

УДК 628.16.08

М.В. КРАВЧЕНКО, молодший науковий співробітник
Я.М. ЗАГРАЙ, доктор хімічних наук
Київський національний університет будівництва і архітектури

КОРИГУВАННЯ СКЛАДУ ВОДНИХ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ (ПИТНОЇ ВОДИ) БАРОМЕМБРАННИМИ ПРОЦЕСАМИ: ПОЗИТИВНІ ТА НЕГАТИВНІ СТОРОНИ

Розглянуто погляди на питну воду як розбавлений розчин, де вода представлена у вигляді гігантських гетерофазних кластерів. Запропоновано фізичну модель і механізм баромембранних процесів та їх вплив на зміну якісного і кількісного складу водних розбавлених розчинів, особливо, на зміну концентрації і співвідношення основних компонентів. Надано рекомендації по використанню баромембранних процесів при коригуванні якості питної води.

Ключові слова: питна вода, водний розбавлений розчин, мембрана, коригування, баромембранні процеси, параметральні криві.

Рассмотрены взгляды на питьевую воду как разбавленный раствор, где вода представлена гигантскими гетерофазными кластерами. Предложены физическая модель и механизм баромембранных процессов и их влияние на изменение качественного и количественного состава водных разбавленных растворов, особенно на изменение концентрации и соотношения основных компонентов. Даны рекомендации по использованию баромембранных процессов при корректировке качества питьевой воды.

Ключевые слова: питьевая вода, водный разбавленный раствор, мембрана, корректировка, баромембранные процессы, параметральные кривые.

New perspectives on drinking water as a dilute aqueous solution where water is a gigantic heterophase water clusters consider. A physical model, mechanism of baromembranes processes and its effect on the change of qualitative and quantitative composition of dilute solutions of drinking water especially to changes in concentration and the ratio of the fundamental components shows. The recommendations on the use of baromembranes process for adjusting drinking water are give.

Key words: drinking water, diluted aqueous solution, membrane, adjustment, baromembranes processes, parametrial curves.

За останні роки велику увагу спеціалістів приділено вирішенню важливих екологічних проблем, зокрема, екобезпеці життєдіяльності і здоров'я людини, основою чого є питна вода із чітко збалансованим якісним і кількісним складом та співвідношенням природних компонентів і рН середовища [1].

Природна вода розглядається як природні водні розчини, що включають в себе неорганічну та органічну складову і нерозчинені частинки, в тому числі колоїдного ступеню дисперсності.

З наукової точки зору, водні розбавлені розчини включають гігантські (до 0,1 мм) впорядковані структури – субмолекулярні комплекси, які були названі академіком НАНУ Гончаруком В.В. «гігантськими гетерофазними кластерами води (ГГКВ)» [2 – 4]. Саме вплив на такі системи був предметом названої роботи. Для такого типу розчинів характерним є такий стан, як «пам'ять» природної води щодо відновлення її структури після усунення впливу зовнішніх факторів.

Мембрана – основний елемент баромембранних процесів, які сьогодні є поширеними і ефективними в технології підготовки водних розбавлених розчинів (питної води) [5], і є чинником зовнішнього впливу на такі структуровані системи.

На думку авторів, термін «очистка» питної води в певному розумінні є некоректним, так як головним параметром «очистки» виступає глибина очистки, а «підготовка» питної води не відповідає суті процесу і у випадку питної води може бути замінений поняттям «коригування» її складу як за неорганічними, так і органічними показниками.

На сьогодні фактично немає закінченої теорії баромембранних процесів та механізмів їх протікання, що створює труднощі при інженерних розрахунках і використанні, особливо для складних сумішей і зміни концентрацій в широкому діапазоні. Для створення науково-технічних основ і аналізу баромембранних процесів, які протікають у всій області зміни основних параметрів (тиску, концентрації, якісного і кількісного складу), не існувало приладів і відповідних методик [5].

Для проведення експериментальних досліджень з вивчення впливу баромембранних процесів на зміну якісного і кількісного складу водних розбавлених розчинів (питної води) автори приймали участь у створенні приладу і методики для наукових досліджень та визначення технологічних параметрів процесів в системі «вода джерел водопостачання – мембрана – чиста (питна) вода», які захищені патентом України [6].

Створений прилад відрізняється від інших подібних тим, що має:

- систему вимірювання і регулювання, яка включає високоточний датчик тиску і програму, згідно з якою дані експериментальних досліджень виводяться на монітор комп'ютера у вигляді цифрової чи графічної інформації;
- вдосконалену систему контролю і регулювання перемішування розчину, яка включає магнітну мішалку для ефективного усунення концентраційної поляризації і датчик для контролю і регулювання процесу перемішування;
- циліндричну форму корпусу, що ліквідує застійні зони і забезпечує рівномірне перемішування розчину та підвищує ефективність протікання процесів і точність визначення параметрів мембранних процесів.

З метою вдосконалення і розширення застосування баромембранних процесів при коригуванні складу водних розбавлених розчинів – природної і питної води та інших джерел водопостачання, розглянута теоретична задача визначення коефіцієнтів активності, які дають можливість теоретично обґрунтувати і вводити в практичні розрахунки «активність», що виражається як $a = \gamma \cdot c$, де основною величиною є коефіцієнт активності γ [7 – 9].

Вперше здійснено теоретичний розрахунок коефіцієнтів активності неорганічних компонентів природної і питної води, а саме розчинів NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, ZnCl₂, CdCl₂, AlCl₃, CrCl₃, Mg(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ в широкому діапазоні концентрацій від 0,0001 до 4,0 моль/дм³.

