

УДК 628.16

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОРЕАГЕНТНОГО МЕТОДА ВОССТАНОВЛЕНИЯ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ РАСТВОРОВ Na-КАТИОНИТОВЫХ ФИЛЬТРОВ

© 2022 Л.Ю. Александрова, Р.П. Банайтис

Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
г. Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 14.04.2022

В данной работе проанализирован способ термохимического восстановления отработанных регенерационных растворов Na-катионитовых фильтров, содержащих хлориды, ионы кальция и магния, при введении одного реагента-осадителя (кальцинированной соды) и нагревании в автоклаве под давлением 0,2 – 0,41 МПа, а также предложенная на его основе технология рециклинга растворов хлорида натрия. Отработанные регенерационные растворы после процесса до сих пор сливаются в сточные воды или напрямую в природные водоёмы. Концентрация хлоридов в подобных стоках существенно превышает ПДК для сточных вод, направляемых в водоёмы (ПДК = 350 мг/дм³), что сказывается на свойствах природных вод. Следует отметить также превышение ПДК сточных вод, сбрасываемых после регенерации и промывки катионитов и по содержанию магния (ПДК_{Mg} = 50 мг/дм³), а в регенерационных растворах концентрация достигает 200 мг-экв/л. Известные реагентные методы по восстановлению растворов хлорида натрия (щелочной, известково-сульфатный, фосфатный, оксалатный и др.) [1-2] позволяют осадить соли жесткости только при применении их в комбинации, что приводит к многостадийности процесса очистки, а также увеличивает количество единиц используемого оборудования. По технико-экономическим показателям эти методы не реализуются на производстве. Разработанный и предложенный в статье метод может позволить устранить и предотвратить сбрасывание отработанных растворов хлорида натрия в водоёмы с одновременным получением продукции пригодной к реализации, что обеспечит рециклинг растворов Na-катионитовых фильтров и малоотходность технологии их очистки. При разработке метода особое значение уделялось показателям по остаточной жесткости и фильтрующим свойствам получаемой суспензии. Руководствуясь полученными результатами по содержанию ионов кальция и магния и съему твердой фазы, также рассматривается влияние содержания карбоната натрия и хлорида натрия на показатели по растворимости карбонатов кальция и магния в водных системах: NaCl – CaCO₃ – H₂O, NaCl – CaCO₃ – Na₂CO₃ – H₂O и NaCl – (MgOH)₂CO₃ – H₂O и NaCl – (MgOH)₂CO₃ – Na₂CO₃ – H₂O в диапазоне температур 120 ÷ 140 °C.

Ключевые слова: регенерационный раствор, катионитовые фильтры, хлорид кальция, хлорид натрия, хлорид магния, остаточная жесткость, производительность фильтрования, растворимость.

DOI: 10.37313/1990-5378-2022-24-2-105-112

ВВЕДЕНИЕ

Водоподготовка является одним из важнейших технологических процессов обработки воды, поступающей из природных источников на предприятия. В классическом варианте представляет собой комплекс мероприятий по очистке, включающий механическую очистку от крупных взвешенных частиц (процеживание, отстаивание), физико-химические методы: коагуляция и флокуляция с последующей фильтрацией, иногда с использованием флотации, обессоливание в ионообменных колонках. В отраслях промышленности таких как фарма-

*Александрова Любовь Юрьевна, преподаватель кафедры процессов и аппаратов химической технологии.
E-mail: pisce-capricorn@inbox.ru
Банайтис Роман Павлович, магистр 1-го года обучения.
E-mail: banaytis@mail.ru*

