

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕНЕРГЕТИКИ, ЕЛЕКТРОНИКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ
ТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ ТА ГІДРОЕНЕРГЕТИКИ

Кваліфікаційна робота
другий магістерський
(рівень вищої освіти)

на тему: Аналіз ефективності баромембранного розділення
багатокомпонентних водних розчинів

Виконав: студент 2 курсу, групи ТЕ-18-1НЗ
спеціальності 144 теплоенергетика
(код і назва спеціальності)

освітньої програми теплоенергетика
(код і назва освітньої програми)

спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

М. М. Нощенко
(ініціали та прізвище)

Керівник доцент ТГЕ, кандидат тех. наук М. М. Нощенко
(посада, вчене звання, науковий ступінь, підпис, ініціали та прізвище)

Рецензент головний інженер М. Євдокимів Пилип
(посада, вчене звання, науковий ступінь, підпис, ініціали та прізвище)

Запоріжжя
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет енергетики, електроніки та інформаційних технологій
Кафедра теплоенергетики та гідроенергетики
Рівень вищої освіти другий магістерський
Спеціальність 144 Теплоенергетика
Освітня програма Теплоенергетика
Спеціалізація

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

« 26 » 12 2019 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Молуденко Миколи Миколайовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Аналіз ефективності баромембранного розділення багатоконпонентних водних розчинів

керівник роботи Назаренко О.М., доцент КІПЕ, кандидат технічних наук
(прізвище, ім'я по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 10 » вересня 2019 року № 1537-С

2 Строк подання студентом роботи 26 грудня 2019 року

3 Вихідні дані до роботи Пористість; Питоме потужність; Тиск 5,00 МПа;
неретність 4,5 м/м; Соме вміст 450 м/м.

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Характеристика досліджуваного об'єкта; Дослідницька схема; Охорона праці та безпека експлуатації; Комплексне автоматизування тех. проц.; Економіч. обґрунтування

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) План розташування обладнання; Установка зворотного осмосу; Станція дозування антискаланта; Дослідження режиму роботи баромембран; Дослідження кінетики іонів; Економічне дослідження енергетичної продукції

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видані	Завдання виконані
1	Назаренко С.М., доцент ТГІ		
2	Назаренко С.М., доцент ТГІ		
3	Назаренко С.М., доцент ТГІ		
4	Назаренко С.М., доцент ТГІ		
5	Назаренко С.М., доцент ТГІ		

7 Дата видачі завдання 10 березня 2019 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Прізвище
1	Формування теми	01.10.2019	виконано
2	Збір ширшої акамітики по світовим досягненням	10.10.2019	виконано
3	Збір даних по літературі	28.10.2019	виконано
4	Виконання досліджень бурешетрних мембран	03.11.2019	виконано
5	Розробка графічних матеріалів	20.11.2019	виконано
6	Виконання технікоекспертного дослідження	02.12.2019	виконано
7	Проходження нормоконтролю	19.12.2019	виконано
8	Попередній захист	26.12.2019	виконано

Студент (підпис) М.М. Кошценко (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту) (підпис) О.М. Назаренко (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер (підпис) Лисенко А.М. (ініціали та прізвище)

АНОТАЦІЯ

Жолуденко М.М. Аналіз ефективності барометричного розділення багатокomпонентних водних розчинів ВП «ЗАЕС».

Кваліфікаційна робота для здобуття ступеня вищої освіти магістра за спеціальністю 144 – Теплоенергетика, науковий керівник О. М. Назаренко. Запорізький національний університет. Факультет енергетики, електроніки та інформаційних технологій, 2020.

Виконано аналіз циркулюючих контурів ВП «ЗАЕС» та показників водно-хімічного режиму системи водопостачання. Оцінено стан комунікацій та фінансові потреби по відновленню технічного стану та надійності експлуатації обладнання. Доведено, важливість кондиціонування циркуляційної води для потреб 1 та 2 контуру атомної електростанції. Визначено явища кисневого кородування комунікацій та термін їх експлуатації для зменшення втрат теплоти, ефективність теплоізоляційного захисту конструкцій.

Досліджено можливість комбінування розділення природними та синтетичними мембранами умовно чистих та умовно брудних потоків ЗАЕС. Розроблена методика вимірювання хімічних показників якості в польових умовах. Створені умови в лабораторії для випробування різних типів мембран з варіаціями тиску, температурного режиму та конструктивних особливостей баромембранної установки. Визначені параметри робочих мембран для зниження техногенного навантаження на гідросферу. Досліджено види апаратів зворотного осмосу та види мембран для паросилового цеху.

Розроблено підхід до проектування уніфікованих теплотехнічних пристроїв на базі локальної сировини, який заснований на розрахунках селективності матеріалів, оцінці економічної ефективності водоохоронних заходів для робочих та критичних умов.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ВОДНИЙ БАЛАНС, ВИПАРОВУВАННЯ, ВИТОКИ, РЕЖИМ, СЕЛЕКТИВНІСТЬ, МЕМБРАНА, ТЕМПЕРАТУРА, ЗВОРОТНИЙ ОСМОС, ШЛАМ, ПЕРМЕАТ, ЕНЕРГООЩАДНІСТЬ.

SUMMARY

Zholudenko MM Investigation of barometric separation of water solutions of SE ZNPP.

Qualifying work for obtaining a master's degree in higher education by specialty 144 - Teploenergetika, scientific supervisor O. M. Nazarenko. Zaporizhzhya National University, Faculty of Energy, Electronics and Information Technologies, 2020.

The analysis of circulating circuits of SE "ZNPP" and indicators of water-chemical regime of water supply system is carried out. The state of communications and financial needs for the restoration of technical condition and reliability of equipment operation are estimated. It is proved that the importance of circulating water conditioning for the needs of the 1 and 2 circuit of the nuclear power plant. The phenomena of oxygen corrosion of communications and the period of their exploitation are determined for reduction of heat losses, efficiency of thermal protection of structures.

The possibility of combining the separation by natural and synthetic membranes of conditionally clean and conventionally dirty streams of the ZNPP was investigated. The method of measuring chemical quality indices in field conditions is developed. Conditions were created in the laboratory to test different types of membranes with variations of pressure, temperature regime and structural features of the baromembrane installation. The parameters of working membranes have been determined to reduce the technogenic load on the hydrosphere. The types of reverse osmosis apparatus and types of membranes for a steam power plant have been investigated.

The approach to the design of unified heat engineering devices based on local raw materials is developed, which is based on calculations of the material selectivity, evaluation of economic efficiency of water protection measures for working and critical conditions.

KEYWORDS: WATER BALANCE, EVAPORATION, WASTE, MODE, SELECTIVITY, MEMBRANE, TEMPERATURE, REVERSE OSMOSIS, SLUDGE, PERMIT, ENERGY.

АННОТАЦИЯ

Жолуденко М.М. Исследование барометрического разделения водных растворов ОП «ЗАЭС».

Квалификационная работа для получения степени высшего образования магистра по специальности 144 - Теплоэнергетика, научный руководитель А. Н. Назаренко. Запорожский национальный университет. Факультет энергетики, электроники и информационных технологий, 2020.

Выполнен анализ циркулирующих контуров ОП «ЗАЭС» и показателей водно-химического режима системы водоснабжения. Оценено состояние коммуникаций и финансовые потребности по восстановлению технического состояния и надежности эксплуатации оборудования. Доказано, важность кондиционирования циркуляционной воды для нужд 1 и 2 контура атомной электростанции. Определены явления кислородного корродирования коммуникаций и срок их эксплуатации для уменьшения потерь теплоты, эффективность теплоизоляционной защиты конструкций.

Исследована возможность комбинирования разделения природными и синтетическими мембранами условно чистых и условно грязных потоков ЗАЭС. Разработана методика измерения химических показателей качества в полевых условиях. Созданы условия в лаборатории для испытания различных типов мембран с исследованиями давления, температурного режима и конструктивных особенностей баромембранной установки. Определены параметры рабочих мембран для снижения техногенной нагрузки на гидросферу. Исследованы виды аппаратов обратного осмоса и виды мембран для паросилового цеха.

Разработан подход к проектированию унифицированных теплотехнических устройств на базе локального сырья, который основан на расчетах селективности материалов, оценки экономической эффективности водоохраных мероприятий для рабочих и критических условий.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ВОДНЫЙ БАЛАНС, ИСПАРЕНИЯ, УТЕЧКИ, РЕЖИМ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ, МЕМБРАНА, ТЕМПЕРАТУРА, ОБРАТНЫЙ ОСМОС, ШЛАМЫ, ПЕРМЕАТ, ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ.

ЗМІСТ

ВСТУП

1 ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАЛЬНОГО ОБ'ЄКТА

1.1 Запорізька АЕС – важливий стратегічний об'єкт

1.2 Баромембранні методи розділення водних сумішей

1.3 Основні закономірності розподілу водних сумішей зворотним осмосом

1.4 Характерні особливості водно-електролітних сумішей

1.5 Стан проблеми поділу багатоконпонентних водно-електролітних сумішей зворотним осмосом

1.6 Основні питання фізики і хімії водних розчинів електролітів

1.7 Вплив зовнішніх факторів на параметри поділу водних сумішей зворотним осмосом

2 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

2.1 Опис схеми лабораторної установки

2.2 Методика проведення експерименту

2.3 Вибір методик аналізів

2.4 Результати експерименту та їх обговорення

2.5 Обробка експериментальних даних по селективності з урахуванням властивостей катіонних складових вивчених розчинів

3 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ

3.1 Характеристика роботи з точки зору її потенційно небезпечних і шкідливих факторів

3.2 Індивідуальні засоби захисту

3.3 Спільні заходи з охорони праці в лабораторії

3.4 Протипожежні заходи в лабораторії

3.5 Охорона навколишнього середовища

3.6 Утилізація відходів у світовій практиці

3.7 Вибір апарату для очищення стічних вод

3.8 Габаритні розміри зворотноосмотичного апарату

4 КОМПЛЕКСНЕ АВТОМАТИЗУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

4.1 Мобільна комунікація — вихід для ділянок без кабелів

4.2 Модернізація систем захисту від повені

4.3 Надійний радіозв'язок між віддаленими станціями водопостачання

та центральним пунктом керування

5 ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ

5.1 Обґрунтування необхідності поставки і доцільності оброки зворотного осмосу

5.2 Розрахунок витрат на проведення дослідницької роботи

ВИСНОВОК

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

ВСТУП

Актуальністю даної роботи є пошук альтернативних видів комбінованого кондиціювання природних та стічних вод для забезпечення технологічного процесу 1 та 2 контуру ВП «ЗАЕС» та запобігання впливу техногенних вод на навколишнє середовище.

Мета і завдання досліджень. Розробка пропозицій, щодо створення мембранних апаратів для надійної та стабільної роботи енергоблоку ВП «ЗАЕС».

Для реалізації поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- дослідження поточних витрат на організацію роботи станції ХВП та можливості зниження основних та додаткових витрат за допомогою відходів, розробити техніко-економічне обґрунтування різних систем очищення води;
- створити необхідні комфортні хімічні умови для продуктивної роботи енергоблоків станції;
- запроєктувати систему водопідготовки, розрахувати систему очищення вод, підібрати обладнання;
- провести дослідження наноселективних та баромембран для досягнення економічного ефекту;
- визначити умови експлуатації та технічне обслуговування систем;
- визначити фізично небезпечні і шкідливі виробничі фактори при монтажі систем;
- провести економічне дослідження тривалості окупності та можливого економічного ефекту для різних видів обладнання на території станції.

Об'єктом дослідження є баромембранна станція очищення поверхневих та стічних вод станції.

Предметом дослідження є режими обробки та матеріал мембран для забезпечення технологічних норм якості живильної та стічної вод станції.

Методи дослідження. В роботі використовувалися теоретичні методи дослідження. При інформаційно - аналітичному дослідженні методів і обладнання систем опалення та гарячого водопостачання .

Результати досліджень доповідались на XII Міжнародній науково-практичній конференції секції Енергетика в ЗДІА, 2018 рік; XIII Міжнародній науково-практичній конференції секція Енергетика, ІІ ЗНУ, 2019; Науково-практичній конференції Харківський національний університет будівництва та архітектури, 2019 рік.

1 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1 Запорізька АЕС – важливий стратегічний об'єкт.

Запорізька атомна електростанція (ЗАЕС) – атомна електростанція, розташована в степовій зоні на березі Каховського водосховища в Запорізькій області України поруч з містом Енергодар. Це найбільша в Європі і шоста у світі атомна електростанція, вона складається з 6 атомних енергоблоків по 1 млн кВт кожний. Щорічно станція генерує близько 40 млрд кВт годин електроенергії, що становить п'яту частину загальнорічного виробництва електроенергії в державі й половину її виробництва на українських атомних станціях.

За підсумками роботи в 2000 р. Запорізька АЕС визнана однією з трьох найкращих атомних станцій світу, що повністю відповідають вимогам МАГАТЕ.

На Запорізькій АЕС — першій серед атомних станцій України з реакторами типу ВВЕР — побудоване сухе сховище відпрацьованого ядерного палива (ССВЯП).

Технологія запорізького ССВЯП базується на зберіганні відпрацьованих паливних збірників у вентильованих бетонних контейнерах, розташованих на майданчику в межах атомної станції.

Проектний обсяг ССВЯП на Запорізькій АЕС — 380 контейнерів, що забезпечить на найближчі 50 років зберігання відпрацьованих паливних касет, які будуть вилучатися з реакторів протягом усього терміну експлуатації станції.

Оператором всіх чотирьох діючих АЕС України є державне підприємство «НАЕК» Енергоатом, яке отримує ядерне паливо за контрактами з компаніями ТВЕЛ (РФ) і Westinghouse Electric Sweden (Швеція). Енергоатом експлуатує 15 енергоблоків, оснащених водо-водяними енергетичними реакторами загальною встановленою електричною потужністю 13,835 ГВт.

На сьогоднішній день діє тільки одне сховище для відпрацьованого ядерного палива — пристанційне сухе сховище (ССВЯП) на Запорізькій АЕС (введено в експлуатацію в 2001 р). Цей майданчик призначений тільки для палива, що дістається з реакторів ЗАЕС.

Паливо Хмельницької, Рівненської та Південно-Української АЕС вивозиться на переробку (з реакторів ВВЕР 400 РАЕС) на тривале зберігання в Росію (з реакторів ВВЕР 1000). Планується, що в майбутньому паливо з цих АЕС буде зберігатися на території України в централізованому сховищі відпрацьованого ядерного палива (ЦСВЯП) в зоні відчуження ЧАЕС. Згідно проекту ЦСВЯП затвердженого КМУ його вартість становить 37 млрд грн. Термін закінчення будівництва всіх пускових комплексів ЦСВЯП орієнтовно 2033—2034 р (16,5 років від початку реалізації проекту).

Постійний контроль за станом безпеки АЕС держави здійснюють Державна інспекція ядерного регулювання України, Міністерство енергетики та вугільної промисловості України, Національна атомна енергогенеруюча компанія «Енергоатом», Державна служба України з надзвичайних ситуацій, Український гідрометеорологічний центр. Щорічно, та при нагальній потребі вони інформують Кабінет Міністрів України, Раду національної безпеки та оборони України, профільні комітети Верховної Ради України щодо стану основних споруд АЕС та водосховища.

До складу кожного з шести енергоблоків Запорізької АЕС входить наступне основне обладнання:

- водо-водяний енергетичний корпусний реактор типу ВВЕР-1000 виробничого об'єднання "Іжорський завод", м. Санкт-Петербург;

- турбоустановка типу К-1000-60/1500-2 виробничого об'єднання атомного турбобудування "Харківський турбінний завод", м. Харків;

- генератор типу ТВВ-1000-4 виробничого об'єднання "Електросила", м. Санкт-Петербург;

Комплексна (зведена) програма підвищення безпеки енергоблоків АЕС України (КзПБ) розроблена ДП «НАЕК «Енергоатом» із врахуванням рекомендацій спільного проекту Єврокомісії, МАГАТЕ та України. КзПБ була затверджена постановою Кабінету Міністрів України від 07.12.2011 року № 1270, завершення її реалізації планувалось до кінця 2017 року. Останньою зміною до вказаної постанови у вересні 2015 року термін реалізації КзПБ був подовжений до 2020 року.

Метою програми є:

- підвищення рівня безпеки експлуатації енергоблоків атомних електростанцій та надійності їх роботи;
- зменшення ризиків виникнення аварій на атомних електростанціях під час стихійного лиха або інших екстремальних ситуацій;
- підвищення ефективності управління проектними і позапроектними аваріями на атомних електростанціях, мінімізація їх наслідків.

Витрати на виконання програми здійснюються за рахунок коштів, які надходять ДП «НАЕК «Енергоатом» від продажу електричної та теплової енергії, що виробляється атомними електростанціями, та/або інших джерел, не заборонених законодавством, а також коштів, наданих як кредити Європейським банком реконструкції та розвитку і Євратомом.

Фінансування за рахунок бюджетних коштів не передбачається.

Для забезпечення часткового фінансування реалізації заходів КзПБ протягом 2010-2015 років здійснювалась робота щодо залучення коштів міжнародних фінансових організацій. Кредит надається під державні гарантії. Закони про ратифікацію гарантійних та кредитних угод з ЄБРР та Євратом прийняті Верховною Радою України 15.05.2014 року та набрали чинності 01.06.2014 року. Кредитна Угода та Гарантійна Угода з ЄБРР набула чинності - 19.12.2014 року, а з Євратомом - 28.05.2015 року.

Програма складається з понад 1200 заходів (з них на сьогодні виконано більш ніж половину заходів), які впроваджуються на атомних електростанціях

України. Реалізація заходів КзПБ направлена тільки на підвищення безпеки діючих АЕС, та не стосується спорудження, збільшення потужності.

1.2 Баромембранні методи розділення водних сумішей

Демінералізація води іонним обміном і термічна демінералізація (дистиляція) дозволяють опріснювати воду, майже повністю знесолювати її. Однак застосування цих методів виявило наявність недоліків: необхідність регенерації, громіздке і дороге обладнання, дорогі іони та інш. В зв'язку з цим швидке поширення набули баромембранні методи обробки води.

Група баромембранного методів включає зворотний осмос, мікрофільтрацію, ультрафільтрацію і нанофільтрацію. Вперше мембранний процес поділу здійснив в 1748 р французький абат Жан Антуан Ноле [1]. Біля витоків науки мембран стояли також німецькі фізіологи і ботаніки. Потім естафету підхопили фізико-хіміки, серед яких слід відзначити В.Нернста (електрохімічні аспекти мембранних процесів), В.Оствальд (роль мембран в біоелектричних процесах) і Я. Вант-Гоффа (теорія осмотических процесів) [2].

Серед мембранних методів найбільш затребуваними є баромембранні процеси, в яких перенесення речовини через мембрану відбувається під дією різниці тисків. В їх число насамперед входять мікрофільтрація і ультрафільтрація (І. Бехгольд, 1907 р.) і зворотній осмос (І. Манегольд, 1929 р) [3].

Мікрофільтрація - застосовується для відділення розчинника від колоїдних або зважених мікрочастинок, розмір яких становить (0,1...10) мкм. Робочий тиск (0,03...0,1) МПа. Метод ефективний для підготовки рідин перед проведенням процесів зворотного осмосу і ультрафільтрації.

Ультрафільтрація - процес мембранного поділу розчинів високомолекулярних і низькомолекулярних сполук (розмір часток (0,001...0,02) мкм; тиск (0,1...1,0) МПа), а також їх фракціонування і концентрування. Використовується, коли молекулярна маса розчинених

компонентів набагато більше молекулярної маси розчинника (наприклад, виділення альбуміну та інших білків з плазми крові).

Зворотний осмос - баромембранний поділ істинних розчинів (розмір часток (0,0001...0,001) мкм; тиск (0,15...4,0) МПа). Широко використовується для знесолення розчинів і отримання особливо чистої води, в промисловості почали застосовувати після 1962 року, коли С. Лоеб і С. Суріраджан отримали асиметричні ацетілцелюлозні мембрани, що складаються з тонкого та щільного активного шару з вузькими порами і товстого шару з широкими порами [4]. Оскільки фактичною товщиною такої мембрани є товщина активного шару, потік через таку анізотропну мембрану значно більше, ніж через однорідну ізотропну мембрану.

Нанофільтрація - проміжна між ультрафільтрацією і зворотним осмосом (розмір утримуваних часток порядку 1 нм; тиск (0,08...0,8) МПа) порівняно недавно арсенал баромембранних методів поповнено. Нанофільтраційні мембрани, з'явилися в кінці ХХ ст., успішно поділяють моновалентні іони від дії полівалентних. Нанофільтрація застосовується для очищення водних розчинів від органічних речовин і мінеральних домішок на стадіях, що передують фінішної очистки води іонним обміном або електродіалізом [5].

В узагальненому понятті «наносистеми» зазвичай бачать точку опори для революційних змін в сфері високих технологій практично у всіх областях діяльності людини. Найважливішою ознакою наносистем є одержувані при їх реалізації якісні зміни властивостей продуктів, матеріалів і пристроїв, які сьогодні неможливо пояснити існуючими моделями і теоріями.

Тонкі селективні шари мембран, в яких в основному і функціонують нанопори, самі часто представляють наночастинку товщиною до 100 нм; на основі мембран методами матричного або шаблонного синтезу (template - шаблон) можуть бути отримані так звані вторинні структури; пори мембран, модифіковані «розумними» (smart) полімерами, - основна ланка наноприладів сенсорного типу.

В останні роки інтенсивно став розвиватися метод первапорації, заснований на випаровуванні рідини через мембрану. Перапорація протікає як незворотний процес при спільній дії декількох сил, що викликають масоперенос - різниці тисків, концентрацій і температур по обидві сторони мембрани. Цей метод найбільш перспективний для поділу суміші вуглеводнів і спиртів, дегідратації етанолу, виділення фракцій вуглеводнів з різними октановими числами в процесах нафтопереробки. В майбутньому первапорація замінить ректифікацію, проте в даний час лише доповнює її в тих випадках, коли утворюються азеотропні суміші, киплячі при одній температурі, і поділ ректифікацією стає неможливим.

1.3 Основні закономірності розподілу водних сумішей зворотним осмосом

Процес зворотного осмосу полягає в фільтруванні розчину через напівпроникну мембрану, яка пропускає розчинник і затримує повністю або частково розчинену речовину. Для здійснення процесу з боку концентрованого розчину необхідно створювати тиск, величина якого повинна перевищувати осмотичний тиск системи [6]. Зазвичай робочий тиск становить (2...10) МПа.

Мембрани найчастіше використовуються полімерні плівки, які повинні володіти такими властивостями: високою поділяючою здатністю, високою питомою продуктивністю, хімічною стійкістю до дії середовищ розділюваної системи, механічною міцністю, низькою вартістю.

Мембрани можуть бути зроблені з ряду полімерів [2-6], таких як целюлоза, ароматичні поліаміди, поліарілосульфони, поліуретани, поліакрілати, похідні галактози та інші. Вибір того чи іншого матеріалу повинен залежати від характеристик середовища, що розділяється.

Найбільш широке застосування знаходять анізотропні мембрани з ацетатацеллюлози. Спосіб їх формування був розроблений Лоебом і

Суріраджаном [7]. Отримані мембрани є анізотропними та складаються з двох шарів: тонкий активний шар (товщиною (0,25...0,5) мкм) і пористий шар (100...200) мкм), який працює як підкладка і сам по собі не є селективним. Завдяки такій асиметричній структурі ці мембрани мають високу розділяючу здатність, в той же час через тонкощі селективного шару у них низький гідравлічний опір для пермеата і висока питома продуктивність по розчиннику.

Обратноосмотичні мембрани характеризуються двома загальними параметрами: селективність, питома потужність.

Селективність мембрани є мірою здатності утримати розчинену речовину і математично виражається ставленням

$$\varphi = \frac{C_1 - C_3}{C_1} = 1 - \frac{C_3}{C_1}, \quad (1.1)$$

де i - концентрація розчиненої речовини у вихідній суміші і в пермеаті.

Питома продуктивність, при даному тиску виражається обсягом (або масою) пермеата, що пропускається в одиницю часу τ , через одиницю робочої поверхні мембрани

$$G = \frac{V}{F\tau}. \quad (1.2)$$

Існують різні теорії, за допомогою яких пояснюють механізм поділу електролітів зворотним осмосом [2-7] і вплив зовнішніх факторів на цей процес. За дифузійною моделлю мембрана є однорідною системою. У ній розчиняються вода і іони, які проникають через мембрану незалежно один від одного, при швидкостях, відповідаючим своїм коефіцієнтам дифузії. У роботах [8-11] Суріраджан і співробітники розробили модель виборчої адсорбції - капілярного транспорту. Відповідно до цієї моделі поділ відбувається завдяки поверхневим силам на кордоні мембрана-розчин. Ацетатцеллюлози має позитивну адсорбцію по воді і негативну адсорбцію по іонам. Таким чином, на пористій мембрані утворюється багатомолекулярної

шар зв'язаної води, яка проникає через пори, завдяки різниці тиску між двома сторонами мембрани.

Дитнерській Ю.І. і співробітники розробили капілярно-фільтраційну модель [12], по якій мембрана вважається пористою. На поверхні мембрани утворюється шар води з особливою структурою, що володіє зміненими властивостями в порівнянні з водою в обсязі. Вода в цьому шарі має знижену розчинюючу здатність. Товщина цього шару зменшує ефективний діаметр пір мембрани. Іони розглядаються як гідратовані частки, діаметр яких в кілька разів більше, ніж кристалографічний діаметр іонів. Іони проходять через мембрану по конвективному механізму через пори, ефективний діаметр яких перевищує діаметр гідратованих частинок. Таким чином, зміна концентрації відбувається одним скачком у поверхні мембрани.