Розрахунок коефіцієнту активності проводився за теоретично виведеною формулою:

$$\gamma = \exp \left(- \frac{1}{kT} \cdot \frac{z_i^2 e^2 k a_i}{8 \pi \epsilon \epsilon_0 a_i (1 + k a_i)^2} \cdot \frac{n_i}{n_i + n_j} - \frac{1}{kT} \cdot \frac{z_j^2 e^2 k a_j}{8 \pi \epsilon \epsilon_0 a_j (1 + k a_j)^2} \cdot \frac{n_j}{n_i + n_j} \right),$$

де: k – постійна Больцмана, $\frac{Дж}{К}$; T – абсолютна температура, $К$; z_i – валентність i -го іона; z_j – валентність j -го іона; e – елементарний заряд, $Кл$; k – дебаєвський радіус екранування, $м$; ϵ_0 – діелектрична стала, $\frac{Ф}{м}$; ϵ – діелектрична проникність води; a_i – радіус i -го іона, $м$; a_j – радіус j -го іона, $м$; n_i , n_j – число іонів сорту, відповідно, « i -го» та « j -го», на які розклалася молекула електроліту.

Розрахунки проводилися за програмою Maple 7, яка дозволяє проводити різноманітні математичні розрахунки.

Величини теоретично розрахованих та експериментально визначених [10] коефіцієнтів активності для розчинів електролітів представлено в таблиці 1.

При порівнянні теоретично розрахованих і довідникових значень коефіцієнтів активності електролітів помітна їх суттєва різниця.

Так, у випадку «1 – 1» валентних електролітів (NaCl, KCl) значення теоретично розрахованих коефіцієнтів активності (ТРКА) зменшуються зі збільшенням концентрації розчину, а довідникових (ДКА) – до певного значення концентрації зменшуються, а починаючи від концентрації 2,0 моль/дм³ починають збільшуватися.

Таблиця 1

Значення коефіцієнтів активності у для водних розчинів електролітів

Електроліт	Величина у для С, моль/дм ³ : <i>розраховані</i> <i>(довідникові)</i>							
	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0
NaCl	0,988 (-)	0,964 (0,965)	0,898 (0,874)	0,753 (0,778)	0,619 (0,681)	0,569 (0,657)	0,530 (0,668)	0,508 (0,783)
KCl	0,988 (-)	0,964 (0,966)	0,899 (0,901)	0,760 (0,770)	0,640 (0,651)	0,598 (0,604)	0,571 (0,573)	0,561 (0,577)
CaCl ₂	0,960 (-)	0,885 (0,840)	0,704 (0,580)	0,428 (0,518)	0,281 (0,448)	0,248 (0,500)	0,235 (0,792)	0,241 (0,890)
MgCl ₂	0,960 (-)	0,884 (-)	0,698 (-)	0,404 (0,528)	0,234 (0,497)	0,189 (0,569)	0,162 (1,051)	0,152 (5,530)
ZnCl ₂	0,960 (-)	0,884 (-)	0,700 (-)	0,411 (0,515)	0,248 (0,380)	0,207 (0,339)	0,184 (0,289)	0,179 (0,307)
CdCl ₂	0,960 (-)	0,884 (-)	0,703 (-)	0,424 (0,228)	0,274 (0,114)	0,238 (0,067)	0,223 (0,044)	0,227 (0,030)
AlCl ₃	0,919 (-)	0,771 (-)	0,471 (-)	0,154 (-)	0,051 (0,313)	0,034 (0,539)	0,025 (2,536)	0,022 (-)
CrCl ₃	0,919 (-)	0,772 (-)	0,474 (-)	0,161 (-)	0,060 (0,300)	0,042 (0,481)	0,034 (-)	0,033 (-)
Mg(NO ₃) ₂	0,960 (-)	0,884 (-)	0,699 (-)	0,406 (0,522)	0,236 (0,465)	0,192 (0,536)	0,165 (0,835)	0,155 (2,59)
Zn(NO ₃) ₂	0,960 (-)	0,884 (-)	0,700 (-)	0,413 (0,530)	0,251 (0,467)	0,210 (0,533)	0,187 (0,814)	0,182 (2,30)

Примітка: (-) інформація відсутня.

Для «2 – 1» валентних розчинів електролітів (CaCl₂, MgCl₂, ZnCl₂, CdCl₂, Mg(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂) ТРКА і ДКА суттєво відрізняються, а для низьких концентрацій майже для всіх розчинів ДКА відсутні. Значення як ТРКА, так і ДКА зростають, починаючи від концентрації 2,0 моль/дм³.

Для «3 – 1» валентних розбавлених водних розчинів електролітів (AlCl₃, CrCl₃) спостерігається зниження значень ТРКА з підвищенням концентрації, тоді як величини ДКА збільшуються з ростом концентрації. Крім того, в області низьких концентрацій розбавлених водних розчинів значення

ДКА відсутні, що створює значні труднощі при розрахунках і використанні баромембранних процесів.

Відмінність між ТРКА і ДКА для водних розбавлених розчинів електролітів можна пояснити тим, що при теоретичному розрахунку максимально враховані всі параметри процесів, які протікають в розбавлених водних розчинах електролітів, а точність експериментально визначених коефіцієнтів активності обмежується методиками, які, по суті, не завжди відповідають такій точності.

Вперше авторами визначена фізична модель баромембранних процесів для системи «вихідний розбавлений водний розчин (питна вода) – мембрана, як зовнішній чинник впливу – розбавлений водний розчин (підготовлена питна вода)», де реалізований підхід до природних питних вод, як відкритих водних систем, що дуже чутливі до впливу зовнішніх чинників. Це є теоретичною основою реалізації одночасного протікання процесів фільтрації і селективного видалення компонентів із водного розбавленого розчину. Базовою основою є поєднання процесів фільтрації в умовах їх протікання через мембрани, які наявні на ринку, з універсальною селективністю, що створює певні труднощі при їх використанні. Виникає обов'язкова необхідність створення типорозмірного ряду мембран із одночасним поєднанням заданої селективності та сприятливими умовами для процесів фільтрації.

Запропоновано і обґрунтовано механізм баромембранних процесів, схема якого наведена на рис.1. Процес полягає в тому, що рушійною силою баромембранних технологій є прикладений тиск, який забезпечує фільтрацію, а мембрана, за рахунок своєї універсальній селективності, видаляє компоненти розбавленого водного розчину і створює, внаслідок своєї структури, опір фільтрації.

