Маєвська, та М. М. Попович, *Інженерна геологія та охорона навколишнього середовища: навчальний посібник*. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2014.

[64] А. Л. Бандман, Н. В. Волкова, и Т. Д. Грехова, Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: справ. изд. Ленинград: Химия, 1989.

[65] С. В. Гуньков, О. О. Макаров, В. О. Вихор, та С. В. Бабич, "Вивчення рівня експонування населення України нікелем", *Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки,* № 2, с. 62-65, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgibin/irbis\_nbuv/cgiirbis\_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21RE F=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP\_meta&C21COM=S&2\_S21P03= FILA=&2\_S21STR=spt\_2016\_2\_9

[66] А. М. Романюк, В. В. Сікора, Ю. М. Линдіна, та М. С. Линдін, "Поширеність важких металів у навколишньому середовищі та їх роль у життєдіяльності організму (огляд літератури)", *Буковинський медичний вісник*, Т. 21, № 2(1), с. 145-150, 2017. [Електронний ресурс]. Доступно: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-

bin/irbis\_nbuv/cgiirbis\_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21RE F=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP\_meta&C21COM=S&2\_S21P03= FILA=&2 S21STR=bumv 2017 21 2%281%29 34

[67] М. Тронько, та О. Щербак, "Мікроелементи в ендокринології", Аспекти фармакол., № 10, с. 24-27, 2002.

[68] С. О. Апостолюк та ін., *Промислова екологія: навчальний посібникб* 2-ге вид., виправл. і доповн. Київ, Україна: Знання, 2012.

[69] В. С. Джигирей, Екологія та охорона навколишнього природного середовища: навч. посіб. 5-те вид., випр. і доп. Київ, Україна: Знання, 2007.

[70] В. О. Мінаєва, *Іонний обмін та іонообмінна хроматографія*. Черкаси, Україна: ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. [Електронний ресурс]. Доступно: http://eprints.cdu.edu.ua/208/1/2013\_Ионный\_обмен.pdf [71] С. Б. Большаніна, Г. М. Гурець, Д. С. Балабуха, та Д. В. Міляєва, "Очищення стічних вод гальванічних виробництв сорбційними методами", *Екологічна безпека*, № 1, с. 114-118, 2014. [Електронний ресурс]. Доступно: http://www.kdu.edu.ua/EKB\_jurnal/2014\_1%2817%29/Pdf/114.pdf

[72] О. В. Миляник, О. М. Шквірко, та Я. М. Гумницький, "Статика поглинання двох іонів важких металів природним цеолітом", Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування: збірник наукових праць, № 841, с. 325-329, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: http://ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/34471

[73] С. С. Мільович, В. І. Гомонай, та Г. А. Югас, "Теплові ефекти при іонообмінній сорбції іонів деяких металів на клиноптилоліті", *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія*, вип. 2, с. 75-78, 2018. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvuuchem\_2018\_2\_15

[74] Ю. Б. Басараба, та Т. М. Засадний, "Перспективи застосування цеолітів Сокирницького родовища для очищення природної води", *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*, № 1, с. 46-51, 2015. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ebzp\_2015\_1\_9

[75] О. В. Миляник, "Екологічно безпечне адсорбційне очищення промислових стоків від іонів купруму та хрому", дис. канд. техн. наук (доктора філософії): 21.06.0, Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2018.

[76] A. S. Shilina, V. D. Bakhtin, S. B. Burukhin, and S. R. Askhadullin, "Sorption of cations of heavy metals and radionuclides from the aqueous media by new synthetic zeolite-like sorbent", *Nuclear Energy and Technology*, vol. 3, iss. 4, pp. 249-254, 2017. doi:10.1016/j.nucet.2017.10.001.

[77] Y. Zhao, "Review of the Natural, Modified, and Synthetic Zeolites for Heavy Metals Removal from Wastewater", *Environ. Eng. Sci.*, vol. 33, № 7, pp. 443-454, 2016. doi:10.1089/ees.2015.0166.

[78] M. Hong, L. Yu, Y. Wang, J. Zhang, Z. Chen, L. Dong, Q. Zan, and R. Li, "Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture",

*Chemical Engineering Journal*, vol. 359, pp. 363-372, 2019. doi:10.1016/j.cej.2018.11.087.

[79] О. В. Рябчевський, "Очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю глинистими сорбентами", дис. канд. техн. наук: 21.06.01, Національний авіаційний університет, Київ, 2019.

[80] Н. В. Онофрійчук, М. С. Мальований, Т. М. Василінич, та Г. В. Сакалова, "Перспективи застосування бентонітових глин при очищенні стічних вод від іонів важких металів" на *VI Всеукраїнського з 'їзду екологів*, Вінниця, 2017, с. 78.

[81] Г. Сакалова, Т. Василінич, Г. Петрук, та О. Шевчук, "Дослідження адсорбційного вилучення іонів нікелю (ІІ) бентонітовими глинами", *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 2, с. 21-26, 2019. [Електронний ресурс]. Доступно: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\_nbuv/cgiirbis\_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21RE F=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP\_meta&C21COM=S&2\_S21P03= FILA=&2\_S21STR=vvpi\_2019\_2\_5

[82] Є. Бовсуновський, "Використання відпрацьованих глинистих суспензій для очищення виробничих стічних вод", *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 3, с. 21-24, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: https://visnyk.vntu.edu.ua/index.php/visnyk/article/view/1923/1924

[83] Г. В. Сакалова, та Т. М. Василінич, Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів з використанням природних адсорбентів: монографія. Вінниця: ТОВ «Твори», 2019.

[84] Н. В. Жданюк, І. А. Ковальчук, Б. Ю. Корнілович, "Сорбція іонів кобальту(ІІ) та урану(VI) залізовмісними нанокомпозитами на основі палигорськіту", *Хімія, фізика та технологія поверхні*, т. 10, № 1, с. 48-58, 2019. [Електронний ресурс]. Доступно: https://doi.org/10.15407/hftp10.01.048

[85] Л. П. Антоненко та ін., "Видалення іонів Cu (II) I Zn (II) в динамічних умовах композиційним сорбентом, що містить нанопорошок

алмазу", *Молодий вчений: науковий журнал*, № 8 (23), ч.1, с. 8-12, 2015. [Електронний ресурс]. Доступно: https://ela.kpi.ua/handle/123456789/16338

[86] О. Ф. Мисник, та А. О. Литвиненко, "Забрудненість питної води солями важких металів та вилучення їх з розчинів нанокомпозитом цирконію (IV)оксиду", *Scientific Journal «ScienceRise: Biological Science»*, № 1 (1), с. 31-39, 2016. doi:10.15587/2519-8025.2016.72686.

[87] О. П. Хохотва, О. І. Кондратенко, та К. О. Шкель, "Використання композиційного сорбенту цеоліт-гумінові кислоти для вилучення іонів міді з водних розчинів", Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ»: зб. наук. пр. Темат. вип.: Нові рішення в сучасних технологіях, № 18 (1190), с. 180-185, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/23159

[88] Renu, M. Agarwal, and K. Singh, 'Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review", *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7 (4), pp. 387-419, 2017. doi:10.2166/wrd.2016.104.

[89] L. Xiong, C. Chen, Q. Chen, and J. Ni, "Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method", *J. Hazard. Mater.*, vol. 189, pp. 741-748, 2011. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.006.

[90] T. Rasheed, M. Adeel, F. Nabeel, M. Bilal, and H. M. N. Iqbal "TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal" *Sci. Total Environ.*, vol. 688, pp. 299-311, 2019. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.200.

[91] L. Di Bitonto, A. Volpe, M. Pagano, G. Bagnuolo, G. Mascolo, V. La Parola, P. Di Leo, and C. Pastore, "Amorphous boron-doped sodium titanates hydrates: efficient and reusable adsorbents for the removal of  $Pb^{2+}$  from water", *J. Hazard. Mater.*, vol. 324, pp. 168-177, 2017. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.10.046.

[92] X. Wang, X. Yang, J. Cai, T. Miao, L. Li, G. Li, D. Deng, L. Jiang, and C. Wang, "Novel flower-like titanium phosphate microstructures and their application in lead ion removal from drinking water", J. *Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 6718-6722, 2014. doi:10.1039/C4TA00246F.

[93] R. Thakkar, and U. Chudasama, "Synthesis and characterization of zirconium titanium phosphate and its application in separation of metal ions", *J. Hazard. Mater.*, 172 (1), pp. 129-137, 2009. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.154.

[94] M. G. Kapnisti, F. G. Noli, E. S. Papastergiadis, and E. G. Pavlidou, "Exploration of the parameters affecting the europium removal from aqueous solutions by novel synthesized titanim phosphates", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, iss. 2, pp. 3408-3417, 2018. doi:10.1016/j.jece.2018.05.010.

[95] J. Li, X. Wang, G. Zhao, C. Chen, Z. Chai, A. Alsaedi, T. Hayat, and X. Wang, "Metaleorganic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, pp. 2322-2356, 2018. doi:10.1039/C7CS00543A.

[96] S. Yu, X. Wang, H. Pang, R. Zhang, W.Song, D. Fu, T. Hayat, and X. Wang, "Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: a review", *Chem. Eng. J.*, vol. 333, pp. 343-360, 2018. doi:10.1016/j.cej.2017.09.163.

[97] M. Jafari, M. R. Rahimi, M. Ghaedi, and K. Dashtian, "ZnO nanoparticles loaded different mesh size of porous activated carbon prepared from Pinus eldarica and its effects on simultaneous removal of dyes: multivariate optimization", *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 125, pp. 408-421, 2017. doi:10.1016/j.cherd.2017.07.011.

[98] S. Dashamiri, M. Ghaedi, K. Dashtian, M. R. Rahimi, A. Goudarzi, and R. Jannesar, "Ultrasonic enhancement of the simultaneous removal of quaternary toxic organic dyes by CuO nanoparticles loaded on activated carbon: central composite design, kinetic and isotherm study", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 31, pp. 546-557, 2016. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.02.008.

[99] M. Jamshidi, M. Ghaedi, K. Dashtian, S. Hajati, and A. Bazrafshan, "The ultrasound-assisted removal of  $Al^{3+}$  ions and alizarin red S by activated carbon engrafted with Ag nanoparticles: central composite design and genetic algorithm optimization" *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 59522-59532, 2015. doi:10.1039/C5RA10981G.

[100] D. Robati, B. Mirza, M. Rajabi, O. Moradi, I. Tyagi, S. Agarwal, and V. K. Gupta, "Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase", *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 687-697, 2016. doi:10.1016/j.cej.2015.08.131.

[101] F. N. Azad, M. Ghaedi, K. Dashtian, M. Montazerozohori, S. Hajati, and E.Alipanahpour, "Preparation and characterization of MWCNTs functionalized by N-(3-nitrobenzylidene)-N'-trimethoxysilylpropyl-ethane-1, 2- diamine for the removal of aluminum (III) ions via complexation with eriochrome cyanine R: spectrophotometric detection and optimization", *RSC Adv.*, vol. 5. pp. 61060-61069, 2015. doi:10.1039/C5RA08746E.

[102] S. M. Lee, and D. Tiwari, "Manganese oxide immobilized activated carbons in the remediation of aqueous wastes contaminated with copper (II) and lead (II)", *Chem. Eng. J.*, vol. 225, pp. 128-137, 2013. doi:10.1016/j.cej.2013.03.083.

[103] C. Sarkar, J. K. Basu, and A. N. Samanta, "Removal of Ni<sup>2+</sup> ion from waste water by Geopolymeric Adsorbent derived from LD Slag", *Journal of Water Process Engineering*, vol. 17, pp. 237-244, 2017. doi:10.1016/j.jwpe.2017.04.012.

[104] X. Huang, T. Huang, S. Li, F. Muhammad, G. Xu, Z. Zhao, L. Yu, Y. Yan, D. Li, and B. Jiao, "Immobilization of chromite ore processing residue with alkali-activated blast furnace slag-based geopolymer", *Ceram. Int.*, vol. 42, pp. 9538-9549, 2016. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.033.

[105] Х. Л. Пулатов, С. М. Турабжанов, О. Б. Хамдамова, и Ф. Б. Игитов "Поликонденсационные фосфорнокислые катиониты для очистки сточных вод от ионов тяжелых метал лов", *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.*, № 11 (53), 2018. [Електронный ресурс]. Доступно: http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6491

[106] Х. Л. Пулатов, С. М. Турабжанов, Р. А. Назирова, Т. Т. Турсунов, Н. К. Мухамедова, и Д. Р. Орипова, "Исследование сорбционной способности фосфорнокислого катионита", *Universum: Технические науки:* электрон.научн.журн., №3 (48), 2018. [Електронный ресурс]. Доступно: http://7universum.com/ru/tech/archive /item/5663

[107] Х. Л. Пулатов, С. М. Турабжанов, Т. Т. Турсунов, и Р. А. Назирова, "Фосфорнокислые катиониты поликонденсационного типа", *Современные материалы, техника и технологи,* №5, с. 153-159, 2016.

[108] С. М. Турабджанов, Т. В. Понамарева, Д. А. Юсупова, З. Ш. Назиров, и Л. С. Рахимова, "Исследование сорбции ионов меди из сточных вод фосфорнокислым катионитом", *Химическая безопасность*, том 2, № 2, с. 173-182, 2018. doi:10.25514/CHS.2018.2.14115.

[109] Ю. С. Дзязько та ін., "Органо-неорганічний іоніт, що містить гідрофосфат цирконію, для вилучення сполук урану(VI) з водних розчинів", *Хімія, фізика та технологія поверхні*, том 7 № 2, с. 119-132, 2016. dx.doi:10.15407/hftp07.02.119.

[110] Ф. Б. Игитов и др., "Новые ионообменные полимеры поликонденсационного типа", *Современные материалы, техника и технологи*, №4 (7), с. 80-88, 2016.

[111] Ф. Б. Игитов и др., "Поликонденсационные катиониты на основе антрацено-фурфурольного поли мера", *Universum: Технические науки:* электрон. научн. журн., № 11(44), 2017. [Електронный ресурс]. Доступно: http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5277

[112] A. Wołowicz, and Z. Hubicki, "Sorption Behavior of Dowex PSR-2 and Dowex PSR-3 Resins of Different Structures for Metal (II) Removal", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 434, iss. 4, pp. 375-397, 2016. doi:10.1080/07366299.2016.1187983.

[113] M. R. Lasheen, I. Y. El-Sherif, S. T. El-Wakeel, D. Y. Sabry, and M. F. El-Shahat, "Heavy metals removal from aqueous solution using magnetite Dowex 50WX4 resin nanocomposite", *Journal of materials and Environmental Sciences*, vol. 8, iss. 2, pp. 503-511, 2017.

[114] S. M. Moosavirad et al., "Removal of some heavy metals from inorganic industrial wastewaters by ion exchange method", *J. Water Chem. Technol.*, vol. 37, pp. 191-199, 2015. doi:10.3103/S1063455X15040074.