Шервуд і Ясуда припускають, що іони і вода проходять через мембрану по двох паралельних механізмах. Одна частина з них розчиняється в мембрані і проходить через неї дифузійно, завдяки різниці концентрації по обидва боки мембрани. Друга частина проходить через великі, неселективні пори за механізмом конвекції при швидкості, яка залежить від різниці тиску в системі.

Джонсон Г. і Боесі Н. розробили пористу модель, для якої тертя між водою, розчиненою речовиною і матеріалу мембрани відіграє найважливішу роль в поділі.

Дерягин, Чураєв, Мартинов та інші розробили модель, за якою селективність мембрани пояснюється існуванням поверхневих сил відштовхування між матеріалом мембрани і розчиненою речовиною. Поверхня мембрани може розглядати як енергетичний бар'єр, який змінює концентрацію іонів. Після подолання цього бар'єру іони і вода проходять через пори мембрани по складному механізму, який включає конвективний перенос, дифузійно іонів у воді і взаємодію зі стінами пір. Внаслідок цього вода рухається через пори при швидкості, що перевищує швидкість транспорту іонів і спостерігається зниження концентрації розчину по довжині пори. На виході з пір теж присутній енергетичний бар'єр і теж змінюється концентрація іонів.

У роботах Духин і співробітники припускають, що при досить великих концентраціях вихідного розчину знесолюючу здатність ацетатцелюлозної мембрани можна зв'язати з її гідрофільністю і з ефектом нерозчинного обсягу. На основі існуючих досліджень в галузі фізичної хімії розчинів поблизу поверхонь [13] автори пропонують, що властивості води в порах мембрани відрізняються від її властивостей в обсязі, наприклад, знизиться її діелектрична проникність і, отже, теж знизиться розчинна здатність. Через це в порах мембрани виявляється "нерозчинний обсяг" води.

У зв'язку з цим стандартний хімічний потенціал іону в мембрані стає більше і його концентрація менше, ніж в розчині. При цьому іон розглядається як аквакомплекс, який не втрачає первинну оболонку води гідратації при переході кордону мембрани. Автори проводять строгий аналіз зміни вільної енергії гідратованого іона при переході в мембранну фазу.

Кочергін, Фомічов і Огневській розробили модель, згідно з якою ацетатцелюлозна мембрана є пористою і гідрофільною. Під дією поверхневих сил на мембрані утворюється шар води з особливою структурою, в якому асоціація між молекулами відбувається в більшій мірі, ніж в обсязі і призводить до утворення "кластерів", які за своїми властивостями нагадують замерзлу воду. Вода в цьому шарі має особливі властивості, наприклад, володіє зниженою діелектричною проникністю і підвищеною в'язкістю. Таким чином, вхід іонів в мембрану можна розглядати як перехід в іншу фазу. Селективність пояснюється зниженою розчинюючою здатністю води в порах мембрани і сильно залежить від середнього значення діаметра пор мембрани.

В даний час найбільш обґрунтованою представляється капілярно - фільтраційна модель селективної проникності. Ця модель була запропонована Суріраджаном і потім вдосконалена в роботах Дитнерській Ю.І. і його співробітників [14]. На поверхні і всередині пір гідрофільної мембрани, вміщеній в водний розчин, утворюється шар зв'язаної води. Вода може зв'язуватися з матеріалом мембрани, наприклад, шляхом утворення водневих зв'язків з гідроксильними або карбоксильними групами ацетатцелюлози. На

відміну від інших полярних рідин вода володіє сіткою спрямованих водневих міжмолекулярних зв'язків. Завдяки цьому, зміни у взаємному розташуванні молекул води в граничному шарі, обумовлені активними центрами на поверхні, поширюються на значні відстані від неї, повільно затухаючи, і можуть сягати на десятки і навіть сотні Ангстрем. Тому пори обратноосмотичеських мембран, які мають розмір порядку $(10...30) \text{ \AA}$, цілком заповнені зв'язаної води [15].

Пов'язана вода за своїми властивостями істотно відрізняється від води у вільному стані. У неї підвищуються в'язкість і щільність, знижується температура замерзання і зменшується розчинна здатність. Тому для молекул і іонів розчинених речовин ця вода має особливу фазу, в яку вони проникають з деяким коефіцієнтом розподілу, який може бути значно менше одиниці [16]. Ступінь проникнення іонів в шарі зв'язаної води залежить від властивостей мембрани і іонів. Чим гідрофільніше мембрана, чим більше на ній активних центрів, тим товще шар зв'язаної води, то більша її властивості відрізняються від властивостей води в обсязі, тим менше ступінь проникнення іонів в мембрану і вище селективність.

Серед властивостей іонів визначальним є їх гідратуюча здатність. Явище гідратації полягає у взаємодії іонів з молекулами води в розчині. Розрізняють первинну (ближню) і вторинну (далеку) гідратації [17]. Первинна полягає в міцному зв'язуванні молекул води іонами аж до утворення донорно-акцепторних зв'язків. Вторинна є електростатичне взаємодія молекул води з первинно гідратованими іонами. Молекули води, пов'язані безпосередньо з іоном, утворюють первинну гідратну оболонку. Число молекул води в ній називають координаційним числом гідратації.

Чим більше гідратуюча здатність іона, тим сильніше пов'язані з ним молекули води, тим міцніше і товщі гідратна оболонка, тим важче іону проникнути в шар пов'язаної води. Таким чином, мембрани з однаковим розміром пір, але виготовлені з різних матеріалів, матимуть тим більшу селективність, ніж більш гідрофільна поверхня, а іони на одній і тій мембрані

затримуються з тим більшою селективністю, чим більше їх гідратуючі здатності [18].

Стосовно до розрахунку селективності при поділі бінарних розчинів сильних електролітів вдалося отримати досить простий метод, заснований на теплотах гідратації іонів.

Теплота гідратації визначається рівнянням

$$\Delta H = H_r - H_p , \quad (1.3)$$

де H_r - ентальпія іону в газовій фазі в умовах вакууму;

H_p - ентальпія іону в розчині.

Таким чином, теплота гідратації іона є енергетичною характеристикою його взаємодії з водою і може служити кількісною мірою сили зв'язку іон - вода. Теплота гідратації включає всі енергетичні ефекти (їх близько 10) при перенесенні іона з нескінченності в вакуумі в розчин (однієї з невеликих складових теплоти гідратації, яку іноді плутають з нею, є теплота розчинення).

Розглянемо бінарні розчини сильних електролітів. Вони містять одну розчинену речовину, яке диссоційовано на один сорт катіону і аніону:



Позначимо теплоту гідратації катіона як ΔH^+ і аніона ΔH^- . Прийmemo для визначеності, що $\Delta H^+ > \Delta H^-$, а валентності катіона і аніона рівні.

Розглянемо, що буде відбуватися при здійсненні зворотного осмосу.

У початковий момент іони перерозподіляються між розчином і мембраною, причому іони з меншою теплотою гідратації проникають в неї в більшій кількості (див. рис.1.1).

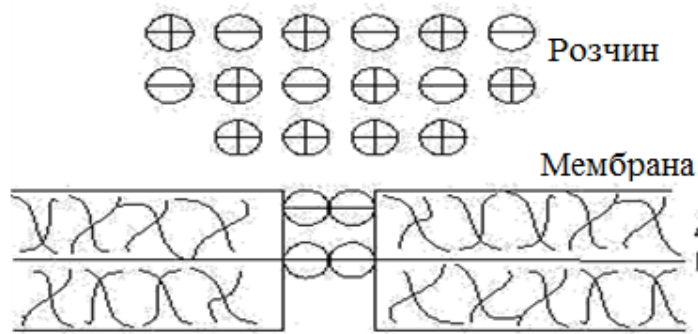


Рисунок 1.1- Схема перерозподілу іонів між розчином і мембраною

Переважне входження аніонів в мембрану призводить до того, що в поверхневому шарі мембрани їх концентрація вище, ніж катіонів, і навпаки, в при поверхневому шарі розчину вище концентрація катіонів. Виникає подвійний електричний шар, одна частина якого представлена надлишковим позитивним зарядом в фазі електроліту, а інша - надлишковим негативним зарядом в фазі мембрани (див. рис 1.2).

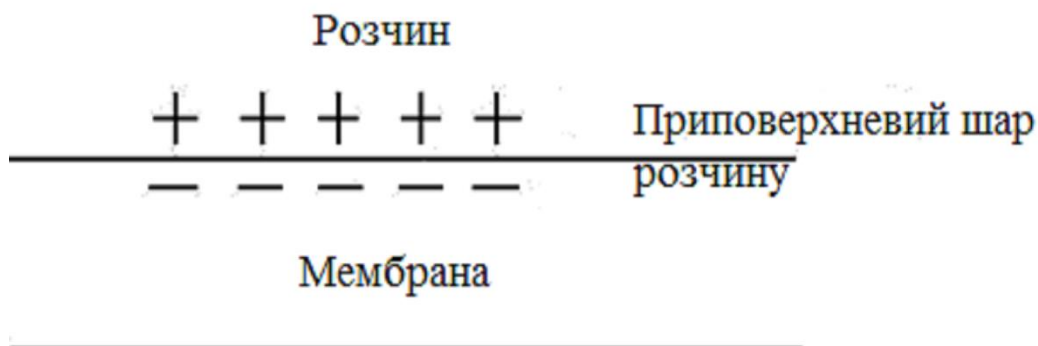


Рисунок 1.2- Схема подвійного електричного шару.

Виникає електричне поле буде гальмувати подальше просування аніонів і прискорювати проходження катіонів. В результаті все іони будуть проходити практично з однаковими швидкостями.

Це підтверджується експериментально: катіони і аніони переходять через мембрану по суті еквівалентно. Лише особливо точні методи аналізу показують, що іони з меншою теплою гідратації містяться в пермеаті трохи

в більшій концентрації, ніж протівоіони. Електронеутральність при цьому забезпечується завдяки іонів H^+ і OH^- , які легко переходять через мембрану як з розчину в пермеат, так і з пермеата в розчин (оскільки теплоти гідратації цих іонів досить великі, можна зробити висновок, що механізм перенесення цих іонів через мембрану абсолютно своєрідний) [19].

З практичної точки зору можна вважати, що селективність мембрани по катіонам дорівнює селективності по аніонам. І це при поділі бінарних розчинів дає право говорити про селективності в цілому по розчиненому речовині [20]. Навпаки, говорити про селективності мембрани по конкретному іону некоректно, якщо не вказувати протівоіона. У таблиці 1.1 показані експериментальні дані, отримані на одній з ацетатцелюлозних мембран при поділі бінарних розчинів хлоридів.

Таблиця 1.1- Селективність іону хлору в залежності від теплоти гідратації катіону

Сіль	ΔH , кДж/моль	ϕ_{Cl^-}	$1 - \phi_{Cl^-}$
KCl	339	0,852	0,148
NaCl	423	0,912	0,088
LiCl	532	0,950	0,050
BaCl ₂	1340	0,982	0,018
CoCl ₂	2089	0,988	0,012

З таблиці видно, що селективність по йону Cl^- істотно зростає зі збільшенням теплоти гідратації катіона. При цьому співвідношення концентрації іона Cl^- в пермеаті і розділяемому розчині, що дорівнює $(1 - \phi_{Cl^-})$, змінюється більш, ніж в 12 разів в залежності від виду солі, від теплоти гідратації катіона [21].

Абсолютна величина істинної селективності залежить від теплоти гідратації катіона і аніона, а також від валентності іона з меншою теплотою гідратації. Саме вона визначає величину заряду подвійного електричного шару

(ДЕС), оскільки іони з меншою теплою гідратації першими проникають в пори мембрани [22].

Експериментально встановлено, що в якості усередненої енергетичної характеристики взаємодії солі з водою найкраще використовувати середню геометричну величину теплот гідратації складових цю сіль катіонів та аніонів

$$\Delta H_{cz} = \Delta H^+ \frac{z^-}{z^+ + z^-} \Delta H^- \frac{z^+}{z^+ + z^-}. \quad (1.5)$$

На основі вищевикладених уявлень був проведений аналіз великого числа експериментальних даних, отриманих при поділі бінарних розчинів сильних електролітів на ацетатцелюлозних, скляних і деяких інших мембранах [23]. В результаті вдалося отримати наступне співвідношення для розрахунку істинної селективності мембран при поділі бінарних розчинів сильних електролітів

$$\ln(1 - \varphi) = a - b \cdot \ln \frac{\Delta H_{cz}}{z_m}, \quad (1.6)$$

де a і b - константи для даної мембрани при певних умовах;

Z_m - валентність іона з меншою теплою гідратації.

Значення констант a і b залежать від пористої структури мембрани, її матеріалу і умов проведення зворотного осмосу. При зміні температури і тиску константи будуть змінюватися, при зміні концентрації електроліту будуть постійними на ацетатцелюлозних мембранах в діапазоні від $\sim 2 \times 10^{-4}$ моль/літр до $\sim 2 \times 10^{-1}$ моль / літр [24].

При інших концентраціях на ацетатцелюлозних мембранах і практично при всіх концентраціях на композитних мембранах можуть змінюватися.

1.4 Характерні особливості водно-електролітних сумішей

Водно-електролітні системи, що використовуються в технології неорганічних речовин, найбільш часто представляють собою водні розчини мінеральних солей, які називаються електролітами [25]. Характерні особливості їх полягають у тому, що в воді вони дисоціюють на позитивно і негативно заряджені іони. Розрізняють такі типи електролітів:

- бінарні електроліти, що розпадаються на два іона. Якщо обидва іона однозарядні, то такий електроліт називають одне - однозарядним і позначають як 1 - 1 електроліт; якщо іони двозарядні, то це буде двох - двозарядний електроліт (2 - 2 електроліт) і т.д. Бінарні електроліти є симетричними електролітами.

- тернарні електроліти, що дають при дисоціації три іона. До них відносяться одне - двозарядні і двох - однозарядні електроліти. Вони позначаються відповідно як 1 - 2 і 2 - 1 електроліти.

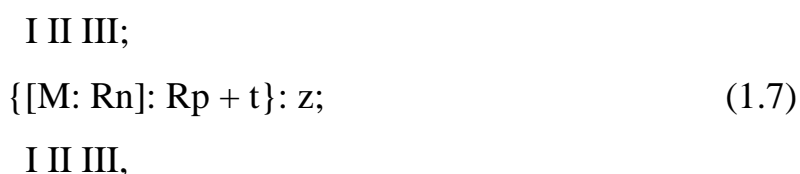
- квартернарні електроліти, дисоціюють на чотири іона. До них відносяться одно- трьохзарядні (1 - 3 електроліти) і три - однозарядні (3 - 1 електроліти) електроліти. Тернарні і квартернарні електроліти несиметричні.

Водно-електролітні системи в залежності від концентрації електролітів характеризуються різними властивостями, що пов'язано з якісними змінами при переході від однієї області концентрації до іншого. Розчинів електролітів в гранично розведеному стані характерні властивості ідеальних розчинів. Тут ступінь дисоціації електролітів на іони дорівнює одиниці. У таких водно-електролітних системах в якості розчиненою складової системи виступають тільки іони. У розчинах середніх і високих концентрацій, поряд з іонами, утворюються іонні пари, асоціати і молекули, які обумовлюють прояв нових властивостей.

За здатністю дисоціювати на іони розчини електролітів зазвичай поділяють на слабкі і сильні. У розчині слабкі електроліти складаються з молекул, які частково розпадаються на іони. Сильні електроліти повністю розпадаються на іони. У розчині вони утворюють гідратовані іони, ніж та

обумовлені особливі властивості таких розчинів. Разом з тим слід зазначити, що поділ електролітів на слабкі і сильні в значній мірі умовно. Це залежить від концентрації електроліту, природи розчинника і деяких інших чинників. У дуже розведених розчинах все електроліти поведуться як сильні.

Практично всі фізико-хімічні властивості водно-електролітних систем визначаються в залежності від властивостей як розчинника, так і розчиненого електроліту - іонів, іонних пар, асоціатів і ін. В кожному конкретному випадку на фізико-хімічні властивості водно-електролітних систем відображаються як сили дальності, так і близькодії, а також характер гідратації іонів (негативний і позитивний) з молекулами розчинника - води. Незалежно від характеру гідратації іонів, стан гідратованого іона в розчині представляється в наступному вигляді:



де M і R - іон і молекула розчинника;

n і (p + t) - число молекул розчинника в ближньому і далекому оточенні. Поділ всієї маси молекул розчинника в далекому оточенні на дві частини p і t істотно тоді, коли молекули ближнього оточення R_n утворюють комплексний іон [M R_n], який сам може розглядатися як складна частка. II, II - II, III - III - кордону розділу, що характеризують розподіл системи «розчин» на підсистеми: власне іон (I), молекули розчинника ближнього (II) і далекого (III) оточення.

Наведена схема наочно показує залежність стану іона в розчині від різних чинників: концентрація електроліту, природи розчинника, геометричних розмірів і зарядових характеристик іона і т.п. У зв'язку з цим існує невизначеність при характеристиці іонів навіть на основі кордону розділу I - I. Чисельні значення радіусів одноатомних іонів за даними одних авторів близькі до кристалохімічних, отриманим на основі певного способу розподілу

межіоних відстаней в кристалах, за даними інших - відмінні від них. Найчастіше використовуються різного роду «ефективні» радіуси.

Сталість або зміна радіуса іона при переході з кристалічного стану в розчин залежить від того, які заряди приписуються іонів. Якщо вважати, що заряди іона в кристалі і в розчині рівні заряду його в газоподібному стані, то найбільш правильно радіус іона в розчині прийняти рівним кристалохімічним. Навпаки, якщо вважати, що заряди іона в кристалі і в розчині рівні деякого ефективного заряду, відмінному від його заряду в газоподібному стані, то радіуси іона в розчині і в кристалі можуть бути істотно різними. Однак на сьогодні враховувати ці зміни дуже важко. Ще більші складності зустрічаються при характеристиці іонів на основі інших кордонів розділу між іонами і розчинником. Важливе значення тут має вивчення координації іонів молекулами розчинника.

Для конкретного опису стану гідратованого іона в розчині використовуються різноманітні теоретичні та експериментальні методи дослідження. Серед них найбільше значення мають рентгенографічні, спектральні, Монте-Карло та молекулярної динаміки, квантово-хімічні розрахунки та інші. При цьому досить певну відповідь можна отримати на основі результатів сукупності методів. Основні труднощі тут полягає в тому, що стан гідратованого іона в розчині залежить від багатьох чинників - від концентрації електроліту, природи іонів і розчинників, їх взаємовплив, зовнішніх умов (температури, тиску), добавок неелектролітів, домішок і т.д. У монографіях [26-28] детально розглянуті основні закономірності іонної гідратації і структурно-термодинамічний підхід до її опису.

Сукупність досліджень гідратації дозволила в істотному ступені вирішити проблему використання розчинника як засобу управління хімічними процесами в розчинах. Зокрема, розроблені методи обліку впливу розчинника на перебіг основних типів хімічних реакцій.

Технологія неорганічних речовин з кожним роком набуває все більшого значення в народному господарстві. Одночасно з удосконаленням та

оптимізацією традиційно відомих технологічних рішень, здійснюваних в електролітних середовищах в даний час отримують технічне здійснення багато нові технологічні процеси.

На сьогодні електролітні суміші знаходять різноманітне і широке практичне застосування в багатьох галузях промисловості, зайнятих переробкою мінеральної сировини [29]. У металургії електролітні системи широко використовуються для вилучення металів з руд. У гальванотехніці в електролітній середовищі здійснюють нанесення захисних покриттів - нікелювання, хромування, цинкування, міднення, покриття сріблом і ін. Велике значення електролітні суміші мають місце у виробництві хімічних продуктів. Зокрема отримання хлору, їдкою натру виключно проводять в водно-електролітному середовищі. У зазначеній системі здійснюється також синтез багатьох окислювачів (персульфат, перхлоратов і ін.). За масштабами ці виробництва відносяться до найбільших.

Важко переоцінити значення електролітних систем в галузгичному технології, що представляє один з важливих відділів хімічної технології неорганічних речовин, де електролітні системи представлені переважно у вигляді водно-електролітних сумішей. У даній галузі технології неорганічних речовин широко використовуються процеси розчинення, ізотермічного та політермічні випаровування, охолодження, флотації та інші, які здійснюються як в природних умовах, так і в умовах відповідних виробництв. На сьогодні основна частина кухонної солі, сульфату натрію, природної соди, з'єднань магнію, калію бромю, йоду та інших великотоннажних виробляють галузгичним способом.

Багато водно-електролітних системи знаходять широке застосування і в основному неорганічний синтезі - виробництво мінеральних кислот, основ, солей, мінеральних добрив та інших. При цьому вони часто представляють проміжні продукти або напівпродукти, в результаті подальшої фізико-хімічної обробки яких вдається отримати цільові продукти у вигляді готової продукції необхідної якості та властивостей.

Слід зазначити, що у всіх вище коротко описаних, а також в інших можливих випадках здійснення технологічного переділу мінеральної сировини, що досягається практичний результат - вихід продуктів, їх якісні характеристики, а також основні техніко-економічні показники виробництв в першу чергу визначаються фізико-хімічними та іншими властивостями водно-електролітних сумішей, використовуваних в якості базового сировинного складу або проміжної вторинної, третинної та іншої водно-сольовий системи.

Серед безлічі фізико-хімічних показників водно-електролітних сумішей, які вирішальним чином позначаються також на режимних параметрах технологічних процесів слід особливо виділити їх в'язкість, щільність, теплоємність, теплопровідність. На сьогодні загальні закономірності їх змін від концентрації, температури, і інших зовнішніх факторів в цілому встановлені. Однак, не можна сказати однозначно ствердно з приводу їх повноцінної наукової обґрунтованості. Тому традиційно відомі технологічні рішення потребують науково-обґрунтованих розробках, що дозволяють їх оптимізувати, а також сприяють створенню високоефективних сучасних та інноваційних нових технологій.

Реальна форма іона в розчині відповідає одній з тих, які відповідають зазначеним кордонів розділу. Вона істотно залежить від концентрації іонів електроліту. Додавання електроліту призводить до послідовного зникнення структури чистого розчинника, далекої і частково ближньої гідратації. Зникнення структури чистого розчинника відбувається при концентраціях електроліту, що відповідають кордоні далекої гідратації (КДГ) або межі розділу III - III. Подальше додавання електроліту сприяє поступовому зникненню молекул розчинника в області далекої гідратації, які беруть участь у формуванні гідратного оточення знову з'являються в розчині іонів.

Цей процес протікає до кордону повної гідратації (КПГ) або межі розділу II - II. При досягненні цієї межі всі молекули розчинника знаходяться в найближчому оточенні іонів. Подальше збільшення концентрації електроліту через конкуренцію іонів за розчинник призводить до того, що всі молекули

розчинника координуються навколо катіонів (в цьому випадку їх гідратація енергетично більш вигідна, ніж гідратація аніонів). Такий стан відповідає кордоні неповної гідратації (КНГ) або кордонів розділу II для аніонів і II - II для катіонів. Подальше збільшення концентрації електроліту призводить або до випадання кристаллогидратів, або до зникнення області ближньої гідратації для катіонів.

1.5 Стан проблеми поділу багатоконпонентних водно-електролітних сумішей зворотним осмосом

Як було сказано раніше, на практиці частіше за все доводиться зустрічатися з поділом багатоконпонентних систем. Наприклад, при очищенні стічних вод зворотний осмос може бути використаний як остання стадія очищення.

Стічні води завжди є багатоконпонентними системами, що містять ряд органічних і неорганічних домішок в залежності від виду даного виробництва. Наприклад, зворотний осмос може бути використаний в очищенні сульфатних стоків целюлозно-паперових підприємств [29], в очищенні стічних вод виробництва калійних добрив [13], в переробці рідких радіоактивних відходів [30] і в інших [31, 32]. Зворотний осмос знаходить також широке застосування в процесі опріснення солоних і солонуватих вод, які теж є багатоконпонентними системами, що містять суміш розчинених солей.

Наприклад, морська вода характеризується наявністю в ній всіх елементів, наявних в складі земної кори. Концентрація солей у воді різних морів і океанів не постійна, а змінюється в залежності від випадання опадів і інтенсивності випаровування, наявності впадають річок і кількості внесеної ними води. Тому води різних морів і океанів відрізняються як за своїм змістом солей, так і по їх складу, як показано в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 Сольовий склад морської води (%)

Водний басейн			
Назва солі	Океан		Море
	Атлантичний	Тихий	Середиземне
NaCl	2,6395	2,588	2,51
KCl	-	0,166	-
MgCl ₂	0,3147	0,359	0,529
NaBr	-	0,040	-
CaSO ₄	0,1328	0,162	0,015
MgSO ₄	0,1771	0,204	0,625
CaCO ₃	0,0056	-	0,015
H ₂ SiO ₃	0,012	-	-
MgCO ₃	-	-	0,015
Разом	3,28	3,479	3,69

Опріснення морської води зворотним осмосом широко використовується для забезпечення питною водою екіпажів на судах [33]. Більшість застосувань знаходить зворотний осмос та опріснення природних солонуватих вод (солевміст яких становить приблизно 0,5 %).

Перевага зворотного осмосу перед іншими методами знесолення води (термічними, хімічними, електрохімічними) складається в його простоті і мінімальному споживанні енергії. З розширенням областей застосування зворотного осмосу і збільшенням кількості опріснювальних установок зростає необхідність точного математичного опису цього процесу.