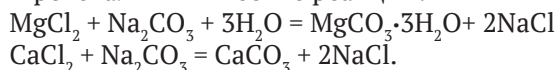
цевтическая, пищевая, химическая, а также в теплоэнергетике, где предъявляются высокие требования к качеству воды, на стадии водоподготовки особое внимание уделяется извлечению солей кальция и магния. Повышенное содержание ионов жесткости в воде оказывает негативное влияние не только на оборудование, но и на выпускаемую продукцию. В целях обессоливания природных вод в настоящее время на предприятиях используют ионообменные методы с применением Na-катионитовых фильтров, регенерацию ионитов проводят 7 – 10 %-ми растворами хлорида натрия. Проблема сброса отработанных регенерационных растворов (ОРР) в сточные воды или природные водоёмы имеет особое значение, т.к. повышенное содержание в них хлоридов кальция, магния и натрия вызывают засоление водных экосистем и оказывают негативное влияние на флору и фауну. Также

необходимо учитывать и агрессивность таких растворов по отношению к трубопроводным коммуникациям, различным конструкциям, размещаемых в природных источниках. В настоящее время все ранее предложенные методы восстановления раствора хлорида натрия по тем или иным причинам не реализуются в производстве, поэтому разработка метода для восстановления отработанных растворов хлорида натрия является основной задачей данного исследования. Цель работы – предложение технологического решения, которое позволит использовать восстановленные растворы повторно на стадии регенерации Na-катионитовых фильтров, предотвращая их сброс в природные водоемы, также сократить расходы поваренной соли на приготовление свежих регенерационных растворов, что по суммарному эффекту приведет к ресурсосбережению и малоотходности на стадии водоподготовки.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования заключались в изучении модельного раствора, который содержал 400 и 100 мг-экв/л Ca^{2+} и Mg^{2+} , т.к. именно в таком соотношении по концентрациям ионов регенерационные стоки после Na-катионитовых фильтров сбрасываются в сточные воды. Соли жесткости осаждали Na_2CO_3 в количестве 115 % от стехиометрии на сумму катионов кальция и магния. Осаждение солей жесткости проводилось в присутствии 6, 8, 10 % NaCl. Умягчение раствора проводили в автоклаве при давлении 0,2 МПа, 0,41 МПа в течение 15, 30, 60 и 90 мин. Определяли фильтрующие свойства суспензии с использованием стеклянного фильтра Шотта (пор. 160) при разряжении 60 кПа. Осадок после промывки ацетоном сушили при температуре 70°C. Далее определяли массу сухого и влажного осадка, и фильтрата для последующего расчета влажности осадка и производительности фильтрования осадка. В фильтрате определяли остаточное содержание солей магния и кальция.

При взаимодействии солей жесткости с содой протекали химические реакции:



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование осаждения солей жесткости из модельного раствора, содержащего 400 мг-экв/л кальция и 100 мг-экв/л магния, при норме соды 115 % от стехиометрии. По данным [3] при избытке соды 0,8 мг-экв/л кальциевая жесткость может быть снижена до 0,2, а общая – до 0,23 мг/экв-л. При дальнейшем добавлении соды жесткость еще более понижается. Остаточное

содержание магния в воде может быть снижено до 0,05 – 0,1 мг-экв/л при избытке извести (гидратной щелочности) 0,1 мг-экв/л. При исследовании реагентного умягчения отработанных регенерационных растворов хлорида натрия с применением электронагрева и СВЧ-обработки [4], также были получены результаты, которые подтверждают, что есть необходимость введения осадителей в избытке для более полного извлечения ионов кальция и магния

Полученные данные по осаждению кальция и магния в виде карбонатов кальция и магния в присутствии хлорида натрия при введении 115 % Na_2CO_3 от стехиометрии на сумму Ca^{2+} и Mg^{2+} и давлении 0,2 МПа в автоклаве представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что при взаимодействии реагентов в течение 90 мин остаточная жесткость в растворе наименьшая. Она составляет 9 – 12,5 мг-экв/л в зависимости от содержания хлорида натрия в растворе. Однако увеличение содержания хлорида натрия в растворе приводит к ухудшению фильтрующих свойств суспензии, что объясняется повышением растворимости карбонатов кальция и магния. В присутствии 6% хлорида натрия в растворе и продолжительности нагревания суспензии в течение 90 мин производительности фильтрования по твердой фазе и по фильтрату максимальны и составляют $33,8 \cdot 10^{-2}$ и $14,2 \cdot 10^{-2}$ т/(м²·ч) соответственно.