[115] F. Nacer, A. Omar, and D. Mohamed, "Comparative Study of Cd<sup>2+</sup> Ions Sorption by Both Lewatit TP 214 and Lewatit TP 208 Resins: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Modelling", *Chemistry Journal*, vol. 5, iss. 1, pp. 6-13, 2015.

[116] W. Sofińska-Chmiel, and D. Kołodyńska, "Application of ion exchangers for purification of galvanic wastewater from heavy metals", *Separation Science and Technology*, vol. 53, iss. 7, pp. 1097-1106, 2017. doi:10.1080/01496395.2017.1330350.

[117] A. Wołowicz, K. Staszak, and Z. Hubicki, "Static sorption of heavy metal ions on ion exchanger in the presence of sodium dodecylbenzenesulfonate", *Adsorption*, vol. 25. pp. 393-404, 2019. doi:10.1007/s10450-019-00014-8.

[118] М. Гомеля, В. Іванова, та І. Трус, "Ефективність вилучення іонів важких металів з розведених розчинів іоннообмінним методом", *Технічні науки та технології*, т. № 4 (10), с. 154-162, 2017. doi:10.25140/2411-5363-2017-4(10)-154-162.

[119] S. Verbych, N. Hilal, G. Sorokin, and M. Leaper, "Ion Exchange Extraction of Heavy Metal Ions from Wastewater", *Separation Science and Technology*, vol. 39, iss. 9, pp. 2031-2040, 2005. doi:10.1081/SS-120039317.

[120] М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, В. С. Камаєв, та Ю. А. Марущак, "Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді при застосуванні катіоніту КУ-2-8", *Інтегровані технології та енергозбереження*, № 4, с. 70-75, 2017. [Електронний ресурс]. Доступно: http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/41087

[121] А. Е. Бобылев, Е. В. Иканина, В. Ф. Марков, та Л. Н. Маскаева, "Композиционные сорбенты на основе катионита КУ-2×8 с наноструктурированной гидроксидной или сульфидной активной компонентной", *Конденсированные среды и межфазные границы*, том 15, № 3, с. 238-246, 2013.

[122] L. P. Sokolova, V. V. Skornyakov, V. B. Kargman, and K. M. Saldadse, "Selective separation of components [copper, nickel, zinc, chromium(VI)] in the process of ion-exchange purification of waste waters", *Journal of Chromatography A*, vol. 364, pp. 135-142, 1986. doi:10.1016/S0021-9673(00)96203-4.

[123] А. Р. Галимова, Ю. А. Тунакова, та А. А. Кулаков, "Исследование сорбционных характеристик полимерных ионитов, используемых в водоподготовке", *Вестник Казанского технологического университета*, № 10, с. 141-145, 2013.

[124] М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, та О. В. Глушко, "Вплив іонів жорсткості на сорбцію важких металів на катіоніті", *Технічні науки та технології*, № 1 (11), с. 214-223, 2018. doi:10.25140/2411-5363-2018-1(1)-214-223.

[125] Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Захист природних водойм від забруднення йонами міді при скиданні стічних вод електростанцій", *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*, № 3, с. 48-56, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgibin/irbis\_nbuv/cgiirbis\_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21RE F=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP\_meta&C21COM=S&2\_S21P03= FILA=&2\_S21STR=Vvt\_2016\_3\_7

[126] М. Д. Гомеля, В. П. Малін, та В. М. Галімова, "Концентрування іонів міді та визначення ефективності її десорбції з катіонітів в динамічних умовах", *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, вип. 27, с. 78-84, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/PVVG\_2017\_27\_12

[127] М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, та О. В. Глушко, "Вплив іонів жорсткості та взаємний вплив іонів важких металів на ефективність їх сорбції на катіоніті", *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, вип. 28, с. 104-112, 2017. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/PVVG\_2017\_28\_17

[128] О. Хохотва, Л. Бутченко, та М. Гомеля, "Використання модифікованих і композиційних феритних сорбентів для селективного

вилучення Cu<sup>2+</sup>", *Технічні науки та технології*, № 1, с. 264-272, 2018. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/tnt\_2018\_1\_30

[129] Ю. И. Аветисян, та А. П. Хохотва, "Синтез композиционного сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод", *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 4/10 (76), с. 4-8, 2015. doi:10.15587/1729-4061.2015.46497.

[130] F. R. Spellman, *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. Boca Raton, USA: CRC Press, 2003.

[131] С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, и В. М. Рогов, *Технология* электрохимической очистки воды. Ленинград: Стройиздат, 1987.

[132] M. Sillanpää, and M. Shestakova, *Electrochemical Water Treatment Methods. Fundamentals, Methods and Full Scale Applications*. Butterworth-Heinemann, 2017. doi:10.1016/B978-0-12-811462-9.12001-8.

[133] P. K. Holt, G. W. Barton, M. Wark, and C. A. Mitchell, "A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 211 (2-3), pp. 233-248, 2002. [Online]. Available: http://hdl.handle.net/10453/534

[134] N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, and J.-E. Belgaied, "Treatment of electroplating wastewater containing  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and Cr (VI) by electrocoagulation", *J. Hazard. Mater.*, vol. 112, iss. 3, pp. 207-213, 2004. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.04.018.

[135] M. Kobya, N. Erdem, and E. Demirbas, "Treatment of Cr, Ni and Zn from galvanic rinsing wastewater by electrocoagulation process using iron electrodes", *Desalin. Water Treat.*, vol. 56, iss. 5, pp. 1191-1201, 2015. doi:10.1080/19443994.2014.951692.

[136] M. Al-Shannag, Z. Al-Qodah, K. Bani-Melhem, M. R. Qtaishat, and M. Alkasrawi, "Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance", *Chem. Eng. J.*, vol. 260, pp. 749-756, 2015. doi:10.1016/j.cej.2014.09.035.

[137] J. Lu, Y. Li, M. Yin, X. Ma, and S. Lin, "Removing heavy metal ions with continuous aluminium electrocoagulation: a study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions", *Chem. Eng. J*, vol. 267, pp. 86-92, 2015. doi:10.1016/j.cej.2015.01.011.

[138] A. de Mello Ferreira, M. Marchesiello, and P.-X. Thivel, "Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca<sup>2+</sup> and HCO<sup>3-</sup> ions by electrocoagulation", *Separation and Purification Technology*, vol. 107, pp. 109-117, 2013. doi:10.1016/j.seppur.2013.01.016.

[139] J. Lu, Z.-R. Wang, Y.-L. Liu, and Q. Tang, "Removal of Cr ions from aqueous solution using batch electrocoagulation: Cr removal mechanism and utilization rate of in situ generated metal ions", *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 104, part A, pp. 436-443, 2016. doi:10.1016/j.psep.2016.04.023.

[140] Z.-H. Yang et al., "The behavior of dissolution/passivation and the transformation of passive films during electrocoagulation: Influences of initial pH, Cr (VI) concentration, and alternating pulsed current", *Electrochimica Acta*, vol. 153, pp. 149-158, 2015. doi:10.1016/j.electacta.2014.11.183.

[141] L. Xu et al., "Simultaneous removal of cadmium, zinc and manganese using electrocoagulation: influence of operating parameters and electrolyte nature", *Journal of Environmental Management*, vol. 204, pp. 394-403, 2017. doi:10.1016/j.jenvman.2017.09.020.

[142] M. Prica, S. Adamovic, B. Dalmacija, L.Rajic, J. Trickovic, S. Rapajic, and M. Becelic-Tomin, "The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution", *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 94, pp. 262-273, 2015. doi:10.1016/j.psep.2014.07.002.

[143] S. Elabbas et al., "Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: influence of the quality of aluminium used for the electrode", *J Hazard Mater.*, vol. 319, pp. 69–77, 2016. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.067.

[144] H. Wang, H. Wang, C. Gao, and L. Liu, "Enhanced removal of copper by electroflocculation and electroreduction in a novel bioelectrochemical system assisted microelectrolysis", *Bioresource Technology*, vol. 297, pp. 122507, 2020. doi:10.1016/j.biortech.2019.122507.

[145] A. Talaiekhozani, M. R. Mosayebi, M. A. Fulazzaky, Z. Eskandari, and R. Sanayee, "Combination of TiO<sub>2</sub> microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater", *Alexandria Engineering Journal*, vol. 59, iss. 2, pp. 549-563, 2020. doi:10.1016/j.aej.2020.01.052.

[146] A. Kolesnikov, A. Milyutina, A. Desyatov, and V. Kolesnikov, "Electroflotation recovery of highly dispersed carbon materials from aqueous solutions of electrolyte", *Separation and Purification Technology*, vol. 209, pp. 73-78, 2019. doi:10.1016/j.seppur.2018.07.014.

[147] J. N. Hakizimana, N. Najid, B. Gourich, C. Vial, Y. Stiriba, and J. Naja, "Hybrid electrocoagulation/electroflotation/electrodisinfection process as a pretreatment for seawater desalination", *Chemical Engineering Science*, vol. 170, pp. 530-541, 2017. doi:10.1016/j.ces.2017.04.029.

[148] A. Mirshafiee, A. Rezaee, and R. S. Mamoory. "A clean production process for edible oil removal from wastewater using an electroflotation with horizontal arrangement of mesh electrodes", *Journal of Cleaner Production*, vol. 198, pp. 71-79, 2018. doi:10.1016/j.jclepro.2018.06.201.

[149] V. N. Anopol'skii, V. M. Rogov, N. S. Kurilyuk, P. I. Ushomirskii, "Energy intensiveness of flotation water treatment methods", *Soviet J. Chem. Technol.*, vol. 10, № 3, pp. 74, 1998.

[150] D. W. Ansorge, "Trennen mit Strom. Abwasseraufbereitung durch Electroflotation", *Umwelt*, № 6, pp. 66, 1988.

[151] К. А. Мэтис, и Г. П. Галлнос, Флотация растворенным воздухом и электролитическая флотация. Технология минерального сырья на перепутье. Проблемы и перспективы. Москва, Россия: Недра, 1992.

[152] Т. А. Харламова, А. В. Колесников, В. А. Бродский, и Е. С. Кондратьева, "Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод. [ч.] І. Электрофлотационный метод", *Гальванотехн. и обраб. поверхности,* т. 21, № 1, с. 55-62, 2013.

[153] В. А. Колесников и др., Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. Москва, Россия: Химия, 2007.

[154] A. V. Kolesnikov et al., "Raising the Efficiency of Electroflotation Extraction of Metals in Multicomponent Systems from Aqueous Media", *Russ J Appl Chem.*, № 91, pp. 915-919, 2018. doi:10.1134/S1070427218060058.

[155] A. V. Kolesnikov et al., "The role of surfactants in the electroflotation extraction of copper, nickel, and zinc hydroxides and phosphates", *Theor. Found. Chem. Eng.*, № 49, pp. 1-9, 2015. doi:10.1134/S0040579515010042.

[156] А. В. Колесников, Е. Н. Гайдуков, и В. А. Колесников, "Исследование эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений скандия из водных сред в присутствии поверхностно-активных веществ", *Теорет. основы хим. технологи*, т. 50, № 5, с. 496-501, 2016.

[157] А. В. Колесников, Е. Н. Гайдуков, и В. А. Колесников, "Роль поверхностно-активных веществ в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана", *Теорет. основы хим. технологи*, т. 50, № 2, сС. 147-152, 2016. doi:10.7868/S0040357116050055.

[158] В. П. Мешалкин, А. В. Колесников, В. С. Коваленко, и Е. Н. Гайдуков, "Экспериментальные исследования эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов", *Докл. АН.*, т. 467, № 2. с. 185-187, 2016.

[159] В. А. Колесников, В. И. Ильин, В. А. Бродский, и А. В. Колесников, "Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компанентов из жидких техногенных отходов", *Теоретические основы химической технологи*, т. 51, № 4, с. 361-375, 2017. doi:10.7868/S0040357117040054.

[160] A. M. Gaydukova et al., "Selective separation and extraction of copper (II), iron (II, III), and cerium (III, IV) ions from aqueous solutions by electroflotation method", *Russ J Appl Chem.*,  $N_{\rm P}$  90, pp. 1252-1257, 2017. doi:10.1134/S1070427217080109.

[161] S. Adamovic et al., "Feasibility of electrocoagulation/flotation treatment of waste offset printing developer based on the response surface analysis", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, iss. 1, pp. 152-162, 2016. doi:10.1016/j.arabjc.2015.03.018.

[162] S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, R. Belkada, and D. Miroud, "Simultaneous removal of chromium (VI) and fluoride by electrocoagulationelectroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode", *Chemical Engineering Journal*, vol. 267, pp. 153-162, 2015. doi:10.1016/j.cej.2014.12.081.

[163] T.-K. Tran, K.-F. Chiu, C.-Y. Lin, and H.-J. Leu, "Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, iss. 45, pp. 27741-27748, 2017. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.156.

[164] М. Д. Гомеля, О. В. Глушко, та О. М. Рижук, "Оцінка ефективності електрохімічної переробки регенераційних розчинів, що містять іони важких металів", Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, № 1, с. 51-55, 2019. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/VKPI\_hier\_2019\_1\_10

[165] Н. Д. Гомеля, Е. В. Глушко, А. Г. Трохименко, и Л. И. Бутченко, "Электролитическое извлечение ионов тяжелых металлов из солянокислых растворов", Энерготехнологии и ресурсосбережение, № 1, с. 60-67, 2017. [Електронный ресурс]. Доступно: http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/159191

[166] M. Gomelia, G. Trohymenko, O. Hlushko, and T. Shably, "Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies from pollution", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*,  $N_{2}$  1/10 (91), p. 55-61, 2018. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.123929

[167] M. A. Rosa, J. A. Egido, M. C. Márquez, "Enhanced electrochemical removal of arsenic and heavy metals from mine tailings", *Journal of the Taiwan* 

*Institute of Chemical Engineers*, vol. 78, pp. 409-415, 2017. doi:10.1016/j.jtice.2017.06.046.

[168] N. A. Bykovsky, E. A. Kantor, P. A. Rahman, L. N. Puchkova, and N. N. Fanakova, "Electrochemical treatment of waste water from nickel in galvanic production", *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, vol. 350:012029, 2019. doi:10.1088/1755-1315/350/1/012029.

[169] N. M. Yussuf et al., "The enhancement of heavy metal removal from polluted river water treatment by integrated carbon-aluminium electrodes using electrochemical method" *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 298:012006, 2018. doi:10.1088/1757-899X/298/1/012006.

[170] Монополярные мембраны. [Електронный ресурс]. Доступно: http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany/

[171] Ю. Ю. Лурье, Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва: Химия, 1984.

[172] П. П. Коростелев, Приготовление растворов для химикоаналитических работ. Москва: Наука, 1964.

[173] Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии. Москва: Химия, 1989.

[174] Т. М. Моисеева, "Применение трилона Б для определения кадмия в биологическом материале", *Судебно-медицинская експертиза*, № 1, с. 28-32, 1959.