До сих пір були представлені найважливіші моделі процесу розділення зворотним осмосом і основні методи для розрахунку селективності мембрани в індивідуальних системах електролітів. Однак, в більшості випадків не можна користуватися цими методами, якщо система містить більше однієї розчиненої солі, так як селективність даного компонента в суміші відрізняється від свого

значення в індивідуальному розчині. Таке явище спостерігали Еріксон і Глайтер, для різних систем зі складом, близьким до складу морської води.

Ходсоє, спостерігав, що при наявності в системі малопроникних іонів зменшується проникність більш проникного іону, в той час сам він стає менш проникним. Автор запропонував методику розрахунку селективності в багатокомпонентних системах і отримав аналітичне рішення для систем, маючих 3 різних іона.

В роботі, Лонсдал, Пуш і Валш припускають, що причиною зміни селективності в багатокомпонентних розчинах, в порівнянні з індивідуальними, "доннановській ефект", тобто, певне рівноважний розподіл іонів між двома сторонами мембрани, коли в системі присутні непроникні іони [33]. Автори отримали вираз для розрахунку селективності даного іона в трьохкомпонентному розчині на основі відомого значення селективності в індивідуальних розчинах.

У роботах Ранхарахан і інші розвивають теорію Суріраджана на багатокомпонентні системи, що містять дві солі з одновалентними іонами [33]. Суть методики полягає в тому, що вона пов'язує коефіцієнти розподілу індивідуальних іонів (які залежать від складу системи) з коефіцієнтами розподілу солоності. За цією методикою можна розрахувати селективність іона в суміші одновалентних іонів на основі паспортних характеристик мембрани. Однак, як буде зазначено далі, автори користуються низкою припущень, які обмежують застосування методики.

В роботі Кочаров, Дитнерскій і Шаяхметов пропонують рівняння для розрахунку селективності іонів в суміші для систем, де взаємодія між компонентами відсутня [34]. Таке рівняння обмежене для тих випадків, коли значення теплоти гідратації, що містяться в системі іонів, близькі. Автори теж вивчали проблему поділу багатокомпонентних розчинів, але в їх роботах пропонуються тільки якісні пояснення отриманих результатів, а не запропонований розрахунок селективності.

В роботі Сугахара та інших вивчали вплив зовнішніх факторів на поділ електролітів зворотного осмосу і спостерігали, що селективність мембрани за даним йону залежить від значення рН і від загального іонного складу вихідного розчину. Дослідні системи містять NaCl, KCl і LiCl.

В роботі Джонсон запропонував залежність селективності від складу системи обумовлена різницею електричних потенціалів, що виникають при перенесенні іонів в прикордонному шарі розчину, через кордон мембрана-розчин і через мембрану. Автор спостерігав, що при наявності CaCl₂ в розчині HCl селективність мембрани по H⁺ падає до нуля і стає негативною, Джонсон пропонує використовувати фрикційну модель спільно з рівнянням Нерста-Планка для опису такого явища [58].

В роботі Рандерсон і інші вивчали вплив наявності в системі солей CaCl₂, NaSO₄ та Mg SO₄ на селективність мембрани по NaCl. Автори спостерігали, що вплив присутності другого компонента в системі на селективність по Na⁺ тим сильніше, чим більше різниця селективності обох компонентів в індивідуальних розчинах. Кедр вивчав селективність ацетатцелюлозних мембран в бінарних сумішах солей, що містять катіони Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Na⁺ і аніони SO₄⁻², HCO₃⁻, Cl⁻. Автори спостерігали, що селективність по Na⁺ зменшується в присутності багатовалентних катіонів із загальним аніоном [35].

Еліаш і Бешшон вивчали, систему, яка містить суміш NaCl і MgCl₂, і виявили сильну залежність між селективністю мембрани і ставленням концентрацій NaCl і MgCl₂ в вихідному розчині. Автори провели математичний аналіз процесу на основі незворотної термодинаміки.

1.6 Основні питання фізики і хімії водних розчинів електролітів

Дослідження електропровідності розчинів є найважливішим розділом хімії та хімічної технології. Завдяки вимогам практики до вивчення фізико-хімічних закономірностей розчинів завжди приділялася і приділяється велика увага. Так як більшість хімічних процесів, що здійснюються в хімічній, енергетичній, фармацевтичній, харчовій, металургійній та інших галузях промисловості, протікають в розчинах.

З розвитком техніки і технології, особливо технології нових галузей хімічної промисловості, кількість процесів, що здійснюються в розчинах, значно збільшилася; для цієї мети залучаються все нові і нові групи розчинів. Це в свою чергу викликає необхідність додаткових глибоких досліджень.

Однак, незважаючи на велику увагу до вивчення фізико-хімічних властивостей розчинів, і зараз питання про їх суть та природу все ще повноцінно і остаточно не вирішене. Це є наслідком різноманіття типів розчинів, а також відсутності в достатній мірі досконалої теорії рідкого стану. При розчиненні між компонентами розчинів відбуваються як фізичні, так і хімічні взаємодії. Тому дослідження розчинів являє складну і важливу дослідницьку задачу. Роботи в цій галузі стимулюються не тільки науковою допитливістю дослідників, але перш за все тим, що розуміння природи і властивостей водно-електролітних систем необхідно для успішного вирішення багатьох практичних завдань - розробки нових технологій, удосконалення та оптимізація традиційних технологічних рішень і т.п. зокрема. Тому і в даний час фізика-хімія розчинів є об'єктом пильної уваги не тільки теоретиків, а й дослідників найрізноманітніших напрямків.

Водні розчини електролітів понад століття були предметом пильного вивчення [36]. Робилися численні спроби побудови теорій, що дозволяють зв'язати загальні властивості розчинів з їх внутрішньою структурою, передбачити ще невідомі властивості. Перші гіпотези для пояснення двох основних відомих в той час фізико-хімічних особливостей розчинів електролітів: наявність електропровідності і протікання електрохімічних реакцій були запропоновані на початку XIX століття Ф. Гротгуса, М.

Фарадеєм, Р. Клаузиусом. В результаті було сформульоване чітке уявлення про існування в розчинах електролітів самостійних заряджених частинок - аніонів та катіонів. В кінці XIX століття результати досліджень Вюльнера, Рауля, Вант-Гоффа зробили можливим застосування рівнянь газово й термодинаміки до розчинів електролітів. Однак надалі було встановлено, що рівняння стану ідеальних газів не завжди повноцінно застосовні до розчинів. Фізична теорія, найбільш близька до сучасних уявлень була створена в 1883 році С. Арреніус.

Згідно з його уявленням в розчинах електролітів має місце свободна дисоціація молекул на іони, в результаті чого розчин стає електропровідним. Ступінь дисоціації для різних електролітів різна. Для одного і того ж електроліту ступінь дисоціації збільшується в міру розведення розчину. Положення теорії Арреніуса були доповнені В. Оствальдом, який ввів уявлення про наявність рівноваги між недисоційованими молекулами електроліту і іонами. Надалі було встановлено, що фізичним уявленням Арреніуса властиві ряд недоліків.

Зокрема: для багатьох електролітів не спостерігається зміни властивостей при зміні співвідношення між іонізованої та неіонізованої формами електролітів; багато реакції, які згідно з уявленнями Арреніуса, мають місце між іонами, в дійсності протікають і в таких умовах, коли електроліт не іонізований; також викликало у багатьох дослідників питання, з якої причини міцні хімічні сполуки в розчині мимовільно і легко розпадаються на іони. У зв'язку з цим Д.І. Менделєєвим була створена інша, так звана хімічна теорія розчинів. Відповідно до цієї теорії, процес розчинення - хімічну взаємодію електролітів і розчинника - води. При розчиненні електролітів у водному розчині утворюються розчинені гідрати. Надалі виявилось, що дане подання про гідратації іонів здатне пояснити фізичну сутність електролітичної дисоціації електролітів.

Згідно з сучасними поглядами основні положення теорії Арреніуса і Менделєєва правильні і вони зіграли виняткову роль у розвитку вчення про

фізико-хімічні властивості розчинів. Однак в них по сьогоднішній день є ряд недоліків. Кількісні співвідношення цих теорій застосовні для розбавлених розчинів слабких електролітів. Для сильних електролітів кількісні закономірності теорії зовсім непридатні, навіть стосовно гранично розведених розчинів.

У зв'язку з цим в подальшому вчення про розчини електролітів розвивалося в двох напрямках: а) вивчення розчинів слабких електролітів, в яких існує рівновага дисоціації, але через малу ступень дисоціації концентрація іонів і електростатичне взаємодія між ними малі; б) вивчення розчинів сильних електролітів, в яких спостерігається електростатичне межіонне взаємодія.

При цьому, послідовно розвиваючи свої погляди, Д. І. Менделєєв неодноразово підкреслює необхідність вивчення чистих рідин (розчинників), без пізнання яких не може бути створена і загальна фізико-хімічна теорія розчинів. Д. І. Менделєєв також неодноразово вказував на необхідність вивчення змін властивостей розчинів з температурою і тиском. Менделєєву належить пріоритет і в методі використання диференційних величин, що характеризують зміни властивостей розчинів з концентрацією.

Слід зазначити, що Менделєєв будь-якої кількісної теорії розчинів не створив, але в його класичних працях виключно чітко відображені його погляди на цю проблему, та історія розвитку до наших днів все більше підтверджує правоту його загальних положень.

Кількісний опис фізико-хімічних властивостей розчинів в області реальних концентрацій, що представляють практичний інтерес, до теперішнього часу мало просунулося вперед. Фізико-хімічні особливості властивостей розчинів залежать в основному від природи розчинника і розчиненої речовини, його концентрації, температури, тиску і деяких інших.

Фізико-хімічні закономірності водно-електролітних систем повинні розвиватися на основі науки Менделєєва про розчини. В цілому основні

положення цього вчення, користуючись сучасною термінологією, можна тезисно охарактеризувати наступним чином:

- в розчинах без урахування властивостей і станів кожного з компонентів розчину, неможливо отримати повноцінну характеристику системи в цілому;

- в розчинах необхідно враховувати всі типи сил взаємодії між усіма видами частинок, складових розчин, включаючи і частки, що утворилися при виникненні розчину;

- в розчинах необхідно враховувати всю суму хімічних і фізичних відомостей про властивості частинок, що утворюють розчин;

- хімічна технологія, настійно потребує кількісному опис розчинів, сьогодні використовує тільки термодинамічні і емпіричні співвідношення з усього набору фізико-хімічних властивостей, які характеризують розчини електролітів.

Досить солідні результати термохімічних досліджень отримані Л.С. Ліліч, В.А. Латишевої і їх співробітниками. Великий матеріал по термохімії і термодинаміки бінарних і багатокомпонентних сольових розчинів накопичений в державному науково-дослідному і проектному інституті основної хімії, Харківському державному університеті (м.Харків) та інших вишах в результаті плідної роботи шкіл С.І. Дракин, М.С. Стаканова, Г.А. Хрестовий, О.Я. Самойлова, Н.А. Измайлова зокрема. На сьогодні найкращі традиції у вивченні фізико-хімічних особливостей водно-електролітних систем успішно розвиваються продовжувачами наукових шкіл А.В. Стороннікова, О.Я. Самойлова, К.Б. Яцимирського, С.А. Щукарьова, А.Ф. Капустинського, Л.С. Ліліч і інших в особі К.П. Міщенко, Г.М. Полторацького, А.К. Лященко, В.А. Шапошника, Ю.П. Сирнікова, Б.Б. Танганова, М.М. Балданова, зокрема [37].

Слід зазначити, що стосовно до практичних завдань технології на сьогодні досить важливо знати суть і природу характерних особливостей змін основних фізико-хімічних властивостей водно-електролітних систем - в'язкості, щільності, теплоємності і теплопровідності, а також температурного

зростання розчинності електролітів у воді. В цьому відношенні також потребують удосконалення відомі методики розрахункового визначення гідратних чисел іонних компонентів розчину. Незважаючи на наявність великої і загальнодоступного фактологічного матеріалу в сучасній науковій літературі вони все ще досить повною мірою науково не обґрунтовані.

1.7 Вплив зовнішніх факторів на параметри поділу водних сумішей зворотним осмосом

При поділі електролітів зворотним осмосом важливими параметрами процесу є: гідродинамічні умови, концентрація вихідного розчину, тиск, температура і рН середовища. У роботі [37] широко вивчається вплив цих факторів на селективність і питому продуктивність мембрани. Виявлено деякі закономірності, які автори аналізують на основі капілярно-фільтраційної моделі.

Вплив гідродинамічних умов. В процесі зворотного осмосу концентрація розчинених речовин у поверхні мембрани, зростає за рахунок проникнення розчинника через мембрану і затримування розчинених солей. Таке явище, відоме під назвою концентраційна поляризація (КП), завжди чинить негативний вплив на процес поділу, так як з підвищенням концентрації розчину у мембрани зростає осмотичний тиск і зменшується питома продуктивність мембрани. У той же час, спостерігається селективність системи стає менш істинною і концентрація розчинених солей в пермеаті зростає. На практиці величину поляризації намагаються зменшити. З цією метою можна користуватися турбулізаторами або збільшити швидкість розчину над мембраною для збільшення коефіцієнта масоотдачі [38].

Вплив концентрації вихідного розчину. При поділі індивідуальних розчинів електролітів зворотним осмосом можна знайти три області в ході залежності селективності мембрани від концентрації вихідного розчину. В

області дуже маленьких концентрацій ($< 0,001$ м), селективність падає зі зменшенням концентрації і прагне до нуля при м. В межах $< C < 0,5$ м знаходиться область більш елективного застосування зворотного осмосу; в ній селективність максимальна і практично не залежить від концентрації. При збільшенні концентрації селективність починає падати і наближається до нуля при концентраціях порядку 4 м. Автори роботи [38] припускають, що маленькі значення селективності при низьких концентраціях обумовлені взаємодією іонів з матеріалом мембрани, ймовірно за рахунок присутності в мембрані негативних зарядів (для ацетатцелюлози - дисоційовані карбоксильні групи). При великих концентраціях зменшення селективності обумовлено, на думку авторів роботи [38], послабленням взаємодії іонів з гідратної водою.

Вплив робочого тиску, на питому продуктивність мембран можна враховувати рівнянням (1.8) для мембран з жорсткою структурою. Для ацетатцелюлозних мембран лінійність цієї залежності не виконується через деформацію полімеру під дією тиску. В роботі [38] пропонується наступне емпіричне рівняння для розрахунку питомої продуктивності

$$G = b_1 + b_2 \ln P . \quad (1.8)$$

Селективність мембран теж залежить від робочого тиску для ацетатцелюлозних мембран ця залежність описується рівнянням

$$\varphi = \frac{a_1 P}{a_2 P + 1} , \quad (1.9)$$

де a_1 та a_2 постійні для даної системи мембрана-розчин.

Для ацетатцелюлозних мембран зростання селективності при збільшенні тиску можна пояснити, в рамках капілярно-фільтраційної моделі, зменшенням діаметра пор мембрани. Однак, існування такої тенденції і у мембран з жорсткою структурою говорить про більш складному механізмі транспорту речовини через мембрану. Автори [38] вивчали залежність селективності

скляних мембран від швидкості фільтрації і отримали хороший збіг між теорією і експериментами. За цією теорією селективність змінюється, тому що змінюється профілі швидкості і концентрації в порі. Однак, при досить великих швидкостях фільтрації такий ефект втрачає значення через переважання конвективного механізму транспорту над дифузійним і селективність досягає максимальної постійної величини.

Вплив температури. Експерименти показують [38], що для ацетатцелюлозних мембран при підвищенні температури питома продуктивність спочатку збільшується обернено пропорційно в'язкості рідини. Потім, при температурі 50-600°C досягає максимуму і падає до нуля при температурі близько 800°C. Причина падіння питомої продуктивності з підвищенням температури ще неясна, але мабуть, відноситься до зміни в структурі полімеру. Селективність ацетатцелюлозних мембран при підвищенні температури спочатку зростає, потім залишається постійною.

Вплив рН середовища. У науковій літературі існує дуже мало робіт, де вивчається рН середовища на характеристики поділу. Назаренко, Жолуденко і співробітники [38] спостерігали сильну залежність селективності мембрани по лугах і важких металів від значення рН системи. Для розчинів хлоридів Na^+ і K^+ виявили мінімум селективності при рН близько 5. Для низько розчинних солей вплив рН середовища на селективність зв'язується зі зміною константи дисоціації електроліту.

2 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

2.1 Опис схеми лабораторної установки

Схема лабораторної установки зворотного осмосу представлена на рисунку 2.1. Установка призначена для вивчення впливу тиску і температури на питому продуктивність і селективність.

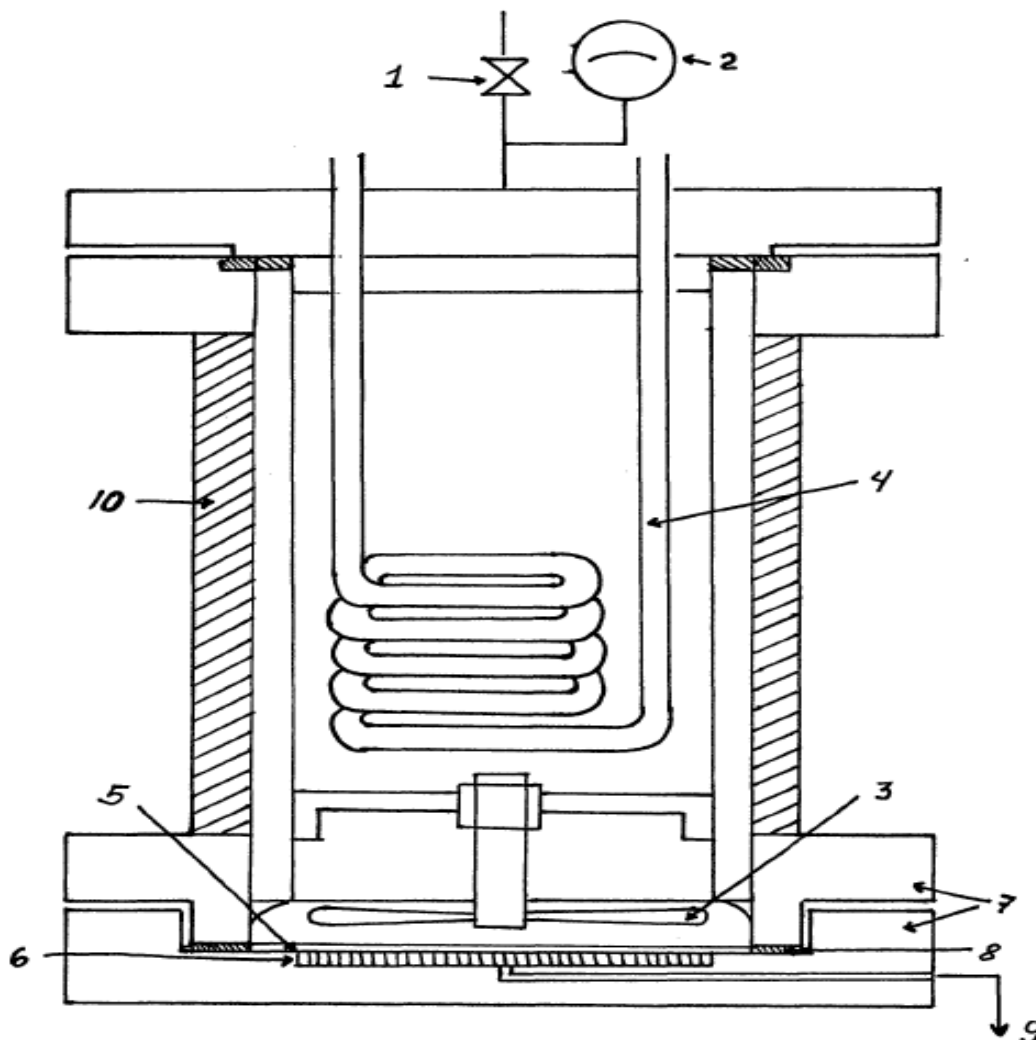


Рисунок 2.1- Схема лабораторної установки

Досліди проводилися на лабораторній установці, яка складається з зворотноосмотичної осередки, конструкція якої представлена на рисунку 2.1. Тиск в осередку створюється за допомогою стиснутого азоту, який надходить в апарат через вентиль 1. Вимірювання тиску проводиться за допомогою манометра 2. Рідина перемішується сталевий лопатевою мішалкою 3, що приводиться в обертальний рух магнітом. Мішалка розташовується, як можна ближче до поверхні мембрани і покривається полімером для запобігання

корозії. У ємності є змішувик 4 для зміни температури розчину. Весь корпус апарату зроблений з неіржавіючої сталі. Мембрана 5 знаходиться на пористої підкладці 6 і закріплена за допомогою фланців 7 і прокладки 8. Пермеат виходить з апарату через дренаж 9. Зовнішня поверхня корпусу покривається тепловою ізоляцією 10. Об'єм комірки становив 1 літр, тобто був досить великим для того, щоб під час досвіду не відбувалося істотної зміни концентрації розділяється розчину. Робоча поверхня мембрани дорівнювала 34,5 см².

2.1.1 Характеристика використовуваних мембран

Мембрани були використані ацетатцелюлозні різних марок, які володіють наступними паспортними характеристиками при тиску $P = 50$ атм (5,0 МПа) і приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Паспортні характеристики мембран

Марка	Пористість, %	Питома потужність по воді, л/м ² доба
МГА-80	72-78	600
МГА-90	72-78	350
МГА-95	72-78	250
МГА-100	72-78	100

З метою стабілізації характеристик мембран перед працею нової мембрани проводилося її ущільнення при умовах: температура до 500 °С і тиску до 10 МПа, протягом 8 годин. При цьому селективність досягала максимального значення, але питома продуктивність дещо знижувалася. Після ущільнення мембрани вимірювалася її селективність.

2.2 Методика проведення експерименту

2.2.1 Вплив тиску на питому продуктивність і селективність

Порядок виконання роботи. При повністю відкритих регулюючих вентилях і закритих запірних трубопроводах, натисканням кнопок на стенді послідовно включають насоси. При цьому відбувається інтенсивна циркуляція розчину в системі при нульовому тиску по манометру. Робота в таких умовах триває 5 хвилин. За цей час відбувається вирівнювання концентрації в ємності і напірному каналі апарату А. Після цього відкривають запірний ventиль на лінії концентрату і відбирають необхідну для аналізу кількість води (20...30 мл). Отримана в результаті аналізу концентрація вважається концентрацією вихідної води. Після цього при заданих витраті концентрату і декількох тисках, що визначаються відповідно по ротаметру і манометру, проводять заміри витрати пермеата (по ротаметру) і відбори проб за допомогою вентилів на аналіз вмісту розчиненого речовини в концентраті і пермеаті. Робочу температуру вимірюють за допомогою занурення термометра в ємність, підтримують на рівні 25 ± 3 °C шляхом регулювання крана подачі холодної води в змійовик охолодження ємності. Після закінчення експериментів натисканням кнопок послідовно вимикають насоси і перекривають кран подачі водопровідної води.

2.2.2 Вплив температури на питому продуктивність і селективність

Порядок виконання роботи. Відкривають кран подачі охолоджуючої води в змійовик охолодження 3 ємності Е (див.рис.2.1). При всіх відкритих регулюючих вентилях і закритих запірних включають натисканням кнопки на стенді насос Н1 і потім Н2. Циркуляцію води без тиску здійснюють протягом 10 хв. За цей час відбувається охолодження рідини в ємності Е і одночасно вирівнювання концентрації в ній і напірному каналі апарату А. Після цього відкривають запірний ventиль на лінії концентрату В31 і відбирають на аналіз (20-30) мл розчину. Отриману концентрацію вважають концентрацією вихідної

води. Після цього за допомогою регулюючих вентилів встановлюють задану витрату концентрату по ротаметру P_1 і робочий тиск по манометру M_2 . Потім повністю відключають подачу досліджуваної води і проводять за допомогою термометра замір температури в ємності E з одночасним відбором проб концентрату і пермеата на аналіз за допомогою вентилів V_{31} і V_{32} і замір витрати пермеата по ротаметру P_2 . Заміри повторюють через кожні (5...10) хв залежно від швидкості підвищення температури в ємності, пов'язаної з переходом в тепло енергії потоку концентрату після проходження вентиля VP_3 . Останній замір проводять при досягненні температури в ємності величини (35...38) °С. Після цього послідовно вимикають насоси H_2 і H_1 .

2.2.3 Методика обробки експериментальних даних

Для всіх випробуваних тисків розраховують проникність G шляхом ділення об'ємної витрати пермеата на робочу поверхню мембрани і тривалість процесу τ , і селективність ϕ за формулою $\phi = (X_1 - X_2)/X_1$, де концентрація розділяемого розчину X_1 беруть середнє арифметичну величину між концентрацією вихідного розчину і концентрату. Потім будують графіки залежностей G і ϕ від тиску і температури. Графічні залежності аналізують, узагальнюють і формулюють висновки.

2.3 Вибір методик аналізів

2.3.1 Визначення жорсткості

Найбільш точний і поширений метод визначення загальної жорсткості - комплексометричний, заснований на утворенні іонами Ca^{2+} і Mg^{2+} міцних внутрішньокмплесних з'єднань з трилоном Б. Індикатор при визначенні загальної жорсткості еріхром чорний (кислотний хромоген спеціальний ET - 00). У лужному середовищі (рН 8...11) іони Ca^{2+} і Mg^{2+} утворюють з еріхромом чорним комплекси червоного кольору менш міцні, ніж комплексонати цих металів з трилоном Б, що не мають забарвлення. Тому в точці еквівалентності

червоне забарвлення розчину переходить в синю, обумовлену забарвленням аніону індикатора.

