



ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ВЫМОРАЖИВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

С. П. Высоцкий^а, С. Е. Гулько^б

^а ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,
2, ул. Державина, г. Макеевка, ДНР, 86123.

^б Институт ДонГИПРОшахт,
125, ул. Артема, г. Донецк, ДНР, 83001.
E-mail: ^а sp.vysotsky@gmail.com, ^б dgsh@dgsh.donetsk.ua

Получена 16 апреля 2018; принята 25 мая 2018.

Аннотация. Исследованы процессы замораживания растворов солей: хлористого натрия, хлористого калия и хлористого кальция и переноса иона солей в лед. Концентрации солей определялись кондуктометрическим способом и методом титрования ионов хлора и кальция. При опреснении вод повышенной минерализации методом вымораживания один цикл процесса объемной кристаллизации не обеспечивает получения пресной воды солесодержанием меньше 1 000 мг/дм³. Увеличение концентрации растворов хлористого натрия, хлористого калия и хлористого кальция не влияет на распределение солей между льдом и рассолом, что свидетельствует о рыхлой структуре льда. Уменьшение времени вымораживания приводит к некоторому увеличению степени опреснения воды. Доля образовавшегося льда для диапазона концентраций исходных растворов от 5 до 25 г/дм³ при идентичном времени вымораживания больше для растворов хлористого натрия и уменьшается последовательно для растворов хлористого калия и хлористого кальция.

Ключевые слова: вымораживание, растворы солей, степень распределения, степень обессоливания.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ЗАМОРОЖУВАННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

С. П. Висоцький^а, С. Є. Гулько^б

^а ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»,
2, вул. Державіна, м. Макіївка, ДНР, 86123.

^б Інститут ДонГІПРОшахт,
125, вул. Артема, м. Донецьк, ДНР, 83001.
E-mail: ^а sp.vysotsky@gmail.com, ^б dgsh@dgsh.donetsk.ua
Отримана 16 квітня 2018; прийнята 25 травня 2018.

Анотація. Досліджені процеси заморожування розчинів солей: хлористого натрію, хлористого калію та хлористого кальцію та переносу солей в лід. Концентрація солей визначалась кондуктометричним способом та титруванням йонів хлору та кальцію. При опрісненні вод підвищеної мінералізації методом заморожування один цикл процесу об'ємної кристалізації не забезпечує одержання прісної воді з солемістом менше 1 000 мг/дм³. Збільшення концентрації розчинів хлористого натрію, хлористого калію та хлористого кальцію не впливає на розподіл солей між льодом та розчином, що засвідчує про «вбудовування» розчину в рихлу структуру льоду. Зменшення тривалості заморожування призводить до деякого збільшення ступеню опріснення води. Доля утвореного льоду для діапазону концентрації розчинів від 5 до 25 г/дм³ при однаковій тривалості заморожування більше для розчинів хлористого натрію та зменшується послідовно для розчинів хлористого калію та хлористого кальцію.

Ключові слова: заморожування, розчини солей, ступінь розподілу, ступінь знесолення.

FEATURES OF FREEZING PROCESSES OF AQUEOUS SOLUTIONS

Sergey Vysotsky^a, Sergey Gulko^b^aDonbas National Academy of Civil Engineering and Architecture,
2, Derzhavina Str., Makeyevka, DPR, 86123.^bDongiproshakht Institute,
125, Artema Str., Donetsk, DPR, 83001.
E-mail: ^asp.vysotsky@gmail.com, ^bdgsh@dgsh.donetsk.ua

Received 16 April 2018; accepted 25 May 2018.

Abstract. The freezing processes of next salts solutions were studied: sodium chloride, potassium chloride and calcium chloride and ion transfer of salts to ice. The concentrations of salts were determined by the conductometric method and by the titration of chloride and calcium ions. When desalination of waters of high mineralization by the method of freezing, one cycle of the bulk crystallization process does not ensure the production of fresh water by salinity less than 1 000 mg/dm³. An increase in the concentration of solutions of sodium chloride, potassium chloride and calcium chloride does not affect the distribution of salts between ice and brine, which indicates a loose structure of ice. Reducing the time of freezing leads to a slight increase in the degree of water desalination. The fraction of formed ice for the range of concentrations of initial solutions from 5 to 25 g/dm³ with identical freezing time is longer for solutions of sodium chloride and decreases successively for solutions of potassium chloride and calcium chloride.