Так, при 10%-ной дозе NaCl в растворе и изменении продолжительности взаимодействия от 90 до 60 мин остаточная жесткость в растворе увеличивается на 52 % (через 60 и 90 мин 19 и 12,5 мг-экв/л соответственно). При уменьшении времени нагревания от 60 до 30 мин жесткость увеличивается на 90 %. При дальнейшем уменьшении времени от 30 до 15 мин содержание солей жесткости равны 36 и 45 мг-экв/л соответственно (увеличение на 25%).

Съем твердой фазы при нагреве 90 мин и при изменении концентрации NaCl от 6 до 8 % снижается на 11 % (с $33,8 \cdot 10^{-2}$ до $30 \cdot 10^{-2}$ т/(м²·ч)). При той же продолжительности нагревания, но при изменении содержания NaCl от 8 до 10 % также наблюдается снижение производительности фильтрования по осадку от $30 \cdot 10^{-2}$ до $27 \cdot 10^{-2}$ т/(м²·ч) (на 10 %).

Для снижения остаточной жесткости последующие исследования проводили при увеличении давления до 0,41 МПа и выдерживании суспензии в автоклаве в течение 60 и 90 мин, т.к. показатели по остаточной жесткости в растворе при такой продолжительности нагревания ниже, чем при 30 и 15 мин, при прочих равных условиях проведения эксперимента. Полученные результаты по содержанию солей жесткости и фильтрующим свойствам осадков представлены в таблице 2.

Таблица 1. Влияние концентрации хлорида натрия и продолжительности нагревания при давлении 0,2 МПа на остаточную жесткость и производительность фильтрования при норме соды 115 % от стехиометрии на сумму солей жесткости

Продолжительность нагревания, мин	Содержание в растворе NaCl, %	Остаточная жесткость в растворе, мг-экв/л	Производительность фильтрования, т/(м ² ·ч)	
			По осадку, $P_r \cdot 10^2$	По фильтрату, P_ϕ
90	6	11,0	33,8	14,2
	8	9,0	30,00	8,4
	10	12,5	27,00	6,9
60	6	18,5	17,10	5,6
	8	10,0	16,90	5,3
	10	19,0	15,80	30,0
30	6	35,0	14,10	27,0
	8	25,0	12,00	17,1
	10	36,0	11,40	6,0
15	6	42,5	7,50	2,3
	8	40,0	6,40	2,7
	10	45,0	6,00	3,1

Из анализа результатов (см. табл. 1 и 2) следует, что с увеличением давления при одних и тех же условиях наблюдается снижение остаточной жесткости в растворе. К примеру, при продолжительности нагревания 60 мин в присутствии 6 % хлорида натрия она снижается на 60 % (в диапазоне значений давления $0,2 \div 0,41$ МПа изменяется от 18,5 до 7,5 мг-экв/л), а при продолжительности нагревания 90 мин при той же концентрации NaCl она снижается на 18 % (от 11 до 9 мг-экв/л).

Повышение давления при нагревании раствора положительно влияет на остаточную жесткость и фильтрующие свойства осадков, такой эффект объясняется тем, что карбонат кальция при данных условиях осаждается в виде полиморфной модификации – арагонит, который имеет псевдогексагональную форму и структуру кристаллов плотнее, чем модификация – кальцит. Высокая производительность по осадку наблюдается при продолжительности нагрева 90 мин и равна $14 \cdot 10^{-2}$ т/(м²·ч). Однако это значение на 59 % меньше, чем значение производительности при давлении 0,2 МПа при прочих равных условиях (см. табл. 1).

Полученные результаты по остаточной жесткости при использовании термохимического метода восстановления ОРР, можно объяснить исследованием растворимости получаемых соединений в растворах хлорида натрия.