Визначення: В конічну колбу відміряти піпеткою відповідну кількість досліджуваної води (при значній жорсткості розбавити пробу дистильованою водою). Додати 5 мл амонійного буферного розчину рН=10 (для Mg), (5...8) крапель еріохрома чорного або індикатора кілька крупинок (на кінчику шпателя) і титрувати робочим розчином трилону Б до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє. Забарвлення розчину від надлишку трилону Б залишається незмінною, тому в кінці титрування робочий розчин трилону слід додавати по краплях, енергійно перемішуючи (жорсткість води в мг-екв іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} в 1 л. 1 мг-екв. Ca^{2+} - 20,04 мг , 1 мг-екв. Mg^{2+} - 12,16мг).

Записати результати титрування

$$J_{\text{заг}} = \frac{(V \times N \times 1000 \times E)}{a}, \quad (2.1)$$

де $J_{\text{заг}}$ - загальна жорсткість води, мг-екв/л;

V- об'єм робочого розчину трилону Б на титрування проби води, мл;

N - нормальність робочого розчину трилону Б;

a - обсяг проби, мл.

2.3.2 Визначення кальцію

Сутність комплексометричного методу полягає в тому, що іони Ca^{2+} в лужному середовищі утворюють комплексне з'єднання з індикатором мурексид, яке руйнується при титруванні трилоном Б в результаті утворення більш стійкого комплексу кальцію.

Мурексид (амонієва сіль пурпурової кислоти) при рН = 12 взаємодіє з іонами Ca^{2+} , утворюючи з'єднання рожевого кольору.

При жорсткості менш 0,05 мг-екв/л застосовують індикатор кислотний хром темно-синій.

Визначення: В конічну колбу на 250 мл відміряти піпеткою (50...100) мл досліджуваної води додати 2 мл 10-го розчину NaOH. Внести кілька крупинок суміші індикатора мурексиду з NaCl (на кінчику скляної лопатки). Після розчинення індикатора розчин набуває рожеве забарвлення. Відразу ж відтитрувати пробу 0,05 розчином трилону Б, енергійно помішуючи до появи лілового забарвлення. Титрувати рекомендується в присутності «свідка» - перетитрованої проби.

Зміст Ca^{2+} обчислюють по формулі

$$X_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{(V \times N \times 1000 \times E)}{a}, \quad (2.2)$$

де V - об'єм робочого розчину трилону Б на титрування, мл;

N - нормальність робочого розчину трилону Б;

E - еквівалент кальцію (20,04);

a - обсяг води для визначення, мл.

2.3.3 Визначення магнію

Визначення магнію проводиться розрахунком, мг-екв/л:

$$X_{\text{Mg}^{2+}} = J_{\text{заг}} - X_{\text{Ca}^{2+}} \quad (2.3)$$

2.3.4 Визначення калію

У склянку місткістю 200 см³ відмірюють від 10 до 100 см³ аналізованої води з таким розрахунком, щоб в ній містилось від 0,1 до 20 мг іонів калію.

Для усунення впливу іонів амонію до аналізованої води додають 10 см³ 25 % - ного розчину гідроксиду натрію і вміст кип'ятять до зменшення обсягу на 1/3.

Пробу охолоджують, доливають 2 краплі метилового оранжевого і титрують розчином соляної кислоти 1 : 1 до зміни кольору розчину з жовтого в рожевий. При перемішуванні додають до проби 10 см³ 3 % -ного розчину тетрафенілбората натрію. Через 1 годину фільтрують осад через скляний фільтр. Осад на фільтрі кілька разів обробляють промивним розчином, висушують при температурі (105...120) °С і доводять до постійної маси з похибкою зважування не більше ± 0,0005 р.

2.3.5 Визначення заліза двовалентного

При низькому вмісті Fe²⁺ (колориметричний метод). В мірну колбу місткістю 50 мл відбирають (10...25) мл досліджуваної води і доливають 5 мл розчину сульфатсаліцілової кислоти і нейтралізують аміаком до слабо жовтого забарвлення, додають ще (3...5) крапель надлишку аміаку, доводять дистильованою водою до мітки і через 10 хвилин колориметри в кюветах довжиною 10 мл щодо холостий проби на ФЕК-М з синім світлофільтром або ФЕК-56 М з світлофільтром ($\lambda = 440...400$). За отриманими даними будують градуїровочний графік. Вміст заліза (мг/л) розраховують за формулою

$$X_{Fe} = \frac{(A \times 1000)}{a}, \quad (2.4)$$

де А - кількість заліза знайдене по градуїровочному графіку, мг;

а - обсяг аналізованої води, мл.

2.4 Результати експерименту та їх обговорення

Були приготовлені 6 модельних розчинів, які в свою чергу були поділені на:

- модельні розчини по кальцію;

- модельні розчини по хлоридам.

2.4.1 Дослідницькі модельні розчини з виміром концентрації калію

Відомості про модельних водних розчинах наведені нижче в таблиці 2.2

Таблиця 2.2 Модельні розчини

Модельні розчини по калію	Модельні розчини по хлору
KI+H ₂ O	LiCl+H ₂ O
KCl+H ₂ O	NaCl+H ₂ O
KF+H ₂ O	KCl+H ₂ O

2.4.1.1 Вплив робочого тиску на процес

З урахуванням рівнянь (2.5) та (2.6) вплив компонентів тиску:

1. Модельний розчин KF + H₂O. Концентрація іона F⁻ у вихідній воді 18,42 мг/л, t = 200°C. Результати досліджень сведені в таблицю 2.3.

Продуктивність мембрани по пермеату G л/(м² ·хв.) і φ, % селективність по іонам визначали за виразами:

$$G = \frac{q}{(s \times t)} ; \quad (2.5)$$

$$\varphi = \frac{(X_1 - X_2)}{X_1} 100 . \quad (2.6)$$

Результати досліджень занесено в таблицю 2.3

Таблиця 2.3 – Результати дослідження

G ₁ , л/(м ² ·хв)	P ₁ , МПа	φ ₁ , %
5,5	2	61
4,33	1	65

10,5	5	80
14,5	8	85
16,2	9	90

2. Дослідження модельних розчинів KCl + H₂O. Концентрація хлоридів у вихідній воді 21,79 мг/л, T = 200 ° C. Результати дослідження занесено в таблицю 2.4.

Таблиця 2.4 – Результати дослідження

G ₁ , л/(м ² · хв)	P ₁ , МПа	φ ₁ , %
4,8	2	80
4,2	1	77
9,5	5	85
13,5	8	90
16,2	9	95

3. Дослідження модельних розчинів KI + H₂O. Концентрація йодиду у вихідній воді 23,46 мг/л, T = 200 ° C. Результати дослідження занесено в таблицю 2.5.

Таблиця 2.5 – Результати дослідження

G ₁ , л/(м ² · хв)	P ₁ , МПа	φ ₁ , %
4,21	1	89
4,3	2	90
9	5	91
12,7	8	95
13,5	9	97

Результати розрахунків експериментальних даних на проникність і селективність наведені на рисунках 2.2, 2.3 відповідно.

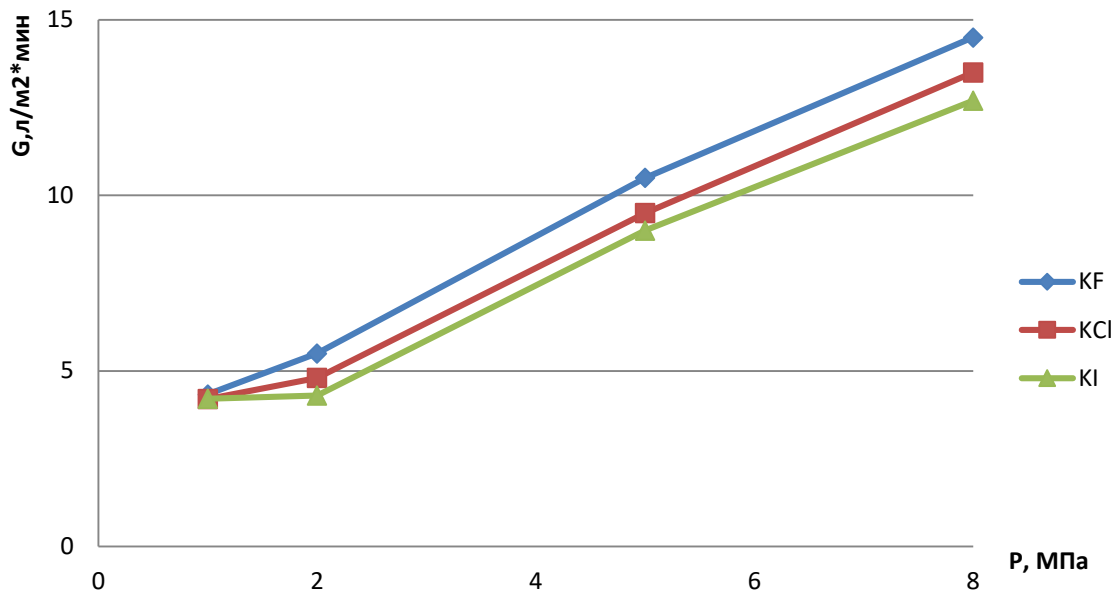


Рисунок 2.2 - Вплив робочого тиску на проникність мембран

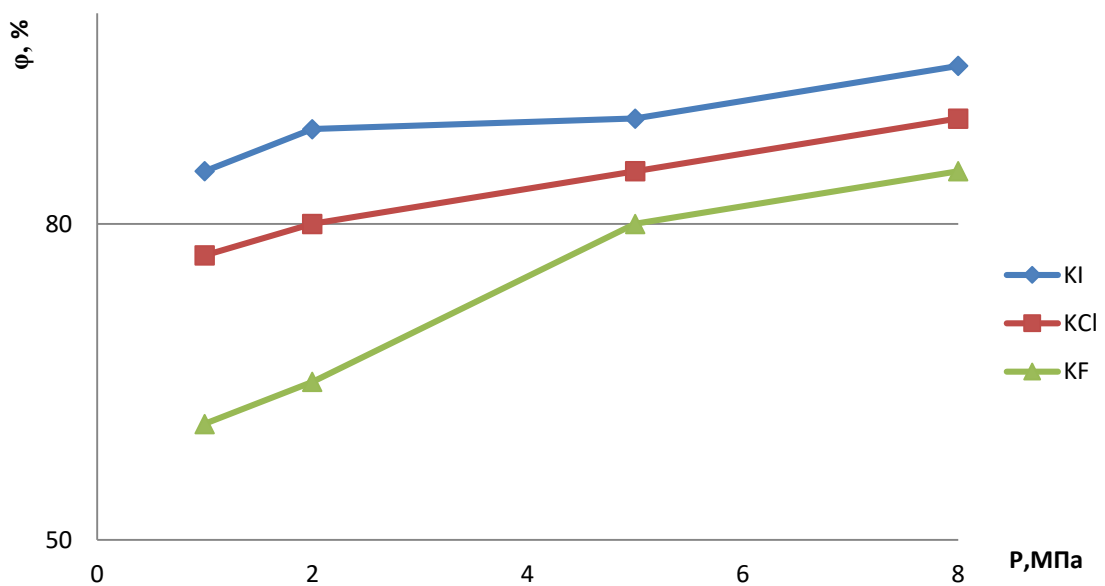


Рисунок 2.3- Вплив робочого тиску на селективність мембран

Дані рисунків 2.2 і 2.3 показують що, з ростом тиску для всіх вивчених водно-електролітних систем, селективність, так і продуктивність зростають. При цьому зростання продуктивності зі збільшенням тиском слід розуміти як результат збільшення рушійної сили процесу. Зростання продуктивності в ряду іонів йде по послідовності

$$\varphi^{F^-} < \varphi^{Cl^-} < \varphi^{I^-}.$$

По робочому тиску спостерігається, що характер змін селективності розділення по іонів для всіх розчинів однаковий. Зростання селективності в ряду іонів йде в зворотній послідовності продуктивності

$$\varphi^{I^-} < \varphi^{Cl^-} < \varphi^{F^-}.$$

2.4.1.2 Вплив температури на процес

Моделювання концентрацій сумішей проходило в суворій послідовності та згідно календарного плану:

а) Модельний розчин KF + H₂O. Концентрація фториду у вихідній воді 18,42 мг/л. Продуктивність мембрани по пермеату G л/(м² · хв) і φ, % селективність по іонам визначали за виразами (2.7)-(2.8).

б) Модельний розчин KCl + H₂O. Концентрація хлориду у вихідній воді 21,79 мг/л. Продуктивність мембрани по пермеату G л/(м² · хв) і φ, % селективність по іонам визначали за виразами (2.7)-(2.8):

$$G_1 = \frac{8,32}{(0,64 \times 3)} = 4,33;$$

$$\varphi_1 = \frac{(21,79 - 3,98)}{21,79} 100 = 81,7 .$$

Результати наведено в табл.2.6.

Таблиця 2.6 – Результати дослідження

G ₁ , л/(м ² · хв)	T, °C	φ ₁ , %
--	-------	--------------------

4,33	55	81,7
5,5	150	93
10,5	300	93
14,5	450	93
16,2	500	93

в) Модельний розчин KI + H₂O. Концентрація йодиду у вихідній воді 23,46 мг/л. Продуктивність мембрани по пермеату G л/(м² · хв) і φ, % селективність по іонам визначали за виразами (2.7)-(2.8):

$$G_1 = \frac{7,8}{(0,64 \times 3)} = 4,06 ;$$

$$\varphi_1 = \frac{(23,46 - 2,2)}{23,46} 100 = 90,62 .$$

Результати приведені в таблиці 2.8.

Таблиця 2.7 – Результати дослідження

G ₁ , л/(м ² · хв)	P ₁ , МПа	φ ₁ , %
4	1	90,62
5	2	90,62
10	5	90,62
14	8	90,62
16	9	90,62

Результати розрахунків експериментальних даних на проникність і селективність наведені на рисунках 2.4 та 2.5, відповідно.

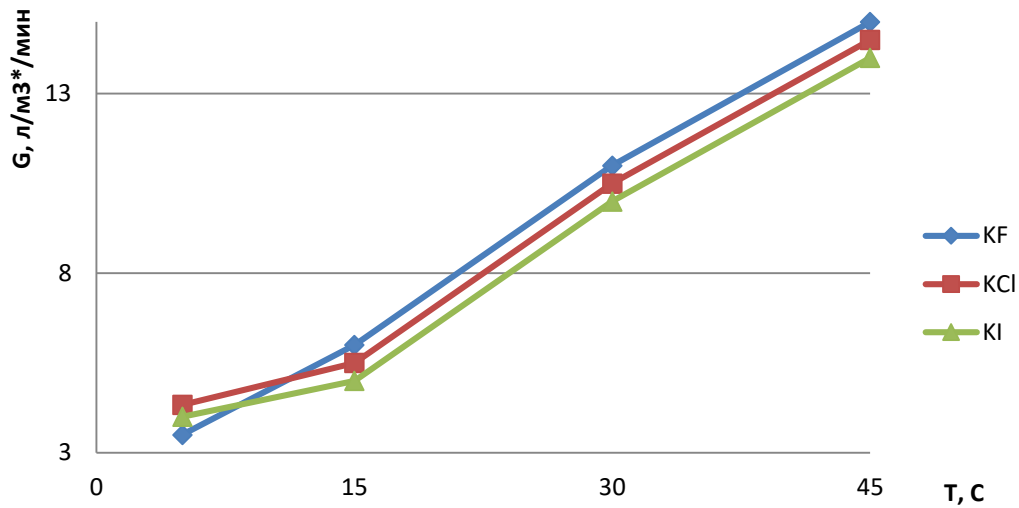


Рисунок 2.4- Впливи температури на продуктивність мембран

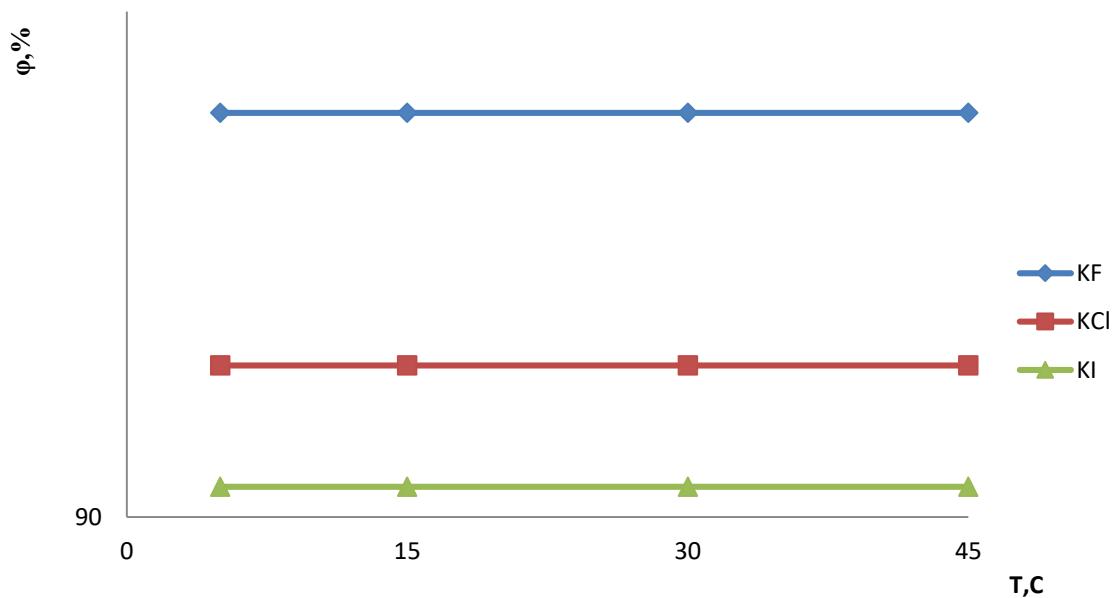


Рисунок 2.5 - Вплив температури на селективність мембран

З отриманих даних (рис. 2.4, 2.5) з ростом температури продуктивність по пермеату збільшується як результат зниження в'язкості розчинів. Видимий в цьому випадок послідовності зміни продуктивності досліджених розчинів по іонам

$$\varphi^{F^-} < \varphi^{Cl^-} < \varphi^{I^-}.$$

З ростом температури селективність не змінюється, що недостатньо повно узгоджується з відомими результатами .

2.4.2 Модельні розчини за аніоном Cl^-

2.4.2.1 Вплив тиску на процес

а) Модельний розчин $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Концентрація калію у вихідній воді 23,46 мг / л, $T = 200^\circ\text{C}$.

Продуктивність мембрани по пермеату G , л/($\text{m}^2 \cdot \text{хв}$) і φ , %, селективність по іонам визначали за виразами (2.7)-(2.8):

$$G_1 = \frac{10,28}{(0,64 \times 3)} = 5,35 ;$$

$$\varphi_1 = \frac{(23,46 - 6,25)}{23,46} 100 = 73,35 .$$

Результати наведено в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 – Результати дослідження

G_1 , л/($\text{m}^2 \cdot \text{хв}$)	P_1 , МПа	φ_1 , %
5,25	1	73,3
6,7	2	75
11	5	81
14,8	8	92
17,46	9	96

б) Модельний розчин $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$. Концентрація літію у вихідній воді 17,52 мг/л, $T = 200^\circ\text{C}$.

Продуктивність мембрани по пермеату G л/($\text{m}^2 \cdot \text{хв}$) і φ , %, селективність по іонам визначали за виразами (2.7)-(2.8):

$$G_1 = \frac{9,96}{(0,64 \times 3)} = 5,19 ;$$

$$\varphi_1 = \frac{(23,46 - 8,68)}{23,46} 100 = 63,35 .$$

Результати приведено в таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 – Результати дослідження

$G_1, \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{хв})$	$P_1, \text{МПа}$	$\varphi_1, \%$
5,19	1	63,35
5,8	2	65
10	5	75
13,7	8	85
16,16	9	96

в) Модельний розчин NaCl + H₂O. Концентрація натрію у вихідній воді 16,84 мг/л, T = 200 °C. Продуктивність мембрани по пермеату G л/(м² · хв) і φ, % селективність по іонам визначали за виразами (2.7)-(2.8):

$$G_1 = \frac{5,46}{(0,64 \times 3)} = 2,84 ;$$

$$\varphi_1 = \frac{(16,84 - 2,7)}{23,46} 100 = 60,27 .$$

Результати приведено в таблиці 2.10.

Таблиця 2.10 – Результати дослідження

$G_1, \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{хв})$	$P_1, \text{МПа}$	$\varphi_1, \%$
2,84	1	60,23
4,7	2	70
9	5	78
12,8	8	90
16,16	9	94

Результати розрахунків експериментальних даних на проникність і селективність наведені на рис 2.6 та 2.7, відповідно.

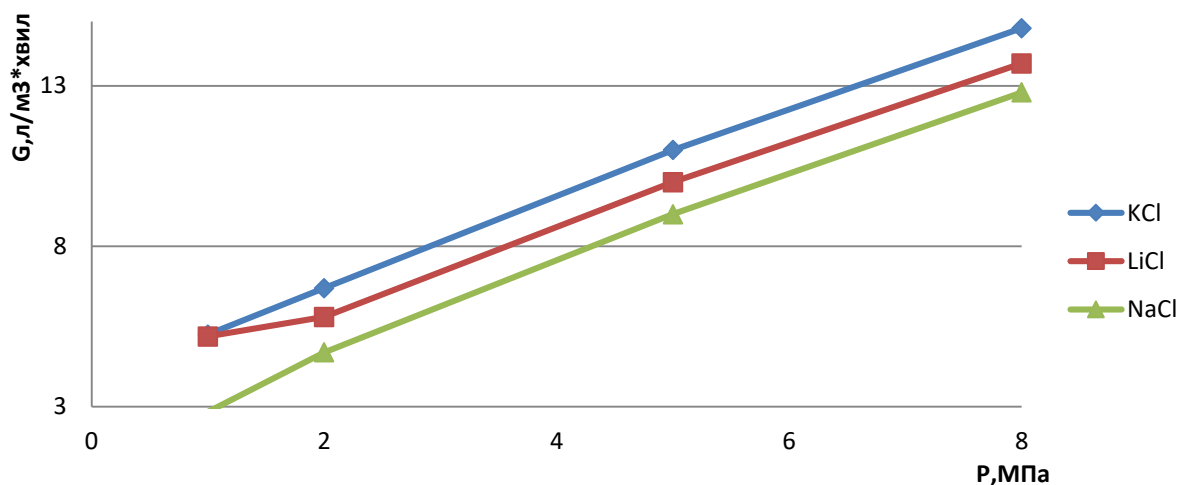


Рисунок 2.6- Вплив робочого тиску на продуктивність мембран

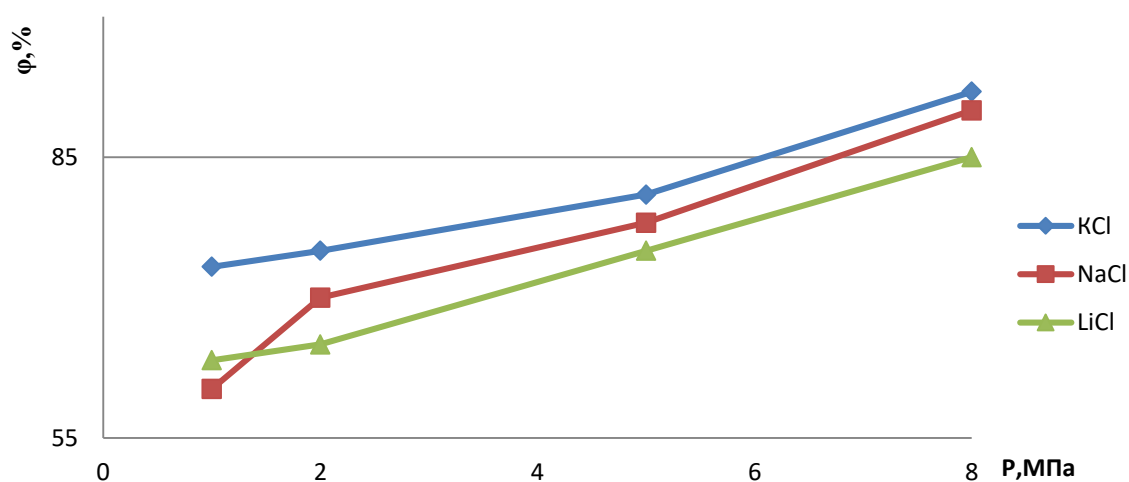


Рисунок 2.7- Вплив робочого тиску на селективність мембран

Дані досліджень показують що, з ростом тиску для всіх вивчених водно-електролітних систем як селективність, так і продуктивність зростають. При цьому зростання продуктивності з тиском слід розуміти як результат збільшення рушійної сили процесу. Зростання продуктивності в ряду іонів йде по послідовності

$$\varphi^{K^+} < \varphi^{Li^+} < \varphi^{Na^+}.$$

По робочому тиску спостерігається, що характер змін селективності розділення по іонів для всіх розчинів однаковий. Зростання селективності в ряду іонів йде в зворотному продуктивності послідовності

$$\varphi^{K^+} < \varphi^{Na^+} < \varphi^{Li^+}.$$

2.4.2.2 Вплив температури на процес

а) Модельний розчин KCl + H₂O. Концентрація калію у вихідній воді 23,46 мг/ л.