Keywords: freezing, salt solutions, degree of distribution, degree of desalination.

Введение

В мировой практике широко применяются технологии обессоливания с использованием обратного осмоса, ионного обмена. При этом в качестве отходов процессов получается значительные количества сточных вод. Сброс последних в окружающие поверхностные водоемы приводит к их засолению и исключает возможность использования воды из поверхностных водных источников для приоритетных потребителей. Кроме сточных вод, после установок обессоливания в поверхностные водоемы сбрасывается огромное количество шахтных вод, имеющих высокую минерализацию.

Удовлетворение природоохранных требований может быть реализовано за счет упаривания или вымораживания стоков. Использование вымораживания является более экономически выгодным процессом, т. к. теплота плавления льда 6,01 кДж/моль существенно меньше теплоты упаривания воды – 40,65 кДж/моль. Однако процесс вымораживания является выгодным, если распределение солей между маточным раствором и льдом будет соответствовать такому состоянию что основная масса солей останется в растворе. Учеными многих стран выполнены ис-

следования кристаллизации льда – эвтектической кристаллизации (EFC) с использованием хладагентов и подводом энергии для привода в действие холодильной машины [1, 2].

В установке непрерывного вымораживания [1] первичный хладагент рециклирует между холодильной установкой и поверхностью теплообменника, из которых частички льда «соскребаются» – удаляются из чистого льда.

При этом суспензия кристаллов удаляется на фильтр центробежным насосом. Поступая в больший объем внутри фильтра, кристаллы льда подвергаются перекристаллизации, всплывают и агломерируют на поверхности маточного раствора.

Жидкая вода и лед представляют собой структуры неравномерной конфигурации [3–5]. Так, если рассматривать жидкую воду как совокупность сфер диаметром 0,28 мкм, то ее плотность должна составлять 1,84 г/см³ вместо 1 г/см³. Следовательно, такая сплошная среда, как жидкая вода, представляет собой рыхлую структуру. Еще большую неравномерность структуры имеют кристаллы льда. В настоящее время известно 16 кристаллических форм льда. На форму кристаллов влияют температура хладагента, скорость замораживания, состав раствора, наличие цент-

ров кристаллизации и прочее [6–7]. Снижение температуры хладагента увеличивает скорость роста кристаллов льда. При этом большая часть загрязнений «встречается» в льде. Для получения талой воды из льда с меньшим содержанием стремятся получить более мелкие кристаллы за счет вымораживания под вакуумом и подачи в замораживающий раствор охлажденного воздуха [8–9].

Процесс замораживания сточных вод является альтернативой использования их упаривания. Кроме отмеченных выше экономических преимуществ, использование низких температур при переработке достаточно агрессивных сред повышенной минерализации позволяет отказаться от использования для изготовления аппаратуры дорогих материалов, исключить использование реагентов и предотвратить или контролировать рост бактерий [10, 11]. Высокая эффективность процесса вымораживания отмечается при очистке сточных вод, загрязненных токсичными примесями, такими как Cr^{+6} [12].

Учитывая то, что замораживания растворов требует значительных энергозатрат, использование низких температур окружающей среды позволяет существенно повысить экономические показатели процесса. Изучение параметров процесса вымораживания выполнено финскими учеными на установке очистки сточных вод в Куусамо, в северной части Финляндии [3]. При этом получается искусственный снег объемом $10\,000\text{ м}^3$ за счет обработки $6\,700\text{ м}^3$ сточных вод. По оценке авторов, расход энергии составляет около $1,4\text{ кВтч/м}^3$. Требуемая площадь для генерации снега составляет $0,37\text{ м}^2$ на 1 м^3 сточных вод.

Учитывая сложную структуру льда, способного «встраивать» в свой состав маточный раствор и таким образом загрязнять в последующем талую воду при замораживании, на промышленном оборудовании используют многоступенчатые установки. Они включают три последующих стадии процесса: образования льда, отмывка льда от маточного раствора, плавление (таяние) льда. При этом обеспечивается также рекуперация энергии.

Применение аммиачной холодильной установки и нового типа кристаллизатора позволяет сократить расход энергии по сравнению с традиционной трехступенчатой испарительной технологией на 70 %.

В установке вымораживания сточных вод текстильного производства исходный раствор содержал 1,4 % весовых сульфата натрия и 4,5 % весовых хлорида натрия [15]. При этом при температуре замораживания $-6,5\text{ }^\circ\text{C}$ удалось получить раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ чистотой более 98 %. Выход льда составил 42 % с чистотой 94 % перед отмывкой от солей.