[175] А. П. Войцицький, Б. М. Федишин, та Б. В. Борисюк, *Методи та* засоби вимірювання параметрів навколишнього середовища. Херсон, Україна: Олді-плюс, 2007.

[176] Г. Г. Трохименко, та Н. В. Циганюк, "Дослідження накопичення важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомноабсорбційної спектрофотометрії", на *II Міжнар. наук.-техн. конф. Інновації в* суднобудуванні та океанотехніці, Миколаїв, 2011, с. 446-448. [177] О. О. Шумілова, та Г. Г. Трохименко, "Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими", *Вісник НУК:* електронне видання, № 1, с. 56-62, 2012.

[178] Н. В. Циганюк, та Г. Г. Трохименко, "Встановлення вмісту важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомноабсорбційної спектрофотометрії", на *VII Міжнар. наук.-практ. конф. Проблеми* екології та енергозбереження в суднобудуванні, Миколаїв, 2012, с. 269-271.

[179] Н. А. Мєшкова-Клименко та ін., Інтенсифікація технологічних процесів комплексного очищення стічних вод промислово-урбаністичних центрів. Київ, Україна: ТОВ «ТО Ексклюзив», 2013.

[180] М. Б. Грейвер, С. Б. Кожухов, А. И. Юрьев, и Л. А. Большаков, "Очистка сульфатного кобальтового электролита от меди и никеля методом ионного обмела", на *13 Российской конференции Экстракция в* гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических вещест, Москва, 2004, с. 231-232.

[181] І. М. Макаренко, Ю. В. Носачова, та О. І. Іваненко, "Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді", *Вісник НТУУ* «КНУ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження», № 1 (12), с. 54-59, 2014.

[182] У. Ф. Пиккеринг, Современная аналитическая химия. Москва: "Химия", 1977.

[183] И. Н. Макаренко, И. Н. Трус, А. И. Петриченко, и А. Ю. Кийченко, "Исследование эффективности сорбционной очистки воды от ионов аммония на природных и искусственных сорбентах", Энерготехнологии и ресурсосбережение, № 3, с. 42-48, 2017.

[184] М. В. Бутакова, О. В. Гусева, и С. М. Прорехин, "Изучение влияния нейстрализующих аминов на рабочую обменную емкость катионита КУ-2-8 в схемах конденсатоочистки", на *VIII науч.-практ. конф. Современные технологи* водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования, Москва, 2019, с. 53-59.

[185] М. М. Лин, В. О. Шитова, и Г. Г. Каграманов, "Очистка сточных вод от тяжелых металлов методом ионного обмела", *Успехи в химии и химической технологи*, 30 (2), с. 109-110, 2016.

[186] М. М. Твердохліб, та М. Д. Гомеля, "Знезалізнення води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів", *Екологічні науки*, № 1(24), т. 1, с. 165-169, 2019. doi:10.32846/2306-9716-2019-1-24-1-29.

[187] H. C. Thomas, "Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System", J. Am. Chem. Soc., vol. 66, pp. 1664-1666, 1944. doi:10.1021/ja01238a017.

[188] M. Hanbali, H. Holail, and H. Hammud, "Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies", *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 7, iss. 4, pp. 342-358, 2014. doi:10.1080/17518253.2014.955062.

[189] Z. Xu, J. Cai, and B. Pan, "Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems", *J. Zhejiang Univ. Sci. A.*, vol. 14, pp. 155-176, 2013. doi:10.1631/jzus.A1300029.

[190] J. Nwabanne, and P. Igbokwe, "Kinetic Modeling of Heavy Metals Adsorption on fixed bed Column", *International Journal of Environmental Research*, 6(4), pp. 945-952, 2012. dx.doi:10.22059/ijer.2012.565.

[191] О. П. Хохотва, та Д. В. Хмарський, "Використання фосфорильованих сорбентів для вилучення важких металів з води", на *VIII* Всеукр. наук.-практ. інтернет-конф. Техногенноекологічна безпека України: стан та перспективи розвитку, Ірпінь, 2017, с. 287-290.

[192] М. Д. Гомеля, І. М. Трус, та В. С. Камаєв, "Очищення води від важких металів при використанні магнетиту", на *VI Міжнар. наук.-практ.* конф. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти, Київ, 2019, с. 87-88.

[193] В. П. Малін, М. Д. Гомеля, та В. М. Галімова, "Ефективність застосування катіоніту КУ-2-8 при вилученні іонів міді з води в присутності іонів жорсткості", *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, вип. 26, с. 45-55, 2016.

[194] І. М. Карп, К. Є. П'яних, та Є. Є. Нікітін, "Проблема утилізації та знешкодження мулових осадів міських стічних вод і шляхи її вирішення (Огляд)", Энерготехнологии и ресурсосбережение, № 2, с. 35-48, 2017.

[195] В. М. Бабаєв, В. В. Панов, Я. М. Хайло, В. М. Волков, та М. П. Горох, "Альтернативні технологічні рішення проблеми повної утилізації мулового осаду стічних вод", *Комунальне господарство міст. Серія: Технічні науки та архітектура*, вип. 144, с. 32-42, 2018.

[196] В. Д. Погребенник, та А. А. Нестер, "Очищення стічних вод гальванічних виробництв: екологічні та економічні аспекти", *Енергетика:* економіка, технології, екологія, № 4, с. 108-113, 2019.

[197] А. А. Пашаян, и Д. А. Карманов, "Утилизация гальванических стоков без образования гальваношламов", *Экология и промышленность России*, т. 22, № 12, с. 19-21, 2018. doi:10.18412/1816-0395-2018-12-19-21.

[198] Е. Ю. Дорохина, и С. Г. Харченко, "Экономика замкнутых циклов: проблемы и пути развития", Экология и промышленность России, т. 21, № 3, с. 50-55, 2017. doi:10.18412/1816-0395-2017-3-50-55.

[199] І. М. Трус, В. М. Грабітченко, та М. Д. Гомеля, "Отримання сірчаної кислоти при електрохімічній переробці елюатів, що містять сульфати", Восточно-Европейского журнала передовых технологий, № 4/6 (64), с. 10-13, 2013.

[200] М. И. Смольников, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, О. А. Мокроусова, и А. Е. Бобылев, "Проблемы утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций (обзор)", *Бутлеровские сообщения*, 49(3), с. 119-134, 2017.

[201] В. М. Гавриш, Н. П. Черникова, и В. Г. Иванец, "Обзор вариантов переработки отработанных ионообменных смол", *Ядерна та радіаційна безпека*, вип. 1, с. 25-28, 2010.

[202] International Atomic Energy Agency. *Treatment of Spent Ion exchange Resins for Storage and Disposal*. Vienna, Austria: IAEA, 1985.
# ДОДАТОК А РЕЗУЛЬТАТИ МАТЕМАТИЧНОЇ ОБРОБКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Таблиця А.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер рис.	Величина, що			
(табл.)	досліджується	Одиниці вимірювання	$\Delta X$	E, %
1	2	3	4	5
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>πp</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,04	1,577
Рис 31	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>reop</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,093	2,283
1 nc. 5.1	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,356	3,897
	рН	0Д.	0,088	3,232
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>πp</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,324	2,649
Рис 32	$[Cu^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,189	4,923
1 HC. 5.2	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,463	2,896
	рН	0Д.	0,1673	5,827
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,595	2,358
Рис 33	$[Cu^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,602	8,716
T HC. 5.5	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,066	2,790
	рН	0Д.	0,080	3,933
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,068	2,190
Рис 34	$[Cu^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,080	8,620
1 HC. J. I	$[Zn^{2+}]_{\pi p}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	2,021
	$[Zn^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,093	2,483
	$[\mathrm{Cd}^{2+}]_{\mathrm{np}}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,083	2,308
Duo 25	$[Cd^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,081	3,771
1 110. 5.5	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>np</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,092	2,216
	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>reop</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,087	2,747

1	2	3	4	5
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>np</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,185	1,686
Рис 36	$[Cu^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,507	8,812
1 HC. 5.0	$[Zn^{2+}]_{np}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,258	2,598
	$[Zn^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,385	2,151
	$[Cd^{2+}]_{np}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,409	4,316
Рис 36	$[\mathrm{Cd}^{2+}]_{\mathrm{reop}}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,438	3,392
1 HC. 5.0	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,148	0,851
	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>reop</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,346	4,324
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>np</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,607	2,523
Рис 38	$[Cu^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,354	3,619
1 HC. 5.0	$[Zn^{2+}]_{\pi p}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,756	2,434
	$[Zn^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,390	2,468
	$[Cd^{2+}]_{np}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,355	1,981
Рис 39	$[Cd^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,561	3,309
1 HC. 5.9	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>np</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,605	2,817
	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>reop</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,291	2,645
	$[Zn^{2+}]_{\pi p}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,144	2,917
Рис 310	$[Zn^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,123	2,320
1 110. 5.10	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,325	3,565
	pН	0Д.	0,172	5,587
	$[Zn^{2+}]_{\pi p}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,402	3,049
Рис. 3.11	$[Zn^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,394	2,631
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,192	1,744
	рН	од.	0,157	4,587
Рис. 3.12	$[Zn^{2+}]_{np}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,435	1,867
1 ис. <i>3</i> .12	$[Zn^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,373	2,602

1	2	3	4	5
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,891	4,732
	pН	од.	0,127	5,458
	$[Cd^{2+}]_{\pi p}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,045	1,800
Рис 313	$[Cd^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,086	4,168
1 MC. 5.15	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,363	4,400
	рН	од.	0,127	4,006
	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,556	3,011
Puc 3 1/	$[\mathrm{Cd}^{2+}]_{\mathrm{reop}}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,539	4,875
1 nc. 3.14	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,386	1,954
	рН	од.	0,111	3,016
	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>πp</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,632	2,127
Duo 315	$[Cd^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,758	4,230
Тис. 5.15	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,503	4,187
	рН	од.	0,101	4,005
	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,119	2,179
Рис. 3.16	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>reop</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,146	3,422
Тис. 5.10	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,334	3,732
	рН	од.	0,105	3,513
	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,052	0,997
Рис 317	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>reop</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,115	2,539
1 nc. 5.17	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,475	2,969
	рН	од.	0,103	3,588
	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>np</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,721	3,272
Рис 318	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>reop</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,642	2,858
1 mc. J.10	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,157	5,185
	pН	од.	0,074	3,335
Рис. 3.19 а	$[Cu^{2+}]_{np}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,076	2,913

1	2	3	4	5
	$[Cu^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,064	4,536
	$[Zn^{2+}]_{np}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,064	2,560
	$[Zn^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,062	4,651
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,298	3,218
	рН	од.	0,080	3,190
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,152	2,396
	$[Cu^{2+}]_{\text{reop}}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,0967	2,778
Рис 310 б	$[Zn^{2+}]_{\pi p}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,129	2,486
ти <b>с</b> . <i>5</i> .190	$[Zn^{2+}]_{\text{reop}}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,113	2,364
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,363	2,577
	рН	0Д.	0,108	3,902
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,191	2,250
	$[Cu^{2+}]_{\text{reop}}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,358	3,792
Рис 310 в	$[Zn^{2+}]_{\pi p}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,284	2,451
тис. 5.17 в	$[Zn^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,392	3,418
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,051	2,964
	рН	0Д.	0,065	3,200
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,023	1,622
	$[Cu^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	3,506
Рис 320 а	$[Cd^{2+}]_{np}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,018	1,539
1 HC. 5.20 u	$[\mathrm{Cd}^{2+}]_{\mathrm{reop}}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,178	4,886
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,277	3,160
	pН	ОД.	0,114	3,525
	$[Cu^{2+}]_{np}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,204	3,818
Рис 3 20 б	$[Cu^{2+}]_{\text{reop}}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,104	3,401
1 HC. J.20 U	$[\mathrm{Cd}^{2+}]_{\mathrm{np}}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,241	2,956
	$[Cd^{2+}]_{Teop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,222	2,697

1	2	3	4	5
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,394	2,151
	pН	од.	0,094	2,814
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>πp</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,250	2,539
	$[Cu^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,353	4,018
Рис 3 20 в	$[Cd^{2+}]_{np}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,194	2,319
ТИС. Э.20 В	$[\mathrm{Cd}^{2+}]_{\mathrm{reop}}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,469	2,941
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,860	2,259
	рН	од.	0,091	3,168
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,035	1,569
	$[Cu^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,045	3,925
Рис 3 21 а	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,0171	0,705
1 nc. 5.21 a	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>reop</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,036	2,725
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,279	2,925
	рН	од.	0,089	3,597
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,100	2,786
	$[Cu^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,083	2,745
Рис 321 б	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,181	2,917
1 MC. 5.21 0	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>reop</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,134	3,631
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,568	3,024
	рН	ОД.	0,143	5,167
	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>np</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,158	1,979
Рис. 3.21 в	$[Cu^{2+}]_{reop}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,376	5,102
	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>πp</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,141	2,125
	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>reop</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,303	3,439
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,640	4,475
	рН	ОД.	0,092	3,813
Рис. 3.22	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,014	4,030

1	2	3	4	5
	$[Zn^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,017	2,402
	[Cd <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,022	4,193
	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>пр</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,016	2,830
	[Cu <sup>2+</sup> ], 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,572	2,911
	[Cu <sup>2+</sup> ], 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,861	3,142
Рис 3.73	[Cu <sup>2+</sup> ]10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,991	3,778
1 nc. <i>3.23</i>	К, 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,920	0,696
	К, 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	15,331	1,035
	К, 10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	13,051	0,706
Рис 3.7/	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,662	1,312
1 nc. 3.24	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,514	1,929
	$[Zn^{2+}], 5\%$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,063	1,843
	[Zn <sup>2+</sup> ], 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,850	1,560
Duc 3.76	$[Zn^{2+}], 10 \%$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,941	2,660
Тис. 5.20	К, 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	16,003	1,910
	К, 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	20,248	1,470
	К, 10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	20,066	1,155
	[Cd <sup>2+</sup> ], 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,488	2,385
	[Cd <sup>2+</sup> ], 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,928	1,950
Рис 3.28	[Cd <sup>2+</sup> ]10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,262	2,065
1 nc. 5.20	К, 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	15,093	1,775
	К, 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	31,216	2,236
	К, 10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	22,264	1,261
	[Ni <sup>2+</sup> ], 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,423	2,036
Puo 2 20	[Ni <sup>2+</sup> ], 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,605	1,151
I MC. J.JU	[Ni <sup>2+</sup> ]10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,484	1,070
	К, 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	12,404	1,470