Продуктивність мембрани по пермеату G л/(м² · хв) і φ , % селективність по іонам визначали за виразами (2.7)-(2.8):

$$G_1 = \frac{6,69}{(0,64 \times 3)} = 3,48 ;$$

$$\varphi_1 = \frac{(23,46 - 2,6)}{23,46} 100 = 96 .$$

Результати наведено в таблиці 2.11.

Таблиця 2.11 – Результати дослідження

G_1 , л/(м ² · хв)	T, °C	φ_1 , %
3,48	45	96
6	150	96
11	300	96
14	450	96
17,81	550	96

б) Модельний розчин LiCl + H₂O. Концентрація літію у вихідній воді 17,52 мг / л. Продуктивність мембрани по пермеату G л/(м² · хв) і φ, % селективність по іонам визначали за виразами (2.7)-(2.8):

$$G_1 = \frac{6,69}{(0,64 \times 3)} = 3,48 ;$$

$$\varphi_1 = \frac{(17,52 - 1,7)}{17,52} 100 = 93.$$

Результати додані в таблицю 2.12.

Таблиця 2.12 – Результати дослідження

G ₁ , л/(м ² · хв)	T, °C	φ ₁ , %
3,4	45	93
5,4	150	93
10,2	300	93
13,5	450	93
14,3	550	93

в) Модельний розчин NaCl + H₂O. Концентрація натрію у вихідній воді 16,84 мг / л, T = 200 ° C. Продуктивність мембрани по пермеату G л/(м² · хв) і φ, % селективність по іонам визначали за виразами (2.7)-(2.8):

$$G_1 = \frac{6,52}{(0,64 \times 3)} = 3,4 ;$$

$$\varphi_1 = \frac{(16,84 - 1,4)}{16,84} 100 = 90 .$$

Результати сведені в таблицю 2.13.

Таблиця 2.13 – Результати дослідження

$G_1, \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{хв})$	$T, \text{°C}$	$\varphi_1, \%$
3,4	45	90
4,6	150	90
9,1	300	90
12,3	450	90
14,3	550	90

Результати розрахунків експериментальних даних на проникність і селективність наведені на (рис.) 2.7-2.8, відповідно.

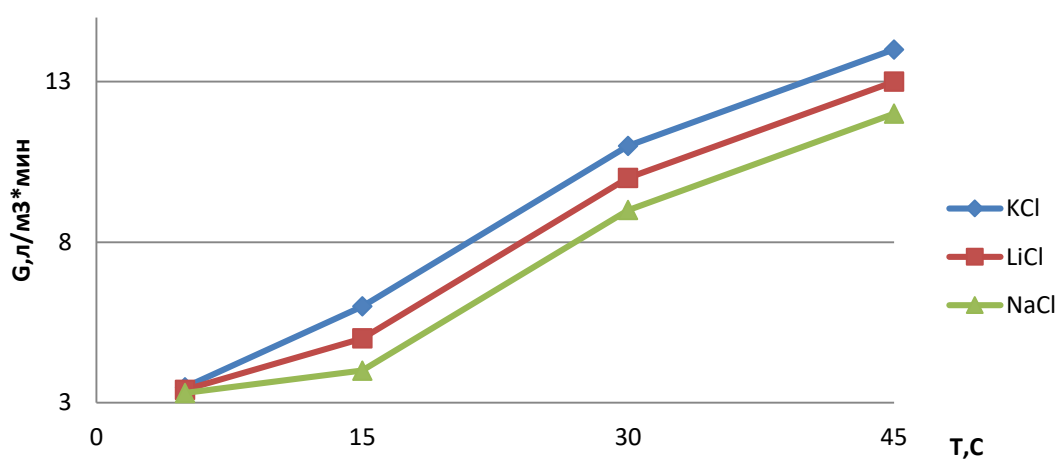


Рисунок 2.8 - Впливи температури на продуктивність мембран

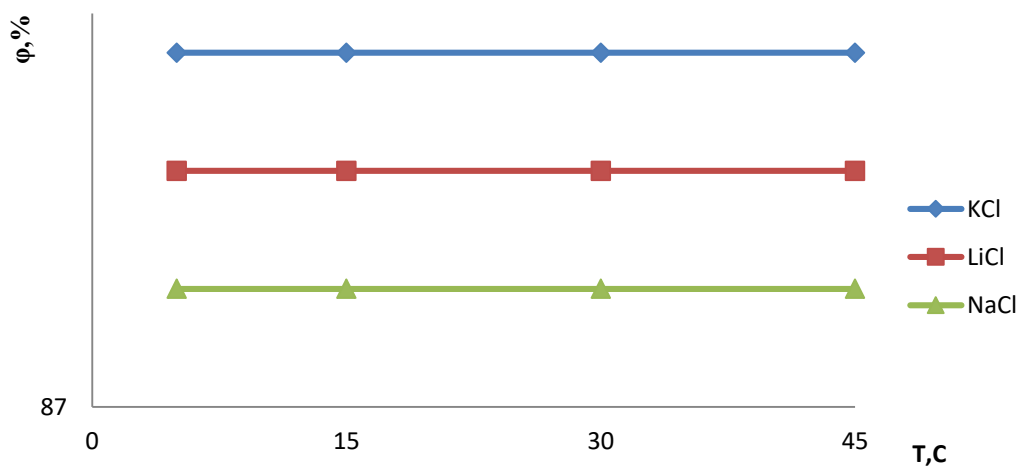


Рисунок 2.9 - Впливи температури на селективність мембран

З отриманих даних видно, з ростом температури продуктивність по пермеату збільшується як результат зниження в'язкості розчинів. Видимий і в цьому випадку процес послідовності зміни продуктивності досліджених розчинів. З ростом температури (див. рис. 2.9) селективність не змінюється, що недостатньо повно узгоджується з відомими результатами.

2.5 Обробка експериментальних даних по селективності з урахуванням властивостей катіонних складових вивчених розчинів

На основі довідкових даних, наведених в таблицях 2.14-2.17 катіони вивчених розчинів в залежності від їх індивідуальних властивостей можна розташувати в порядку, як показано в таблиці 2.14.

Таблиця 2.14 - Довідкові дані по іонам [39]

№ п/п	Іони	Радіус іонів, Å	Поверхнева щільність заряду іонів, Кл/Å ² ·10 ¹⁹	Гідратні числа іонів	Теплота гідратації іонів, Дж/моль
1	Ca ²⁺	0,720	0,4921	11,56	2089
2	Ni ²⁺	0,736	0,4709	11,06	2239
3	Mg ²⁺	0,740	0,4659	10,94	1955
4	Li ⁺	0,780	0,2096	9,92	531
5	Mn ²⁺	0,800	0,3986	9,36	1879
6	Fe ²⁺	0,815	0,3841	9,02	1960
7	Zn ²⁺	0,830	0,3703	8,70	2076
8	Na ⁺	0,980	0,1328	3,12	923
9	Cd ²⁺	0,997	0,2566	6,03	1838
10	Cu ²⁺	1,018	0,2501	5,87	2131
11	Ca ²⁺	1,030	0,2405	5,65	1616
12	Sr ²⁺	1,200	0,1772	4,16	1477
13	Pb ²⁺	1,320	0,1464	3,44	1515
14	K ⁺	1330	0,0721	1,70	339
15	Ro ²⁺	1387	0,1326	3,11	1329
16	Rb ⁺	1490	0,0574	1,35	314
17	Cs ⁺	1,650	0,0468	1,10	280

Таблиця 2.15- Довідкові дані по іонам [39]

№ п/п	Іони	Радіус іонів, Å	Поверхнева щільність заряду іонів, Кл/Å ² ·10 ¹⁹	Гідратні числа іонів	Теплота гідратації іонів, Дж/моль	Питома теплота гідратації, кДж/моль
1	Co ²⁺	0,64	0,622	14,63	2089	180,7
2	Ni ²⁺	0,690	0,535	12,58	2239	202,44
3	Mg ²⁺	0,780	0,419	9,85	1955	178,7
4	Mn ²⁺	0,800	0,398	9,36	1879	200,7
5	Fe ²⁺	0,815	0,384	9,02	1960	217,3
6	Zn ²⁺	0,816	0,370	8,70	2076	236,6
7	Cu ²⁺	0,826	0,373	8,78	2131	304,8
8	Cd ²⁺	0,997	0,256	6,03	1836	363,3
9	Ca ²⁺	1,090	0,214	5,04	1616	286,0
10	Sr ²⁺	1,200	0,177	4,16	1477	355,0
11	Pb ²⁺	1,243	0,165	3,87	1515	440,4
12	Ba ²⁺	1,366	0,136	3,21	1329	327,3

Результати графічної обробки експериментальних даних щодо зміни селективності катіонів вивчених розчинів в залежності від питомої теплоти гідратації іонів. (в даному випадку катіонів) наведені в таблиці 2.16.

Таблиця 2.16 -Довідкові дані по іонам [39]

№ п/п	Іони	Радіус іонів, Å	Поверхнева щільність заряду іонів, Кл/Å ² ·10 ¹⁹	Гідратні числа іонів	Теплота гідратації іонів, Дж/моль	Питома теплота гідратації, кДж/моль
1	Li ⁺	0,780	0,2096	4,92	531	107,9
2	Na ⁺	0,980	0,1328	3,12	423	135,5
3	K ⁺	1,330	0,0721	1,70	339	159,0
4	Rb ⁺	1,490	0,0574	1,35	314	232
5	Cs ⁺	1,650	0,0468	1,10	280	254

Таблиця 2.17- Довідкові данні по іонам [39]

№ п/п	Іони	Радіус іонів, Å	Поверхнева щільність заряду іонів, Кл/Å ² ·10 ¹⁹	Гідратні числа іонів	Теплота гідrataції іонів, Дж/моль	Питома теплота гідrataції, кДж/моль
1	F ⁻	1,33	0,0721	1,69	476	281,65
2	Cl ⁻	1,81	0,0389	0,91	351	385,7
3	Ba ²⁻	1,96	0,0332	0,78	318	407,7
4	I ⁻	2,20	0,0263	0,62	280	451,6

Таблиця 2.18 -Характеристика катіонів дослідних розчинів [39]

№ п/п	Іони	Радіус іонів, Å	Поверхнева щільність заряду іонів, Кл/Å ² ·10 ¹⁹	Гідратні числа іонів	Теплота гідrataції іонів Дж/моль	Питома гідратна теплота гідrataції іонів, кДж/моль, на одиницю гідратного числа
1	Li ⁺	0,780	0,2096	4,92	531	107,9
2	Na ⁺	0,980	0,1328	3,12	423	135,5
3	K ⁺	1,330	0,0721	1,70	339	159,0

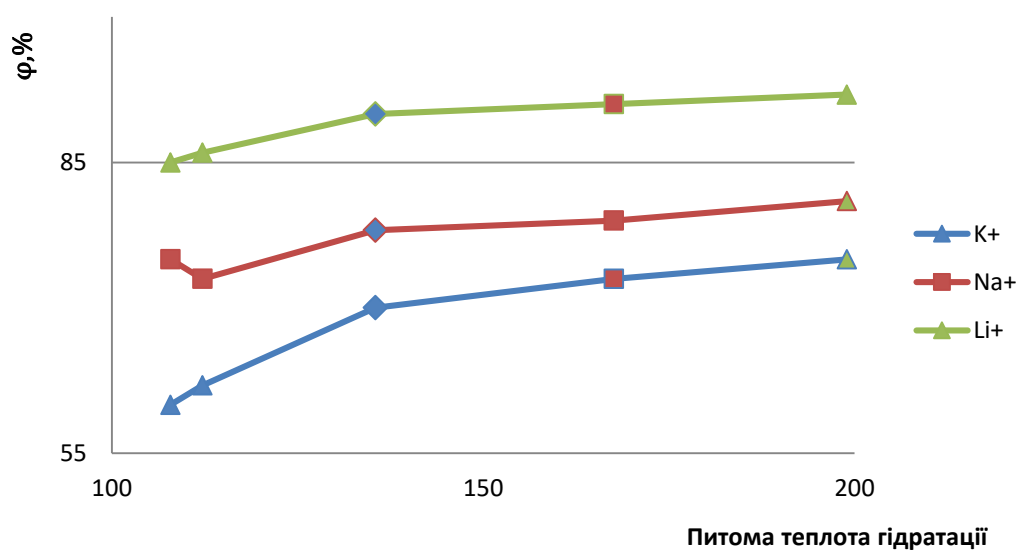


Рисунок 2.10. -Залежність катіонної селективності мембранного поділу розчинів від питомої теплоти гідrataції іонів.

Послідовність зміни селективності іонів $Na^+ < Li^+ < K^+$

Послідовність зміни питомої гідратної теплоти гідратації іонів, спостерігається закономірність. Представлені вище рисунки показують, що іонна селективність досліджених розчинів не проявляє конкретної залежності від розміру іонів, від поверхневої густини їх зарядів, від теплоти гідратації іонів. Про це свідчать невідповідності в послідовності змін селективності іонів і їх радіусів, поверхневої густини і теплоти гідратації іонів.

Така закономірність явно існує між іонною селективністю досліджених розчинів і питомою теплою гідратації іонів (див. рис. 2.10). Про це свідчить повна відповідність послідовностей змін селективності іонів і питомої теплоти гідратації їх.

Комп'ютерна обробка отриманої залежності дозволив отримати нижче наступні аналітичні вирази:

$$\varphi_{Na+} = -0,001\Delta H_{\text{пит}} + 0,454\Delta H_{\text{пит}} - 29,01 ;$$

$$\varphi_{K+} = -0,001\Delta H_{\text{пит}} + 0,581\Delta H_{\text{пит}} - 41,43 ;$$

$$\varphi_{Li+} = -0,001\Delta H_{\text{пит}} + 0,272\Delta H_{\text{пит}} - 53,41 .$$

Таким чином, результати проведених досліджень дозволяють зробити нижченаведені висновки:

- температура і робочий тиск істотно впливають на параметри мембранного опріснення підземної води;
- зі зростанням температури проникність досліджуваної підземної води збільшується як наслідок зниження в'язкості при постійному робочому тиску;
- зі зростанням робочого тиску проникність зростає як наслідок збільшення рушійної сили процесу при постійній температурі;
- зі зростанням температури селективність поділу залишається постійною. При цьому в усьому температурному інтервалі іонна селективність має наступний порядок змін іонів $Na^+ < K^+ < Li^+$.

- зі зростанням робочого тиску селективність поділу зростає. При цьому іонна селективність змінюється в наступній послідовності $Na^+ < K^+ < Li^+$;

- селективність поділу підземної води по іонів не залежить від розміру іона, від поверхневої густини його заряду, від теплоти гідратації іона;

- селективність поділу підземної води по іонів яскраво виражено залежить від питомої теплоти гідратації. Встановлена закономірність описується аналітичним виразом загального вигляду

$$\varphi^{\text{іону}} = -A \times \Delta H_{\text{пит}} + B \times \Delta H_{\text{пит}} - C .$$

При цьому, у всьому інтервалі змін робочого тиску чим вище питома теплота гідратації іона, тим вище його селективність.

Результати графічної обробки експериментальних даних щодо зміни селективності катіонів вивчених розчинів в залежності від радіуса іонів (в даному випадку катіонів) наведені на рисунку 2.11

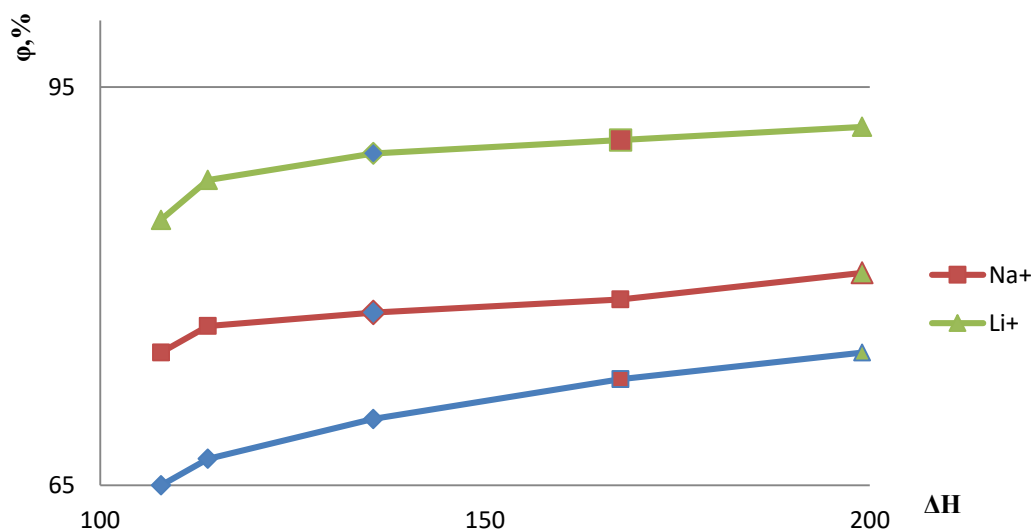


Рисунок.2.11- Залежність катіонної селективності мембранного поділу розчинів від радіуса іонів

Послідовність зміни селективності іонів $Li^+ < Na^+ < K^+$

Послідовність зміни радіуса іонів $K^+ < Na^+ < Li^+$. Закономірність не спостерігається. Результати графічної обробки експериментальних даних щодо зміни селективності катіонів вивчених розчинів в залежності від поверхневої густини заряду іонів (в даному випадку катіонів) наведені на рисунках 2.12 та 2.13.

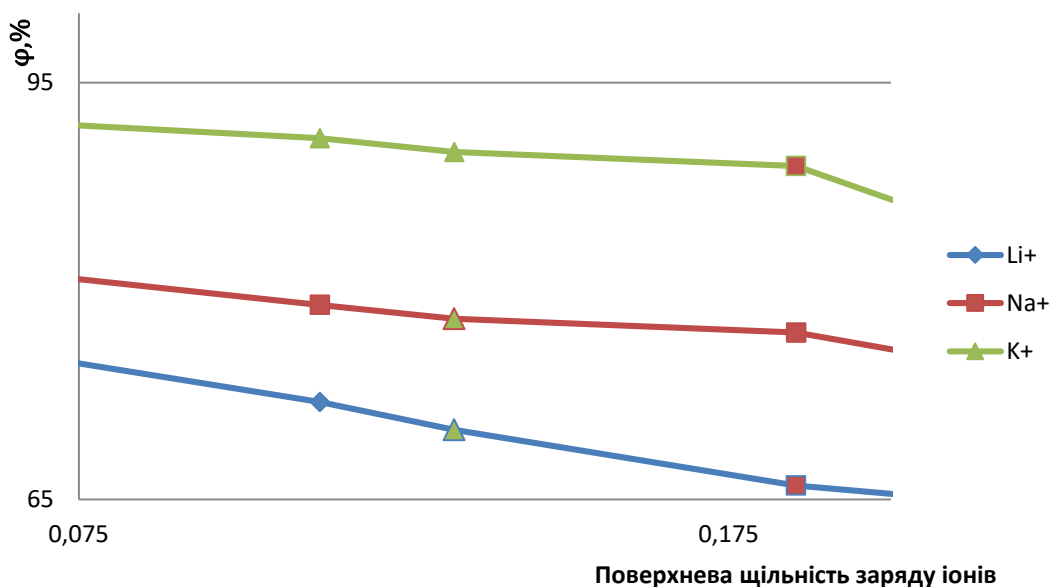


Рисунок 2.12- Залежність катіонної селективності мембранного поділу розчинів від поверхневої густини заряду іонів.

Послідовність зміни селективності іонів $K^+ < Na^+ < Li^+$

Послідовність зміни поверхневої густини іонів $Li^+ < Na^{2+} < K^+$

Закономірність не спостерігається.

Таблиця 2.19 Характеристика аніонів дослідних розчинів [39]

П/п	Іони	Радіус іонів, Å	Поверхнева щільність заряду іонів, Кл/Å ² ·10 ¹⁹	Гідратні числа іонів	Теплоти гідратації іонів, Дж/моль	Питома теплота гідратації, кДж/моль
1	F ⁻	1,33	0,0721	1,69	476	281,65
2	Cl ⁻	1,81	0,0389	0,91	351	385,7
3	I ⁻	2,20	0,0263	0,62	280	451,6

Результати графічної обробки експериментальних даних щодо зміни селективності катіонів вивчених розчинів в залежності від поверхневої густини заряду іонів (в даному випадку катіонів) наведені на рисунку 2.13.

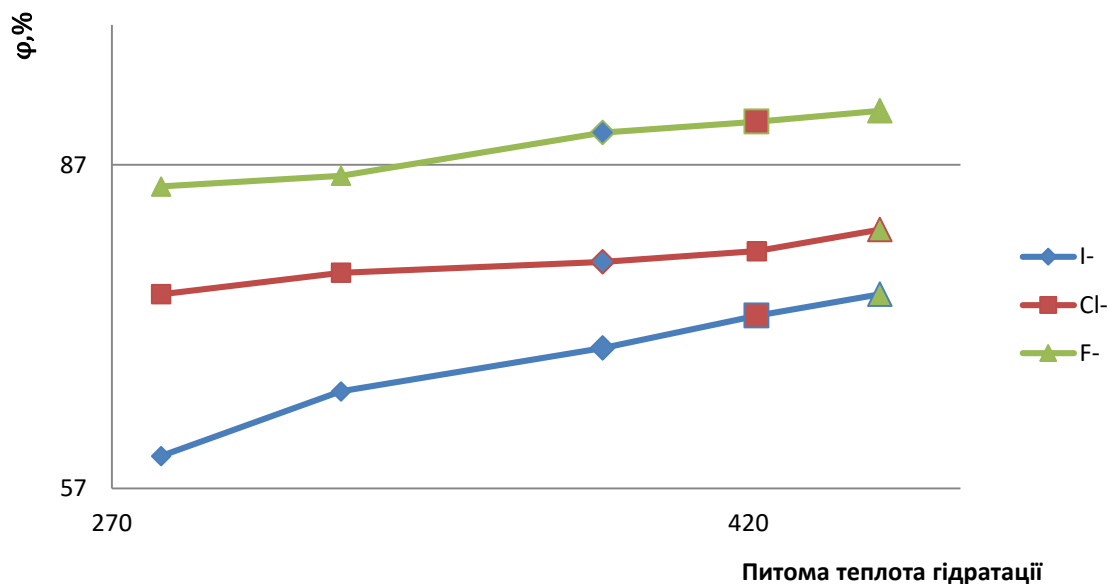


Рисунок 2.13- Залежність аніонної селективності мембранного поділу розчинів від питомої теплоти гідратації.

Послідовність зміни селективності іонів $I^- < Cl^- < F^-$

Послідовність зміни питомої теплоти гідратації $I^- < Cl^- < F^-$

Закономірність не спостерігається. Представлені вище рисунки показують, що іонна селективність досліджених розчинів не проявляє конкретної залежності від розміру іонів, від поверхневої густини їх зарядів, від теплоти гідратації іонів. Про це свідчать невідповідності в послідовності змін селективності іонів і їх радіусів, поверхневої густини і теплоти гідратації іонів. Така закономірність явно існує між іонною селективністю досліджених розчинів і питомою теплою гідратації іонів (рис.2.14). Про це свідчить повна відповідність послідовностей змін селективності іонів і питомої теплоти гідратації їх.

Комп'ютерна обробка отриманої залежності дозволяє отримати нижче наступні аналітичні вирази:

$$\varphi_{Na+} = -0,003\Delta H_{\text{пит}} + 0,116\Delta H_{\text{пит}} - 29,01;$$

$$\varphi_{K+} = -0,002\Delta H_{\text{пит}} + 0,038\Delta H_{\text{пит}} - 41,43;$$

$$\varphi_{Li+} = -0,001\Delta H_{\text{пит}} + 0,173\Delta H_{\text{пит}} - 53,41.$$

Таким чином, результати проведених досліджень дозволяє зробити нижченаведені висновки:

- температура та робочий тиск істотно впливають на параметри мембранного опріснення підземної води;

- зі зростанням температури проникність досліджуваної підземної води збільшується як наслідок зниження в'язкості при постійному робочому тиску;

- зі зростанням робочого тиску проникність зростає як наслідок збільшення рушійної сили процесу при постійній температурі;

- зі зростанням температури селективність поділу залишається постійною. При цьому в усьому температурному інтервалі іонна селективність має наступний порядок змін: іонів $I^- < Cl^- < F^-$;

- зі зростанням робочого тиску селективність поділу зростає. При цьому іонна селективність змінюється в наступній послідовності: $I^- < Cl^- < F^-$;

- селективність поділу підземної води по іонів не залежить від розміру іона, від поверхневої густини його заряду, від теплоти гідратації іона;

- селективність поділу підземної води по іонів яскраво виражено залежить від питомої теплоти гідратації. Встановлена закономірність описується аналітичним виразом загального вигляду

$$\varphi^{\text{іону}} = -A \times \Delta H_{\text{пит}} + B \times \Delta H_{\text{пит}} - C .$$

При цьому, у всьому інтервалі змін робочого тиску чим вище питома теплота гідратації іона, тим вище його селективність.

Результати графічної обробки експериментальних даних щодо зміни селективності катіонів вивчених розчинів в залежності від поверхневої густини заряду іонів (в даному випадку катіонів) наведені на рисунках 2.14.