Учитывая изложенные данные, была поставлена задача исследования относительно малозатратных простых в использовании установок вымораживания для получения пресной воды из растворов повышенной минерализации.

Методика проведения экспериментов

Исследования выполнялись в лабораторных условиях с растворами солей: хлористого натрия (поваренной соли), хлористого калия и хлористого кальция с концентрацией 5, 10, 15, 20 и 25 г/дм^3 . В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода. Для уменьшения или сокращения величин ошибок при определении концентрации растворов в опытах применялись растворы моносолей, а не их смеси. Это позволило использовать для определения кондуктометрический метод анализа.

Замораживание растворов солей выполнялось в морозильной камере холодильника марки «Daewoo» при температуре $-18 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Для замораживания растворов использовались прямоугольные пластмассовые кюветы с размерами: длина – 170 мм, ширина – 130 мм и высота – 20 мм. Отсчет времени замораживания производился после того, как растворы охлаждались до температуры $0\text{ }^\circ\text{C}$. Контроль температуры осуществлялся ртутным термометром ТМ-4. Растворы замораживались в течение 60 и 30 мин. После указанного времени замораживания незамерзшая часть раствора удалялась из кювет. Оставшийся лёд взвешивался и плавился. Концентрации полученных растворов рассола и талой воды измерялись кондуктометрическим способом. Перед выполнением кондуктометрического анализа электропроводности растворов измерялась их температура для учета влияния последней на значения удельной электропроводности. По значениям удельной электропроводности при помощи тарировочных графиков определялось содержание растворов.

Цель исследования

Определение степени переноса различных компонентов солей в лёд при различной минерализации исходных растворов и оценка степени концентрирования рассолов.

Обсуждение экспериментальных данных

Для оценки распределения концентраций солей между рассолом и талой водой целесообразно представить схему отдельных потоков (рис. 1), где C_0 – солесодержание исходного раствора, г/дм³; $C_{\text{л}}$ – солесодержание талой воды, г/дм³; $C_{\text{р}}$ – солесодержание рассола, г/дм³; γ – массовая доля льда.

Общий баланс солей можно представить уравнением:

$$C_0 = \gamma \cdot C_{\text{л}} + (1 - \gamma) C_{\text{р}}. \quad (1)$$

Степень обессоливания исходного раствора равна:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_{\text{л}}}{C_0}. \quad (2)$$

Степень концентрирования равна:

$$\beta = \frac{C_{\text{р}}}{C_0}. \quad (3)$$

Подставив значения « α » и « β » из (2) и (3) в уравнение (1) получаем:

$$\alpha = \frac{(1 - \gamma)(\beta - 1)}{\gamma}. \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет оценить вклад доли образовавшейся твердой фазы – льда и степени концентрирования « β » в степень обессоливания.

Результаты опытов вымораживания растворов солей разной концентрации представлены в табл. 1. Ошибка определения параметров: кон-

центрации солей в исходной воде, льде и рассоле учитывались по материальному балансу:

$$C_0 = \gamma \cdot C_{\text{л}} + (1 - \gamma) C_{\text{р}}. \quad (5)$$

Для повышения достоверности полученных результатов выполнены опыты при определении концентрации растворов поваренной соли, хлористого калия и кальция по содержанию ионов хлора, а также хлористого кальция по содержанию ионов жесткости (кальция). Титрование растворов осуществлялось по известным методикам. Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и 3.

Анализ полученных результатов показал, что для всех концентраций исходных растворов доля образовавшегося льда располагается в ряд для растворов $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{CaCl}_2$. Степень обессоливания при меньшей длительности вымораживания раствора больше. Самая высокая степень обессоливания, соответственно, наименьшая степень перехода солей в лёд имеет место для растворов поваренной соли. Увеличение концентрации растворов существенно не влияет на изменение степени перехода солей в лёд, что свидетельствует о рыхлой структуре льда и «встраивании» раствора в промежутки между кристаллами льда. Один цикл процесса вымораживания соленых вод не обеспечивает получение пресной воды солесодержанием до 1 г/дм³.

Учитывая целесообразность многоступенчатого вымораживания при обессоливании воды повышенной минерализации для обеспечения получения качества воды соответствующей нормам на пресную воду питьевого класса, авторами разработана и внедрена схема опреснения методом вымораживания шахтной воды, показанная на рисунке 2.