Введение карбоната натрия на Σ (Mg^{2+} и Ca^{2+}) приводит к их осаждению в виде карбонатов магния и кальция и уровень содержания которых в растворе будет зависеть от растворимости в системе Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} / Cl^- , CO_3^{2-} – H_2O . Поэтому представляет интерес рассмотреть растворимость карбонатов кальция и магния в растворах, содержащих хлориды натрия, кальция и магния, а также карбонат натрия. В работе [5] была изучена растворимость $CaCO_3$ и $(MgOH)_2CO_3$ в растворах хлорида натрия в интервале концентраций (0 – 10 %) и температур (25 – 55 °С). В которой показано увеличение растворимости солей жесткости с ростом концентрации NaCl до 10 % в 2,5 – 4 раза и уменьшение растворимости с повышением температуры с 25 до 55 °С примерно в 2 раза. Исследования растворимости карбонатов кальция и магния заключались в параллель-

Таблица 2. Влияние концентрации хлорида натрия и продолжительности нагревания при давлении 0,41 МПа на остаточную жесткость и производительность фильтрования при норме соды 115 % от стехиометрии на сумму солей жесткости

Продолжительность нагревания, мин	Содержание в растворе NaCl, %	Остаточная жесткость в растворе, мг-экв/л	Производительность фильтрования, т/(м ² ·ч)	
			По осадку, П _г ·10 ²	По фильтрату, П _ф
90	6	9,0	14	5,9
	8	4,8	12	4,8
	10	10,0	6,5	4,8
60	6	7,5	13,5	9,4
	8	6,0	10,8	7,9
	10	11,0	5,6	5,2

Таблица 3. Влияние содержания хлорида и карбоната натрия на растворимость карбоната кальция при температурах 120 и 140 °С

Температура, °С	Содержание в растворе NaCl, %	Содержание в растворе Na ₂ CO ₃ , %	Растворимость, мг-экв/л	
120	6	-	1,25	
	8	-	1,00	
	10	-	1,50	
	10		0,1	0,10
			0,3	0,06
			0,5	0,038
			0,7	0,038
140	6	-	1,00	
	8	-	0,90	
	10	-	1,35	
	10		0,1	0,06
			0,3	0,05
			0,5	0,038
			0,7	0,013

ном добавлении в растворы: первый содержал 100 мг-экв/л CaCO_3 , а второй – 165 мг-экв/л $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ карбоната натрия в количестве 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 %, которое соответствует 5, 10, 15 и 20 % избытку соды, вводимой на осаждение 500 мг-экв/л солей жесткости. Основное внимание было уделено влиянию хлорида натрия на растворимость карбоната кальция и основной карбонат магния, концентрацию которого меняли в диапазоне 6 - 10 %. После чего полученные водные системы направляли в автоклав и выдерживали в течение 6 ч при температурах 120 и 140 °С. После фильтрации в растворе определяли содержание соединений кальция и магния.

Влияние увеличения концентраций хлорида и карбоната натрия и температуры на растворимость карбоната кальция в системах: $\text{NaCl} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} - \text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ представлено в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что растворимость карбоната кальция в системе $\text{NaCl} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ возрастает с увеличением содержания хлорида

натрия в растворе, но также следует отметить, что показатели растворимости карбоната кальция при температуре 140 °С на 11 % ниже, чем при 120 °С. Увеличение содержания в растворе карбоната натрия и увеличения температуры до 140 °С приводит к снижению растворимости карбоната кальция до 0,013 мг-экв/л.

Также было изучено влияние концентраций хлорида и карбоната натрия в растворе на растворимость основного карбоната магния при температурах 120 и 140 °С (см. табл. 4).

По данным приведенным в таблице 4 можно увидеть, что с увеличением температуры растворимость основного карбоната магния снижается примерно в 2 раза. Возрастание содержания карбоната натрия в растворе также способствует снижению растворимости карбоната магния. При содержании в растворе соды 0,5 и 0,7 % наблюдается некоторое увеличение растворимости, это связано с образованием гидрокарбоната магния, который хорошо растворим в водных системах.