1	2	3	4	5
	К, 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	19,649	1,323
	К, 10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	28,916	1,622
	[Cu <sup>2+</sup> ], 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,869	1,779
	[Cu <sup>2+</sup> ], 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,368	2,020
Рис 337	[Cu <sup>2+</sup> ], 10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,454	1,527
1 nc. 5.52	$[Zn^{2+}], 5\%$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,891	1,498
	[Zn <sup>2+</sup> ], 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,971	1,527
	$[Zn^{2+}], 10 \%$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,496	2,096
	К, 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	13,309	1,481
Рис. 3.33	К, 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	27,556	1,853
	К, 10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	17,960	1,114
	[Cu <sup>2+</sup> ], 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,530	1,455
	[Cu <sup>2+</sup> ], 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,370	1,381
Рис 335	[Cu <sup>2+</sup> ], 10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,213	1,329
1 nc. 5.55	[Cd <sup>2+</sup> ], 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,045	1,408
	[Cd <sup>2+</sup> ], 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,250	1,629
	[Cd <sup>2+</sup> ]10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,282	0,877
	К, 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	10,056	1,077
Рис. 3.36	К, 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	21,388	1,485
	К, 10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	28,441	1,628
	[Cu <sup>2+</sup> ], 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,023	1,111
	[Cu <sup>2+</sup> ], 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,312	1,129
Рис 338	[Cu <sup>2+</sup> ], 10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,954	0,921
1 mc. 5.50	[Ni <sup>2+</sup> ], 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,160	1,821
	[Ni <sup>2+</sup> ], 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,922	1,721
	[Ni <sup>2+</sup> ]10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,017	1,107
Рис. 3.39	К, 5 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	10,707	1,210

1	2	3	4	5
	К, 8 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	20,052	1,441
	К, 10 %	мг-екв/дм <sup>3</sup>	30,377	1,662
	1 [Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,765	1,527
	2 [Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,405	1,996
Рис 41	3 [Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,570	1,787
1 110. 1.1	4 K	мг-екв/дм <sup>3</sup>	8,353	1,644
	5 K	мг-екв/дм <sup>3</sup>	7,139	1,296
	6 К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	19,114	2,099
	<i>I</i> <sub>1</sub>	А	0,004	1,914
Рис. 4.2	<i>I</i> <sub>2</sub>	А	0,005	2,104
	I <sub>3</sub>	А	0,003	1,176
	1 [Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,235	1,567
	2 [Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,977	1,796
Рис 43	3 [Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,413	1,210
1110. 1.5	4 K	мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,272	1,962
	5 K	мг-екв/дм <sup>3</sup>	7,163	1,465
	6 К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	12,466	1,618
	$I_1$	А	0,004	3,038
Рис. 4.4	<i>I</i> <sub>2</sub>	А	0,003	2,134
	$I_3$	А	0,002	1,095
	$1 [Cd^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,026	1,576
	$2 [Cd^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,602	1,592
Рис 45	3 [Cd <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,800	1,913
1	1 K	мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,313	1,497
	2 K	мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,363	0,963
	3 К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	15,767	2,093

1	2	3	4	5
Рис. 4.6	$I_1$	А	0,003	1,843
	$I_2$	А	0,002	1,792
	I <sub>3</sub>	А	0,003	1,339
	1 [Cd <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,351	1,751
	2 [Cd <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,326	1,889
Рис 47	3 [Cd <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,063	0,921
1 ис. т. /	1 К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,508	1,446
	2 К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,028	1,784
	3 К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,586	1,788
	$I_1$	А	0,001	1,751
Рис. 4.8	$I_2$	А	0,001	1,441
	I <sub>3</sub>	А	0,002	1,346
	1 К <sub>кат.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,618	1,353
	2 К <sub>кат.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,071	2,349
Рис 19	3 К <sub>кат.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	9,658	2,239
1 nc. 7.)	4 К <sub>анол.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,128	1,147
	5 К <sub>анол.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,380	1,385
	6 К <sub>анол.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,036	1,558
	$1 [Zn^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,378	1,437
Рис. 4.10	$2 [Zn^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,899	2,002
	$3 [Zn^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,531	1,780
	1 К <sub>кат.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,633	1,706
	2 К <sub>кат.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,729	1,007
Рис 11	3 К <sub>кат.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,700	2,274
	4 К <sub>анол.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,648	1,244
	5 К <sub>анол.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,392	1,764
	6 К <sub>анол.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	8,760	1,405

1	2	3	4	5
	$I_1$	А	0,002	2,567
Рис. 4.12	<i>I</i> <sub>2</sub>	А	0,002	1,520
	I <sub>3</sub>	А	0,004	1,932
	1 [Ni <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,978	2,042
Рис. 4.13	2 [Ni <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,786	1,429
	3 [Ni <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,580	1,853
	1 К <sub>кат.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,372	0,847
	2 К <sub>кат.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,250	1,709
$\mathbf{P}_{\mathbf{HC}} = A + 1A$	3 К <sub>кат.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,328	1,614
1 n <b>c</b> . 4.14	4 К <sub>анол.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,857	1,004
	5 К <sub>анол.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,167	1,753
	6 К <sub>анол.</sub>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	12,207	1,949
	$I_1$	А	0,001	1,754
Рис. 4.15	<i>I</i> <sub>2</sub>	А	0,002	1,805
	I <sub>3</sub>	А	0,001	2,110
Рис 116	[Zn <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,526	1,464
1 // . 4.10	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,480	1,620
Рис / 17	[Zn <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,294	1,524
1 nc. 4.17	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,924	1,329
Рис 418	[Zn <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,009	1,710
1 // . 4.10	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,571	1,131
Рис / 10	[Zn <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,415	1,663
т н <b>с</b> . т.17	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,354	1,180
Рис 1 20	[Zn <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,288	1,184
I NU. 4.20	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,015	1,380
Рис 1 21	[Zn <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,590	1,751
<i>гис.</i> 4.21	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,021	1,802

1		2	3	4	5
	U		В	0,165	1,888
$T_{2} = -4.1$		[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,480	1,575
1 a0,1. 4.1		$[Zn^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,858	1,468
		К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,059	1,455
	Ι	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,257	1,425
	II	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,550	1,859
	Ι	$[Zn^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,524	1,334
Табл 4 2	II	$[Zn^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	8,354	1,745
1 d0J1. 4.2	Ι	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	11,555	1,479
	II	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	18,845	1,493
	Ι	U	В	0,089	1,619
	II	U	В	0,065	1,503
	[Cu <sup>2+</sup> ]		мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,844	1,653
Табл / 3	[Zn <sup>2+</sup> ]		мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,031	1,119
1 aoji. 4.5		К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	30,213	2,357
		U	В	0,099	1,879
	Ι	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,226	1,717
	II	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,302	1,083
	III	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,347	1,467
	Ι	$[Zn^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	8,631	1,723
	II	$[Zn^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,564	1,315
Табл. 4.4	III	$[Zn^{2+}]$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	8,170	1,584
	Ι	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,562	1,853
	II	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	13,693	1,729
	III	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	15,75	1,268
	Ι	U	В	0,129	1,510
	II	U	В	0,077	1,561

1	2	3	4	5
	III U	В	0,062	1,578
	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,155	1,352
Табл 45	[Ni <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,931	1,403
10001. 1.0	U	В	0,110	1,999
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	23,656	1,770
	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,072	1,876
Рис. 4.22	[Cd <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,315	1,268
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,688	1,221
	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,857	1,477
Рис. 4.23	[Cd <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	9,328	2,260
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	15,751	1,633
	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,200	1,964
Рис. 4.24	[Cd <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,615	0,998
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	26,420	1,794
	[Cu <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	3,092	1,415
Рис. 4.25	[Cd <sup>2+</sup> ]	мг-екв/дм <sup>3</sup>	8,229	1,976
	К	мг-екв/дм <sup>3</sup>	15,109	1,066

#### додаток б

#### МАТЕМАТИЧНА ОБРОБКА ГРАФІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Рисунок	Крива	Рівняння	$R^2$
1	2	3	4
	1	$y = -0,0025x^{5} + 0,0746x^{4} - 0,7813x^{3} + 3,537x^{2} - 6,6978x + 4,0073$	0,991
3.1	2	$y = -0,0021x^{5} + 0,0617x^{4} - 0,6193x^{3} + 2,6767x^{2} - 4,8498x + 2,8039$	0,995
5.1	3	$y = 0,0006x^{6} - 0,0224x^{5} + 0,3155x^{4} - 2,1994x^{3} + 7,8441x^{2} - 13,02x + 17,045$	0,996
	4	$y = -0,0009x^{5} + 0,0346x^{4} - 0,4764x^{3} + 3,02x^{2} - 8,7135x + 10,934$	0,974
	1	$y = -0,1015x^{5} + 1,8321x^{4} - 11,927x^{3} + 35,139x^{2} - 46,378x + 21,453$	0,999
3.2	2	$y = -0,0998x^{5} + 1,7575x^{4} - 11,123x^{3} + 31,867x^{2} - 41,044x + 18,648$	0,999
5.2	3	$y = 0,0667x^{6} - 1,4583x^{5} + 12,5x^{4} - 53,708x^{3} + 121,43x^{2} - 135,83x + 77$	1
	4	$y = -0,0188x^{5} + 0,4144x^{4} - 3,4716x^{3} + 13,825x^{2} - 26,155x + 20,356$	1
	1	$y = -0,0112x^{5} + 0,3353x^{4} - 3,4887x^{3} + 15,656x^{2} - 29,371x + 17,439$	0,995
3.3	2	$y = -0,0108x^{5} + 0,3149x^{4} - 3,1829x^{3} + 13,873x^{2} - 25,34x + 14,745$	0,995
	3	$y = 0,0034x^{6} - 0,1231x^{5} + 1,7152x^{4} - 11,667x^{3} + 40,195x^{2} - 64,474x + 84,445$	0,999
	4	$y = 0,0002x^{6} - 0,0094x^{5} + 0,1642x^{4} - 1,4551x^{3} + 0,1642x^{4} - 1,4551x^{3} + 0,1642x^{4} - 1,4551x^{4} - 1,455x^{4} - 1$	0,985

Таблиця Б.1 – Математична обробка графічних матеріалів

1	2	3	4	
		$6,7926x^2 - 15,595x + 15,107$		
	1	$y = -0,0025x^5 + 0,0741x^4 - 0,7757x^3 + 3,509x^2 - 0,0025x^5 + 0,0000000000000000000000000000000000$	0 991	
	1	6,6398x + 3,9702	0,771	
	2	$y = -0,0021x^5 + 0,0619x^4 - 0,621x^3 + 2,6842x^2 - 0,0021x^3 + 0,0021x^3 + 0,0021x^3 - $	0.995	
34	_	4,8638x + 2,8121	0,770	
5.1	3	$y = -0,002x^5 + 0,0556x^4 - 0,5396x^3 + 2,2296x^2 - 0,0000x^2 - $	0.982	
		3,8284x + 2,1056	0,202	
	4	$y = -0,0029x^5 + 0,0834x^4 - 0,8445x^3 + 3,6832x^2 - 0,0029x^5 + 0,00834x^4 - 0,008445x^3 + 3,00832x^2 - 0,0029x^5 - 0,0029x$	0 984	
		6,7161x + 3,8959	0,201	
	1	$y = 0,0002x^{6} - 0,0083x^{5} + 0,1403x^{4} - 1,0439x^{3} + 0,0002x^{6} - 0,00083x^{5} + 0,0003x^{6} - 0,0003x^{$	0 999	
	1	$3,6487x^2 - 5,6359x + 2,9248$	0,777	
	2	$y = 0,0003x^{6} - 0,0147x^{5} + 0,2277x^{4} - 1,6178x^{3} + 0,0003x^{6} - 0,00147x^{5} + 0,0003x^{6} - 0,0003x^{$	0,997	
3.5		$5,5224x^2 - 8,4332x + 4,355$		
	3	$y = 6E - 07x^{6} - 0,002x^{5} + 0,0565x^{4} - 0,5582x^{3} + 0,0565x^{4} - 0,05582x^{3} + 0,0565x^{4} - 0,056x^{4} - 0,0$	0.992	
	_	$2,3663x^2 - 4,2x + 2,3865$	,	
	4	$y = -0,0025x^5 + 0,0717x^4 - 0,7219x^3 + 3,1304x^2 - 0,7219x^2 -$	0.991	
		5,6821x + 3,2869	,	
	1	$y = 0,0336x^{6} - 0,9109x^{5} + 9,5384x^{4} - 48,625x^{3} +$	0,993	
		$125,79x^2 - 154,22x + 68,435$	,	
	2	$y = 0,0277x^{5} - 0,734x^{4} + 6,8977x^{3} - 27,301x^{2} + $	0,980	
3.6		44,892x - 23,977		
	3	$y = 0,0383x^{6} - 1,0283x^{5} + 10,687x^{4} - 54,232x^{3} + $	0.990	
		$139,96x^2 - 171,41x + 76,031$		
	4	$y = 0,0539x^{6} - 1,434x^{5} + 14,762x^{4} - 74,224x^{3} + $	0,989	
		$189,98x^2 - 231,12x + 102,03$		
3.7	1	$y = 0,0495x^{3} - 1,1325x^{4} + 9,3133x^{3} - 32,789x^{2} +$	0,987	
5.1	5.7		48,985x - 24,47	

1	2	3	4
	2	$y = 0,0664x^{5} - 1,5144x^{4} + 12,426x^{3} - 43,88x^{2} + 65,947x - 33,134$	0,989
	3	$y = 0,0287x^{5} - 0,7491x^{4} + 6,9671x^{3} - 27,422x^{2} + 44,965x - 23,986$	0,977
	4	$y = 0,0448x^{6} - 1,1814x^{5} + 12,033x^{4} - 59,743x^{3} + 150,96x^{2} - 181,6x + 79,509$	0,996
	1	$y = -0,0058x^{5} + 0,1672x^{4} - 1,625x^{3} + 6,6161x^{2} - 11,055x + 5,8872$	0,995
3.8	2	$y = 0,0013x^{6} - 0,0575x^{5} + 0,9783x^{4} - 7,7294x^{3} + 29,333x^{2} - 49,216x + 27,231$	0,992
5.0	3	$y = 0,0009x^{6} - 0,0425x^{5} + 0,7562x^{4} - 6,2367x^{3} + 24,576x^{2} - 42,519x + 24,027$	0,983
	4	$y = -0,0074x^{5} + 0,2167x^{4} - 2,1425x^{3} + 8,8564x^{2} - 14,905x + 7,9218$	0,973
3.9	1	$y = -0,0341x^4 + 0,9239x^3 - 7,4978x^2 + 21,415x - 16,828$	0,975
	2	$y = -0,0356x^4 + 0,9432x^3 - 7,4629x^2 + 20,805x - 16,041$	0,985
	3	$y = -0,0037x^{5} + 0,1004x^{4} - 0,8336x^{3} + 2,5404x^{2} - 2,3393x + 0,1607$	0,981
	4	$y = -0,0048x^{5} + 0,129x^{4} - 1,0742x^{3} + 3,329x^{2} - 3,2704x + 0,4496$	0,981
3.10	1	$y = -0,0018x^{5} + 0,0502x^{4} - 0,4863x^{3} + 2,0199x^{2} - 3,5189x + 1,9718$	0,995
	2	$y = -0,0027x^{5} + 0,0772x^{4} - 0,7771x^{3} + 3,3664x^{2} - 6,0998x + 3,5216$	0,987
	3	$y = 0,0075x^4 - 0,1909x^3 + 1,4353x^2 - 3,7973x + 12,666$	0,997