Використання мембран з універсальною селективністю не дає можливості вдосконалення баромембранних процесів, яке вимагає створення багатостадійної поетапно-функціональної високоефективної технології.

Ця проблема може бути розв'язана тільки при вирішенні задачі по створенню типорозмірного ряду мембран.

Виникає основне питання, пов'язане із використанням баромембранних процесів: яким є їх вплив на якість коригування концентрації і збалансованості компонентів в питній воді.

Для відповіді на нього були проведені експериментальні дослідження з визначання впливу як кожного із зовнішніх компонентів, так і їх сумішей на хімічні і фізико-хімічні властивості питної води та зміни концентрації і співвідношення основних компонентів розбавлених водних розчинів (ГГКВ) [2] та визначенням основних методів і параметрів, за допомогою яких можна регулювати вплив зовнішніх чинників на властивості розбавлених водних розчинів (питної води), що включає фундаментальні компоненти Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , I^- , F^- , HCO_3^- , Cl^- .

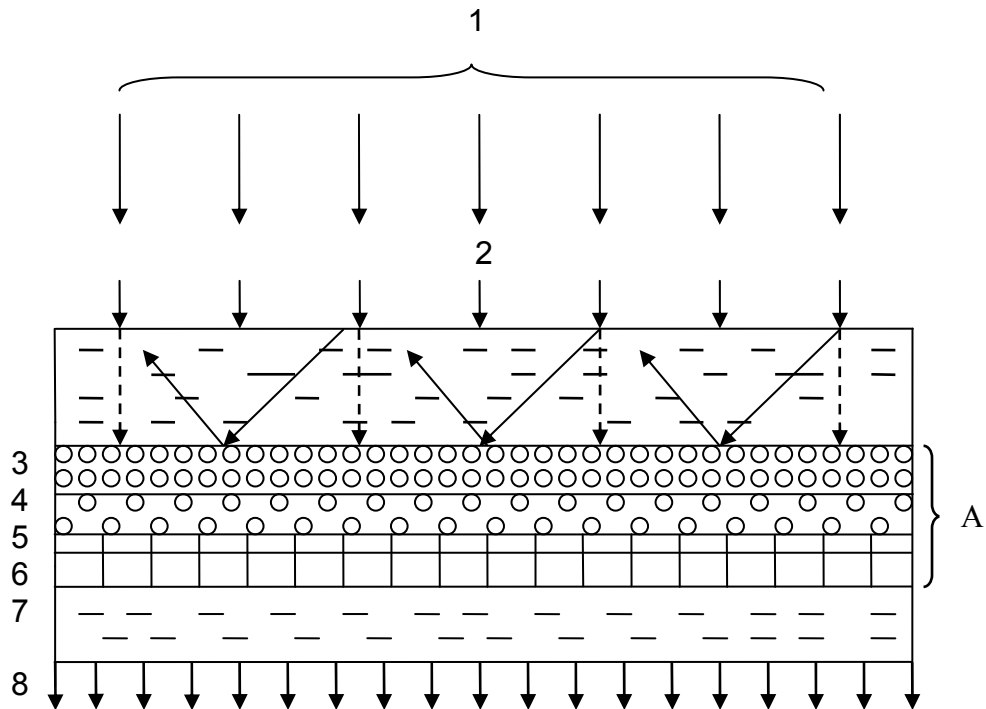


Рис.1. Механізм процесів в системі «вода джерел водопостачання – мембрана – водний розбавлений розчин (питна вода)»

«А» – зовнішній чинник-мембрана. Коригування складу розбавленого водного розчину.

- 1 – рушійна сила баромембранного процесу – тиск P , МПа;
- 2 – вхідний розбавлений водний розчин (питна вода);
- 3 – поверхневий шар води, що втратила свою властивість розчинності;
- 4 – поліамідний шар з водою, що втратила свою властивість розчинності, в об'ємі мембрани;
- 5 – шар полісульфону на поверхні підложки мембрани;
- 6 – шар полісульфону в об'ємі підложки мембрани;
- 7 – вихідний розбавлений водний розчин (питна вода), скорегований мембраною;
- 8 – вихід розбавленого водного розчину (питної води), скорегованого мембраною;
- 3 – 4 – селективна основа баромембранних процесів;
- 5 – 6 – часткові процеси селективної основи баромембранних процесів;
- 6 – 7 – фільтраційна основа баромембранних процесів;
- 7 – 8 – процес фільтрації і, як результат, вихід водного розбавленого розчину – питної води.

При такій оцінці питної води, як розбавленого водного розчину найбільший вплив на стан її структури і властивостей при відповідній підготовці здійснюють чинники, що пов'язані з неорганічною складовою. Саме

ці чинники, навіть при незначному порушенні структури підготовленої питної води, впливають на екобезпеку життєдіяльності і, особливо, здоров'я людини. Так, для питних вод загальна мінералізація коливається від чистої води, з максимальним солевмістом $5,0 \text{ мг/дм}^3$ і яка тому не є питною водою, до значення 1000 мг/дм^3 . Це, в першу чергу, відноситься як до якісного і кількісного складу розбавлених водних розчинів, якими є питна вода, так і до відповідних змін її фізичних, фізико-хімічних, хімічних і біологічних властивостей. Крім цього, окремо потрібно виділити не тільки загальну кількість неорганічних складових, але і співвідношення між ними та його вплив на біологічні процеси, що мають місце в живому організмі.

До таких компонентів належать, в першу чергу, такі пари фундаментальних показників, як Ca^{2+} і Mg^{2+} , K^+ і Na^+ та умова кількісного відповідного співвідношення між ними, а також карбонати, бікарбонати, сульфати і хлориди, які регулюють активну реакцію таких розбавлених водних розчинів і визначають конкретні границі їх наявності в питних водах, при яких забезпечується оптимальний діапазон рН в межах 7,7...8,3.