Таблица 4. Влияние содержания хлорида и карбоната натрия на растворимость основного карбоната магния при температурах 120 и 140 °С

Температура, °С	Содержание в растворе NaCl, %	Содержание в растворе Na_2CO_3 , %	Растворимость, мг-экв/л
120	6	-	7,50
	8	-	7,35
	10	-	8,25
	10	0,10	4,70
		0,30	2,90
		0,50	4,30
		0,70	4,90
140	6	-	7,50
	8	-	7,25
	10	-	8,00
	10	0,10	4,40
		0,30	2,40
		0,50	3,90
		0,70	4,40

Проведенные нами исследования и оценка полученных результатов по остаточной жесткости и производительности фильтрования твердой фазы терморегенерационного метода извлечения солей жесткости из растворов хлорида натрия наглядно доказывают его преимущества. Значения по остаточной жесткости находятся в пределах $4,8 \div 10$ мг-экв/л, съему твердой фазы $14 \div 22 \cdot 10^{-2}$ т/(м²·ч), в связи с этим возможно повторное использование ОРР на стадии регенерации Na-катионитового фильтра. В целях снижения или предотвращения сброса хлоридов и возможности осуществления рециклинга ОРР предлагается технологическое решение на основе применения термохимического метода регенерации отработанных регенерационных растворов катионитового фильтра (рис.1).

Отработанный регенерационный раствор из Na-катионитового фильтра (1) направляется в реактор-смеситель (2), в который при постоянном перемешивании добавляется Na₂CO₃ в количестве 115 % от стехиометрии на $\Sigma(\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+})$. После чего раствор из реактора-смесителя (2) подается насосом (7) в реактор-конвектор (3), где поддерживается оптимальная температура, и продолжительность пребывания составляет не менее 1,5 часа. Поддержание температуры в пределах 120-140 °С осуществляется за счет цир-

куляции суспензии через теплообменник (4), в который в межтрубное пространство подается пар с давлением 5 ат. Далее на пресс-фильтре (5) суспензия фильтруется.

Фильтрат из пресс-фильтра (5) с остаточной жесткостью не более 10 мг-экв/л после корректировки содержания хлорида натрия можно направлять на регенерацию Na-катионитового фильтра (1). Осадок, состоящий из карбоната кальция (CaCO₃) и карбоната магния (MgCO₃·3H₂O), можно направить на продажу для производства строительных материалов или получения бумаги.

ВЫВОДЫ

1. По суммарному эффекту [остаточной жесткости $4,8 \div 10,0$ мг-экв/л, съему твердой фазы $6,5 \div 14 \cdot 10^{-2}$ т/(м²·ч)] предпочтительным вариантом регенерации ОРР является введение соды в количестве 115 % от стехиометрии на магний и кальций и нагревание полученной суспензии в течение 90 мин при давлении 0,41 МПа.

2. Остаточная жесткость при умягчении модельного раствора, содержащего 8 % NaCl, ниже, чем при содержании в растворе 6 и 10 % NaCl независимо от температуры.

3. Полученные результаты по остаточной жесткости в восстановленных растворах хлори-