Бассейны, в которых происходит вымораживание, оборудованы волнистыми (гофрированными) полимерными поддерживающими слой

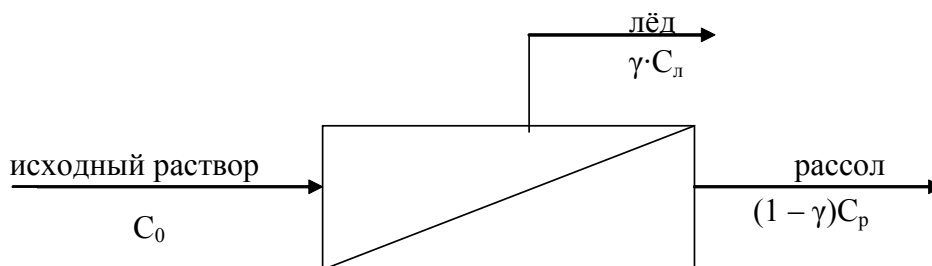


Рисунок 1. Принципиальная схема распределения концентраций потоков соли между льдом и рассолом.

Таблица 1. Определение степеней обессоливания воды и концентрирования солей после вымораживания кондуктометрическим методом

Раствор соли	Время вымораживания, τ , мин.	Содержание раствора соли, C , г/дм ³	Удельная электропроводность раствора соли при $t = 18^\circ \text{C}$, χ , мСм/см	Удельная электропроводность при $t = 18^\circ \text{C}$, χ , мСм/см		Массовая доля льда, Y , %	Солесодержание, C , г/дм ³		Степень обессоливания, α	Степень концентрирования, β	Ошибка, %
				раствора	такой воды		раствора	такой воды			
NaCl	60	5	7,8	10,2	4,6	32,4	6,3	2,64	0,47	1,26	+2,20
		10	14,5	19,4	9,4	39,8	12,6	5,80	0,42	1,26	-1,10
		15	22,6	27,0	12,3	38,9	18,5	7,70	0,48	1,23	-5,90
		20	28,1	33,2	16,4	36,8	24,2	10,60	0,47	1,21	-4,00
		25	34,3	41,9	22,1	37,5	33,8	14,60	0,42	1,35	+7,90
KCl	60	5	7,6	9,6	3,7	31,3	6,5	2,40	0,52	1,30	+3,40
		10	14,3	16,9	7,2	27,3	12,4	4,70	0,53	1,24	+3,30
		15	19,9	24,1	11,1	31,0	18,4	7,70	0,49	1,23	+0,66
		20	26,0	32,8	14,7	28,3	24,6	10,50	0,48	1,23	+3,20
		25	32,0	40,2	19,4	34,2	31,7	14,50	0,42	1,27	+3,30
CaCl ₂	60	5	4,1	4,8	2,2	26,7	5,6	2,56	0,49	1,12	-4,20
		10	7,7	8,7	3,7	26,4	11,6	4,40	0,56	1,16	-3,10
		15	10,5	12,7	6,4	30,4	18,6	7,90	0,47	1,13	+2,80
		20	12,9	17,7	9,6	30,9	24,1	10,90	0,46	1,20	+0,10
		25	15,8	20,6	3,2	31,1	29,0	13,30	0,47	1,16	-3,60
NaCl	30	10	14,5	17,2	7,8	22,7	11,2	4,70	0,53	1,12	-2,60
		20	28,1	32,7	8,5	27,2	23,7	5,10	0,75	1,18	-6,80
KCl	30	10	14,3	16,1	6,5	28,0	13,5	4,30	0,57	1,35	+9,20
		20	26,0	29,8	15,6	30,0	23,2	11,30	0,44	1,16	-1,50
CaCl ₂	30	5	4,1	4,2	1,4	12,7	5,1	1,46	0,71	1,02	-7,40
		10	7,7	8,5	3,2	16,3	11,1	3,50	0,65	1,11	-1,00
		15	10,5	12,0	5,2	17,9	16,9	6,20	0,59	1,13	-1,40
		20	12,9	15,8	8,4	22,4	24,7	11,10	0,45	1,23	+8,20
		25	15,8	20,3	10,4	21,0	31,0	14,30	0,43	1,24	+10,00

льда пластинами. В нижней части гофрированных поверхностей расположены отверстия. После вымораживания и дренирования рассола слой льда тает и раствор талой воды сбрасывается во второй бассейн. Талая вода после второго бассейна направляется в бак опресненной воды 5.