Однією із основних задач при вивченні розбавлених водних розчинів (питної води) є необхідність в системних дослідженнях з впливу на властивості питної води стану розбавлених водних розчинів, кількісного і якісного складу фундаментальних компонентів і причин, які викликають зміну їх співвідношень. Це є особливо важливим для природних питних вод та впливу на ці процеси зовнішніх параметрів (концентрація, співвідношення в сумішах неорганічних речовин, мембрана, як основна складова баромембранних процесів).

З використанням створеного приладу і методики проведено дослідження в таких системах:

- «модельні однокомпонентні розчини – мембрана»;
- «модельні багатокомпонентні розчини – мембрана»;
- «води джерел водопостачання (річок Дніпра та Десни) – мембрана»;
- «води, які пройшли підготовку на централізованих станціях водопідготовки (водопровідна вода) – мембрана»;
- «води локальних джерел водопостачання (вода колодязя та бювету) – мембрана»;
- «бутильовані води з різних джерел водопостачання – мембрана».

Було використано мембрани виробництва США фірми *Filmtec* типу *TW30-1812-50* (зворотноосмотична поліамідна мембрана для домашніх фільтрів очистки води, з селективністю $\phi = 98\%$, з робочим тиском до 2,0 МПа, максимальний тиск – 6 МПа) та виробництва ФРН фірми *Koch Membrane Systems* типу *TFC-ULP 4"* (зворотноосмотична поліамідна мембрана низьких тисків, робочий тиск – 0,7...1,2 МПа, максимальний тиск – 2,4 МПа).

В результаті експериментальних досліджень отримано ряд параметральних залежностей, що характеризують баромембранні процеси

вцілому, а саме, залежності концентрації розбавленого водного розчину, що поступає на мембрану $C_{вх}$ і селективності мембрани ϕ від тиску P та часу τ , а також коефіцієнту зниження концентрації $K_{кз}$ від часу τ , що дало можливість визначати такі основні технологічні параметри процесів, як: початкову зону (розгону процесу), робочу зону, зону завершення процесу, з відповідними інтервалами тисків і тривалістю їх протікання.

Встановлено, що у випадку параметральної залежності « $C_{вих} - \tau$ » для багатокомпонентного модельного розчину аніони і катіони у відповідності із селективністю мембрани, розташовуються в наступній ряд: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, причому вихідні криві процесу в залежності від значень концентрації розчину мають або лінійний, або ступінчато-зростаючий характер, що показано на рис.2. Для параметральних залежностей « $\phi - \tau$ » та « $K_{кз} - \tau$ » аніони і катіони розташовуються в ряд: $\text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^-$, а вихідні криві процесу в залежності від значень концентрації розчину мають лінійний або ступінчато-спадаючий характер, що представлено на рис.3.

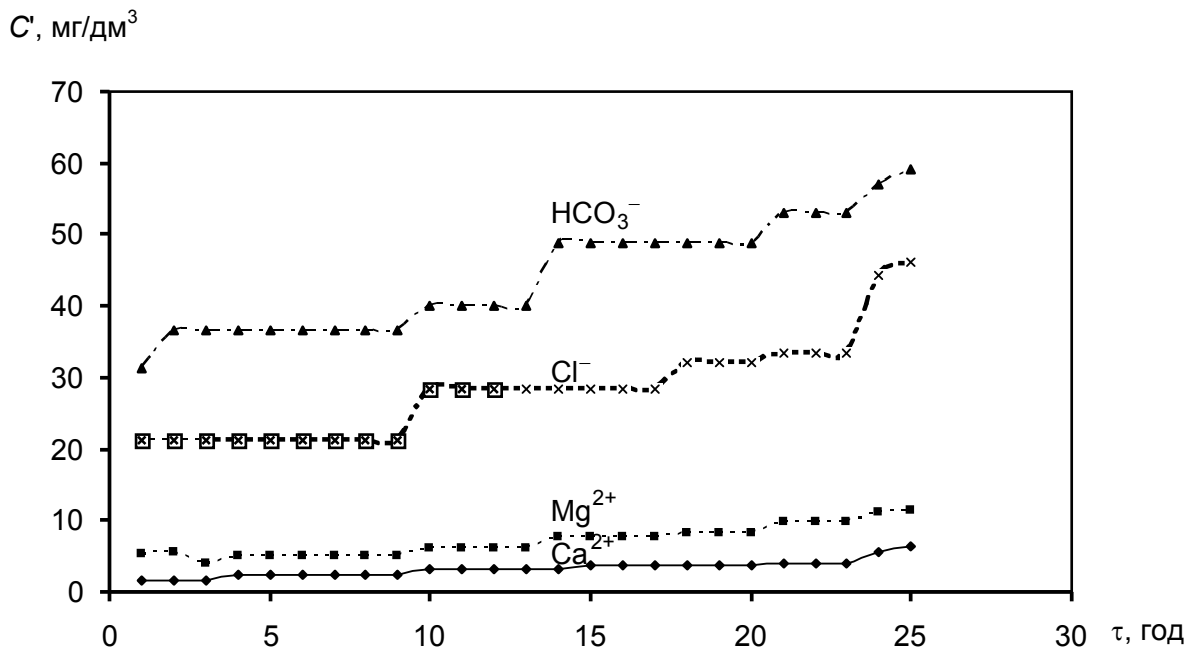


Рис.2. Залежність концентрації компонентів ($C_{вих} = C'$) модельного водного розбавленого розчину від часу (τ) на мембрані *Filmtec TW30-1812-50* при тиску $P = 18$ атм

Необхідно зазначити, що фільтраційні процеси дзеркально відображують вплив селективності мембран в баромембранних процесах, а при визначенні механізмів процесу та методу їх розрахунку одержані результати досліджень показали, що на них впливають такі фактори, як особливості якісного і кількісного складу вихідних розчинів та мембрани з відповідними властивостями.