1	2	3	4
	4	$y = 0,0002x^{6} - 0,0078x^{5} + 0,1468x^{4} - 1,3457x^{3} + 6,3268x^{2} - 14,301x + 14,008$	0,983
	1	$y = 0,0022x^{5} - 0,1892x^{4} + 2,7032x^{3} - 13,166x^{2} + 24,364x - 13,9$	0,967
3 11	2	$y = 0,0505x^{6} - 1,3416x^{5} + 13,776x^{4} - 69,047x^{3} + 176,15x^{2} - 213,69x + 94,137$	0,992
	3	$y = 0,0296x^{5} - 0,5257x^{4} + 3,1224x^{3} - 7,769x^{2} + 8,0325x + 17,185$	0,989
	4	$y = -0,0179x^{5} + 0,4128x^{4} - 3,5724x^{3} + 14,541x^{2} - 27,8x$ $+ 21,518$	0,990
	1	$y = -0,0076x^{5} + 0,2342x^{4} - 2,4794x^{3} + 11,218x^{2} - 21,066x + 12,467$	0,993
	2	$y = 0,0011x^{6} - 0,0519x^{5} + 0,9307x^{4} - 7,6924x^{3} + 30,31x^{2} - 52,381x + 29,565$	0,981
5.12	3	$y = 0,0073x^{5} - 0,2242x^{4} + 2,3766x^{3} - 10,818x^{2} + 20,518x + 37,731$	0,993
	4	$y = -0,001x^{5} + 0,0369x^{4} - 0,5246x^{3} + 3,4323x^{2} - 10,168x + 12,25$	0,966
	1	$y = -0,0105x^{4} + 0,2524x^{3} - 1,8124x^{2} + 4,6337x - 3,3485$	0,989
3.13	2	$y = -0,0021x^{5} + 0,051x^{4} - 0,4122x^{3} + 1,4052x^{2} - 1,9967x + 0,9371$	0,996
	3	$y = 0,0038x^{5} - 0,101x^{4} + 0,9192x^{3} - 3,6152x^{2} + 6,0123x + 6,7424$	0,993
	4	$y = -0,0029x^{5} + 0,0914x^{4} - 1,076x^{3} + 5,837x^{2} - 14,2x + 14,02$	0,991
3.14	1	$y = 0,0296x^5 - 0,7867x^4 + 7,4024x^3 - 29,408x^2 +$	0,971

1	2	3	4
		48,565x - 26,025	
	2	$y = 0,0363x^5 - 0,909x^4 + 8,1495x^3 - 31,117x^2 +$	0.988
	-	49,838x - 26,169	0,700
	3	$y = -0,0608x^6 + 1,6318x^5 - 16,998x^4 + 86,658x^3 - $	0.068
	5	$225,06x^2 + 277,43x - 103,69$	0,700
	Δ	$y = 0,0082x^{6} - 0,227x^{5} + 2,4615x^{4} - 13,357x^{3} +$	0 997
		$38,285x^2 - 55,048x + 32,831$	0,777
	1	$y = -0,0311x^4 + 0,8456x^3 - 6,8408x^2 + 19,446x -$	0.083
	1	15,221	0,705
	2	$y = -0,0035x^5 + 0,0861x^4 - 0,61x^3 + 1,2492x^2 +$	0 990
3.15		0,4755x - 1,6471	0,770
	3	$y = 0,0269x^4 - 0,7646x^3 + 6,5134x^2 - 19,692x + 64,698$	0,993
	4	$y = 0,0002x^{6} - 0,0075x^{5} + 0,1381x^{4} - 1,279x^{3} + 0,00002x^{6} - 0,00075x^{5} + 0,00002x^{6} - 0,00075x^{5} + 0,00002x^{6} - 0,000002x^{6} - 0,000002x^{6} - 0,0000000000000000000000000000000000$	0,986
		$6,1982x^2 - 14,657x + 14,661$	
	1	$y = -0,0025x^5 + 0,0714x^4 - 0,7205x^3 + 3,1265x^2 - 0,0025x^3 + 0,00025x^5 - 0,00025x^3 - 0,0$	0.988
	1	5,6721x + 3,2773	0,700
	2	$y = -0,0024x^5 + 0,0689x^4 - 0,6898x^3 + 2,9748x^2 - 0,0024x^5 + 0,00689x^4 - 0,0000000000000000000000000000000000$	0.992
3.16	_	5,3722x + 3,0953	0,772
5.10	3	$y = 0,0017x^5 - 0,0483x^4 + 0,4634x^3 - 1,8977x^2 +$	0 990
	5	3,2488x + 8,2091	0,770
	4	$y = 0,0002x^{6} - 0,0097x^{5} + 0,1661x^{4} - 1,427x^{3} + 0,1661x^{4} - 1,427x^{3} + 0,1661x^{4} - 1,427x^{4} + 0,1661x^{4} - 0,000x^{4} + 0,1661x^{4} - 0,000x^{4} + 0,000x^$	0.994
		6,4108x <sup>2</sup> - 14,101x + 13,769	0,771
	1	$y = -0,1057x^4 + 1,671x^3 - 7,8973x^2 + 13,736x - 7,3929$	0,990
3.17	2	$y = 0,0284x^5 - 0,7564x^4 + 7,1398x^3 - 28,405x^2 +$	0.974
	_	46,927x - 25,147	0,777
	3	$y = 0,1051x^4 - 1,7431x^3 + 8,8267x^2 - 16,587x + 29,554$	0,998
	4	$y = -0,0164x^5 + 0,3776x^4 - 3,2749x^3 + 13,378x^2 - $	0,994

1	2	3	4
		25,694x + 20,048	
3 1 8	1	$y = -0,0052x^5 + 0,1478x^4 - 1,3827x^3 + 5,297x^2 - 0,0052x^5 + 0,1478x^4 - 0,0052x^3 + 0,0052x^2 - $	0.086
5.10	1	8,0639x + 3,8252	0,700
	2	$y = -0,0047x^5 + 0,1248x^4 - 1,0304x^3 + 3,1422x^2 - $	0.002
		2,9563x + 0,2872	0,702
	3	$y = 0,0065x^5 - 0,202x^4 + 2,1808x^3 - 10,191x^2 +$	0 993
	5	19,871x + 37,584	0,775
	1	$y = -0,0011x^5 + 0,0411x^4 - 0,5541x^3 + 3,4399x^2 - 0,0011x^5 + 0,0411x^4 - 0,0011x^3 + 0,0011x^5 - 0,0010x^5 -$	0.086
	+	9,7117x + 11,562	0,980
	1	$y = -0,0002x^6 + 0,0073x^5 - 0,0816x^4 + 0,4127x^3 - 0,0816x^4 + 0,4127x^3 - 0,0002x^6 + 0,00073x^5 - 0,00016x^4 + 0,00073x^5 - 0,00016x^5 - 0,00012x^5 - 0,00016x^5 - 0,0000000000000000000000000000000000$	0.944
	1	$0,9558x^2 + 0,909x - 0,2688$	0,944
	2	$y = -0,002x^4 + 0,0507x^3 - 0,3689x^2 + 0,9666x - 0,713$	0,998
	3	$y = -0,0002x^6 + 0,007x^5 - 0,0785x^4 + 0,3993x^3 - 0,0002x^6 + 0,0007x^5 - $	0,952
3 19 (2)		$0,9364x^2 + 0,9132x - 0,2835$	
5.17 (a)	4	$y = -0,003x^4 + 0,0782x^3 - 0,5954x^2 + 1,6065x - 1,2105$	0,993
	5	$y = 0,0005x^{6} - 0,0151x^{5} + 0,1733x^{4} - 0,9194x^{3} + 0,0005x^{6} - 0,0005x^{6$	0,948
		$2,3157x^2 - 2,5551x + 10,966$	
	6	$y = -0,0015x^5 + 0,051x^4 - 0,645x^3 + 3,7493x^2 - 9,893x$	0.082
	0	+ 11,441	0,982
	1	$y = -0,0654x^4 + 1,1019x^3 - 5,7701x^2 + 11,22x - 6,6266$	0,988
	2	$y = -0,0322x^4 + 0,4773x^3 - 1,9434x^2 + 2,8786x -$	0.005
3.19 (б)		1,3358	0,993
	3	$y = -0,0553x^4 + 0,8939x^3 - 4,3766x^2 + 7,9068x - 4,393$	0,987
	Δ	$y = 0.01x^{5} - 0.2715x^{4} + 2.5794x^{3} - 10.177x^{2} + 16.614x$	0 991
	4	- 8,8191	0,771
	5	$y = 0,013x^5 - 0,1619x^4 + 0,2346x^3 + 2,3649x^2 - 0,1619x^4 + 0,2346x^3 + 2,3649x^2 - 0,013x^4 + 0,000x^2 - 0,000x^2 -$	0.085
	5	7,3362x + 25	0,905

1	2	3	4
	6	$y = -0,0104x^{5} + 0,241x^{4} - 2,1385x^{3} + 9,1355x^{2} - 18,671x + 16,213$	0,997
3.19 (в)	1	$y = 0,0004x^{5} - 0,0207x^{4} + 0,3611x^{3} - 2,4352x^{2} + 6,2347x - 4,5644$	0,991
	2	$y = -0,0027x^{4} + 0,0584x^{3} - 0,0932x^{2} - 0,9076x + 1,5693$	0,990
	3	$y = 0,001x^{5} - 0,0496x^{4} + 0,8235x^{3} - 5,4626x^{2} + 14,04x$ $- 10,406$	0,985
	4	$y = 0,0011x^{5} - 0,0499x^{4} + 0,8015x^{3} - 5,1353x^{2} + 12,777x - 9,2301$	0,991
	5	$y = -0,0004x^{6} + 0,0227x^{5} - 0,437x^{4} + 4,0003x^{3} - $ 17,945x <sup>2</sup> + 33,046x + 31,237	0,984
	6	$y = 8E-05x^4 - 0,001x^3 + 0,0103x^2 - 0,072x + 1,4597$	0,998
	1	$y = -0,0012x^{6} + 0,0422x^{5} - 0,5512x^{4} + 3,4799x^{3} - 10,981x^{2} + 15,953x - 8,0042$	0,956
	2	$y = -0,0014x^{4} + 0,0377x^{3} - 0,2726x^{2} + 0,7043x - 0,5114$	0,998
3.20 (a)	3	$y = -0,0013x^{6} + 0,0436x^{5} - 0,5693x^{4} + 3,5994x^{3} - $ 11,372x <sup>2</sup> + 16,536x - 8,302	0,952
	4	$y = 0,0173x^4 - 0,5308x^3 + 5,1891x^2 - 14,597x + 10,697$	0,987
	5	$y = 0,0076x^{5} - 0,2324x^{4} + 2,4233x^{3} - 10,777x^{2} + 19,86x + 38,444$	0,990
	6	$y = -0,0021x^{5} + 0,0672x^{4} - 0,7968x^{3} + 4,344x^{2} - 10,782x + 12,086$	0,960
3.20 (б)	1	$y = 0,0302x^{6} - 0,809x^{5} + 8,3949x^{4} - 42,603x^{3} + 110,06x^{2} - 134,97x + 59,936$	0,978
	2	$y = -0,0322x^4 + 0,4773x^3 - 1,9434x^2 + 2,8786x -$	0,995

1	2	3	4
		1,3358	
	3	$y = 0,0318x^{6} - 0,8532x^{5} + 8,8784x^{4} - 45,2x^{3} + 117,15x^{2}$	0.972
	5	- 144,08x + 64,116	0,772
	Δ	$y = -0,0165x^5 + 0,4358x^4 - 4,2776x^3 + 18,701x^2 - $	0 995
	+	32,118x + 17,319	0,775
	5	$y = -0,0653x^6 + 1,7537x^5 - 18,252x^4 + 92,932x^3 -$	0.073
	5	240,84x <sup>2</sup> + 296,13x - 111,74	0,975
	6	$y = 0,0066x^{6} - 0,1858x^{5} + 2,0531x^{4} - 11,325x^{3} + $	0.088
	0	$32,776x^2 - 47,188x + 28,739$	0,900
	1	$y = -0,0034x^5 + 0,1015x^4 - 1,0346x^3 + 4,4538x^2 - $	0.082
	1	7,8866x + 4,4171	0,982
	2	$y = -0,0095x^4 + 0,2457x^3 - 1,7985x^2 + 4,7347x -$	0,998
		3,5042	
	3	$y = -0,0034x^5 + 0,1063x^4 - 1,1303x^3 + 5,1291x^2 - 0,0034x^5 + 0,1063x^4 - 1,1303x^3 + 5,1291x^2 - 0,0034x^5 -$	0.005
3.20 (в)		9,6504x + 5,7183	0,775
	4	$y = 0,0173x^4 - 0,5308x^3 + 5,1891x^2 - 14,597x + 10,697$	0,987
	5	$y = 0,0076x^5 - 0,2324x^4 + 2,4233x^3 - 10,777x^2 +$	0 000
	5	19,86x + 38,444	0,790
	6	$y = 5E - 05x^{6} - 0,0031x^{5} + 0,0707x^{4} - 0,7663x^{3} + 0,00031x^{5} + 0,0000000000000000000000000000000000$	0.971
		$4,1988x^2 - 10,902x + 12,196$	0,271
	1	$y = 0,0018x^5 - 0,0392x^4 + 0,3196x^3 - 1,173x^2 + 1,874x$	0 000
3.21 (a)	1	- 0,9958	0,227
	2	$y = 0,0087x^3 - 0,0722x^2 + 0,189x - 0,131$	0,999
	3	$y = 0,0075x^4 - 0,1279x^3 + 0,7322x^2 - 1,5878x + 1,0278$	0,995
	4	$y = 0,0112x^3 - 0,106x^2 + 0,3003x - 0,2254$	0,998
	5	$y = -0,0181x^4 + 0,3242x^3 - 1,9338x^2 + 4,3539x + 7,1$	0,991
	6	$y = 0,0007x^{6} - 0,0249x^{5} + 0,3485x^{4} - 2,4921x^{3} + 0,0007x^{6} - 0,0007x^{6$	0,998