Выводы

1. При опреснении вод повышенной минерализации методом вымораживания один цикл процесса объемной кристаллизации не обеспечивает получение пресной воды солесодержанием до 1 000 мг/дм³.
2. Доля образовавшегося льда для диапазона концентраций исходных растворов от 5 до 25 г/дм³ при идентичном времени вымораживания больше для растворов поваренной соли и уменьшается последовательно для растворов хлористого калия и хлористого кальция.
3. Уменьшение времени вымораживания приводит к некоторому увеличению степени опреснения воды.
4. Увеличение концентрации растворов хлористого натрия, хлористого калия и хлористого кальция не влияет на распределение солей между льдом и рассолом.

Таблица 2. Определение степеней обессоливания воды и концентрирования солей по концентрации хлор-ионов после вымораживания растворов

Раствор соли	Время вымораживания, τ , мин.	Солесодержание раствора соли, C , г/дм ³	Концентрация хлор-иона в растворе соли, г/дм ³	Концентрация хлор-иона в растворе соли, г/дм ³		Степень обессоливания, α	Степень концентрирования, β	Массовая доля льда, γ , %	Ошибка, %
				рассола	талой воды				
NaCl	30	10	6,1	7,7	2,10	0,65	1,27	0,23	+5,80
		20	12,1	16,5	3,40	0,72	1,36	0,27	+6,70
KCl	30	10	4,8	6,3	2,20	0,54	1,32	0,28	+8,20
		20	9,5	12,4	4,80	0,50	1,30	0,30	+6,70
CaCl ₂	30	10	6,4	7,1	2,60	0,59	1,11	0,15	+0,63
		20	12,8	15,6	5,45	0,57	1,21	0,18	+7,60

Таблица 3. Определение степеней обессоливания и концентрирования воды по общей жесткости после вымораживания

Раствор соли	Солесодержание раствора соли, C , г/дм ³	Общая жесткость в растворе соли, г/дм ³	Объем, дм ³		Концентрация жесткости, г/дм ³		Степень обессоливания, α	Степень концентрирования, β	Массовая доля льда, γ , %	Ошибка, %
			рассола	талой воды	рассола	талой воды				
CaCl ₂	10	3,6	0,002	0,002	4,2	1,4	0,61	1,17	0,15	+5,00
	20	7,2	0,002	0,002	8,1	3,5	0,51	1,13	0,18	+0,97

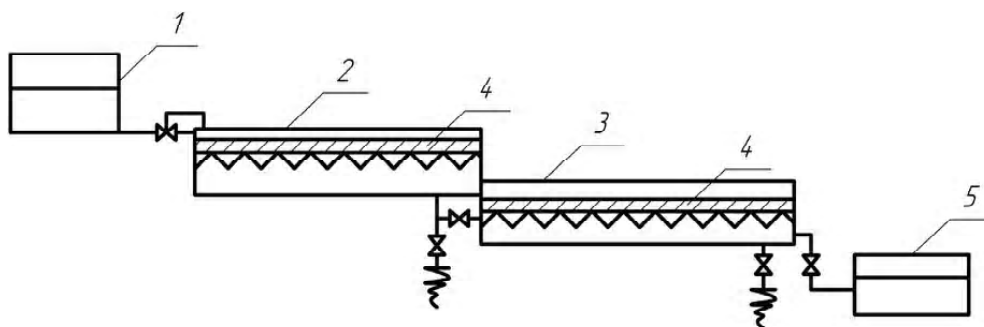


Рисунок 2. Схема опреснения методом вымораживания шахтной воды: 1 – бак исходной воды; 2, 3 – бассейны вымораживания; 4 – слой льда; 5 – бак опресненной воды.