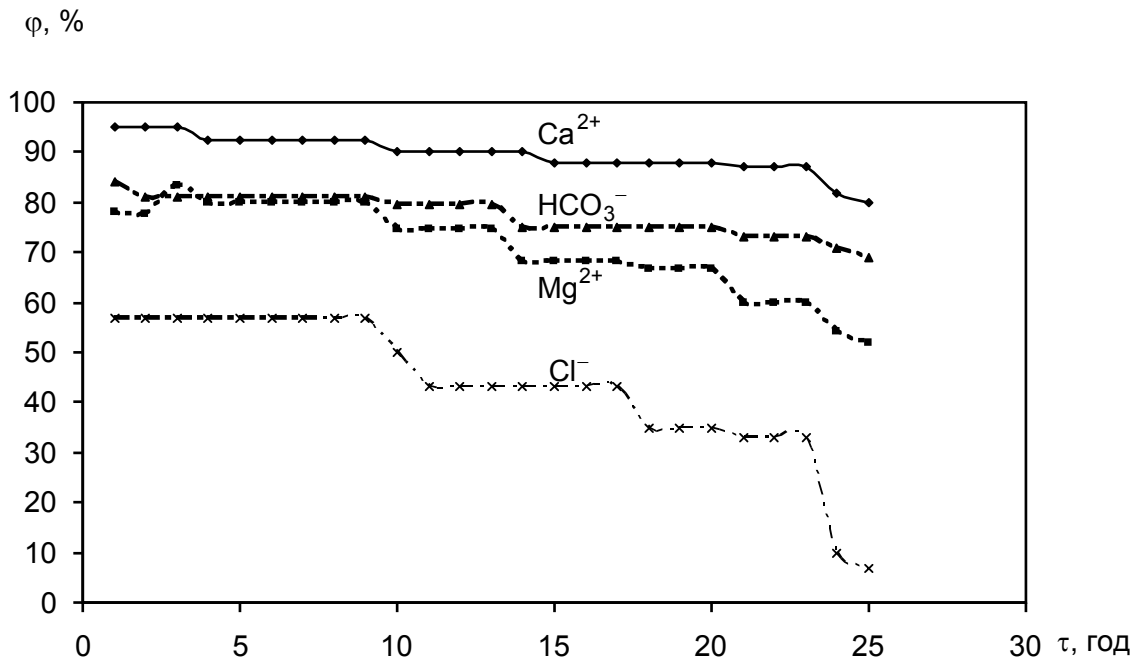


Рис. 3. Залежність селективності (ϕ) мембрани *Filmtec TW30 -1812-50* від часу (τ) для компонентів модельного водного розбавленого розчину при тиску $P = 18$ атм

Широке використання баромембранних процесів дійшло навіть до окремих родин і квартир. Це викликало необхідність дослідження цих процесів на реальних водах і, особливо, дослідження мембран, як основного чинника, що впливає на процеси коригування сумарної концентрації водного розбавленого розчину, окремих його компонентів і їх співвідношення.

В таблиці 2 представлені результати експериментальних досліджень з водами джерел водопостачання – річок Дніпро та Десна, з водою, яка пройшла очистку на станції централізованої водопідготовки – водопровідною водою Солом'янського району м. Києва, водою локальних джерел водопостачання – водою колодязя та бутильованою водою фірми Вонаqua.

Проби 1, 2, 3, 4, 5 відбирались по черзі через 24 години.

Таблиця 2

**Зміна показників води різних джерел водопостачання з часом τ
після зворотного осмосу**

Показники	Бутильована вода мембрана <i>Koch Membrane Systems</i> , тиск $P = 10$ атм					
	Вихідна вода	Проби після зворотного осмосу				
		1	2	3	4	5
Водневий показник рН	7,83	7,64	8,05	8,22	8,22	8,3
HCO_3^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	359,9 (5,9)	100,0 (1,64)	112,2 (1,84)	224,5 (3,68)	224,5 (3,68)	305,0 (5,0)
Cl^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	30,53 (0,86)	17,75 (0,5)	17,75 (0,5)	28,4 (0,8)	28,4 (0,8)	29,82 (0,84)
Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³	3,8	0,64	0,64	1,44	1,68	2,48
Mg^{2+} , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	8,51 (0,7)	4,86 (0,4)	4,86 (0,4)	8,51 (0,7)	10,7 (0,88)	16,5 (1,36)
Ca^{2+} , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	62,12 (3,1)	4,8 (0,24)	4,8 (0,24)	6,0 (0,3)	16,0 (0,8)	22,4 (1,12)
Fe^{3+} , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.
NO_3^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.
NO_2^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.
NH_4^+ , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.
Окислюваність (KMnO_4), мг/дм ³	1,6	2,08	1,2	1,84	1,84	2,0
Сухий залишок, мг/дм ³	405,52	127,4	83,5	155,1	167,3	221,2