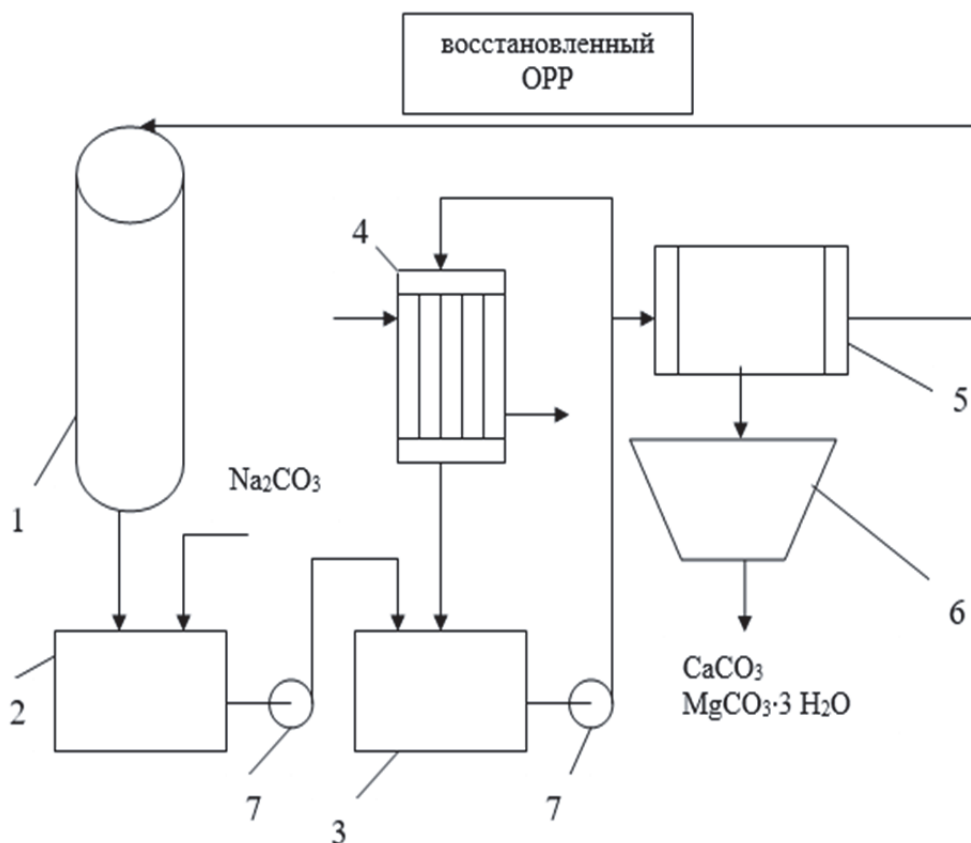


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема термохимического метода регенерации ОРР Na-катионитовых фильтров:

- 1 – Na-катионитовый фильтр; 2 – реактор-смеситель; 3 – реактор-конвектор; 4 – теплообменник; 5 – пресс-фильтр; 6 – бункер приема осадка; 7 – центробежные насосы высокого давления

да натрия не превышает значение 10,0 мг-экв/л, а значит они могут быть использованы после корректировки концентрации NaCl повторно на стадии регенерации Na-катионитовых фильтров. В предложенном в работе методе также плюсом является использование в качестве осадителя только карбоната натрия, удешевляет процесс и упрощает аппаратное оформление для извлечения из растворов ионов кальция и магния.

4. Экспериментальные данные показывают, что увеличение растворимости солей жесткости с ростом концентрации NaCl до 10 % в 1,5 раза и уменьшение растворимости с повышением температуры со 120 до 140 °C примерно в 2 раза.

5. Растворимость основного карбоната магния при прочих равных условиях проведения эксперимента в 4 – 8 раз выше кальциевых солей.

6. Полученные данные по растворимости кальциевых и магниевых солей при высоких температурах являются практически значимыми, так как позволяют определять теоретически возможные показатели по остаточной жесткости в регенерационных растворах хлорида натрия после их восстановления реагентным способом.

7. На основании результатов по остаточной жесткости в растворах Na-катионитовых фильтров предложена технологическая схема их рециклинга, которая может быть использо-

вана в различных отраслях промышленности на стадии водоподготовки. Данная технология очистки позволяет сократить сбросы растворов с повышенным содержанием хлоридов в природные водоемы или сточные воды предприятия, а также затраты на поваренную соль при приготовлении регенерационных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кульский, Л.А.* Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. – Киев: Наук. думка, – 1983. – 528 с.
2. *Воронов, Ю.В.* Водоотведение и очистка сточных вод / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев – 4-е изд. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 702 с.
3. *Фрог Ф.А.* Водоподготовка / Ф.А. Фрог, А.П. Левченко. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 568 с.
4. *Александрова, Л.Ю.* Исследование способов реагентного восстановления растворов хлорида натрия при регенерации катионитовых фильтров // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1 Естественные и технические науки. – 2016. – № 3. – С. 54 – 58.
5. *Клюев, С.А.* Предотвращение загрязнения природных водоемов хлоридов в процессах умягчения воды. – Дис. ... канд. хим. наук. – СПб, 2008. – 138 с.