Литература

1. Mtombeni, T. Evaluation of the performance of a new freeze desalination technology [Текст] / T. Mtombeni, J. P. Maree, C. M. Zvinowanda, J. K. O. Asante, F. S. Oosthuizen, W. J. Louw // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – May 2013. Volume 10. Issue 3. P. 545–550.
2. Harmsen, Danny. Eutectic Freeze Crystallization. Towards achieving zero liquid discharge in water treatment [Текст] / Danny Harmsen, Arslan Ahmad, Dragos Petrutiu, Don van Galen, Vincent Toussaint // *AWE International, Water treatment*. – December 2016/January 2017. P. 13–21.
3. Захаров, С. Д. Кластерная структура воды (обзор) [Текст] / С. Д. Захаров, И. В. Мосягинян. – М., 2011. – 24 с. – (Препринт / Учреждение Российской акад. наук, Физ. ин-т им. П. Н. Лебедева ФИАН).
4. Волков, В. И. Структура и свойства воды [Текст] / В. И. Волков. – Ростов-на-Дону : Ростовский Федеральный университет, 2011. – 28 с.
5. Эйзеберг, Д. Структура и свойства воды [Текст] / Д. Эйзеберг, В. Колуцман. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1975. – 280 с.
6. Jusoh, M. Effect of Flowrate and Coolant Temperature on the Efficiency of Progressive Freeze Concentration on Simulated Wastewater [Текст] / M. Jusoh, R. Mohd Yunus and M. A. Abu Hassan // *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2008. Vol. 2. № 11. P. 308–311.
7. Conlon, William M. Recent Improvements to the Freeze Crystallization Method of Water Purification [Электронный ресурс] / Polar spring corporation, California, USA. – Режим доступа: <http://www.wmconlon.com/wp-content/uploads/papers/IATC92.pdf>.
8. Mechanical Freeze / Thaw and Freeze. Concentration of Water and Wastewater Residuals [Электронный ресурс] : Status Report, EPRI, Palo Alto, CA: 2001. WO-671002. – Режим доступа: http://www.energy.ca.gov/reports/2004-04-02_500-02-019/500-02-019_A6.PDF.
9. Brotell, Mikko. Natural Freeze Crystallization: Purification of Aqueous Na_2SO_4 Solutions with Cold Air [Электронный ресурс] / Mikko Brotell. – Lappeenranta University of Technology, 2016. – Режим доступа: <https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/120592/https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/120592/Natural%20Freeze%20Crystallization%20Purification%20of%20Aqueous%20Na2SO4%20Solutions%20With%20Cold%20Air.pdf?sequence=2>.
10. Pazmiño, N. Continuous system of freeze concentration of sucrose solutions: Process parameters and energy consumption [Электронный ресурс] / N. Pazmiño, M. Raventos, E. Hernández, R. Gulfo, C. Robles, F. L. Moreno, Y. Ruiz // *J Food Technol Pres.* 2016; 1: 1–5. – Режим доступа : <https://www.alliedacademies.org/articles/continuous-system-of-freeze-concentration-of-sucrose-solutions-process-parameters-and-energy-consumption.pdf>.

References

1. Mtombeni, T.; Maree, J. P.; Zvinowanda, C. M.; Asante, J. K. O.; Oosthuizen, F. S.; Louw W. J. Evaluation of the performance of a new freeze desalination technology. In: *International Journal of Environmental Science and Technology*. May 2013, Volume 10, Issue 3, pp. 545–550.
2. Harmsen, Danny; Ahmad, Arslan; Petrutiu, Dragos; Galen, Don van; Toussaint, Vincent. Eutectic Freeze Crystallization. Towards achieving zero liquid discharge in water treatment. In: *AWE International, Water treatment*. December 2016/January 2017, pp. 13–21.
3. Zakharov, S. D.; Mosyagina, I. V. Cluster structure of water (review). Moscow, 2011. 24 p. (Preprint / P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, LPI RAS)
4. Volkov, V. I. Structure and properties of water. Rostov-on-Don: Rostov Federal University, 2011. 28 p.
5. Eisberg, D.; Colorman, V. Structure and properties of water. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1975. 280 p.
6. Jusoh, M.; Yunus, R. Mohd and Hassan, M. A. Abu. Effect of Flowrate and Coolant Temperature on the Efficiency of Progressive Freeze Concentration on Simulated Wastewater. In: *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2008, Vol. 2, № 11, pp. 308–311.
7. Conlon, William M. Recent Improvements to the Freeze Crystallization Method of Water Purification. Polar spring corporation, California, USA. Mode of access: <http://www.wmconlon.com/wp-content/uploads/papers/IATC92.pdf>.
8. Mechanical Freeze / Thaw and Freeze. Concentration of Water and Wastewater Residuals: Status Report, EPRI, Palo Alto, CA: 2001. WO-671002. Mode of access: http://www.energy.ca.gov/reports/2004-04-02_500-02-019/500-02-019_A6.PDF.
9. Brotell, Mikko. Natural Freeze Crystallization: Purification of Aqueous Na_2SO_4 Solutions with Cold Air. Lappeenranta University of Technology, 2016. Mode of access: <https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/120592/https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/120592/Natural%20Freeze%20Crystallization%20Purification%20of%20Aqueous%20Na2SO4%20Solutions%20With%20Cold%20Air.pdf?sequence=2>.
10. Pazmiño, N.; Raventos, M.; Hernández, E.; Gulfo, R.; Robles, C.; Moreno, F. L.; Ruiz, Y. Continuous system of freeze concentration of sucrose solutions: Process parameters and energy consumption. In: *J Food Technol Pres.* 2016; 1: 1–5. Mode of access: <https://www.alliedacademies.org/articles/continuous-system-of-freeze-concentration-of-sucrose-solutions-process-parameters-and-energy-consumption.pdf>.
11. Franceschini, Ottavio. Dewatering of sludge by freezing. Luleå University of Technology, 2010. P. 163. Mode of access: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1022294/FULLTEXT01.pdf>.
12. Melak, Fekadu; Ambelu, Argaw; Laing, Gijs Du and Alemayehu, Esayas. Freeze Desalination as Point of