Таблиця 2. Продовження

Показники	Вода р. Дніпро мембрана <i>Filmtec</i> , тиск $P = 18$ атм					Вода р. Десна мембрана <i>Filmtec</i> , тиск $P = 18$ атм				
	Вихідна вода	Проби після зворотного осмосу				Вихідна вода	Проби після зворотного осмосу			
		1	2	3	4		1	2	3	4
Водневий показник рН	8,12	6,73	6,73	6,76	6,78	8,6	6,2	6,12	6,0	6,0
HCO_3^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	201,3 (3,3)	39,04 (0,64)	41,5 (0,68)	53,68 (0,88)	53,68 (0,88)	264,3 (4,3)	48,8 (0,8)	48,8 (0,8)	48,8 (0,8)	48,8 (0,8)
Cl^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	39,04 (0,81)	20,0 (0,41)	20,0 (0,41)	24,8 (0,51)	24,8 (0,51)	104,0 (2,16)	56,0 (1,16)	56,0 (1,16)	56,0 (1,16)	68,7 (1,43)
Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³	22,4 (0,63)	14,2 (0,4)	14,2 (0,4)	15,62 (0,44)	15,62 (0,44)	28,4 (0,8)	14,2 (0,4)	14,2 (0,4)	14,9 (0,42)	14,9 (0,42)
Mg^{2+} , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	3,9	0,73	0,73	0,8	0,8	6,0	0,53	0,60	0,60	0,66
Ca^{2+} , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	12,16 (1,0)	4,98 (0,41)	4,98 (0,41)	5,35 (0,44)	5,35 (0,44)	29,2 (2,4)	4,0 (0,33)	4,62 (0,38)	4,62 (0,38)	5,22 (0,43)
Fe^{3+} , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	58,1 (2,9)	6,4 (0,32)	6,4 (0,32)	7,21 (0,36)	7,21 (0,36)	72,1 (3,6)	4,0 (0,2)	4,4 (0,22)	4,4 (0,22)	4,64 (0,23)
NO_3^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	0,01	0,06	0,03	0,01	0,01
NO_2^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	7,5 (0,12)	6,0 (0,08)	6,0 (0,08)	6,0 (0,08)	6,0 (0,08)
NH_4^+ , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02
Окислюваність (КМпО ₄), мг/дм ³	0,23 (0,012)	0,08 (0,004)	0,03	0,02	0,02	0,28 (0,015)	0,15 (0,008)	0,15 (0,008)	0,15 (0,008)	0,15 (0,008)
Сухий залишок, мг/дм ³	2,4	1,76	1,28	1,36	1,84	2,0	2,0	1,36	0,96	0,96
Водневий показник рН	232,6	65,2	66,3	79,8	79,8	373,7	108,84	109,8	110,5	124,04

Таблиця 2. Закінчення

Показники	Водопровідна вода мембрана <i>Filmtec</i> , тиск $P = 18$ атм					Вода колодязя мембрана <i>Filmtec</i> , тиск $P = 22$ атм				
	Вихідна вода	Проби після зворотного осмосу				Вихідна вода	Проби після зворотного осмосу			
		1	2	3	4		1	2	3	4
Водневий показник рН	7,62	6,53	6,53	6,85	6,65	8,2	7,1	7,33	7,56	7,6
HCO_3^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	161,0 (2,63)	48,8 (0,8)	48,8 (0,8)	52,8 (0,86)	61,0 (1,0)	222,65 (3,65)	32,94 (0,54)	35,38 (0,58)	39,04 (0,64)	68,32 (1,12)
СГ, мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	110,4 (2,3)	83,2 (1,7)	80,0 (1,6)	80,0 (1,6)	110,4 (2,3)	50,4 (1,05)	36,8 (0,76)	36,8 (0,76)	42,3 (0,88)	42,3 (0,88)
Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³	32,0 (0,9)	14,2 (0,4)	15,0 (0,42)	15,0 (0,42)	19,17 (0,54)	15,89 (0,44)	14,2 (0,4)	14,2 (0,4)	14,2 (0,4)	14,2 (0,4)
Mg^{2+} , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	4,32	0,53	0,56	0,73	0,93	4,8	0,56	0,64	0,72	1,08
Ca^{2+} , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	12,64 (1,03)	4,0 (0,33)	4,0 (0,33)	6,0 (0,5)	6,4 (0,53)	9,73 (0,8)	4,25 (0,35)	4,25 (0,35)	4,37 (0,36)	4,8 (0,4)
Fe^{3+} , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	65,7 (3,27)	4,0 (0,2)	4,6 (0,23)	4,6 (0,23)	8,0 (0,4)	80,16 (4,0)	4,25 (0,21)	5,81 (0,29)	7,21 (0,36)	13,6 (0,68)
NO_3^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.
NO_2^- , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.
NH_4^+ , мг/дм ³ (мг-екв/дм ³)	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.
Окислюваність (KMnO_4), мг/дм ³	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.
Сухий залишок, мг/дм ³	1,36	2,24	1,76	1,60	1,36	2,0	2,2	1,8	1,6	1,6
Водневий показник рН	301,2	129,8	128,0	132,0	174,5	271,63	76,0	78,7	87,6	113,4

На рисунках 4–6 представлені залежності основних параметрів баромембранних процесів на прикладі водопровідної води. Це залежності селективності мембрани φ від часу τ , концентрації компонентів ($C_{\text{вих}}$) від часу τ та коефіцієнту зниження концентрації $K_{\text{зк}}$ від часу τ , де:

—◆— Ca^{2+} - -■- - Mg^{2+} - -▲- - HCO_3^- - - * - - SO_4^{2-}
 - - * - - Cl^- ·····+····· Сух. зал. - -●- - Окисл.

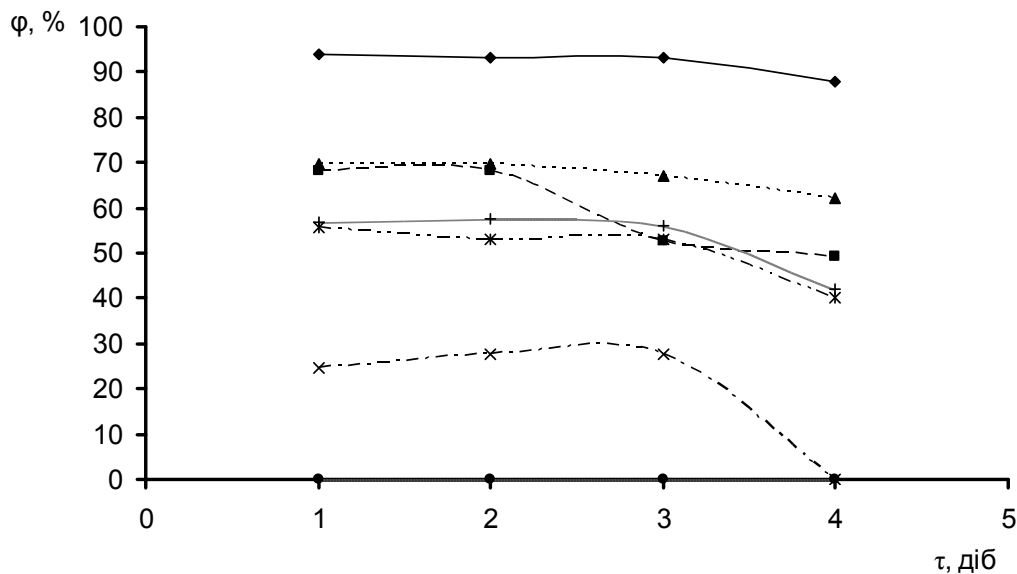


Рис.4. Залежність селективності (φ) мембрани *Filmtec TW30-1812-50* від часу (τ) для компонентів водопровідної води при тиску $P = 18$ атм. (1,8 МПа)

