

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Київський національний університет
будівництва і архітектури

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут телекомунікацій
і глобального інформаційного простору

Екологічна безпека та природокористування

Environmental safety and natural resources

Збірник наукових праць

ВИПУСК 43

2022

**Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет будівництва і архітектури
Національна академія наук України
Інститут телекомунікацій і глобального інформаційного простору**

**Ministry of Education and Science of Ukraine
Kyiv National University of Construction and Architecture
National Academy of Sciences of Ukraine
Institute of Telecommunications and Global Information Space**

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ТА ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ

ENVIRONMENTAL SAFETY AND NATURAL RESOURCES

Збірник наукових праць

Випуск 3 (43), липень-вересень 2022 р.

Заснований у 2008 р.
Виходить 4 рази на рік

Academic journal

Issue 3 (43), July-September 2022

Founded in 2008
The journal is published 4 times a year

КИЇВ 2022

KYIV 2022

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР:

О.М. ТРОФИМЧУК, д-р техн. наук,
проф., чл.-кор. НАНУ

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА:

О.С. ВОЛОШКІНА, д-р техн. наук, проф.

Н. КАСАГЛІ, професор, Італія

Н. МАРГВЕЛАШВІЛІ, PhD, Австралія

Ю.І. КАЛЮХ, д-р техн. наук, проф.

ВИКОНАВЧИЙ РЕДАКТОР:

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В.О. ВАСЯНИН, д-р техн. наук

О.М. ГУНЧЕНКО, канд. техн. наук, проф.

С.О. ДОВГІЙ, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
академік НАНУ

В.Б. ЄГОРОВ, д-р техн. наук

С.В. ЗАЙЦЕВ, д-р техн. наук, проф.

Н.В. КАСАТКІНА, д-р техн. наук

О.В. КОПІЙКА, д-р техн. наук, проф.

Г.М. КОЧЕТОВ, д-р техн. наук, проф.

Т.І. КРИВОМАЗ, д-р техн. наук, проф.

О.Є. КРУЖИЛКО, д-р техн. наук

В.О. МІЛЕЙКОВСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.

Т.О. НЕГРІЙ, канд. техн. наук

О.В. НЕСТЕРЕНКО, д-р техн. наук

Д.В. СТЕФАНІШИН, д-р техн. наук

С.В. СУКАЧ, д-р техн. наук, проф.

О.М. ТЕРЕНТЬЄВ, д-р техн. наук

О.М. ТИХЕНКО, д-р техн. наук, проф.

Т.М. ТКАЧЕНКО, д-р техн. наук

В.М. ТРИСНЮК, д-р техн. наук

В.О. УСТИМЕНКО, д-р фіз.-мат. наук, проф.

В.Ф. ФРОЛОВ, д-р техн. наук, проф.

Д.І. ЧЕРНІЙ, д-р техн. наук

С.Й. ШАМАНСЬКИЙ, д-р техн. наук

Є.О. ЯКОВЛЄВ, д-р техн. наук

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА РАДА

М.Й. ВАЛЕРІ, проф., Польща

Д. МІНТЕР, проф., Великобританія

А. МІШО, дослідник, Франція

М.Г. МУСТАФАЄВ, д-р с.-г. наук, Азербайджан

Я. ПЕКУТІН, проф., Польща

ПІНГ ЛУ, проф., Китай

Рекомендовано до друку Вченою радою
Київського національного університету будівництва і архітектури
(протокол № 2 від 11.11.22)

Збірник наукових праць включено до Переліку наукових фахових видань України (категорія "Б"), в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора наук та доктора філософії за напрямом "технічні науки" за спеціальностями 101, 183 (Наказ Міністерства освіти і науки України від 02.07.2020 № 886), 263 (Наказ Міністерства освіти і науки України від 15.11.2022 № 1026)

ОСНОВНІ ТЕМАТИЧНІ РОЗДІЛИ ЗБІРНИКА

- Екологічна безпека та основи природокористування
- Цивільна безпека
- Інформаційні ресурси та математичне моделювання
- Дискусійні повідомлення

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ

03186, м. Київ, Чоколівський бульв., 13,
Інститут телекомунікацій і глобального
інформаційного простору НАН України

Телефони: (044) 245-87-97

(044) 524-22-62

E-mail: e.voloshki@gmail.com

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 14146-3117 Р від 27.05.2008 р.