1	2	3	4
		$9,5198x^2 - 18,237x + 15,658$	
	1	$y = 0,0071x^5 - 0,2235x^4 + 2,3523x^3 - 9,9933x^2 +$	0,972
	1	17,204x - 9,444	
	2	$y = -0,0322x^4 + 0,4773x^3 - 1,9434x^2 + 2,8786x -$	0.995
	_	1,3358	0,770
	3	$y = 0,0095x^5 - 0,2634x^4 + 2,5389x^3 - 10,1x^2 + 16,578x$	0.985
3.21 (б)	_	- 8,8325	
	4	$y = -0,0376x^4 + 0,5647x^3 - 2,3827x^2 + 3,6408x -$	0.993
		1,7349	
	5	$y = -0,0732x^5 + 1,6296x^4 - 13x^3 + 44,46x^2 - 64,795x +$	0,984
		51,8	
	6	$y = -0,0158x^{5} + 0,3668x^{4} - 3,1865x^{3} + 12,989x^{2} - $	0,993
		24,796x + 19,483	
	1	$y = -0,0068x^{3} + 0,2114x^{4} - 2,3043x^{3} + 10,846x^{2} - $	0,981
		21,247x + 13,028	
	2	$y = -0,0095x^{4} + 0,2472x^{3} - 1,8103x^{2} + 4,7692x - 0,0095x^{4} + 0,2472x^{3} - 1,8103x^{2} + 0,0095x^{4} +$	0,998 0,982
		3,5322	
	3	$y = -0,0063x^{\circ} + 0,1963x^{\circ} - 2,1386x^{\circ} + 10,053x^{\circ} - 10,053x^{$	
3.21 (в)		19,005X + 12,043	
	4	y = -0.0110x + 0.0030x - 2.2853x + 0.110/x - 4.5841	0,996
		4,3041	0,997
	5	$y = 0,0041x - 0,1444x + 1,9339x - 12,723x + 41,013x^2 - 60,367x + 80,508$	
		$y = 0.0002x^{6} - 0.0075x^{5} + 0.1347x^{4} - 1.2265x^{3} + 0.0075x^{5} + 0.0075x^{5$	
	6	$y = 0,0002x^{-2} - 0,0073x^{-1} + 0,1347x^{-2} - 1,2203x^{-1} + 5,8712x^{2} - 13,765x^{-1} + 13,819$	0,984
		$y = 0.0017x^{5} - 0.0437x^{4} + 0.398x^{3} - 1.5421x^{2} + 0.0017x^{5} - 0.0437x^{4} + 0.0017x^{5} - 0.0437x^{4} + 0.0017x^{5} - 0.0017x^{5}$	
3.22	1	2 4992x - 1 3229	0,986
		_, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	

1	2	3	4
	2	$y = 0,0019x^{5} - 0,0473x^{4} + 0,43x^{3} - 1,6636x^{2} + 2,694x - 1,4252$	0,982
	3	$y = 0,0017x^{5} - 0,0421x^{4} + 0,38x^{3} - 1,4556x^{2} + 2,3326x$ $- 1,2241$	0,990
	4	$y = 0,0018x^{5} - 0,0455x^{4} + 0,4186x^{3} - 1,6424x^{2} + 2,6955x - 1,4405$	0,978
	1	$y = -0,0484x^{6} + 2,2234x^{5} - 40,202x^{4} + 361,07x^{3} - 1658,2x^{2} + 3504,4x - 2155,8$	0,965
	2	$y = -0,0596x^{6} + 2,7811x^{5} - 51,285x^{4} + 471,39x^{3} - 2220,2x^{2} + 4790,9x - 2977,5$	0,979
3.23	3	$y = -0,0583x^{6} + 2,7081x^{5} - 49,687x^{4} + 454,68x^{3} - 2136,3x^{2} + 4617,2x - 2873,3$	0,979
	4	$y = -0,0634x^{6} + 2,9712x^{5} - 55,068x^{4} + 508,99x^{3} - 2410,3x^{2} + 5221,8x - 3256,8$	0,989
	5	$y = -0,0039x^{6} + 0,2932x^{5} - 8,3727x^{4} + 116,94x^{3} - 824,73x^{2} + 2570,7x - 1840,8$	0,976
	1	$y = -0,2697x^{4} + 9,8232x^{3} - 132,76x^{2} + 803,82x - 925,23$	0,988
3.24	2	$y = 3,1844x^3 - 89,332x^2 + 813,4x - 755,78$	0,990
	3	$y = -0,3883x^{4} + 14,795x^{3} - 207,51x^{2} + 1281,4x - 945,14$	0,999
	1	$y = 0,0858x^3 - 2,7054x^2 + 30,194x - 25,027$	0,996
3.25	2	$y = -0,027x^4 + 0,9469x^3 - 12,209x^2 + 70,1x - 58,53$	0,999
	3	$y = 0,1827x^3 - 5,0814x^2 + 45,982x - 37,469$	0,992
	4	$y = -0,0286x^4 + 1,0361x^3 - 13,673x^2 + 78,25x - 65,772$	0,999
	5	$y = 0,0952x^3 - 3,3147x^2 + 37,536x - 37,875$	0,995
3.26	1	$y = -0,0378x^{6} + 1,7731x^{5} - 32,891x^{4} + 304,9x^{3} -$	0,986

1	2	3	4
		$1454,2x^2 + 3195x - 2006,7$	
	2	$y = -0,0644x^{6} + 2,9637x^{5} - 53,776x^{4} + 485,38x^{3} - $	0,969
		2242,7x <sup>2</sup> + 4757,6x - 2931,1	
	3	$y = -0,0603x^{6} + 2,8091x^{5} - 51,652x^{4} + 473,44x^{3} - $	0.981
	5	2225,6x <sup>2</sup> + 4803,7x - 2987,3	0,701
	4	$y = -0,0274x^5 + 0,898x^4 - 8,9789x^3 + 8,2541x^2 +$	0.989
		321,79x - 342,9	-,
	5	$y = -0,396x^4 + 14,343x^3 - 191,47x^2 + 1130,7x - 972,59$	0,993
	6	$y = -0,8845x^4 + 30,171x^3 - 365,78x^2 + 1870,3x -$	0.995
		1486,8	- ,
	1	$y = -0.01x^4 + 0.3655x^3 - 5.3008x^2 + 39.063x - 33.331$	0,998
3.27	2	$y = 0,1621x^3 - 4,5622x^2 + 42,363x - 32,899$	0,987
	3	$y = 0,1919x^3 - 5,2922x^2 + 47,243x - 38,056$	0,990
	1	$y = -0,0435x^{6} + 1,9941x^{5} - 36,003x^{4} + 323,42x^{3} - $	0,942
		1488,8x <sup>2</sup> + 3155,5x - 1939,2	
	2	$y = -0,0642x^6 + 2,9257x^5 - 52,408x^4 + 465,25x^3 -$	0.928
		$2105,7x^2 + 4366x - 2652$	
	3	$y = -0,0856x^6 + 3,8992x^5 - 69,778x^4 + 618,28x^3 -$	0.912
3.28		$2786,9x^2 + 5730,3x - 3461,6$	
	4	$y = -0,1946x^4 + 7,2887x^3 - 101,58x^2 + 635,91x -$	0.989
		568,74	
	5	$y = -0,2927x^4 + 11,245x^3 - 160,34x^2 + 1015x - 915,17$	0,983
	6	$y = -0,7106x^4 + 24,719x^3 - 310,85x^2 + 1684,7x -$	0.997
	_	1410,2	,
	1	$y = 0,061x^3 - 2,0691x^2 + 25,235x - 19,851$	0,994
3.29	2	$y = -0,0267x^4 + 0,876x^3 - 10,606x^2 + 59,765x - 47,99$	0,996
	3	$y = -\overline{0,0331x^4 + 1,1166x^3 - 13,608x^2 + 72,351x} -$	0,989

1	2	3	4
		56,328	
	1	$y = -0,0446x^{6} + 2,0592x^{5} - 37,477x^{4} + 339,61x^{3} - $	0.952
		$1577,6x^2 + 3372,6x - 2082,6$	
	2	$y = -0,0698x^6 + 3,1816x^5 - 57,035x^4 + 507,09x^3 -$	0,940
		$2301,3x^2 + 4791,4x - 2918,7$	
	3	$y = -0,0657x^{\circ} + 3,0462x^{\circ} - 55,668x^{4} + 505,96x^{\circ} - 2x^{\circ}$	0,977
3.30		$2352,6x^2 + 5016,7x - 3100,9$	
	4	$y = -0,2145x^4 + 7,6786x^3 - 102,19x^2 + 619,47x - 532,9$	0,984
	5	$y = -0.4305x^4 + 15.718x^3 - 209.53x^2 + 1214.9x -$	0,986
		1066,6	
	6	$y = -0,6774x^4 + 23,663x^3 - 299,34x^2 + 1637,3x -$	0,998
		1352,7	,
	1	$y = 0,0506x^3 - 1,8091x^2 + 23,882x - 19,322$	0,997
3.31	2	$y = 0,1293x^3 - 3,7727x^2 + 37,204x - 27,506$	0,985
	3	$y = 0,1781x^3 - 4,9443x^2 + 44,844x - 35,272$	0,988
	1	$y = -0,0112x^6 + 0,5614x^5 - 11,113x^4 + 109,76x^3 - 0.0000000000000000000000000000000000$	0,947
		$556,1x^2 + 1287,9x - 820,93$	
	2	$y = -0,0204x^6 + 1,0059x^5 - 19,473x^4 + 186,75x^3 -$	0.955
		$910,98x^2 + 2019,1x - 1263,8$	,
	3	$y = -0,0055x^{6} + 0,2989x^{5} - 6,5227x^{4} + 71,775x^{3} - 7,775x^{3} - 7,$	0,991
3.32		$409,02x^2 + 1068,4x - 727,52$	-,
	4	$y = -0,0131x^{6} + 0,6529x^{5} - 12,823x^{4} + 125,32x^{3} - $	0,940
		$626,4x^2 + 1428,1x - 903,56$	
	5	$y = -0,0206x^{6} + 1,0184x^{5} - 19,848x^{4} + 192,55x^{3} - 2000x^{6} + 1,0184x^{5} - 1000x^{6} + 1$	0,963
		$956,49x^2 + 2172,7x - 1375,8$	
	6	$y = -0,0072x^{\circ} + 0,3881x^{\circ} - 8,3627x^{4} + 90,489x^{3} - 2x^{2}$	0,962
		504,65x <sup>2</sup> + 1284,8x - 871,82	

1	2	3	4
3.33	1	$y = 1,4195x^3 - 42,021x^2 + 405,52x - 306,28$	0,987
	2	$y = -0,274x^4 + 10,46x^3 - 147,39x^2 + 941,16x - 845,6$	0,990
	3	$y = 0,1579x^4 - 2,7406x^3 - 17,827x^2 + 541,53x - 608,95$	0,987
	1	$y = 0,0746x^3 - 2,5531x^2 + 30,053x - 25,225$	0,998
	2	$y = 0,1246x^3 - 3,6465x^2 + 35,264x - 26,51$	0,986
	3	$y = -0,0248x^4 + 0,8903x^3 - 11,604x^2 + 66,638x -$	0.001
2.24	5	52,253	0,991
5.54	4	$y = 0,0748x^3 - 2,5793x^2 + 30,401x - 24,629$	0,996
	5	$y = 0,1434x^3 - 4,2479x^2 + 41,015x - 33,432$	0,994
	6	$y = -0,0298x^4 + 1,0702x^3 - 13,811x^2 + 76,535x -$	0.082
	0	58,766	0,982
	1	$y = -0,0221x^{6} + 1,033x^{5} - 19,053x^{4} + 175,4x^{3} -$	0,983
		$829,13x^2 + 1800,8x - 1123,9$	
	2	$y = -0.03x^6 + 1.3728x^5 - 24.737x^4 + 221.46x^3 - $	0,944
		$1013,8x^2 + 2130,2x - 1303,7$	
	3	$y = -0,041x^6 + 1,8871x^5 - 34,178x^4 + 307,06x^3 -$	0,965
3 35		$1405,3x^2 + 2932,4x - 1791,4$	
5.55	4	$y = -0,0217x^{6} + 0,9944x^{5} - 17,988x^{4} + 161,96x^{3} - $	0,912
		$747,3x^2 + 1585,8x - 973,09$	
	5	$y = -0,0242x^{6} + 1,1134x^{5} - 20,214x^{4} + 182,38x^{3} - $	0.970
	5	$841,73x^2 + 1785,1x - 1100,3$	0,770
	6	$y = -0,0415x^{6} + 1,8819x^{5} - 33,477x^{4} + 294,74x^{3} - $	0,869
	0	$1320,3x^2 + 2701,3x - 1624,3$	
3.36	1	$y = -0,1994x^4 + 7,5363x^3 - 105,75x^2 + 661,73x -$	0,991
		585,49	
	2	$y = -0,3193x^4 + 11,845x^3 - 163,09x^2 + 1011,8x -$	0 003
		892,55	0,775

1	2	3	4
	3	$y = -0,792x^4 + 26,996x^3 - 331,61x^2 + 1750,8x - 1438,8$	0,992 3
	1	$y = 0,1135x^3 - 3,3809x^2 + 34,445x - 28,425$	0,996
	2	$y = 0,1343x^3 - 3,854x^2 + 36,577x - 28$	0,985
3 37	3	$y = -0,0351x^4 + 1,208x^3 - 15,03x^2 + 80,498x - 65,272$	0,996
5.57	4	$y = 0,0746x^3 - 2,3273x^2 + 26,137x - 20,233$	0,994
	5	$y = 0,0926x^3 - 2,733x^2 + 28,419x - 21,327$	0,986
	6	$y = -0,032x^4 + 1,0768x^3 - 13,096x^2 + 69,801x - 55,145$	0,991
	1	$y = -0,0217x^{6} + 1,0079x^{5} - 18,544x^{4} + 170,32x^{3} - $	0.982
	1	$803,72x^2 + 1745,6x - 1089$	0,702
	2	$y = -0,0255x^{6} + 1,1745x^{5} - 21,384x^{4} + 194,11x^{3} - $	0,942
		905,3x <sup>2</sup> + 1947,8x - 1205,3	
	3	$y = -0,0342x^6 + 1,5658x^5 - 28,238x^4 + 253,26x^3 - $	0,946
3 38		$1163,5x^2 + 2458,3x - 1508,7$	
5.50	4	$y = -0,0211x^{6} + 0,9812x^{5} - 18,053x^{4} + 165,83x^{3} - $	0,975
	т	$782,85x^2 + 1700,9x - 1060,3$	
	5	$y = -0,0255x^{6} + 1,1777x^{5} - 21,439x^{4} + 194,51x^{3} - $	0 947
	5	906,24x <sup>2</sup> + 1946,2x - 1203,7	0,2 17
	6	$y = -0,0306x^{6} + 1,4125x^{5} - 25,761x^{4} + 234,26x^{3} - $	0.978
		$1094,3x^2 + 2355,1x - 1463$	0,270
	1	$y = 1,9816x^3 - 53,614x^2 + 470,93x - 402,42$	0,982
3.39	2	$y = 3,1585x^3 - 85,889x^2 + 761,16x - 599,86$	0,987
	3	$y = 3,3566x^3 - 94,675x^2 + 880,6x - 765,52$	0,994
3.40	1	$y = 0,0954x^3 - 2,9447x^2 + 31,897x - 26,049$	0,995
	2	$y = 0,1241x^3 - 3,7042x^2 + 37,329x - 29,63$	0,992
	3	$y = 0,1634x^3 - 4,6256x^2 + 43,021x - 33,763$	0,990
	4	$y = 0,1025x^3 - 3,0551x^2 + 31,978x - 26,238$	0,996