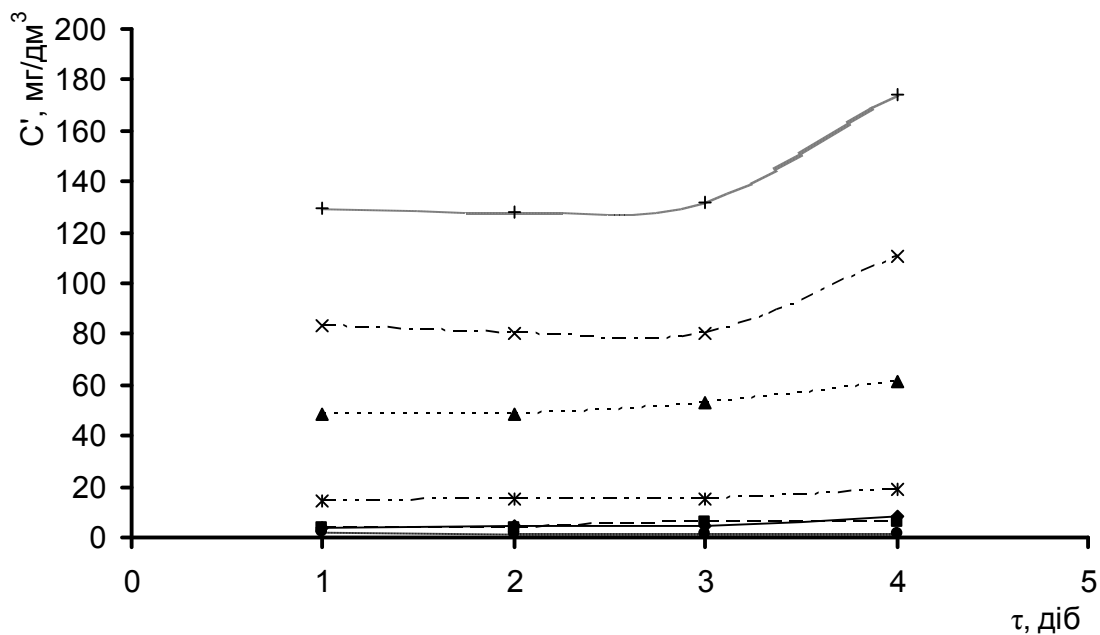


Рис.5. Залежність концентрації компонентів ($C_{\text{вих}} = C'$) водопровідної води від часу (τ) на мембрані *Filmtec TW30-1812-50* при тиску $P = 18$ атм.

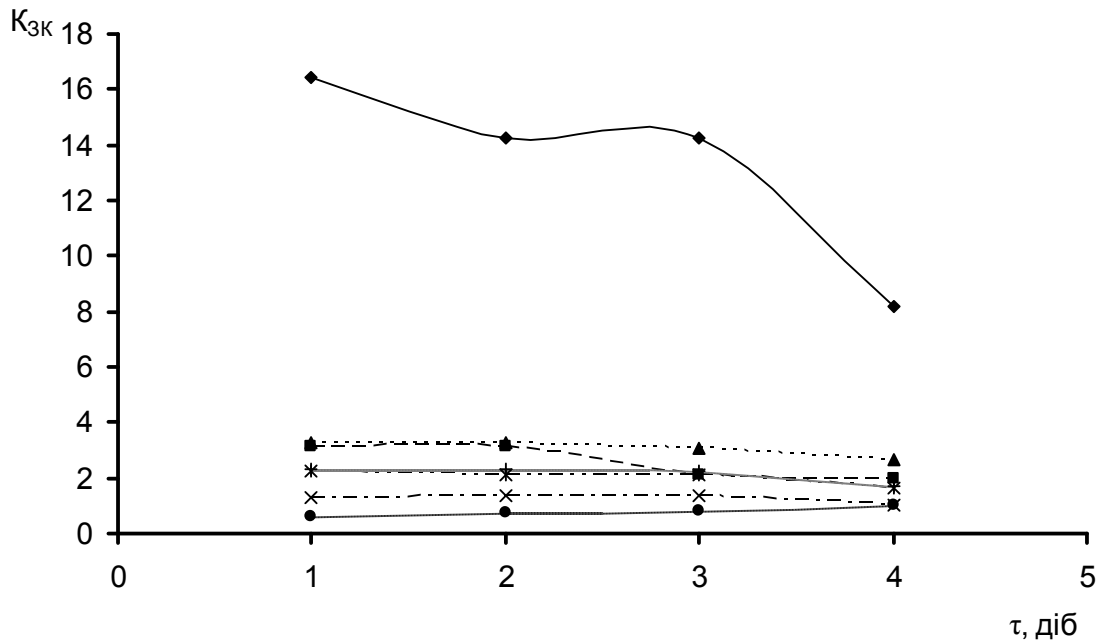


Рис.6. Залежність коефіцієнту зниження концентрації ($K_{зк}$) компонентів водопровідної води від часу (τ) на мембрані *Filmtec TW30-1812-50* при тиску $P = 18$ атм

Результати експериментальних досліджень дозволили зробити висновки про вплив баромембранних процесів на зміну якісного і кількісного складу корегованого водного розбавленого розчину і, особливо, зміну концентрації і співвідношення фундаментальних компонентів питної води. Так, в процесі коригування складу водних розбавлених розчинів співвідношення і концентрації фундаментальних компонентів Ca^{2+} і Mg^{2+} як 2:1 змінюються на протилежні до рекомендованих для фізіологічної повноцінності людини – 1:2, а в окремих випадках – коригування приводить взагалі до повного видалення одного із цих компонентів, а за нормативами вони повинні бути $Ca^{2+}=25...75$ мг/дм³, $Mg^{2+}=10...50$ мг/дм³. Відзначено також значне зниження значення рН після мембрани до 6,0...6,6 замість необхідного 7,7...8,3.