Електронна версія збірника в Інтернеті
<http://www.es-journal.in.ua> українською
та англійською мовами



Creative Commons «Attribution» 4.0 WorldWide

ЗМІСТ

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ТА ОСНОВИ ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ

Олійник О.Я., Телима С.В., Калугін Ю.І., Олійник Є.О. Моделювання і розрахунки параметрів сумісної очистки органічних забруднень (ОЗ) і сполук азоту (N) в біореакторах з використанням закріпленого біоценозу (біоплівки).....	5
Самченко Д.М., Кочетов Г.М., Васильєв О., Дереча Д.О., Скірта Ю.Б., Ластівка О.В. Енергоощадна технологія переробки відпрацьованих травильних розчинів з одержанням феромагнітних сполук.....	22
Мандрик О.М., Охарєв В.О., Триснюк Т.В., Михайлюк Р.Й. Моніторинг забруднення басейну Дністра внаслідок підтоплень та інших надзвичайних ситуацій.....	35
Кравченко М.В., Василенко Л.О. Дослідження основних властивостей зворотноосмотичних мембран та їх вплив на зміну фізико-хімічного складу водних розчинів.....	43
Qurbanov E.A., Mustafayev M.G. Assessment of degradation of semidesert and arid steppe field landscapes and pasture lands under the condition of modern climate change.....	56
Жукова О.Г., Негода Н.В. Прогноз змін кліматичних факторів міста Київ та їх вплив на життєвий цикл будівель.....	64

ЦИВІЛЬНА БЕЗПЕКА

Biruk Y. Designing finishing materials with a gradient of electrophysical properties...	73
---	----

ІНФОРМАЦІЙНІ РЕСУРСИ ТА МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

Stefanyshyn D.V. What could we have learnt from the previous flood data to predict losses caused by the 1980, 1986, and 1998 catastrophic floods in Ukrainian Transcarpathian?	81
Зорін Д.О. Електронні картографічні ГІС-моделі екологічного стану Дністровського каньйону	110
ДО ВІДОМА АВТОРІВ.....	119

CONTENTS

ENVIRONMENTAL SAFETY AND NATURAL RESOURCES

Oliynyk O.Ya., Telyma S.V., Kalugin Yu.I., Oliynyk Ye.O. Modeling and calculations of parameters of the joint treatment of organic contaminations (OC) and nitrogen (N) compounds in bioreactors with using of the fixed biocenosis (biofilm).....	5
Samchenko D.N., Kochetov G.M., Vasiliev A., Derecha D.A., Skirta Y.B., Lastivka O.V. Energy-saving technology for processing of exhausted etching solutions with obtaining of ferromagnetic compounds.....	22
Mandryk O.M., Okhariev V.O., Trysnyuk T.V., Mykhailyuk R.Y. Monitoring of Dniester watershed pollution by reason of flooding and other environmental disasters.....	35
Kravchenko M.V., Vasilenko L.O. Investigation of the main properties of reverse osmosis membranes and their influence on changes in the physico-chemical composition of aqueous solutions.....	43
Qurbanov E.A., Mustafayev M.G. Assessment of degradation of semidesert and arid steppe field landscapes and pasture lands under the condition of modern climate change.....	56
Zhukova O., Nehoda N. Forecast of changes in climate factors of the city of Kyiv and their impact on the life cycle of buildings.....	64

CIVIL SAFETY

Biruk Y. Designing finishing materials with a gradient of electrophysical properties....	73
--	----

INFORMATION RESOURCES AND MATHEMATICAL MODELING

Stefanyshyn D.V. What could we have learnt from the previous flood data to predict losses caused by the 1980, 1986, and 1998 catastrophic floods in Ukrainian Transcarpathian?	81
Zorin D.O. Electronic cartographic GIS models of the environmental state of the Dniester canyon.....	110
INFORMATION FOR AUTHORS.....	119

UDC 628.16.08

Marina V. Kravchenko, Cand. Sc. (Tech.), Associate Professor
ORCID ID: 0000-0003-0428-6440 **e-mail:** marina-diek@ukr.net

Lesya O. Vasylenko, Cand. Sc. (Tech.), Associate Professor
e-mail: lesya.kiev@ukr.net

Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, Ukraine

INVESTIGATION OF THE MAIN PROPERTIES OF REVERSE OSMOSIS MEMBRANES AND THEIR INFLUENCE ON CHANGES IN THE PHYSICO-CHEMICAL COMPOSITION OF AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract. *The article discusses the relevance and features of the use of reverse osmosis when adjusting the physico-chemical composition of aqueous solutions and especially the composition of drinking water. The main element of any reverse osmosis plant is a semi-permeable membrane, which is a polymer composite material of uneven density. It has been shown that reverse osmosis membranes must meet certain requirements, the main of which are selectivity to the components that are removed at this functional stage, compliance with a high level of permeability, i.e. stable physical and chemical properties during their operation. The main physicochemical properties of membranes (selectivity, specific productivity, concentration reduction factor, separation factor) and methods for their calculation are described. The effect of temperature on the change in the selectivity and specific productivity of a semipermeable membrane for $MgCl_2$ and $CaCl_2$ salts has been experimentally studied. It has been proven that an increase in the temperature of the solution leads to an increase in the selectivity of the membrane and a linear decrease in the specific productivity. Experimental studies were carried out on model solutions to study the effect of pressure on the change in membrane selectivity. It is shown that the shrinkage of the membrane structure is especially noticeable in the first hours of its operation, which leads to a decrease in the selectivity of the membrane. A practically steady state in terms of selectivity usually occurs in 4–5 hours. It was studied that with an increase in the concentration of salts in the initial solution, a decrease in the specific productivity of the membrane and an increase in selectivity occur. It is shown that the selectivity of the studied membrane in the presented range of concentrations is higher for electrolytes of the 2:2 type than for electrolytes of the 2-1 type. The parametric dependences of the change in selectivity and the concentration reduction factor of the Filmtec TW30-1812-50 membrane over time for the components of a “model multicomponent solution” at a pressure of $P = 18$ atm are given.*