1	2	3	4
	5	$y = 0,1311x^3 - 3,8437x^2 + 37,993x - 30,008$	0,992
	6	$y = 0,1731x^3 - 4,9108x^2 + 45,32x - 37,097$	0,994
	1	$y = -0,9878x^3 + 25,915x^2 - 216,65x + 576,66$	0,990
	2	$y = -0,4227x^4 + 7,5655x^3 - 32,156x^2 - 67,766x +$	0,996
		468,65	
A 1	3	$y = -0,4143x^4 + 7,4352x^3 - 31,806x^2 - 66,359x +$	0,996
4.1	5	467,33	
	4	$y = 0,4126x^4 - 7,2568x^3 + 29,016x^2 + 79,185x + 99,333$	0,996
	5	$y = 0,4371x^4 - 7,7076x^3 + 31,863x^2 + 70,841x + 220,28$	0,995
	6	$y = 0,4499x^4 - 8,0684x^3 + 35,244x^2 + 59,429x + 520,83$	0,996
	1	$y = -0,0025x^4 + 0,0514x^3 - 0,3522x^2 + 0,8105x -$	0,967
	1	0,0382	
	2	$y = -0,0007x^5 + 0,0134x^4 - 0,0816x^3 + 0,1488x^2 - 0,0816x^3 + 0,0007x^5 - 0,0007x^5 -$	0,977
		0,0134x + 0,4178	
4.2	3	$y = -0,0006x^{5} + 0,0102x^{4} - 0,0545x^{3} + 0,0485x^{2} + 0,00006x^{2} + 0,0$	0,977
	5	0,142x + 0,3588	
	4	$y = 0,0969x^4 - 1,2314x^3 + 2,8986x^2 - 1,7136x + 64,12$	0,977
	5	$y = 0,0211x^4 + 0,1767x^3 - 6,2552x^2 + 22,906x + 40,862$	0,974
	6	$y = 0,0088x^4 + 0,4306x^3 - 8,0323x^2 + 28,101x + 33,216$	0,983
	1	$y = -1,7288x^3 + 39,839x^2 - 296,89x + 710,1$	0,983
	2	$y = -1,7132x^3 + 39,581x^2 - 295,7x + 709,04$	0,983
4.3	3	$y = -1,652x^3 + 38,441x^2 - 289,77x + 703,08$	0,986
	4	$y = 1,0212x^3 - 24,426x^2 + 187,33x - 122,48$	0,984
	5	$y = 1,1146x^3 - 25,72x^2 + 191,89x + 101,47$	0,983
	6	$y = 0,255x^4 - 4,0075x^3 + 8,8565x^2 + 102,97x + 428,87$	0,992
4.4	1	$y = 0,0013x^{6} - 0,0346x^{5} + 0,3638x^{4} - 1,8667x^{3} + 0,0013x^{6} - 0,0013x^{6} - 0,0000000000000000000000000000000000$	0.968
		$4,8022x^2 - 5,7915x + 2,908$	0,200

1	2	3	4
	2	$y = 0,0012x^{6} - 0,0338x^{5} + 0,3549x^{4} - 1,8153x^{3} + 4,6504x^{2} - 5,5807x + 2,8116$	0,967
	3	$y = 0,0012x^{6} - 0,0325x^{5} + 0,3436x^{4} - 1,769x^{3} + 4,5646x^{2} - 5,519x + 2,8098$	0,974
	4	$y = 0,2317x^4 - 2,9576x^3 + 7,597x^2 + 0,3032x + 92,139$	0,980
	5	$y = -0,2941x^{5} + 6,495x^{4} - 51,161x^{3} + 171,18x^{2} - 242,59x + 213,16$	0,981
	6	$y = -0,0852x^{4} + 2,8535x^{3} - 26,988x^{2} + 72,006x + 44,801$	0,951
	1	$y = 0,2222x^3 - 1,9259x^2 - 25,667x + 223,48$	0,996
	2	$y = 0,2322x^3 - 2,2121x^2 - 23,716x + 223,81$	0,995
45	3	$y = 0,2404x^3 - 2,4589x^2 - 21,831x + 223,4$	0,994
т.5	4	$y = -3,9389x^2 + 75,978x + 124,01$	0,993
	5	$y = -0,013x^3 - 4,1993x^2 + 84,102x + 222,44$	0,995
	6	$y = -4,4371x^2 + 85,217x + 462,44$	0,995
	1	$y = 8E-05x^{5} - 0,0032x^{4} + 0,045x^{3} - 0,2716x^{2} + 0,5979x + 0,0061$	0,975
	2	$y = -0,001x^4 + 0,0228x^3 - 0,1744x^2 + 0,4148x + 0,1234$	0,978
4.6	3	$y = -0,0009x^{4} + 0,0216x^{3} - 0,1643x^{2} + 0,3824x + 0,1694$	0,980
	4	$y = -0,0538x^4 + 1,5989x^3 - 15,128x^2 + 41,838x + 34,85$	0,986
	5	$y = -0,0516x^{4} + 1,5122x^{3} - 14,268x^{2} + 39,885x + 32,542$	0,984
	6	$y = 0,4026x^3 - 6,4857x^2 + 20,386x + 44,625$	0,974
4.7	1	$y = -0,1903x^3 + 4,9468x^2 - 42,65x + 127,59$	0,989
	2	$y = -0,2048x^3 + 5,3029x^2 - 45,569x + 131,6$	0,994
	3	$y = -0,7625x^3 + 14,049x^2 - 84,167x + 163,96$	0,993

1	2	3	4
	4	$y = 0,3151x^3 - 6,2145x^2 + 40,592x + 16,455$	0,989
	5	$y = 0,0379x^5 - 1,1272x^4 + 12,606x^3 - 66,494x^2 +$	0.005
	5	173,04x - 67,267	0,995
	6	$y = 1,3636x^4 - 24,763x^3 + 148,92x^2 - 272,46x + 202,43$	0,966
	1	$y = 0,0005x^4 - 0,0095x^3 + 0,0703x^2 - 0,2309x + 0,3191$	0,983
	2	$y = -0,0018x^3 + 0,0289x^2 - 0,1528x + 0,2969$	0,982
	2	$y = 0,0009x^5 - 0,0219x^4 + 0,1909x^3 - 0,7355x^2 + 0,0009x^3 - $	0.000
4.8	5	1,1175x - 0,27	0,990
	4	$y = -0,0391x^3 + 2,6742x^2 - 34,984x + 132,86$	0,981
	5	$y = -0,4223x^4 + 8,0094x^3 - 48,52x^2 + 84,789x + 54,78$	0,958
	6	$y = 0,5373x^4 - 11,296x^3 + 84,516x^2 - 264,01x + 287,23$	0,987
	1	$y = -0,0387x^3 - 1,0231x^2 + 14,825x + 86,984$	0,963
	2	$y = -0,2945x^4 + 5,9754x^3 - 41,221x^2 + 107,99x +$	0,978
		177,23	
10	3	$y = 31,667x^3 - 250x^2 + 528,33x + 230$	1
4.7	1	$y = -0,1317x^4 + 3,2906x^3 - 28,464x^2 + 102,78x -$	0.078
		25,667	0,970
	5	$y = 0,6338x^3 - 12,003x^2 + 74,744x - 11,571$	0,994
	6	$y = -41,833x^3 + 310x^2 - 563,17x + 345$	1
	1	$y = -0,8231x^3 + 16,044x^2 - 100,34x + 212,76$	0,988
4.10	2	$y = -0,6902x^3 + 13,822x^2 - 91,226x + 207,17$	0,986
	3	$y = -0,5875x^3 + 12,55x^2 - 88,219x + 206,54$	0,991
	4	$y = -0,0917x^5 + 2,5594x^4 - 27,16x^3 + 135,65x^2 - $	0.087
		316,28x + 304,61	0,707
	5	$y = 0,7068x^4 - 16,347x^3 + 134,12x^2 - 459,27x + 583,7$	0,972
	6	$y = -0,6133x^5 + 17,339x^4 - 186,66x^3 + 948,34x^2 -$	0 991
		2254,5x + 2031,6	0,771

1	2	3	4
	7	$y = -0,3832x^4 + 9,2431x^3 - 80,452x^2 + 300,92x - 178,44$	0,998
	8	$y = -0,8022x^4 + 18,945x^3 - 159,76x^2 + 566,66x - 368,67$	0,987
	9	$y = 0,5833x^{5} - 16,617x^{4} + 180,96x^{3} - 935,92x^{2} + 2285,6x - 1460,7$	0,995
	1	$y = -0,0023x^3 + 0,0439x^2 - 0,269x + 0,5475$	0,989
	2	$y = 0,0023x^4 - 0,0516x^3 + 0,4095x^2 - 1,3848x + 1,7063$	0,999
	3	$y = 0,0024x^4 - 0,0522x^3 + 0,407x^2 - 1,3596x + 1,6891$	0,997
4.11	4	$y = -0,0742x^{5} + 1,3124x^{4} - 6,1136x^{3} - 6,2746x^{2} + 77,926x - 24,875$	0,974
	5	$y = 0,1184x^{5} - 3,0642x^{4} + 30,934x^{3} - 150,2x^{2} + 331,69x - 191,55$	0,976
	6	$y = -0,5211x^4 + 11,405x^3 - 85,816x^2 + 244x - 156,09$	0,989
	1	$y = 3,9821x^2 - 54,613x + 184,34$	0,997
	2	$y = -0,5598x^3 + 12,113x^2 - 86,934x + 207,37$	0,999
	3	$y = -0,7115x^3 + 14,582x^2 - 97,568x + 214,53$	0,998
	4	$y = 0,2396x^4 - 5,2696x^3 + 41,889x^2 - 142,7x + 205,8$	0,996
	5	$y = 1,2689x^4 - 26,351x^3 + 194,15x^2 - 597,88x + 704,64$	0,985
4.12	6	$y = 1,7742x^4 - 40,853x^3 + 332,14x^2 - 1117,7x + 1348,1$	0,970
	7	$y = 0,8889x^3 - 18,905x^2 + 133,99x - 66,143$	0,999
	8	$y = -1,1553x^4 + 24,957x^3 - 195,63x^2 + 663,22x - 436,79$	0,992
	9	$y = 0,5487x^{5} - 15,579x^{4} + 169,16x^{3} - 874,16x^{2} + 2148,7x - 1375,2$	0,996
4.13	1	$y = -0,0008x^{5} + 0,0177x^{4} - 0,1586x^{3} + 0,676x^{2} - 1,402x + 1,2629$	0,999

1	2	3	4
	2	$y = -0,0083x^3 + 0,1226x^2 - 0,5919x + 0,9731$	0,985
	3	$y = 0,0043x^4 - 0,089x^3 + 0,6536x^2 - 2,0167x + 2,2441$	0,986
	4	$y = 2,0694x^3 - 29,444x^2 + 118,44x - 70,071$	0,992
	5	$y = -0,6446x^5 + 12,923x^4 - 93,566x^3 + 289,64x^2 -$	0.957
	5	348,45x + 154,43	0,757
	6	$y = 0,0976x^5 - 2,6739x^4 + 28,625x^3 - 146,58x^2 +$	0.985
	0	334,44x - 192,68	0,705
	1	$y = 1,501x^2 - 42,695x + 517,05$	0,982
4.14	2	$y = -1,4573x^2 + 42,109x - 16,023$	0,981
	3	$y = -0,3972x^3 + 9,2331x^2 - 69,387x + 189,63$	0,996
	1	$y = 2,2328x^2 - 53,511x + 556,99$	0,998
4.15	2	$y = -2,3202x^2 + 53,554x - 6,014$	0,998
	3	$y = 0,0185x^4 - 0,555x^3 + 5,6159x^2 - 24,263x + 56,107$	0,990
	1	$y = 0,3399x^3 - 4,3823x^2 - 17,449x + 519,39$	0,998
4.10	2	$y = -0,3827x^3 + 5,1632x^2 + 13,728x + 83,03$	0,999
4.10	3	$y = 0,0085x^5 - 0,2769x^4 + 3,3793x^3 - 19,282x^2 +$	0.981
	5	50,748x - 40,873	0,701
	1	$y = 0,2366x^2 - 14,148x + 525,22$	0,994
4 17	2	$y = -0,1196x^2 + 11,593x + 178,01$	0,994
1.17	3	$y = -2E - 05x^{6} + 0,0014x^{5} - 0,0439x^{4} + 0,7047x^{3} - 0,0439x^{4} + 0,7047x^{3} - 0,0439x^{4} + 0,7047x^{3} - 0,0014x^{5} - 0,0014x^$	0.981
		$5,8281x^2 + 22,982x - 27,691$	0,701
	1	$y = -0,0918x^3 + 2,3951x^2 - 22,778x + 79,083$	0,996
4.18	2	$y = -0,0001x^{6} + 0,003x^{5} - 0,0294x^{4} + 0,1333x^{3} - 0,0001x^{6} + 0,0003x^{5} - 0,0001x^{6} + 0,0000x^{6} - 0,000x^{6} - $	0 580
		$0,3364x^2 + 0,648x + 0,4933$	0,500
	3	$y = 0,0077x^4 - 0,2118x^3 + 2,1082x^2 - 9,1808x + 15,788$	0,991
4.19	1	$y = -0,0855x^3 + 3,0826x^2 - 53,901x + 539,72$	0,996
-7.17	2	$y = 6E - 06x^{6} - 0,0003x^{5} + 0,0047x^{4} - 0,0212x^{3} - 0,00003x^{5} + 0,00047x^{4} - 0,0000000000000000000000000000000000$	0,821

1	2	3	4
		$0,1222x^2 + 1,1858x - 1,1232$	
	3	$y = 0,0002x^5 - 0,0154x^4 + 0,3671x^3 - 3,9434x^2 +$	0.077
	5	17,439x - 12,433	0,977
	1	$y = -0,2023x^5 + 5,3553x^4 - 49,872x^3 + 195,79x^2 -$	0,983
	1	372,73x + 692,02	
	2	$y = 0,307x^4 - 6,6959x^3 + 46,404x^2 - 138,06x + 630,58$	0,986
4 20	3	$y = -0,0706x^6 + 2,4227x^5 - 32,645x^4 + 219,24x^3 -$	0.060
4.20	5	$772,6x^2 + 1365,2x - 886,53$	0,969
	1	$y = 0,1419x^{6} - 5,1033x^{5} + 72,722x^{4} - 522,86x^{3} + $	0.056
	+	$1991,5x^2 - 3795,2x + 2835,5$	0,950
	5	$y = -3,6174x^2 + 123,91x - 133,25$	0,998
	1	$y = 1,1566x^3 - 14,377x^2 - 21,54x + 511,43$	0,995
	2	$y = 0,0744x^5 - 1,5909x^4 + 10,389x^3 - 16,747x^2 -$	0,976
		52,923x + 595	
4 21	3	$y = -0,1224x^5 + 3,8677x^4 - 45,183x^3 + 236,09x^2 -$	0,974
7.21		530,98x + 464	
	1	$y = 0,128x^{6} - 4,3182x^{5} + 57,064x^{4} - 375,27x^{3} +$	0 708
	-	$1291,3x^2 - 2217,7x + 1532,8$	0,770
	5	$y = -0,8409x^2 + 104,21x + 384,03$	0,985
	1	$y = 0,9984x^3 - 10,74x^2 - 44,768x + 540,97$	0,994
	2	$y = 0,4183x^4 - 9,3226x^3 + 66,926x^2 - 191,14x + 662,25$	0,981
4.22	3	$y = -0,0363x^5 + 1,298x^4 - 16,241x^3 + 84,247x^2 -$	0,957
		169,21x + 166,75	
	4	$y = 0,1204x^{6} - 4,1001x^{5} + 54,864x^{4} - 366,94x^{3} +$	0,932
		$1291,2x^2 - 2276x + 1600,4$	
	5	$y = -3,3409x^2 + 121,46x + 855,5$	0,993
4.23	1	$y = 2,7215x^3 - 27,633x^2 - 15,348x + 511,32$	0,989

1	2	3	4
	2	$y = 1,5933x^4 - 29,173x^3 + 178,6x^2 - 452,01x + 845,94$	0,989
	3	$y = -0,2197x^4 + 7,5328x^3 - 83,889x^2 + 351,45x -$	0,965
		396,34	
	4	$y = 1,0064x^{6} - 29,134x^{5} + 337,3x^{4} - 1994,9x^{3} +$	1
		$6355,8x^2 - 10360x + 6783,8$	1
	5	$y = -5,625x^2 + 169,97x + 820,45$	0,996

#### Додаток В СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

#### - в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

[1] С. Ю. Кельїна, Д. О. Цимбал, Г. Г. Трохименко, та А. С. Сухарева, "Моніторинг поверхневих вод Миколаївської області за показниками ХСК в умовах гетерогенного фото каталізу", *Науковий вісник НЛТУ України: збірник науково-технічних праць,* № 25.6, с. 147-153, 2015. (DOAJ, Index Copernicus, Vernadsky National Library, Crossref, WorldCat, CYBERLENINKA).