Повстає також проблема вимивання органічних речовин із шарів мембрани у оброблюваний розбавлений водний розчин в процесі зворотного осмосу, що підтверджується підвищенням значення перманганатної окислюваності в перших пробах експериментів.

В ході проведення експериментальних досліджень виявлено проблему нерівномірності розподілу властивостей мембрани по всій поверхні її полотна, що значно знижує ефективність баромембранних процесів.

Тому авторами запропоновані рекомендації як для дослідників, так і для користувачів баромембранних технологій при коригуванні розбавлених водних розчинів – питної води.

Рекомендації при використанні баромембранних процесів і апаратів для коригування розбавлених водних розчинів – питної води

З метою вирішення таких складних проблем як зміна концентрації і співвідношення фундаментальних компонентів питної води, а також значення показника рН, необхідно вирішити наступні задачі:

- розробка і створення відповідних селективних мембран та розділення стадії зворотного осмосу на окремі функціональні етапи. Окремою повинна бути розв'язана задача створення мембран, які б підтримували значення рН водних розбавлених розчинів в межах 7,7...8,3;

- необхідно дотримуватись індивідуального контролю параметрів розбавленого водного розчину – питної води: сумарний (наприклад, за кольором: зелений – жовтий – червоний) або звернення до відповідних організацій, які б робили аналізи і відповідні висновки у момент пуску баромембранної установки і в період її експлуатації;

- використовувати для коригування значень рН спеціальні фільтри з відповідними сорбентами, в залежності від складу вихідного розбавленого водного розчину;

- при використанні сучасного обладнання і мембранної технології необхідно їх облаштовувати приладами для контролю значень концентрації фундаментальних компонентів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) і їх співвідношень та, особливо, значення рН.

Для вирішення проблеми вимивання органічних речовин з мембран в питну воду необхідно:

- в процесі створення композитних полімерних мембран використовувати або синтезувати полімери, що мають високу стійкість до розчинення у воді;

- перед безпосереднім використанням мембрани в баромембранних процесах промити її водою з температурою 20...25°C при паралельному контролюванні зниження концентрації речовин, які вимиваються з мембран, до допустимих значень перманганатної окислюваності 4,0 мгО₂/дм³.

Підлягають контролю і причини нестаціонарної роботи апаратів, однією із яких може бути нерівномірність розподілу властивостей по поверхні мембранного полотна.

Вирішення цієї проблеми можливе тільки при вдосконаленні існуючих технологій виготовлення мембран і, особливо, створення мембран на основі нових полімерів, стійких до водних розчинів.

В цілому, для забезпечення коригування водних розбавлених розчинів – питної води заданої, в сучасному розумінні її властивостей, необхідно створювати багатостадійні технологічні схеми з їх розподілом на функціональні етапи на стадіях ультра-, нанофільтрації і зворотного осмосу

для здійснення коригування складу вод джерел водопостачання – неорганічної і органічної складової.

Список літератури

1. Гапула О.В. Безпека життєдіяльності та проблеми і задачі забезпечення людини питною водою / О.В. Гапула, М.В. Камченко, О.П. Величенко, Я.М. Заграй // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. – 2008. – № 10. – С. 19–24.

2. Гончарук В.В. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды / В.В. Гончарук, В.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин, В.В. Марьяренко // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 1. – С. 3–17.

3. Успенская Е.В. Изучение структуры воды на субмолекулярном уровне для разработки новых методов стандартизации и контроля качества минеральных вод и жидких лекарственных форм: Дисс... кандидата хим. наук: 15.00.02 / Успенская Елена Валерьевна / Москва, 2007. – 150 с.

4. Смирнов А.Н. Структура воды: гигантские гетерофазные кластеры воды / А.Н. Смирнов, В.Б. Лапшин, А.В. Балышев, И.М. Лебедев, В.В. Гончарук, А.В. Сыроешкин // Химия и технология воды. – 2005. – № 2. – С. 11–37.

5. Кравченко М.В. Баромембранні процеси при підготовці питної води (аналіз гіпотез і механізмів) / М.В. Кравченко, О.В. Гапула, Я.М. Заграй // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. – 2008. – № 11. – С. 12–24.

6. Пат. 93623 України, МПК G01N13/04. Прилад для наукових досліджень та визначення технологічних параметрів процесів в системі «вода джерел водопостачання – мембрана – чиста (питна) вода» / Я.М. Заграй, М.В. Кравченко, О.В. Гапула – № а200913375; заявл. 23.12.2009; опубл. 25.02.2011, Бюл. №4.

7. Камченко М.В. Дослідження процесів в системі «напівпроникна мембрана - розчин» в технології підготовки питної води / М.В. Камченко, О.В. Гапула, О.П. Величенко, Я.М. Заграй // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. – 2007. – № 9. – С. 42–48.

8. Симонов И.Н. Самосогласованные ионные системы / И.Н. Симонов, Я.М. Заграй. – Киев: «Вища школа», 1992. – 120 с.

9. Симонов I.M. Континуальна теорія поля і фізико-хімія багатокомпонентних систем / I.M. Симонов, Я.М. Заграй // Вісті Академії інженерних наук України. – 1994 р. - №2. – С. 113–128.

10. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев, 1987. – 833 с.