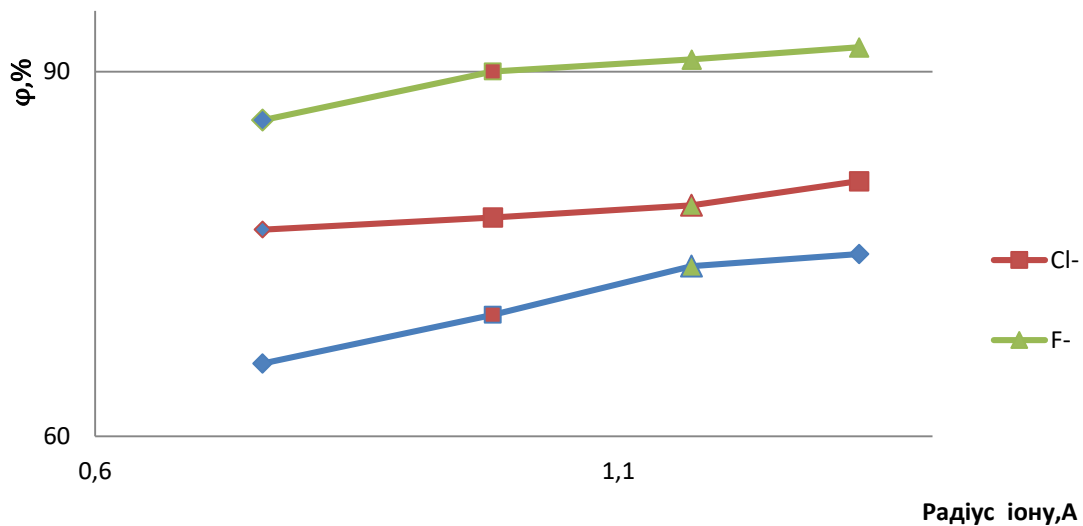


Рисунок 2.14- Залежність аніонної селективності мембранного поділу розчинів від радіуса іонів

Послідовність зміни селективності іонів $I^- < Cl^- < F^-$

Послідовність зміни радіуса іонів $F^- < Cl^- < I^-$

Закономірність не спостерігається. Результати графічної обробки експериментальних даних щодо зміни селективності катіонів вчених розчинів в залежності від поверхневої густини заряду іонів (в даному випадку катіонів) наведені на рисунку 2.15.

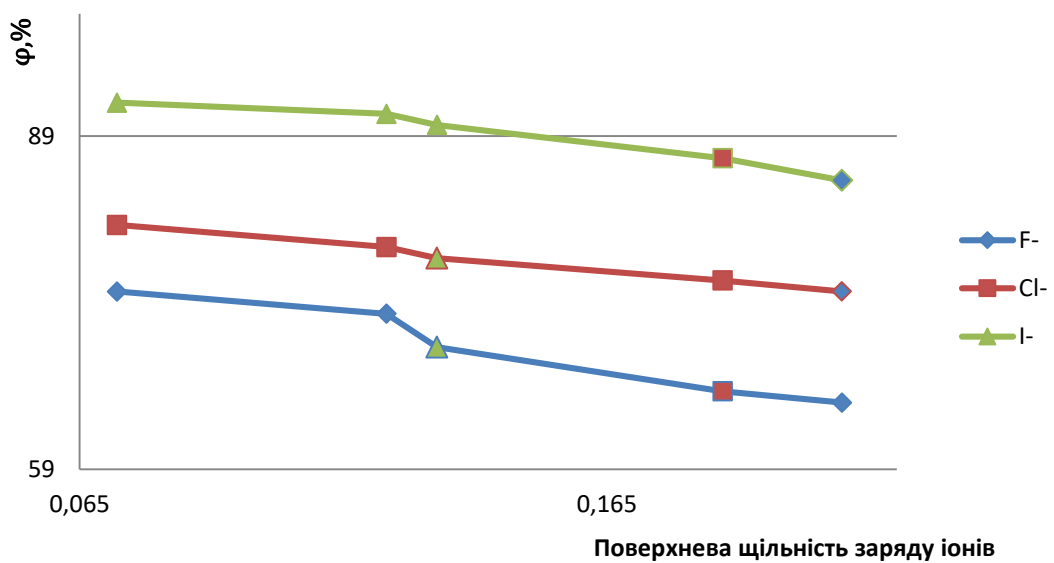


Рисунок 2.15 - Залежність аніонної селективності мембранного поділу розчинів від поверхневої густини заряду іонів.

Послідовність зміни селективності іонів іонів $I^- < Cl^- < F^-$.

Послідовність зміни поверхневої густини заряду іонів іонів $I^- < Cl^- < F^-$. Закономірність не спостерігається.

3 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ

Одним з варіантів підвищення конкурентоспроможності підприємства на світовому ринку і залучення інвестицій є напрямок захисту здоров'я і життя співробітників. Відповідальність за безпеку і охорону праці не може бути турботою тільки однієї сторони. Це результат партнерства держави, роботодавця і працівника. Система охорони праці в Україні складається з навчання персоналу, багатоступінчастої системи відповідальності, використання захисних засобів, медичного обслуговування працівників. Але, на даному етапі, для уникнення нещасних випадків потрібні нові підходи щодо поліпшення умов праці. Для вирішення проблеми, необхідний якісно новий рівень організації праці, пошук інновацій [40].

Перш за все, потрібно спрямувати зусилля на формування культури безпечної поведінки працюючих, особливо при роботах пов'язаних з підвищеним ризиком. Крім того, важливо поглиблювати і підходи до оцінки ризиків - одного з найбільш сучасних інструментів аналізу рівня безпеки. Даний напрямок слід вважати одним з найважливіших як у теорії безпеки та охорони праці, так і в практиці роботи підприємства.

Діяльність служби охорони праці спрямована на створення здорових і безпечних умов праці, попередження та профілактику професійних захворювань, зниження травматизму і аварійності на виробництві.

У роботі передбачені необхідні заходи щодо організації безпечної роботи обладнання і техніки у відповідність стандартів, ДБН та заходів захисту здоров'я в законодавчо передбачених нормативах безпеки і здоров'я OHSAS 18.001.

Приміщення хімічної лабораторії, де виконувалися дослідження за своїм устроєм, оснащенню, обладнанню та плануванні відповідає вимогам будівельних норм і правил, санітарних норм проектування. Приміщення лабораторії просторе і світле, має великі вікна, що забезпечують хороше освітлення.

3.1 Характеристика роботи з точки зору її потенційно небезпечних і шкідливих факторів

Основними небезпечними і шкідливими виробничими факторами є хімічні реактиви: кислоти, луги, аміак, гідразингідрат, робота зі скляним посудом. Дані про речовини наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 Фізико-хімічні, токсичні і пожежонебезпечні властивості речовин

Назва речовини	Агрегатний стан	Густина парів та газів, відносно повітря, г/см ³	Температура спалаху та рідини, °С	Токсичність	ПДК мг/м ³	Клас небезпек
Гідразингідрат	горюча рідина	1,03	73	Токсична	0,1	1
Ацетон	рідина	0,79	20	Малотоксичен	200	4
Калій марганцевокислий	твердий	2,7	11	Токсичен	0,3	2
Едкий натр	твердий	1,829	-	Токсичен	0,5	2
Сірчана кислота	рідина	1,84	200	Токсичен	0,1	1

При роботі з даними реагентами і виконанні хімічних аналізів в лабораторії повинні знаходитися, тільки необхідні для конкретної роботи реактиви, прилади та обладнання, а також комплект захисних засобів по техніці безпеки.

3.1.1 Безпека роботи з ацетоном.

Ацетон легкозаймиста рідина, при контакті з перекисом натрію або хромовим ангідридом загоряється з вибухом. Всі роботи з ацетоном повинні проводитися в приміщеннях з використанням припливно-витяжної вентиляції.

Все обладнання, задіяне в технологічних процесах (зливу, наливу, зберігання) має бути герметизоване. У лабораторії необхідно дотримуватися правил захисту від статичної електрики. Засоби захисту органів дихання при аварійних ситуаціях, задіяних з технічним ацетоном - протигаз марки «А» або «БКФ». Для пожежогасіння палаючого ацетону використовують порошкові вогнегасники, пісок, азбестова ковдра, воду і піну. Технічний ацетон зберігають в сталевих, алюмінієвих, оцинкованих ємкостях або бочках і в скляних бутлях відповідно до правил зберігання вогнебезпечних речовин [41].

3.1.2 Безпека роботи з гідразингідратом.

Гідразингідрат - горюча рідина, утворює вибухонебезпечні суміші з повітрям і киснем, на повітрі при контакті з каталітично активними речовинами, що мають розвинену поверхню (пісок, земля, азбест, активоване вугілля, вата, пряжа, оксиди Cu, Fe, Hg.) Схильний до самозаймання. Легко запалюється від іскор і полум'я. Ємності можуть вибухати при нагріванні. У порожніх ємкостях із залишків можуть утворюватися вибухонебезпечні суміші. Горить з утворенням токсичних газів (ціану, оксидів азоту). Над поверхнею розливої рідини утворюється горюча концентрація парів при температурах навколишнього середовища, рівній температурі спалаху рідини і вище. Сильно отруйний, подразнює слизові оболонки, очі і дихальні шляхи, вражає центральну нервову систему і печінку, потрапляючи на шкіру, викликають екзему. Небезпечний при вдиханні (кашель, біль за грудиною, розлад дихання, почастищення пульсу, втрата свідомості), попаданні на шкіру (почервоніння, сухість, свербіж), попаданні в очі (різь, сльозотеча). Діє через неушкоджену шкіру. Хімічний опік. При пожежі та вибухах можливі опіки і травми [41].

3.1.3 Безпека робіт з лугом.

Гідроксид натрію - їдка і корозійноактивна речовина. Воно відноситься до речовин другого класу небезпеки. Тому при роботі з ним потрібно бути обережним. При попаданні на шкіру, слизові оболонки і в очі утворюються серйозні хімічні опіки. При контакті слизових поверхонь з їдким лугом необхідно промити уражену ділянку струменем води, а при попаданні на шкіру слабким розчином оцтової кислоти. При роботі з їдким натром рекомендується наступні захисні засоби: хімічні бризказахисні окуляри для захисту очей, гумові рукавички або рукавички з прогумованої поверхнею для захисту рук, для захисту тіла, хімічно-стійкий одяг просочений вінілом або прогумовані костюми. ГДК гідроксиду натрію в повітрі 0,5 мг/м [41].

3.1.4 Безпека робіт з сірчаною кислотою.

Пожежо - і вибухобезпечна. Пари токсичні. ГДК парів у повітрі робочої зони - 1 мг/л. При попаданні на шкіру викликає сильні опіки. При попаданні в очі може викликати втрату зору. Вдихання концентрованих парів може призвести до втрати свідомості і важкого ураження легеневої тканини. При попаданні сірчаної кислоти на шкірний покрив, необхідно негайно промити уражену ділянку великою кількістю проточної води, обробити 5 % розчином харчової соди, доставити потерпілого в медичний пункт.

При попаданні сірчаної кислоти в очі, необхідно негайно промити очі великою кількістю проточної води, промити очі 0,5 % розчином харчової соди, доставити потерпілого в медичний пункт [41].

3.2 Індивідуальні засоби захисту.

Засоби індивідуального захисту повинні відповідати характеру і умовам роботи, забезпечувати безпеку праці, відповідати вимогам ДБН та інших технічних стандартів.

Для роботи в хімічній лабораторії в якості спецодягу використовуються халати з різних бавовняних і лляних тканин. До спеціальних засобів захисту шкіри належать захисні пасти, мазі і креми. Для захисту рук широко використовуються рукавиці і рукавички. [42] Для захисту рук від термічних опіків використовують рукавиці брезентові з крагами, рукавиці-вачеги, для захисту від електрики використовують гумові рукавички [43].

У кожній лабораторії на видному місці, повинна знаходитися повністю укомплектована аптечка першої допомоги.

Аптечка індивідуальна АІ-2 призначена для надання самопомоги і взаємодопомоги з метою попередження або ослаблення ураження радіоактивними, отруйними або хімічними речовинами, а також попередження інфекційних захворювань. Випускається згідно з вимогами [44].

В аптечку входить набір медичних засобів з 5 вкладень:

- радіозахистний засіб № 1 (цистамін 2 упаковки);
- протиблювотний засіб (етаперазін - 1 упаковка);
- противобактеріальний засіб № 1 (тетрациклін - 2 упаковки);
- радіозахистний засіб № 2 (йодистий калій - 1 упаковка);
- противобактеріальний засіб № 2 (сульфадиметоксин - 1 упаковка).

Гарантійний термін зберігання - 3 роки.

Перша допомога при опіках:

1. При опіках кислотами і лугами слід:
 - уражене місце відразу обмити великою кількістю води;
 - обпечене місце промити нейтралізуючими речовинами: при опіках кислотою – 10 % розчином соди;
 - при опіках лугом – (3...4) % розчином оцтової кислоти або (1...2) % розчином соляної кислоти;
 - в разі появи почервоніння промити обпечене місце 2 % розчином борної кислоти, покрити обпечену ділянку марлею, просоченою сумішшю рівних частин масла рослинного і вапняної води.

2. При порізах склом з одночасним впливом кислоти або лугу, перш за все, треба промити рану великою кількістю води і переконатися в тому, що в рані немає осколків скла, потім змити краю рани йодом і перев'язати поріз.

3. Перша допомога при ураженні електричним струмом

Першу до лікарську допомогу ураженому струмом повинен уміти надавати кожен працюючий в лабораторії студент. Перша допомога при нещасних випадках, викликаних ураженням електричним струмом, складається з двох етапів: звільняють потерпілого від дії струмом і надання йому першої долікарської допомоги. Звільнення потерпілого від дії струму. Першою дією повинне бути швидке відключення тієї частини установки, до якої торкається потерпілий. Якщо швидко відключити установку не можна, треба відокремити потерпілого від струмопровідних частин. При цьому слід почати надання відповідної допомоги потерпілому:

- якщо потерпілий знаходиться в свідомості, але до цього був у стані непритомності або тривалий час знаходився під струмом, його слід зручно укласти на постільку, накрити і до прибуття лікаря забезпечити повний спокій, не безперервно спостерігати за диханням і пульсом;

- якщо свідомість відсутня, але збереглися стійкий пульс і дихання, потрібно рівно і зручно укласти потерпілого на постільку, розстебнути пояс і одяг, забезпечити приплив свіжого повітря і повний спокій, давати потерпілому нюхати нашатирний спирт і кропити його водою;

- якщо потерпілий погано дихає (рідко, судорожно), робити штучне дихання і зовнішній масаж серця[45].

3.3 Спільні заходи з охорони праці в лабораторії

3.3.1 Вентиляція

Вентиляція - це організований і регульований повітрообмін, що забезпечує видалення з приміщення забрудненого повітря і подачу на місце видаленого свіжого чистого повітря. Одна з головних завдань, при

влаштуванні вентиляції визначенні повітря, тобто кількість вентиляційного повітря, необхідного для забезпечення оптимального санітарно-гігієнічного рівня повітряного середовища приміщень.

Загальні вимоги до систем вентиляції кондиціонування повітря визначені державним стандартом [46]. Вимоги ДБН - це створення на робочому місці чистоти повітряного середовища, яка б відповідала діючим санітарним нормам.

В умовах цієї роботи застосовується організована і неорганізована природна вентиляція [47].

При неорганізованій вентиляції повітря подається і видаляється з приміщення через нещільності у вікнах, квартирках і через двері. При організованій вентиляції повітрообмін в приміщенні регулюється за допомогою спеціальних пристроїв - повітропроводів. Безпосередньо хімічні аналізи виконуються з використанням витяжної шафи, тобто витяжної механічної вентиляції. Це забезпечує витяжку шкідливих речовин, вологи і зайвого тепла за допомогою вентиляційних агрегатів. Наводимо розрахунок потрібної механічної вентиляції.

3.3.2 Освітлення в лабораторії

Світло є природною умовою життя людини, необхідним для здоров'я і високої продуктивності праці, заснованої на роботі зорового аналізатора, самого тонкого і універсального органа почуттів. Забезпечуючи безпосередній зв'язок організму з навколишнім світом, світло є сигнальним подразником для органа зору й організму в цілому: достатнє освітлення діє тонізуюче, поліпшує протікання основних процесів вищої нервової діяльності, стимулює обмінні й імунобіологічні процеси, впливає на формування добового ритму фізіологічних функцій людини. Основна інформація про навколишній світ - близько 90 % - надходить через зорове сприйняття. Саме тому гігієнічно раціональне виробниче освітлення має величезне позитивне значення.

З точки зору гігієни праці освітленість має істотне значення, так як по ній нормуються умови освітлення в лабораторії і розраховуються освітлювальні установки. У фізіології зорового сприйняття важливий також рівень яскравості освітлюваних об'єктів, від якої потерпають від освітлюваної поверхні в напрямку ока. Яскравість залежить від їхніх світлових властивостей, ступеня освітленості і кута, під яким поверх лампи денного світла. Лабораторія, де проводяться дослідження має два віконних отвору і чотири лампи денного світла. Таке освітлення цілком відповідає всім вимогам.

3.4 Протипожежні заходи в лабораторії

Протипожежні заходи в лабораторії дотримуються згідно з державними стандартами [48].

Послідовність надання першої допомоги:

а) усунути вплив на організм факторів, що загрожують здоров'ю та життю потерпілого (звільнити від дії електричного струму, винести із зараженої атмосфери, погасити палаючий одяг, і т.д.) оцінити стан потерпілого;

б) визначити характер і тяжкість травми, найбільшу загрозу для життя постраждалого та послідовність заходів щодо його врятування;

в) виконати необхідні заходи щодо врятування постраждалого в порядку терміновості (відновити прохідність дихальних шляхів, провисання штучне дихання, зовнішній масаж серця, зупинити кровотечу, мобілізувати місце перелому, накладити пов'язку.);

г) підтримувати основні життєві функції потерпілого до прибуття медичного працівника;

д) викликати швидку медичну допомогу або лікаря, або прийняти заходи для транспортування постраждалого до найближчої лікувальної установи.

При ураженні електричним струмом необхідно, якомога швидше звільнити потерпілого від дії електричного струму, тому першою дією, який

надає допомогу має бути, негайне відключення тієї частини електроустановки, до якої торкається потерпілий. Відключення провадиться за допомогою вимикачів, рубильника чи іншого відключає апарату [49].

Якщо потерпілий знаходиться на висоті, то відключення установки і тим самим звільнення від струму, може викликати його падіння. В цьому випадку необхідно вжити заходів, що попереджають падіння потерпілого або забезпечують його безпеку. У всіх випадках надає допомогу не повинен торкатися до потерпілого без належних запобіжних заходів, так як це небезпечно для життя. Він повинен стежити і за тим, щоб самому не опинитися в контакт з токоведущою частиною і під напругою кроку.

Для надання першої допомоги при пораненні, на поранене місце необхідно накласти стерильну пов'язку. При накладенні пов'язки не можна торкатися руками тієї її частини, яка повинна бути накладена безпосередньо на рану. При бинтуванні руки або ноги витки бинта повинні йти знизу вгору тобто від пальців до тулуба.

У всіх випадках при великій кровотечі необхідно терміново викликати лікаря і вказати йому точний час нанесення джгута.

Перша допомога при опіках.

Опіки бувають: термічні - викликані вогнем, парою, гарячими предметами; хімічні - викликані кислотами, лугами; електричні - викликані впливом електричного струму або електричної дуги.

За глибиною ураження всі опіки діляться на чотири ступені:

перша- почервоніння і набряк шкіри;

друга - водяні бульбашки;

третья- омертвіння поверхневих і глибоких шарів шкіри;

четвёртая- обуглювання шкіри, ураження м'язів, сухожиль і кісток.

При невеликих за площею термічних і електричних опіках першого і другого ступеня потрібно накласти на обпечену ділянку шкіри стерильну пов'язку. Одяг і взуття з обпаленої місця не можна зривати, а необхідно розрізати ножицями і обережно зняти.

При важких і великих опіках потерпілого необхідно загорнути в чисте простирadlo або тканину, не роздягаючи його і створити спокій до прибуття лікаря.

При опіках очей слід робити холодні примочки з розчину борної кислоти (0/5 чайної ложки кислоти на склянку води) і негайно направити потерпілого до лікаря.

При хімічних опіках уражене місце відразу промивають великою кількістю проточної холодної води з-під крана, гумового шланга або відра, протягом (15...20) хвилин. Після промивання уражене місце необхідно обробити відповідними нейтралізуючими розчинами. При опіку кислотою робляться примочки розчином питної соди (1 чайна ложка на склянку води).

При опіку лугом робляться примочки розчином борної кислоти (1 чайна ложка на склянку води) або слабким розчином оцтової кислоти (1 чайна ложка столового оцту на склянку води).

3.5 Охорона навколишнього середовища

Мембранна технологія - новий принцип організації та здійснення процесу поділу речовин через полунепроніцаемую перегородку, що відрізняється відсутністю поглинання поділюваних компонентів і низькими енергетичними затратами на процес поділу.

При зовнішній схожості процесів фільтрування та мембранного поділу між зазначеними процесами є принципова відмінність. В ході фільтрування хоча б один з компонентів фіксується всередині фільтрувальної перегородки. Це призводить до того, що перегородка поступово забивається і процес фільтрування на ній без очищення унеможлиблюється. На відміну від фільтра мембрана не фіксує в собі жодного з компонентів що розділяється рідкої або газової суміші, а тільки ділить початковий потік на два, один з яких збагачений в порівнянні з вихідним компонентом. Подібний принцип дії мембрани робить

її здатною до практично необмеженому терміну служби, без помітної зміни в ефективності розділення сумішей.

3.5.1 Відходи при очищенні стічних вод

Якщо по різні боки напівпроникною мембрани знаходяться солесодержащие розчини з різною концентрацією, молекули води будуть переміщатися через мембрану з слабо концентрованою розчину в більш концентрований, викликаючи в останньому підвищення рівня рідини. Через явища осмосу процес проникнення води через мембрану спостерігається навіть в тому випадку, коли обидва розчини знаходяться під однаковим зовнішнім тиском. Було встановлено, що процес цей триває до тих пір, поки між розчинами встановиться певна різниця в тиску, так зване осмотичний тиск, сила, під дією якої вода проходить через мембрану.

Було досліджено, що якщо штучно до концентрованою розчину прикласти тиск, більше осмотичного, то буде протікати зворотний процес: молекули води переходитимуть з концентрованою розчину в розбавлений. Цей процес називається «зворотним осмосом». В процесі зворотного осмосу вода і розчинені в ній речовини розділяються на молекулярному рівні, при цьому з одного боку мембрани накопичується практично ідеально чиста вода, а всі забруднення залишаються по іншу її сторону.

Отже, можна зробити висновок, що явище зворотного осмосу можна використовувати для очищення води від різних домішок, так як зворотний осмос забезпечує набагато вищий ступінь очищення, чим більшість традиційних методів фільтрації, заснованих на фільтрації механічних частинок і адсорбції ряду речовин за допомогою активованого вугілля. Крім того, метод зворотного осмосу набагато простіше і дешевше в експлуатації в порівнянні з іонообмінними системами. Спочатку зворотний осмос застосовувався для опріснення морської води. Поступово стали виготовлятися

мембрани з різним діаметром пір, відповідно забезпечують різну чистоту води на виході.

Наступні види відходів утворюються при очищення стічних вод:

- рідкі;
- тверді.

Методи очищення стічних вод можна розділити на механічні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні, мембранний, коли ж вони застосовуються разом, то метод очищення і знешкодження стічних вод називається комбінованим. Застосування того чи іншого методу в кожному конкретному випадку визначається характером забруднення і ступенем шкідливості домішок.

Суть механічного методу полягає в тому, що із стічних вод шляхом відстоювання і фільтрації видаляються механічні домішки. Грубодисперсні частки в залежності від розмірів уловлюються ґратами, ситами, песколовками, септиками, а поверхневі забруднення – нефтеловушками.

Хімічний метод полягає в тому, що в стічні води додають різні хімічні реагенти, які вступають в реакцію із забруднювачами й облягають їх у вигляді нерозчинних опадів. Хімічним очищенням досягається зменшення нерозчинних домішок до 95 % і розчинних до 25 %.

При фізико-хімічному методі обробки із стічних вод видаляються тонко дисперсні і розчинені неорганічні домішки і руйнуються органічні і погано окислюються речовини, найчастіше з фізико-хімічних методів застосовується коагуляція, окислювання, сорбція, екстракція і т.д. Широке застосування знаходить також електроліз. Він полягає в руйнуванні органічних речовин у стічних водах і витяганні металів, кислот та інших неорганічних речовин. Електролітичне очищення здійснюється в особливих спорудах - електролізерах. Очищення стічних вод за допомогою електролізу ефективно на свинцевих і мідних підприємствах. Серед методів очищення стічних вод велику роль повинен зіграти біологічний метод, заснований на використанні закономірностей біохімічного і фізіологічного самоочищення річок та інших

водойм. Є кілька типів біологічних пристроїв по очищенню стічних вод: біофільтри, біологічні ставки.

Мембранний метод включає в себе такі процеси, як:

- зворотний осмос застосовується для демінералізації води, затримує практично всі іони на (92...99) %, а при двоступеневою системою і до (99,9) %;
- нанофільтрація використовується для відділення барвників, пестицидів, гербіцидів, сахарози, деяких розчинених солей, органічних речовин;
- ультрафільтрація застосовується для відділення деяких колоїдів (кремнію, наприклад), вірусів (в тому числі поліомієліту), вугільної сажі;
- мікрофільтрація використовується для відділення деяких вірусів і бактерій, тонкодисперсних пігментів, пилу активованого вугілля, азбесту, барвників, поділу водомасляного емульсій.