- system-of-freeze-concentration-of-sucrose-solutions-process-parameters-and-energy-consumption.pdf.
11. Franceschini, Ottavio. Dewatering of sludge by freezing [Электронный ресурс] / Ottavio Franceschini. – Luleå University of Technology, 2010. – P. 163. – Режим доступа : <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1022294/FULLTEXT01.pdf>.
 12. Fekadu, Melak. Freeze Desalination as Point of Use Water Treatment Technology: A Case of Chromium (VI) Removal from Water [Электронный ресурс] / Melak Fekadu, Argaw Ambelu, Gijs Du Laing and Esayas Alemayehu. – Режим доступа : <https://sciforum.net/paper/view/conference/4942>.
 13. Sallanko, Jarmo. Wastewater purification by snow-making [Электронный ресурс] / Jarmo Sallanko. – Univ. of Oulu, Finland. – Режим доступа : <https://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB21305.pdf>.
 14. Ham, F. van der; Witkamp, G. J.; Graauw, J. de; Rosmalen, G. M. van. Eutectic freeze crystallization: Application to process streams and waste water purification [Текст] / F. van der Ham, G. J. Witkamp, J. de Graauw, G. M. van Rosmalen // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. March 1998, Volume 37, Issue 2, pp. 207–213.
 15. Buhle, S. Manana; Nembudani, P.; Rodriguez-Pascual, Marcos. Eutectic Freeze Crystallization process for the treatment of ternary textile wastewater concentrates Water [Электронный ресурс] / Manana Buhle S., P. Nembudani, Marcos Rodriguez-Pascual. – UR@UCT: Undergraduate Research. Vol. 1. № 1 (2015). – Режим доступа : <https://journals.uct.ac.za/index.php/UR/issue/view/3>.
 - Use Water Treatment Technology: A Case of Chromium (VI) Removal from Water. Mode of access: <https://sciforum.net/paper/view/conference/4942>.

Высоцкий Сергей Павлович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: повышение техносферной безопасности промышленных предприятий, очистка газовых выбросов, природных и сточных вод, энергосбережение.

Гулько Сергей Евгеньевич – кандидат технических наук, директор института Донгипрошахт. Научные интересы: защита окружающей среды, экологические проблемы при эксплуатации и закрытии угольных шахт, очистка шахтной воды.

Висоцький Сергій Павлович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедрою техносферної безпеки ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: підвищення техносферної безпеки промислових підприємств, очищення газових викидів, природних і стічних вод, енергозбереження.

Гулько Сергій Євгенович – кандидат технічних наук, директор інституту Донгіпрошахт. Наукові інтереси: захист навколишнього середовища, екологічні проблеми при експлуатації та закритті вугільних шахт, очищення шахтної води.

Vysotsky Sergey – D.Sc. (Engineering), Professor, Head of the Technospheric safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: increase of technospheric safety of industrial enterprises, purification of gas emissions, natural and waste water, energy saving.

Gulko Sergey – Ph.D. (Engineering), Director of the Dongiproshakht Institute. Scientific interests: environmental protection, environmental problems in the operation and closure of coal mines, cleaning of mine water.