INVESTIGATION OF A THERMOSETTING METHOD FOR THE RECOVERY OF REGENERATING SOLUTIONS OF Na-CATIONITE FILTERS

© 2022 L.Yu. Alexandrova, R.P. Banaytis

St. Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University, St. Petersburg, Russia

In this paper, we analyzed a method for the thermochemical recovery of spent regeneration solutions of Na-cation exchange filters containing chlorides, calcium and magnesium ions, with the introduction of one precipitant (soda ash) and heating in an autoclave at a pressure of 0.2–0.41 MPa, as well as proposed on its basis the technology of recycling solutions of sodium chloride. Spent regeneration solutions after the process are still discharged into wastewater or directly into natural reservoirs. The concentration of chlorides in such effluents significantly exceeds the MAC for wastewater sent to water bodies (MAC = 350 mg/dm³), which affects the properties of water in natural water bodies. It should also be noted that the MAC of wastewater discharged after regeneration and washing of cation exchangers is also higher in terms of magnesium content (MAC Mg = 50 mg/dm³), and in regeneration solutions the concentration reaches 200 mg-eq/l. Known reagent methods for the recovery of sodium chloride solutions (alkaline, lime-sulfate, phosphate, oxalate, etc.) allow the precipitation of hardness salts only when they are used in combination, which leads to a multi-stage purification process, and also increases the number of pieces of equipment used. According to technical and economic indicators, these methods are not implemented in production. The method developed and proposed in the article can eliminate and prevent the discharge of spent sodium chloride solutions into water bodies while obtaining products suitable for sale, which will ensure the recycling of Na-cationite filter solutions and the low-waste technology for their purification. When developing the method, special attention was paid to indicators of residual hardness and filtering properties of the resulting suspension. Guided by the results obtained on the content of calcium and magnesium ions and the removal of the solid phase, the influence of the content of sodium carbonate and sodium chloride on the solubility of calcium and magnesium carbonates in aqueous systems is also considered: NaCl – CaCO₃ – H₂O, NaCl – CaCO₃ – Na₂CO₃ – H₂O and NaCl – (MgOH)₂CO₃ – H₂O и NaCl – (MgOH)₂CO₃ – Na₂CO₃ – H₂O in the temperature range 120÷140 °C.

Keywords: the regeneration solution, cationite filters, filtering productivity calcium chloride, sodium chloride, magnesium chloride, residual hardness, solubility.

DOI: 10.37313/1990-5378-2022-24-2-105-112

REFERENCES

1. *Kul'skij, L.A.* Teoreticheskie osnovy i tekhnologiya kondicionirovaniya vody / L. A. Kul'skij. – Kiev: Nauk. dumka, 1983. – 528 s.
2. *Voronov, Yu.V.* Vodootvedenie i oчитка stochnyh vod / Yu. V. Voronov, S. V. Yakovlev – 4-e izd. M.: Izd-vo Associacii stroitel'nyh vuzov, 2006. 702 s.
3. *Frog F.A.* Vodopodgotovka / F.A. Frog, A.P. Levchenko. - M.: Izd-vo MGU, 1996. – 568 s.
4. *Aleksandrova, L.Yu.* Issledovanie sposobov reagentnogo vosstanovleniya rastvorov hlorida natriya pri regeneracii kationitovyh fil'trov // Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizajna. Seriya 1 Estestvennye i tekhnicheskie nauki. – 2016. – № 3. – S. 54 - 58.
5. *Klyuev, S.A.* Predotvrashchenie zagryazneniya prirodnyh vodoemov hloridov v processah umyagcheniya vody. – Dis. ... kand. him. nauk. – SPb, 2008. – 138 s.