3.6 Утилізація відходів у світовій практиці

Існуюча світова статистика свідчить про те, що в даний час тільки (7...12) % вихідної сировини перетворюється в кінцевий продукт, а, приблизно 90 % на різних стадіях виробництва і споживання переходять в відходи, які в той же час можуть бути цінною сировиною, що представляє собою напівфабрикат, переробка якого може бути в кілька разів рентабельніше, ніж стандартної сировини, звичайно, за умови реалізації екологічно безпеки (див. рис. 3.1).

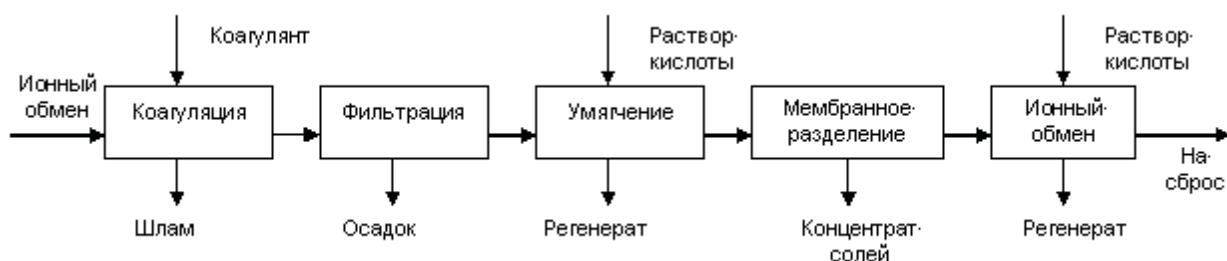


Рисунок. 3.1 -Технологічна схема глибокого очищення води

Зрозуміло, що частина води по цій схемі може бути очищена до ГДК, але кількість високосолевих відходів (за обсягом до 50 % від вихідного) занадто

велике, щоб використовувати такі процеси в галузі. Маса введених хімічних реагентів може подвоювати, а то і потроювати загальний солевміст вихідного розчину, тобто для отримання надчистої води, де скидається концентрат практично не несе екологічної небезпеки, дуже погано для вирішення проблем атомної промисловості.

3.7 Вибір апарату для очищення стічних вод.

Установка зворотного осмосу призначені для підготовки питної, технологічної та іншої води від розчинених у воді іонів, а також для знесолення морської води (див. рис. 3.2). В установках зворотного осмосу основний елемент - це зворотноосмотична мембрана, за допомогою якої відбувається очищення води. Метод зворотного осмосу полягає в проходженні вихідної води через спеціалізовану напівпроникну мембрану. Пори мембрани пропускають через себе тільки молекули води і з'єднання солей, розмір молекул яких приблизно відповідає розміру молекул води. Завдяки властивостям води можливе відокремлення від води різних домішок, в основному це солі (хлориди, фториди сульфати, нітрати, метали цих солей і ін.). Видалення солей з води є основною функцією установок зворотного осмосу. Щоб очистити воду від солей, потрібно створити необхідний тиск води на вході в установку.



Рисунок. 3.2 Зворотноосмотична установка

Для очищення і доочищення прісної води (відносно невисока мінералізація) тиск повинен відповідати (10...15) бар і до 70 бар при обессолюванні морської води. Створити такий тиск можуть багатоступінчасті насоси високого тиску. Використання зворотного осмосу дозволяє досягти ступеня очищення до 99,7 % .Установки зворотного осмосу застосовуються не тільки в харчовій, хімічній промисловості, де потрібна висока якість води, але і в будь-яких інших галузях з високотехнологічним обладнанням, яке вимагає певних норм якості використовуваної води. Також обратноосмотичні системи застосовуються для опріснення солоної води, наприклад на морських судах і в районах, де використання прісної води обмежена.

Технічні характеристики:

- відсоток знесолення води до 99,5 %;
- продуктивність від 2 до 5000 м³ /добу.

Установка знесолення складається з наступних основних агрегатів:

- система попереднього очищення (дозуюча система хлорування, мембранний насос, резервуар, що подає система, фільтри, панель управління);
- антискалантная дозирующая система з системою фільтрації і мембранний блок;
- станція хімічної очистки;
- автоматична система промивки;
- основний насос високого тиску;
- витратоміри;
- електрична панель управління;
- система дозуючого хлорування.

Основний матеріал конструкції - нержавіюча сталь. Установка розміщується в контейнері і вдає із себе єдиний робочий блок готовий до роботи (див. рис. 3.3). Установка зворотного осмосу працює в автоматичному режимі.



Рисунок 3.3- Двоступенчата установка зворотного осмоса

Принцип роботи установки.

Вихідна вода знаходиться в резервуарі, де проходить процес дезінфекції. Потім, після певного проміжку часу, вода перекачується насосом спочатку на фільтр, який затримує зважені частинки, а потім на фільтр дехлорування. Дехлорована вода піддається антискалантному дозуванню, щоб уникнути виникнення твердих відкладень на мембранах. Після цього вода прокачується через систему захисної фільтрації (тонкість фільтрації до 5 мкм), встановлену вище по потоку, ніж система зворотного осмосу. В процесі цього видаляються можливі тверді частинки, які можуть негативно вплинути на роботу мембран. На виході з установки зворотного осмосу, концентровані домішки надходять в дренаж, а очищена вода в резервуар, в якому вона проходить дезінфекцію для запобігання розмноження бактерій.

3.8 Габаритні розміри зворотноосмотичного апарату

Зворотноосмотична установка для очищення стічних вод, заданої продуктивністю 100 м³/годину НПК "Перша вода" пропонує промислові системи водопідготовки на основі зворотного осмосу - установки серії Доу

Филмтес ХЛЕ 440 з продуктивністю до 48 м³/годину. Відмінні риси і гідності обратносмотічеських установок водопідготовки (див. табл. 3.2):

- високий рівень автоматики і надійності
- низькі експлуатаційні витрати

Таблиця 3.2 Основні технічні характеристики базових моделей систем водопідготовки серії ДВС-М

Модель	Потужність, м ³ /год	Споживана потужність, кВт	Габаритні розміри, мм (ахbхh)	Мас, кг
DOW Filmtec XLE 440	48-100	43-75	6600×1600×2300	2200

Базова модель зворотноосмотичної установки серії DOW Filmtec

XLE 440 (див. рис. 3.4) включає:

- механічний фільтр попереднього очищення води;
- насос високого тиску захист насоса по «сухому» ходу;
- високоселективні зворотно осмотичні мембранні елементи в корпусах із нержавіючої сталі;
- водозберігаючий контур рециркуляції води;
- блок хімічної мийки зворотноосмотичних мембран з набором реагентів;
- комплект витратомірів;
- систему автоматики;
- стаціонарний цифровий кондуктометр.

Додаткові опції: контроль за перевищення тиску, скидання пермеата до досягнення запрограмованого значення, рН-моніторинг, блок автоматичного промивання зворотноосмотичних мембран, автоматична робота системи водопідготовки на накопичувальну ємність.



Рисунок 3.4- Базова модель зворотноосмотичної установки серії DOW Filmtec XLE 440

4 КОМПЛЕКСНЕ АВТОМАТИЗУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Комплекс очисних споруд міста Енергодар втілено в експлуатацію завдяки спрощенню інженерного проектування принципів ВП «ЗАЕС». На центральному очисному комплексі ВП ЗАЕС, яка займається виробництвом електроенергії, водопостачанням і водовідведенням у місті Енергодар, усі стічні води проходять механічне й біологічне очищення.

Сучасні водогосподарські підприємства потребують від постачальників не просто окремих компонентів, но цілісних рішень.

Для виконання завдань з автоматизації потрібно було підключити насосні станції до системи керування очисним комплексом через мобільну комунікацію й технологію SHDSL, а також інтегрування польових пристроїв.

Компанія ВП ЗАЕС отримала переваги, забезпечені комплексною технологією: У районі діяльності компанії, який охоплює околиці міста Енергодара, розкинулося найбільше штучне озеро водосховище.

Для запобігання забрудненню місцевих водоймищ, усі стічні води спрямовуються на центральний очисний комплекс компанії ВП ЗАЕС

Співробітники компанії ВП ЗАЕС, які відповідали за модернізацію підприємства, шукали нове рішення для трьох каналізаційних насосних станцій. Насосна станція перекачує забруднену воду безпосередньо в канал, що веде на очисний комплекс. Дві нові насосні станції на узбережжі Каховського водосховища (головна та допоміжна) працюють за іншим принципом: нагнітають воду в канал по черзі. Цей спосіб є більш енергоефективний, ніж каскадне нагнітання.

Компанія потребувала комплексного рішення, тобто не просто окремих складників від різних виробників. Окрім того, потрібні були захист від перенапруг і сучасна система безперебійного живлення, здатна гарантувати постійну готовність до роботи. З урахуванням цих вимог замовник зупинив свій вибір на узгодженій концепції компанії Phoenix Contact. В основу

концепції лягли розроблені спільними зусиллями двох підприємств функціональні блоки спеціалізованої бібліотеки WATERWORX, призначеної для процесів водопостачання й водовідведення. Ці блоки дають змогу легко інтегрувати вимірювальне устаткування в системи автоматизації й керування.

У рамках цього проекту розв'язано цілу низку технічних задач з автоматизації. Зокрема, потрібно було підключити насосні станції до системи керування очисним комплексом через мобільну комунікацію й технологію SHDSL, а також інтегрувати польові пристрої, такі як витратомір Krohne Optiflux 2050 W, й інші складники систем вимірювання та приведення в дію.

Призначений для безпосереднього зв'язку промисловий модем PSI-Modem SHDSL/ETH дає змогу об'єднати послідовні пристрої в широкопasmову мережу через власні мідні кабелі підприємства. Використовувана технологія SHDSL забезпечує передачу даних зі швидкістю до 30 Мбіт/с. Модем SHDSL дозволяє реалізовувати двоточкові з'єднання, резервувати лінії зв'язку, а також будувати мережі з лінійною й зіркоподібною топологією. Модеми автоматично узгоджують між собою швидкість дуплексної передачі даних (технологія SHDSL), тому настроювання за допомогою DIP-перемикачів не потрібне.

Немає потреби присвоювати IP-адресу, а також задавати конфігурацію клієнта й сервера. Вбудований журнал, а також виходи для аварійних сигналів спрощують технічне обслуговування на місці.

4.1 Мобільна комунікація — вихід для ділянок без кабелів

Якщо в розпорядженні підприємства немає ані власної кабельної інфраструктури, ні телефонної мережі загального користування, передавати дані в систему керування допоможе високопродуктивний бездротовий 3G-маршрутизатор - гідний представник лінійки продукції PSI-Modem. Насосні станції підключені до IP-мережі через з'єднання UMTS/HSPA. У разі

порушення цього з'єднання 3G-маршрутизатор автоматично перемикається на мережу GPRS/EDGE. Вбудований брандмауер і підтримка VPN гарантують надійний захист від несанкціонованого доступу (див. рис. 4.1).



Рисунок 4.1 – Вид електричного ящика з промисловими контролерами.

Крім цього, передбачено можливість контролювати канал передачі даних і якість мобільного зв'язку. У разі погіршення якості 3G-модем надсилає відповідне повідомлення або перепідключається до мобільної мережі. Шість настроюваних комутаційних входів забезпечують можливість незалежного надсилання текстових повідомлень або електронних листів одразу кільком отримувачам. Чотири вбудовані комутаційні виходи можна активувати за допомогою захищених паролем текстових повідомлень. Це вможливає дистанційний контроль установки та віддалене керування її функціями (див. табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Специфікація електронних пристроїв

Опис	Тип
------	-----

Некеровані розширювачі мережі Ethernet для створення двоточкових з'єднань, лінійних і кільцевих структур	PSI-Modem-SHDSL/ETH
Пристрій сполучення шини PROFINET для підключення децентралізованих периферійних пристроїв	IL PN BK DI8 DO4 2TX
Програмна бібліотека WATERWORX для PC WORX	WATERWORX
Захищений програмно-апаратний комплекс у металевому корпусі	FL MGuard RS4000 TX/TX VPN
PC WORX UA SERVER	PC WORX UA SERVER
Програмне забезпечення для візуалізації atvise®	ATVISE
Програмне забезпечення для управління даними ACRON	ACRON
AXIOCONTROL — система для безпосереднього керування входами/виходами AXIOLINE F	AXC 3050

4.2 Модернізація систем захисту від повені

Підвищення коефіцієнту готовності з одночасним зменшенням витраток:

- Невпинна урбанізація та місцеві погодні явища висувають нові вимоги до транскордонного регулювання водного режиму, спрямовані на забезпечення безпеки міста та громади від повеней і затоплень;
- Компанія Phoenix Contact пропонує комплексні рішення для автоматизації, що сприяють захисту від повеней, зменшують потреби в інженерних роботах і одночасно підвищують коефіцієнт готовності обладнання;
- Рішення для автоматизації забезпечують можливість ефективного контролю окремих технологічних параметрів, а також швидкої та надійної обробки сигналів.

Адміністрація водного господарства відповідає за водний режим у 38 районах утвореннях, на території яких проживають майже 950 000 мешканців.

Насосна станція забезпечує регулювання рівня води в річках, завдяки чому жителі районів надійно захищені від повеней.

Збільшення чисельності населення та пов'язане із цим поширення урбанізації призводять до невпинного зростання міської інфраструктури. Для належного поводження з такими природними ресурсами, як вода, вже недостатньо враховувати лише місцеві вимоги та події. Потрібно, наприклад, здійснювати транскордонне регулювання водного режиму, щоб захистити міста та громади від повеней і затоплень.

В межах проекту Міжнародної водної асоціації модернізовано 165 дамб і 135 каналних насосних станцій. Це стосується і насосної станції в Дніпрорудному, яка має статус пам'ятки старовини та експлуатується адміністрацією водного господарства. В межах спільного проекту релейні системи, що використовувалися раніше, було замінено на сучасні рішення для автоматизації від компанії Phoenix Contact.

Тепер встановлений контролер RFC 470 PN 3TX (див.рис. 4.2) виконує централізоване управління трьома великими насосами. За допомогою Profinet він отримує дані від їхніх перетворювачів частоти, що дозволяє постійно контролювати агрегати. Встановлені в установці пристрої сполучення шини Profinet IL PN BK DI8 DO4 2TX забезпечують зв'язок з різноманітними датчиками і виконавчими елементами за допомогою цифрових і аналогових сигналів. Простий процес діагностики полегшує пошук несправностей, завдяки чому підвищується коефіцієнт готовності насосної станції.

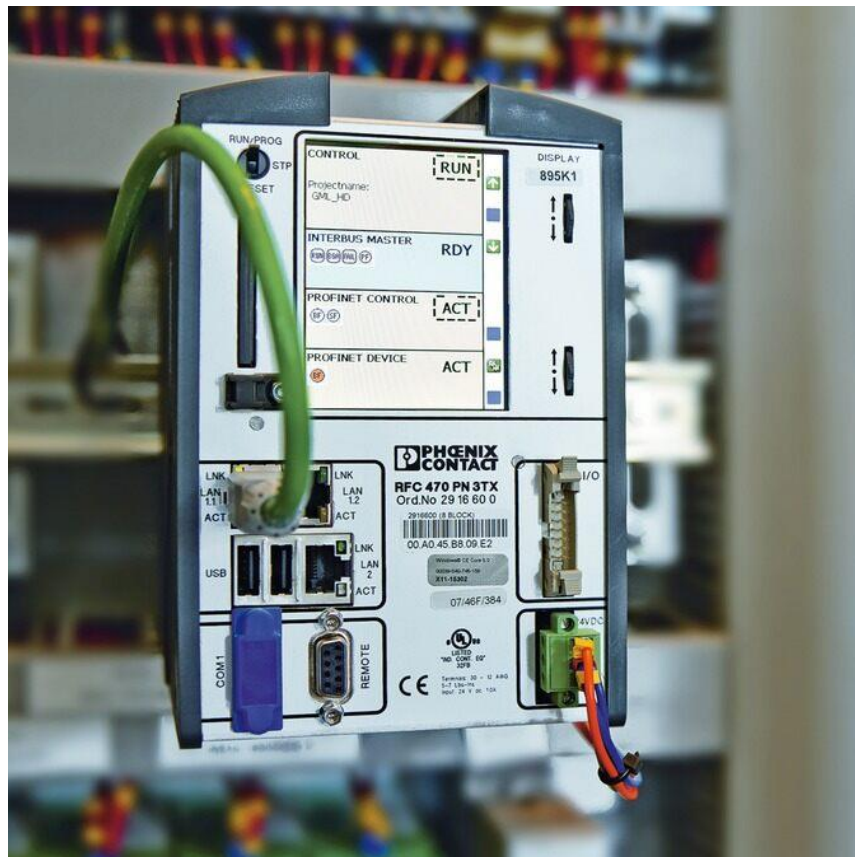


Рисунок 4.2- Високопродуктивний контролер RFC 470 PN 3TX

Окрім того, працівники повинні мати можливість впливати на процес під час роботи обладнання. Для цього в дверях шафи керування встановлено сенсорну панель. Тут у зручному форматі представлені всі дані вимірювань та виробничі параметри, які за потреби можна змінювати вручну. Через високу вартість системи SCADA було вирішено застосувати програмне забезпечення для веб-візуалізації WebVisit. Програмне забезпечення обмінюється сигналами з центральним контролером за допомогою Ethernet і відтворює поточну інформацію на панелі як веб-сторінки. Це дозволяє працівникам отримувати поточні значення всіх насосних станцій і дамб через захищений VPN-тунель і швидко реагувати у разі виникнення несправності. Для дизайну веб-сторінок, програмування систем керування та документування було розроблено спеціальний стандарт. Стандартизація дозволяє знизити вартість робіт з інженерного проектування.

Для тривалого контролю зовнішніх систем найважливіші дані вимірювань і виробничі параметри тепер безвідмовно і надійно передаються на центральний пост керування за допомогою протоколу дистанційного контролю IEC 60870-5-104. Встановлений на насосній станції центральний контролер опрацьовує команди керування, які надходять із диспетчерської та надсилає назад поточні виробничі параметри через VPN-з'єднання. У разі переривання передачі даних уся інформація отримує позначки часу та зберігається на носії даних контролера RFC 470 PN 3TX. Після відновлення зв'язку контролер передає у диспетчерську всі дані в правильній послідовності.

Окрім модернізації встановлених раніше релейних систем, адміністрація водного господарства прагне досягти до 2030 року нейтрального енергетичного балансу. Для реалізації цієї мети сонячні батареї та невеликі вітроенергетичні системи на місцях виробляють енергію, необхідну для живлення дамб. Щоб цієї енергії вистачало на роботу відповідної установки, вкрай важливо застосовувати електричні компоненти з низьким споживанням струму.

Тому наявні неефективні пристрої замінюють на економне обладнання для автоматизації виробництва Phoenix Contact. Така заміна дозволяє економити ресурси під час експлуатації всіх дамб і таким чином робить внесок у захист довкілля.

4.3 Надійний радіозв'язок між віддаленими станціями водопостачання та центральним пунктом керування

У містечку Енергодар, що межує з районом Велика Білозірка, вода подається споживачам переважно із власних запасів підземних вод.

Керування підстанціями здійснюється переважно за допомогою мережі дистанційного керування, кабелі якої зруйнувалися за роки використання.

Саме тому керування розташованими на великій відстані зовнішніми спорудами тепер надійно виконується за допомогою бездротової системи Radioline.

Траєкторія радіопередачі працює стабільно з першого дня, тому системний інтегратор використовуватиме Radioline і в подальших своїх проектах.

Містечко Верхній Рогачік, розташоване за 35 кілометрів на південь від Енергодару, постачає воду майже 5800 мешканцям переважно зі своїх запасів підземних вод (див. табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Ризики втрати живильної води внаслідок недоочищення

№ п/п	Жорсткість водного ресурсу, мг-екв/л	Діаметр трубопроводу, мм	Відхилення від норми, %	Тривалість відхилення, хвилин	Втрати, м ³ /сек
1	1,0	100	7	10	0,00785
2	1,0	100	11,5	15	0,11775
3	1,0	100	22	30	0,023
4	1,0	100	32	60	0,0471
5	1,0	100	43	1440	113,04

Мережа постачання має загальну протяжність близько 60 кілометрів і розрахована на річну подачу 250 000 кубічних метрів.

Свердловини, напірні резервуари та насосні станції були раніше під'єднані за допомогою кабелів до центральної диспетчерської, розташованої біля міської ратуші, звідки здійснювалось керування.

Зруйновані протягом років кабелі було поступово замінено на GSM/GPRS-модеми.

Проте в разі збою мережі мобільного зв'язку всі станції ставали недоступними. Це призводило до припинення водопостачання, оскільки

системи керування напірними резервуарами більше не могли самостійно керувати насосами глибинних свердловин. Тому місто вирішило створити паралельну радіомережу, яка б працювала незалежно від операторів зв'язку.

Таке рішення було ухвалено через те, що можливості підключення підстанцій обмежені. Наявний бюджет не дозволяє ремонтувати чи прокладати нові підземні кабелі, оскільки вартість таких робіт сягає 100 євро за метр. Тому окремі споруди мали бути з'єднані з відповідним напірним резервуаром за допомогою спрямованого радіозв'язку.

Спочатку команда реалізації бездротового з'єднання компанії Phoenix Contact виконала комп'ютерний аналіз радіопокриття. Це дало змогу одержати перші уявлення про можливість реалізації траєкторії радіопередачі. Після цього надійність радіопередачі на критичних ділянках було випробувано безпосередньо на місці реалізації. Для з'єднання глибинної свердловини та найближчого напірного резервуару використовуються модулі 2,4 ГГц. У зоні прямої видимості відстань між станціями становить 700 м. Крім того, є ще одна радіомережа, реалізована за допомогою пристроїв 868 МГц, оскільки між кінцевими станціями є багато перешкод, через які краще проходять хвилі низького діапазону частот. Це дало змогу з'єднати третю глибинну свердловину, розташовану на відстані близько 700 метрів і за пагорбом, безпосередньо з іншим напірним резервуаром.

Насосну станцію, розташовану на відстані понад 2,7 км, неможливо було безпосередньо з'єднати з напірним резервуаром, оскільки перепад висоти між обома станціями становить майже 100 метрів. Крім того, перешкоди, що їх створює пагорб і дерева, виявились надто великими навіть для модулів 868 МГц. Тому розташована на пагорбі передавальна станція використовується як ретранслятор. Звідси можна створити оптимальне безпроводне з'єднання як з напірним резервуаром, так і з насосною станцією.

Бездротові компоненти (див. рис. 4.3) переважно передають дискретні сигнали від підстанцій до блоків управління напірними резервуарами, що їх обробляють. Крім іншого, забезпечується передача сповіщень про

несправності та сигнали тривоги, а також про значення потоку та рівні заповнення. На основі цієї інформації за потреби активуються насоси для подачі води та, відповідно, наповнення напірних резервуарів. Комп'ютери диспетчерської через GSM/GPRS-модеми зв'язуються з системами управління напірними резервуарами та відображають відповідний експлуатаційний стан. Крім того, вони ведуть облік потоків подачі та видачі та виконують статистичне оцінювання водопостачання. У разі несправності на підстанціях система оголошує робочу готовність.

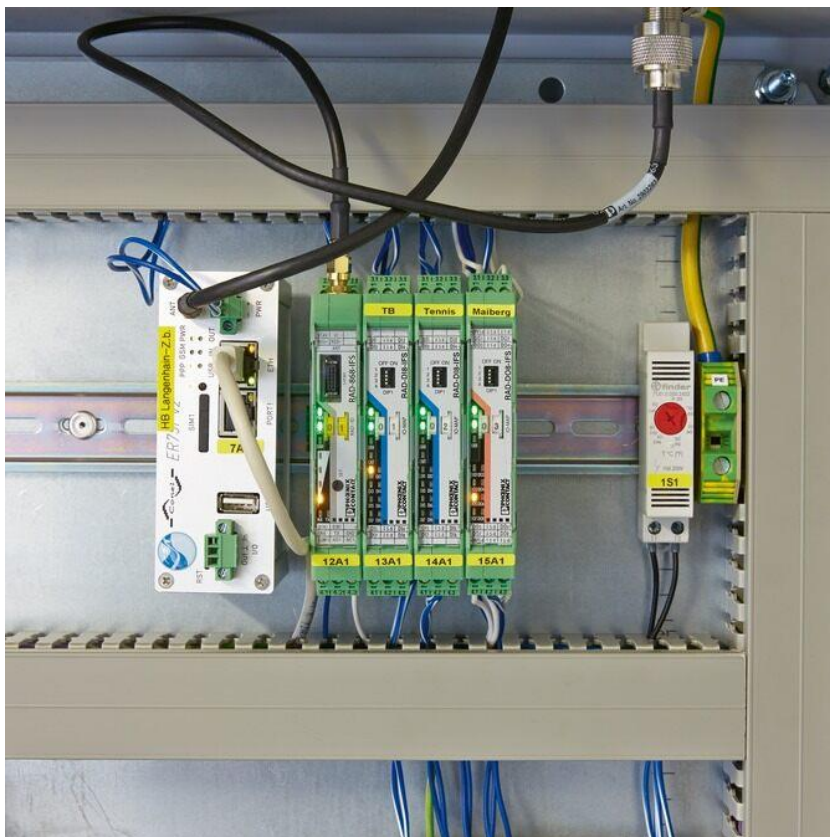


Рисунок 4.3- Створення системи бездротового зв'язку пристроями 2,4 ГГц і 868 МГц

Таким чином, Radioline забезпечує просте, гнучке та надійне рішення. Цього вдалось досягти завдяки розподілу сигналів від 250 станцій за допомогою ручки настроювання, введенню в експлуатацію, розширенню та заміні модулів бездротової мережі без використання програмного забезпечення.