[2] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Вивчення іонообмінних процесів вилучення іонів міді та цинку на катіоніті КУ-2-8 та електрохімічне розділення регенераційних розчинів у системі Cu-Zn", *Науковий журнал «Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки»*, № 1(29(68)), с. 142-147, 2018. (Index Copernicus).

[3] A. Koliehova, H. Trokhymenko, and M. Gomelya, "Electrochemical extraction of zinc from acid neutral regeneration solutions", *Environmental Problems*, vol. 3, no. 3, pp. 183-187, 2018. (Index Copernicus, Google Scholar, Vernadsky National Library, Crossref).

[4] A. Koliehova, H. Trokhymenko, S. Melnychuk, and M. Gomelya, "Treatment of Wastewater Containing a Mixture of Heavy Metal Ions (Copper-Zinc, Copper-Nickel) using Ion-Exchange Methods", *Journal of Ecological Engineering*, vol. 20, iss. 11, pp. 146-151, 2019. doi:10.12911/22998993/112746. (Scopus, Web of Science Core Collection, EBSCOhost, J-Gate, BazTech, IndexCopernicus, Google Scholar, DOAJ, CNKI Scholar).

[5] A. Koliehova, H. Trokhymenko, and N. Magas, "Extraction of  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8", *Technology audit and production reserve*, No 5/3 (49), pp. 4-9, 2019. doi:10.15587/2312-8372.2019.181411. (Index Copernicus Journals Master List, <sup>1</sup>findr, EBSCO, OpenAIRE, DOAJ, Vernadsky National Library, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, WorldCat, CrossRef, WorldWideScience.org, SAJI, CNKI Scholar, Microsoft

Academic Search, Socionet, ZDB, EconBiz, MIAR, Scilit, EconPapers, IDEAS, ERIH PLUS, Dimensions, Julkaisufoorumi, FSTA, JournalTOCs, ResearchBib, ROAD, DRJI, Genamics JournalSeek, PBN, SHERPA RoMEO, CORE, Neliti).

[6] А. С. Колсгова, та Г. Г. Трохименко, "Вивчення процесів сорбції та десорбції іонів кадмію (Cd<sup>2+</sup>) на іоніті КУ-2-8 у кислій формі з мінералізованих стічних вод", *Збірник наукових праць НУК*, №1 (475), с. 243-250, 2019. doi:10.15589/znp2019.1(475).34. (CrossRef, BASE, Vernadsky National Library, Google Scholar).

#### які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[7] А. С. Сухарева, Трохименко Г. Г., та М. Д. Гомеля, "Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води", на *XII Міжнарод. наук.-практ. конф. Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*, Миколаїв, 2017, с. 121-123.

[8] А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Електрохімічне розділення міді та нікелю в процесі іонообмінного очищення води", на *VIII Міжнарод. наук.-техн. конф. Інновації в суднобудуванні та океанотехніці,* Миколаїв, 2017, с. 293-294.

[9] А. С. Сухарева, та Г. Г. Трохименко, "Електрохімічне розділення міді, цинку та нікелю в процесі іонообмінного очищення води", на *V* Міжнарод. наук.-практ. конф. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти, Київ, 2017. с. 204-206.

[10] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Сучасні методи очищення стічних вод гальванічних виробництв від важких металів в Україні", на *ІІ* Всеукр. наук.-практ. конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії, Миколаїв, 2018. с.50.

[11] A. S. Koliehova, and G. G. Trokhymenko, "Perspective methods of wastewater treatment of electroplating manufacture from copper and zinc ions", in *The international research and practical conference The development of technical sciences: problems and solutions*, Brno, 2018, pp. 113-116.

[12] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Електрохімічне вилучення цинку з кислих та нейтральних регенераційних розчинів", на 5-у Міжнар. конгресі Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування, Львів, 2018, с. 137.

[13] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Аналіз процесів іонного обміну міді, цинку та нікелю на катіоніті КУ-2-8", на *III Всеукр. наук.-практ.* конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії, Миколаїв, 2019, с. 110-113.

[14] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Сорбція іонів важких металів ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  та Ni<sup>2+</sup>) з високомінералізованих стічних вод", на XIII *Міжнарод. наук.-техн. конф. Проблеми екології та енергозбереження,* Миколаїв, 2019, с. 89-91.

[15] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Іонообмінне вилучення іонів міді, цинку та нікелю з стічних вод металооброблювальних виробництв", на *VI Міжнарод. наук.-практ. конф. Чиста вода.* Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти, Київ, 2019, с. 120-123.

[16] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Сорбція іонів Cd<sup>2+</sup> катіонітом КУ-2-8 В Н<sup>+</sup>-формі", *на 3-й Міжнарод. наук.-практ. конф. Водопостачання та* водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг, Львів, 2019. с. 222-223.

[17] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, "Вилучення іонів міді в однота двокамерному електролізері", на *IV Всеукр. наук.-практ. конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії*, Миколаїв, 2020. с. 42-46.

#### які додатково відображають наукові результати дисертації:

[18] G. Trokhymenko, N. Magas, N. Gomelya, I. Trus, and A. Koliehova, "Study of the Process of Electro Evolution of Copper Ions from Waste Regeneration Solutions", *Journal of Ecological Engineering*, vol. 21, iss. 2, pp. 29-38, 2020. doi:10.12911/22998993/116351. (Scopus, Web of Science Core Collection,
EBSCOhost, J-Gate, BazTech, IndexCopernicus, Google Scholar, DOAJ, CNKI Scholar).

[19] А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, "Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води", *Збірник* наукових праць НУК, № 3 (470), с. 114-120, 2017.

Додаток Г

## АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

ЗАТВЕРДЖУЮ Пироктор ТДВ «Миколаївський пиноременний/завод» Гіржев Л. В.

"11" грудня 2019 р

AKT

про впроваджения технології очищения води з використанням іонного обміну

Ми. III0 пілписали нижче, представники Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова. завідувач кафедри екології та природоохоронних технологій, доктор технічних наук, професор НУК Трохименко Ганна Григорінна, аспірант Колстова Анастасія Сергіївна з однієї сторони, та представник ТДВ «Миколаївський шиноремонтний завод» - начальник виробництва Юрченко Лариса Валентинівна, з другої сторони, склали цей акт про таке:

У лабораторії було проведено вимір концентрації металів у стічних водах підприємства та застосовано технологію очищення стічних вод від іонів важких металів на основі іонного обміну (іоніт КУ-2-8 в Н°-формі). Для цього стічні води ділянки утилізації та переробки корду (Ж=6,2 ммоль-екв/дм<sup>3</sup>) даного підприємства профільтрували через катіоніт об'ємом 20 см<sup>3</sup>, які містили іони міді з концентрацією 4,7 мг-екв/дм<sup>3</sup>, іонів нікелю – 5,1 мгекв/дм<sup>3</sup>. Об'єм фільтрату – 5,5 дм<sup>3</sup>. Регенерацію іоніту проводили 10 %-ю сірчаною кислотою. У фільтраті та регенераційному розчині визначали залишковий вміст іонів міді та нікелю. Дані очищения стічної води підприємства наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати очищення стічної води ділянки утилізації та переробки корду підприємства ТДВ «Миколаївський шиноремонтний завод» від іонів міді та нікелю на іоніті КУ-2-8 в кислій формі

Метал	Концентрація металу, мг-екв/дм3		
	Початкова	Після фільтрування	В регенераційному розчині
Cu	4,7	0,000	23.7
Ni	5,1	0,0001	25,9

Як видно з таблиці, використання іонного обміну показало високу ефективність вилучення іонів важких металів з водних розчинів для даного підприємства. Стічні води даної ділянки підприємства можна очищати до норм гранично допустимих скидів до каналізації. Також, з утворених регенераційних розчинів можна вилучати Сита Niy чистому вигляді.

Представники НУК ім. адм. Макарова

Трохименко Г. Г., Колсгова А. С.

Начальник «Миколаївський шиноремонтний завод»

виробництваТДВ

Порченко Л. В.

«HOLOTY NO» ектор ТОВ КОНУС-ВІДЕО» Іващенко К. П.

"16" січня 2020 р.

## AKT

про впровадження технології очищення води від іонів важких металів

Ми, що підписали нижче, представники:

Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова, завідувач кафедри екології та природоохоронних технологій, доктор технічних наук, професор НУК Трохименко Ганна Григорівна, аспірант Колєгова Анастасія Сергіївна, аспірант Недорода Владислав Миколайович.

Товариства з обмеженою відповідальністю «КОНУС-ВІДЕО», Кузнєцова Ольга Ігорівна.

Склали даний акт про те, що було проведено досліди з визначенням ефективності застосування іонообмінної установки для вилучення іонів важких металів зі стічних вод ТОВ «КОНУС-ВІДЕО». Перевірено ефективність концентрації металів на іоніті КУ-2-8 в кислій формі. На підприємстві було відібрано проби стічної води та проаналізовано на вміст важких металів, а саме іонів міді 9,3 мг-екв/дм<sup>3</sup>, цинку – 8,6 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Стічні води було профільтровано через іоніт (об'єм 20 см<sup>3</sup>). Утворений фільтрат становив 5 дм<sup>3</sup>. Десорбцію даних іонів металів проводили 10 %-ю H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. У фільтраті та регенераційному розчині визначали залишковий вміст іонів металів. Дані очищення стічної води підприємства наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати сорбції та десорбції стічної води підприємства ТДВ «Миколаївський шиноремонтний завод» іонів міді та нікелю на іоніті КУ-2-8 в кислій формі

Метал	Концентрація металу, мг-екв/дм <sup>3</sup>		
	Початкова	Після фільтрування	В регенераційному розчині
Cu	9,3	0,0	44,7
Zn	8,6	0,0	40,9

Результати випробування показали, що іонний обмін є ефективним методом концентрування іонів важких металів та простим їх вилученням з іоніту та подальшим очищенням регенераційних розчинів за допомогою електролізних установок.

Представники НУК ім. адм. Макарова: Представники ТОВ «КОНУС-ВІДЕО»:

Трохименко Г. Г., Колсгова А. С., Недорода В. М.

Кузнецова О. І.

Міністерство освіти і науки України

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова



## AKT

впровадження результатів дисертаційного дослідження Колєгової Анастасії Сергіївни «Маловідходні технології очищення води від іонів важких металів» у навчальний процес факультету екологічної та техногенної безпеки НУК імені адмірала Макарова від 19 лютого 2020 року

Комісія методичної ради факультету екологічної та техногенної безпеки у складі: Літвака С.М. – декана факультету, кандидата технічних наук, професора НУК – голови комісії; Ремешевської І.В. – завідувача кафедри екологічної хімії, кандидата технічних наук, доцента – члена комісії; Маркіної Л.М. – завідувача кафедри техногенної та цивільної безпеки, кандидата технічних наук, доцента – члена комісії – розглянули наступні матеріали щодо впровадження результатів дисертаційної роботи Колєгової Анастасії Сергіївни у навчальний процес Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова:

 Дисертаційну роботу «Маловідходні технології очищення води від іонів важких металів».

2. Робочі програми курсу дисциплін: «Виробничі технології», яка викладається на денному відділенні програми підготовки бакалаврів зі спеціальності 183. Технології захисту навколишнього середовища, «Технології утилізації відходів», яка викладається на денному відділенні програми підготовки бакалаврів зі спеціальності 183. Технології захисту навколишнього середовища, «Технології очищення повітря та води», яка викладається на денному відділенні програми підготовки бакалаврів зі спеціальності 183. Технології захисту навколишнього середовища.

За результатами проведеної роботи комісією встановлено:

1. Теоретичні, науково-методичні та практичні результати дисертаційного дослідження Колєгової Анастасії Сергіївни на тему:

«Маловідходні технології очищення води від іонів важких металів» використано при підготовці навчально-методичних матеріалів, зокрема, робочих програм з курсів «Виробничі технології», «Технології утилізації відходів» та «Технології очищення повітря та води».

Методичні та практичні підходи очищення води від іонів важких 2. металів використані у практичних заняттях з курсу «Технології утилізації відходів» та «Технології очищення повітря та води».

Застосування у навчальному процесі результатів дисертаційної 3. роботи Колєгової Анастасії Сергіївни дало змогу підвищити рівень знань студентів вказаних спеціальностей, поглибити теоретико-методологічні основи даних дисциплін, адаптувати їх до умов та вимог сьогодення, а також підвищити якість підготовки фахівців зі спеціальності 183. Технології захисту навколишнього середовища.

Декан факультету екологічної та техногенної безпеки, кандидат технічних наук, професор НУК

С. М. Літвак

Завідуючий кафедри екологічної хімії, кандидат технічних наук, доцент

Annel Map

I. В. Ремешевська

Завідувач кафедри техногенної та цивільної безпеки. кандидат технічних наук, доцент

Л. М. Маркіна