5 ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ

5.1 Обґрунтування необхідності поставки і доцільності оброки зворотного осмосу.

Розвиток сучасної хімічної промисловості полягає в розробці та впровадженні технологічних нововведень, зміна певних частин обладнання, для поліпшення процесу хімічного обладнання для отримання вигоди. Результати досліджень важко отримати без допомоги лабораторного устаткування, в яких відбувається первісна розробка, проведення дослідів і впровадження оптимальних результатів у виробництво.

В умовах існуючого дефіциту прісної води, що відзначається в багатьох країнах світу, важливим джерелом поповнення запасів прісної води є опріснення мінералізованих вод.

Проблема завжди актуальна в Україні, особливо в південних районах країни, і тому, починаючи з 60-х років, вчені проводили дослідження в цій області і домоглися значних успіхів.

В кінці 80-х років Україна мала до 30 % опріснювального обладнання колишнього СРСР. На даний час роботи по створенню і впровадженню обладнання для очищення води ведуться активним шляхом. Станція очистки води продовжує виконання виробничих задач.

На сьогоднішній день компанія «Наша вода» є провідним вітчизняним виробником опріснювальної техніки і супутнього обладнання. Компанія «Наша вода» поставляє устаткування для очищення води різної продуктивності і різного технологічного призначення, як для українських підприємств, так і для фірм з країн ближнього і далекого зарубіжжя: Росії, Узбекистану, Латвії, Республіки Корея, Бразилії, Оману і ін.

На даний час компанія бере участь в реалізації Регіональної програми «Питна вода» і виробляє для цих цілей локальні станції очистки води в контейнерному виконанні з використанням мембранних технологій – Зворот на установка електродіалізу і зворотного осмосу. Ці станції призначені для

очищення води у віддалених районах з джерел з різним ступенем забруднення. Станції очистки води характеризуються високим ступенем надійності і прості в експлуатації. Конструкції і технологічні схеми станцій захищені охоронними документами. Тільки за 2010-2019 роки компанія монтувала і ввела в експлуатацію понад 250 локальних станцій очищення води різної продуктивності в пунктах Павлоградської, Жовтоводської, Александрійської, Сумської, Марупольської, Миколаївської, Одеської і Полтавської областей. В даний час фірма «Наша вода» розробила, змонтувала і здала в експлуатацію станцію очищення води в р Маріуполі продуктивністю 8000 м³/добу. У технологічній схемі станції, яка не має аналогів в СНД, використано найсучасніше обладнання і власні розробки фірми. ТОВ «Наша вода» бере участь у великомасштабних проектах з модернізації станцій водопідготовки продуктивністю від 30 до 100 тисяч м³ на добу для обласних центрів України.

Одним з важливих напрямків діяльності компанії «Наша вода» є розробка і виробництво систем для очищення промислових стічних вод із застосуванням реагентних і електрохімічних технологій. Компанія випускає промислові установки для отримання глибокознесоленої води по безреагентній технології. Ця проблема особливо актуальна в теплоенергетиці. ТОВ «Наша вода» пропонує повний набір послуг з урахуванням конкретних потреб кожного замовника, Загальний вид локальної станції очищення води включаючи розробку, проектування та виробництво обладнання для очищення води, а також монтаж, наладку, навчання персоналу замовника і технічне обслуговування протягом усього періоду експлуатації обладнання.

Компанія протягом ряду років успішно співпрацює з провідними вченими Франції, Німеччини в міжнародних науково-дослідних проектах.

5.2 Розрахунок витрат на проведення дослідницької роботи

Витрати на проведення наукових досліджень складаються з поточних і капітальних.

Поточні витрати виникають при виконанні будь-якого наукового дослідження. До їх складу включають витрати на проведення наукового дослідження сировини, матеріали, реактиви, різні види енергосіїв, заробітну плату дослідників, керівника, консультантів і залучених осіб, скляний посуд і прилади, амортизаційні відрахування від вартості лабораторного обладнання та приладів, витрати, пов'язані з виконанням спеціальних аналізів і використанням комп'ютерної техніки, загальноуніверситетські (накладні) витрати.

Виконання наукових досліджень вимагає певних витрат, які необхідно розглядати як додаткові капіталовкладення.

Капітальні витрати можуть мати місце тільки в тому випадку, якщо для виконання даної дослідницької роботи купуються і монтується спеціальне обладнання, прилади і т.д.

5.2.1 Розрахунок поточних витрат на проведення дослідницької роботи.

Витрати на сировину, матеріали і реактиви, витрачені на проведення дослідження, для кожного виду ресурсів визначають за такою формулою

$$Z_m = \sum_{i=1}^n P_i \times C_i, \quad (5.1)$$

де P_i - витрата i -го виду матеріальних ресурсів в натуральних одиницях кг/м³;

C_i - планово-заготівельна ціна i -го виду матеріальних ресурсів, грн.

$i = 1, 2, 3, \dots, n$ - види матеріальних ресурсів.

Дослідження проводилися п'ять разів, кожне з яких тривало 3 години. За весь період досліджень було витрачено матеріалів:

- 1) йодид калію - 180 кг;
- 2) хлорид калію - 250кг;
- 3) фторид калію - 140 кг;
- 4) хлорид літію -220 кг;
- 5) хлорид натрію -200 кг;
- б) реактиви для проведення аналізів, загальною вартістю – 2000 т.

Матеріальні витрати склали, грн.

$$Z_m = (0,18 \cdot 1100) + (0,25 \cdot 1200) + (0,14 \cdot 2000) + (0,22 \cdot 8000) + (0,2 \cdot 950) + 2000 = 4728$$

Для визначення загальної суми витрат на сировину, матеріали і реактиви складемо таблицю 5.1.

Таблиця 5.1 - Розрахунок витрат на сировину, матеріали, реактиви

№	Найменування сировини, матеріалів	Технічна характеристика	Од. вим	Кількість витратить-ванного матеріалу	Планово заготовітельно ціна, грн/кг	Сума, грн.
1	2	3	4	5	6	7
1	Йодид калію	Біла кристалічна речовина	кг	180	1100	198
2	Хлорид калію	Біла кристалічна речовина, без запаху	г	250	1200	300
3	Фторид калію	Калієва сіль плавикової кислоти	г	140	2000	280
4	Хлорид літію	Білі, гігроскопічні кристали	г	220	8000	1760
5	Хлорид натрію	Натрієва сіль соляної кислоти	г	200	950	190
6	Реактиви (загально)	а) Індикатори б) Трилон Б в) Вода дистильована, інші реактиви	л		2000	4728

У складі енергетичних витрат визначаються витрати на електроенергію, пар, воду, холод і т.д., витрачені при виконанні дослідження на технологічні потреби (див.табл.5.2).

Таблиця 5.2 - Розрахунок енергетичних витрат

№ п / п	Найменування сировини, матеріалів, реактивів	Од. вим	Кількість витраченого матеріалу	Ціна, грн	Загальна сума, грн
1	2	3	4	5	6
1	Електроенергія	кВт × год	29	11,14	323,06
2	Вода	м ³	3,2	55,6	177,92
РАЗОМ					500,98

Витрати на електроенергію (Z_e) визначаємо наступним чином, грн.

$$Z_e = M \times K_i \times T \times Ц, \quad (5.2)$$

де M - паспортна потужність електродвигунів і інших електроприладів, що використовуються при проведенні дослідження, кВт;

K_i - коефіцієнт використання потужності електрообладнання ($K_i = 0,7 \dots 0,9$);

T - час роботи електрообладнання за вагу період виконання дослідження, годин;

$Ц$ - ціна 1 кВт/год електроенергії, грн.

5.2.1.1 Розрахунок поточних витрат

Для визначення загальної суми поточних витрат складається кошторис, що представляє собою перелік всіх поточних витрат на виконання всіх поточних операцій по дослідницькій роботі на весь період. Кошторис розраховується за окремими статтями, що відображає склад поточних витрат при виконанні дослідження.

Витрати на основну заробітну плату виконавця дослідження 10300 грн.

Основна заробітна плата керівника дослідної роботи визначається виходячи з встановленої норми витрат його робочого часу в годинах на одну роботу (35 годин) і середньогодинної 1300 грн., грн

$$\text{Зпл. кер} = 1300 \times 35 = 45500$$

Інженер лаборант витратив на дипломну роботу 35 годин при часовій ставці 560 грн. Таким чином, основна заробітна плата інженер лаборанта дорівнює, грн

$$\text{Зпл. інж.лаб} = 560 \times 35 = 19600$$

Відрахування на соціальний податок приймаються в розмірі 11% від суми основної та додаткової заробітної плати грн., грн

$$(10300 + 45500 + 19600) \times 0,11 = 8294$$

Для проведення аналізів використовувалися лабораторні скляні прилади та посуду які надавалися кафедрою «ТГЕ». За використання лабораторного посуду ми повинні розрахувати амортизаційні відрахування, які становлять 10% від вартості скляних приладів і посуду.

Витрати на скляні прилади і посуд визначаються в залежності від виду та ємності скляних виробів, використаних для виконання дослідницької роботи, цін на них.

У таблиці 5.3 наведено кошторис витрат на скляний посуд.

Таблиця 5.3 - Кошторис вартості скляного посуду

Найменування приладів	Ціна одиниці, грн	Кількість, шт	Сума, грн
Бюретка V = 25ml	450	1	450
Колба плоскодонна V = 250 ml	570	3	1710
Колба мірна V = 100 ml	339	4	1356
Піпетка (10 ml)	72	2	144
Стакан хімічний V = 250 ml	242	3	726
Скляна паличка	100	2	200
РАЗОМ			4568

Амортизаційні відрахування становлять 10 % від вартості скляних приладів посуду, тобто 458,6 грн.

Сума амортизаційних відрахувань (А) визначається виходячи з вартості використовуваних для виконання дослідницької роботи обладнання і приладів (Ф), річних норм їх амортизації (На) і часу їх використання (в місяцях) для даного дослідження:

У таблиці 5.4 наведені дані про амортизаційні відрахування в розмірі 20 % річних.

Таблиця 5.4 - Кошторис витрат на обладнання

Найменування приладу	Вартість приладу, грн	Термін використання, місяць	Розрахунок амортизації	Сума амортизації, грн
Електронні ваги	56000	$0,5 \times 56000 \times 20$	0,5/100	12466,6
Витяжна шафа	300000	$2 \times 300000 \times 20$	2/100	1210000
Зворотньо осмотична мембрана	430000	$1,5 \times 430000 \times 20$	1,5/100	1210750
РАЗОМ				21216,6

Загальна сума амортизаційних відрахувань = $21216,6 + 458,6 = 21675,2$ грн

5.2.2 Розрахунок капітальних витрат

Капітальні витрати являють собою витрати на придбання та монтаж нового або спеціального обладнання. Вони представляють собою одноразові витрати. Проведення досліджень в області розділення водно-електролітних розчинів зворотним осмосом поставило вимогу про встановлення і монтаж нового обладнання, отже, капітальні витрати відсутні. Зведемо всі витрати в таблицю 5.5.

Таблиця 5.5 - Кошторис витрат на проведення науково-дослідницької роботи

№	Найменування статей витрат	Сума, грн	Питома вага окремих статей у загальній сумі витрат, %
1	Сировина, матеріали, реактиви	4728	4,12
2	Енергетичні витрати	500,98	0,43
	Разом	5228,98	4,55
3	Основна заробітна плата		
а	Виконавця дослідження	10300	8,97
б	Керівника роботи	45550	39,7
в	Інженер лаборанта	19600	17,08
	Разом	75400	65,73
4	Соціальний податок	4 8294	7,2
5	Амортизаційні відрахування	5 21216,6	18,49
6	Лабораторний посуд для експерименту	6 4568	3,98
	Разом	34078,6	29,70
	Всього витрат	114707,58	100

Затрати на матеріали для експлуатації технологічного процесу, доповнено в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 – Характеристики зворотно-осмотичних мембран

№ п/п	Виробник	Марка	Потужність, м ³ /добу	Ціна, грн
1	Dow FILMTEC (USA)	Xle 440	48	30040
2	Toray (Japan)	TM 720 D400	41,6	22980
3	SAEHAN (Korea)	RE 8040	45	20090
4	Vontron (China)	VLP22-8040	45	19340

Дослідження економічних та технологічних параметрів лягли в основу режимних карт підприємства (див. табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Питомі економічні витрати барометричного методу

№ п/п	Капіталовкладення в очищення води	Експлуатаційні витрати, грн/рік	Накладні витрати, грн/рік	Питомі витрати, грн./1000 м ³ .
1	Механічні фільтра 150000	25000	15000	17,58
2	Іонообмінні фільтра 380000	31500	18000	25,76
3	Зворотний осмос 1250000	5000	500	6,15

На рисунку 5.1, 5.2 показано економічні розрахунки експлуатаційних витрат. Очевидно, що енергомісткі технології потребують постійних витрат та постійного контролю за якістю очистки. Капіталовкладення в зворотний осмос окупиться менш ніж за 4 роки, при збереженні продуктивності та малих витрат.

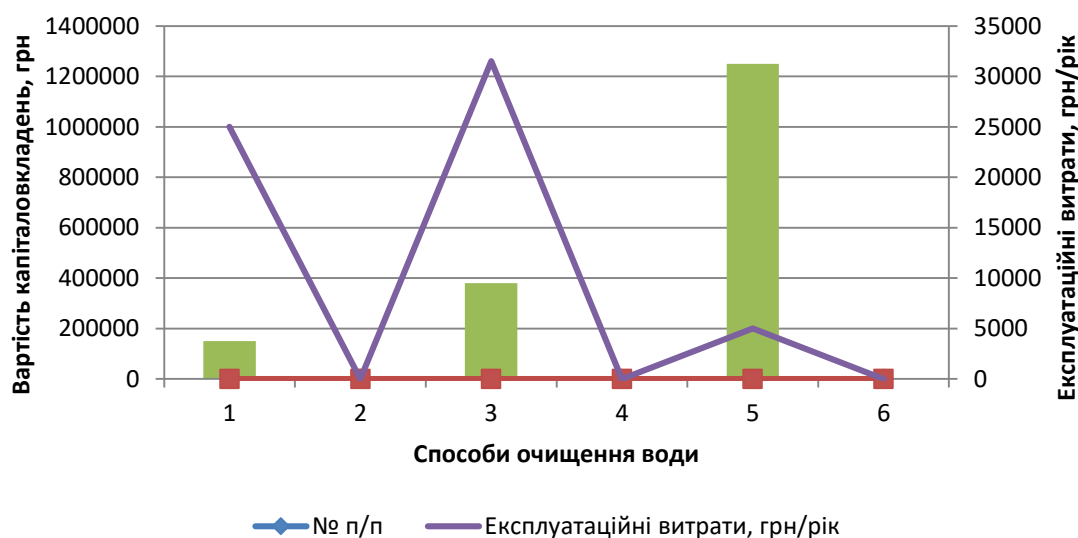


Рисунок 5.1 - Експлуатаційні витрати по способах очищення води

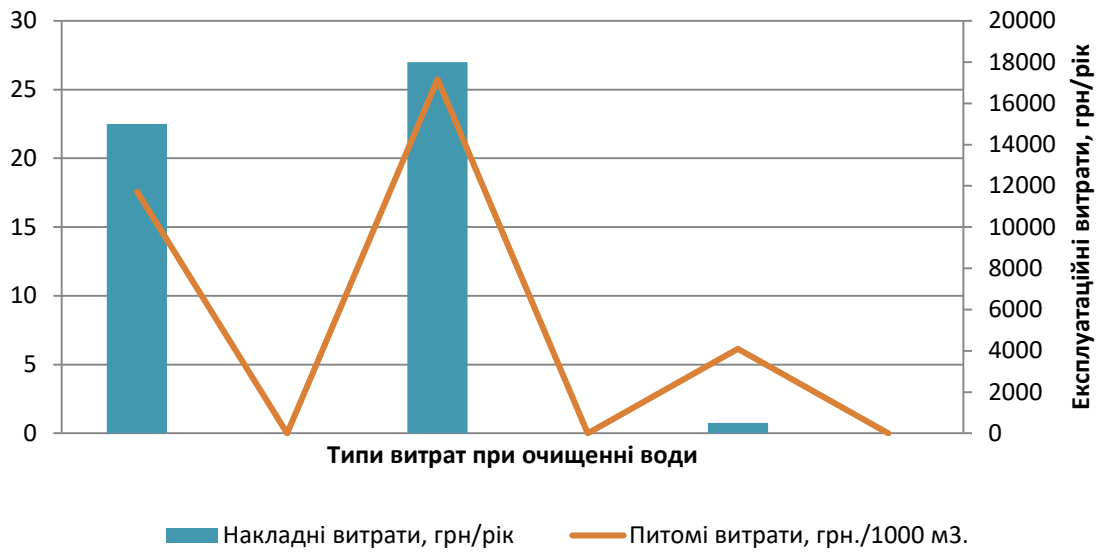


Рисунок 5.2 - Питомі витрати при очищенні води

ВИСНОВОК

У магістерській роботі описано і вивчено стан проблеми поділу багатокомпонентних розчинів зворотним осмосом на ВП «ЗАЕС»; основні закономірності розподілу електролітів зворотним осмосом; питання поділу багатокомпонентних розчинів; вплив зовнішніх факторів на характеристики поділу. Аналіз показує, що не залежно від типу мембранних матеріалів - полімерні, капілярно-пористі і т.д., які головним чином відрізняються тим, що у перших зазвичай під тиском пориста структура мембран зазнає деякі зміни, а у інших вона залишається незмінною, встановлені закономірності впливу на селективність, вивчена в залежності від лінійних розмірів і енергетичних показників іонних складових водно-електролітних сумішей. Результати досліджень розділення багатокомпонентних водних розчинів електролітів:

- температура і робочий тиск істотно впливають на параметри мембранного розділення багатокомпонентних водно-електролітних сумішей;
- з підвищенням температури проникність модельних розчинів як із загальним аніоном так із загальним катіоном збільшується внаслідок зниження в'язкості при постійному робочому тиску;
- зі зростанням робочого тиску проникність зростає як наслідок збільшення рушійної сили процесу при постійній температурі;
- при підвищенні температури селективність розділення дослідних розчинів залишається постійною.
- з підвищенням робочого тиску селективність розділення зростає.
- селективність поділу водно-електролітних сумішей залежить від питомої теплоти гідратації компонентів.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М., Химия, 1978, 352 с.
2. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М., Химия, 1975, 229 с.
3. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М., Химия, 1999, 232 с.
4. Reverse osmosis membrane research Ed. by Lonsdale H.K. and Podall H.E. New York; Plenum Press. New-York London, 2002, 50:
5. Membrane separation processes. Ed. by Patrick Mears. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam-Oxford. New York, 2003. 600 pp.
6. Sourirajan S. Reverse Osmosis. London. Logos, 1978, 578p.
7. Кочаров Р. Г. Теоретические основы обратного осмоса. Учебное пособие – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007.
8. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды промышленного бытового использования. ДеЛи принт, 2004.
9. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии, Издательство: М.: ДеЛи принт, 2008.
10. Bhattacharyya D. and oth., Prediction of Concentration Polarization.// J. of Membrane Science, 2004, v. 48, № 2-3, p. 231-262
11. Поляков С. В., Волгин В. Д., Максимов Е. Д., Синяк Ю. Е. Расчет концентрационной поляризации в аппаратах обратного осмоса с плоскокамерными фильтрующими элементами // Химия и технология воды, 1992, т. 4, № 3, С. 299-303
12. Костырев К. Г. Концентрационная конвекция в растворах сильных электролитов. Дисс. канд. физ.-мат. наук, Пермь, Издательство Пермского Государственного Университета, 1992. 158 с. Дмитриев Е. А. Исследование явления концентрационной поляризации и его учет в процессах разделения

растворов обратным осмосом. Дисс. канд. тех. наук, М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1990. 179 с.

13. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения/Пер.сайта.:М.Химия, 1991

14. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.:Москва,1999

15. Слесаренко В.Н. Современные методы опреснения морских и соленых вод. 1-е изд., М., 1993, 348 с.

16. Тарарышкин М. В. Внешний массоперенос в процессе обратного осмоса при ламинарном течении в плоских каналах. Дисс. канд. тех. наук, М., 1995. 151 с

17. Калика Г. 3. Массообмен в каналах с селективнопроницаемыми стенками в условиях концентрационной неустойчивости (применительно к процессам мембранного газоразделения). Дисс. канд. тех. наук, М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1993. 210 с. 11. Кочаров Р.Г. Основы технологического расчета мембранных аппаратов для разделения жидких смесей. МХШ. Труды института,1992, выпуск 122, с.39-46.

18. Agrawal J.P., Sourirajan S. Reverse osmosis separation of some inorganic salts in aqueous solution containing mixed solutes with a common ion. Ind.Eng.Chem.Process Des.Develop, 1999,Vol.9,1. N 1, pp.12-18.

19. Reverse osmosis membrane research Ed. by Lonsdale H.K.and Podall H.E. New York; Plenum Press. New-York London, 1995,50:

20. Membrane separation processes. Ed. by Patrick Mears. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam-Oxford1. New York, 1996. 600 pp.

21. Sourirajan S. Reverse Osmosis. London. Logos, 1998, 578p.

22. Merten U. Desalination by Reverse Osmosis. Cambridge,1. Mass: Mil press, 2006.

23. Hodson T.D. Selective properties of cellulose acetate membranes toward ions in aqueous solutions. Desalination, 2000, IT 8, p.99-138.

24. Kimura S, and Sourirajan S. Analysis of data on reverse osmosis with porous acetate membranes used: A.I.Ch.E.Journal,2007, 13, N 3, pp.497-503.

25. Matsura T., Pageau L., Sourirajan S. Reverse osmosis separation of inorganic solutes in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes: J. of Applied Polimer Science. 2005, v.19, pp.179-198.

26. Rangarajan R., Matsura T., Goodhue S.S. and Sourirajan S. Free energy parametres for reverse osmosis separations of some inorganic ions and ion pairs in aqueous solutions. 2: Ind. Eng.Chem. Process Des.Dev., V.17, IT 1, 2008, pp.71-78.

27. Erickson D. L., Glater J. Selective properties of high fluxcellulose acetate membranes towards ions found in natural waters. -Ind.Eng.Chem.Prod.Ros. and Develop, 2004, IT 5, p.205.

28. Lonsdale H.K., Pusch V and Walch A. Donnan-membrane effects in hyperfiltration of ternary systems. J. of the Chemical Society. Faraday Transactions 1, 2005, IT 3, pp.501-504.

29. Agrawal J.P., Sourirajan S. Reverse osmosis separation of some inorganic salts in aqueous solution containing mixed solutes with a common ion. Ind.Eng.Chem.Process Des.Devolop, 2003,Vol.9,1. N 1, pp.12-18.

30. Агеев Е.П. Мембранные процессы разделения // Крит. технологии.

31. Федотьев Н.П., Алабышев А.Ф., Ротинян А.П. и др. Прикладная электрохимия. – Л.: «Химия», Ленингр. отд-е, 1967. – 600 с.

32. Здановский А.Б. Галургия.- Л.: «Химия», 1972. - 528 с.

33. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Т.2., Л.: «Химия», 1970. - 1558 с.

34. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: «Высш.школа», 1975. - 560 с.

35. Крестов Г.А. Ионная сольватация.- М: «Наука», 1987. - 320 с.

36. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. – Л: «Химия», 1976. - 328 с.

37. Современные проблемы химии растворов. – М: «Наука», 1986. - 264 с.

38. Менделеев Д.И. Растворы. – Л: Изд-во АН СССР, 1959. - 1164 с.

39. «Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.

40. Кодекс «О труде».
41. Ефремова О.С. «Опасные и вредные производственные факторы и средства защиты от них». Альфа-Пресс.2009.-672 с.
42. ГОСТ 12.4.103-83.«Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук».
43. ГОСТ 20010-93. «Перчатки резиновые».
44. ГОСТ 23267-78. «Аптечка индивидуальная АИ-2».
45. Маньков В.Д. «Опасность поражения человека электрическим током и порядок оказания первой помощи при несчастных случаях на производстве».УМИТС Лайн.2008.-74 с.
46. ГОСТ 12.4.021.-75. «Общие требования системы вентиляции».
47. ГОСТ12.1.005-76.«Организованная и неорганизованная система вентиляции».
48. ГОСТ 12.1.004-91. «Пожарная безопасность. Общие требования».
- ГОСТ 12.4.011-89. «Средства защиты работающих».
49. Уркумбаев М.Ф., Уркумбаев Б.Ф., Аманбаев Б.Б., Уркумбаева М.М. «Бизнес-план в дипломной работе».- Шымкент, 2005 г., 217 стр.
- Волков А.С., Марченко А.А. Бизнес-планирование. Учебное пособие, М, 2005 г., 78 с.
50. Горемыкин В.А. Бизнес-план: Методика разработки 25 реальных образцов бизнес-плана. - 4-е изд., перераб. и доп. – М: Ось-89, 2003 - 592 с.
51. Сухова Л.Ф., Чернова Н.А. Практикум и разработка бизнес-плана и финансовому анализу предприятия: Уч. пособие – Москва: Финансы и статистика, 2005 – 160 с.
52. Румянцева Е.Е. Самоучитель по разработке бизнес - проектов. Учебное пособие, М., 2005 г., 152 с.
53. Уткин Э.А. Бизнес-план. // Организация и планирование предпринимательской деятельности. – М.: Ассоциация авторов и издателей «Тандем». Изд-во ЭКМОС, 1998 г. 2004 г., 206 с.