Keywords: *aqueous solution; reverse osmosis; membrane; membrane properties; selectivity; specific productivity; concentration reduction factor; osmotic pressure; temperature; aqueous solution concentration; dependence*

М.В. Кравченко, Л.О. Василенко

Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗВОРотноОСМОТИЧНИХ МЕМБРАН ТА ЇХ ВПЛИВ НА ЗМІНУ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Анотація. В статті розглянуто актуальність та особливості використання зворотного осмосу при коригуванні фізико-хімічного складу водних розчинів і, особливо, складу питної води. Основним елементом будь-якої установки зворотного осмосу є напівпроникна мембрана, що являє собою композитний полімерний матеріал нерівномірної щільності. Показано, що мембрани для зворотного осмосу повинні задовольняти певним вимогам, основними з яких є селективність до компонентів, які видаляються на даному функціональному етапі, відповідність високому рівню проникності, тобто мати високу питому продуктивність та володіти стійкою структурою, фізичною міцністю і хімічною стійкістю до середовища та стійкими фізико-хімічними властивостями в процесі їх експлуатації. Описано основні фізико-хімічні властивості мембран (селективність, питома продуктивність, коефіцієнт зниження концентрації, коефіцієнт розділення) та наведено методи їх розрахунку. Експериментально досліджено вплив температури на зміну селективності і питокої продуктивності напівпроникної мембрани для солей $MgCl_2$ та $CaCl_2$. Доведено, що збільшення температури розчину призводить до зростання селективності мембрани та лінійного зменшення її питокої продуктивності. Проведено експериментальні дослідження на модельних розчинах з вивчення впливу тиску на зміну селективності мембрани. Показано, що усадка структури мембрани особливо помітна в перші години її роботи, що призводить до зниження селективності мембрани. Практично сталий режим за селективністю зазвичай настає через 4–5 год. Досліджено, що зі збільшенням концентрації солей у вихідному розчині відбувається зниження питокої продуктивності мембрани та зростання селективності. Представлено, що селективність досліджуваної мембрани в представленому діапазоні концентрацій є вищою для електролітів типу 2:2, ніж для електролітів типу 2-1. Наведені параметральні залежності зміни селективності та коефіцієнта зниження концентрації мембрани Filmtec TW30-1812-50 з часом для компонентів «модельного багатокомпонентного розчину» при тиску $P = 18$ атм.

Ключові слова: водний розчин; зворотний осмос; мембрана; властивості мембрани; селективність; питома продуктивність; коефіцієнт зниження концентрації; осмотичний тиск; температура; концентрація водного розчину; залежність

DOI: <https://doi.org/10.32347/2411-4049.2022.3.43-55>

Вступ

В якості стадії демінералізації в системах підготовки питної води, особливо на локальному рівні, мембранні технології набувають все більш широкого використання як в світовій практиці, так і в Україні. Перш за все проблема водопідготовки та водоочистки набуває актуальності в умовах воєнного стану та відновлення країни для попередження цілої низки інфекційних захворювань (вірусний гепатит А, черевний тиф, дизентерія, холера, ротавірусні інфекції,

лептоспіроз тощо) і хвороб, що пов'язані з хімічним забрудненням води (водно-нітратна метгемоглобінемія, флюорози, отруєння токсинами синьо-зелених водоростей тощо).

Мембрани є основними елементами мембранних установок, у конструктивні особливості яких входить напівпроникна перегородка, що забезпечує при створенні рушійної сили (осмотичний тиск) розділення початкової суміші на два потоки – *пермеат*, або фільтрат (потік речовин, що пройшли через напівпроникну мембрану) і *концентрат* (потік речовин, що не пройшли через напівпроникну мембрану в процесі розділення).

Найбільшого поширення набули мембранні процеси, що протікають під дією тиску (баромембранні процеси). За розміром затримуваних частинок баромембранні процеси розділяються на: зворотний осмос, нанофільтрація, ультрафільтрація, мікрофільтрація. Групи відрізняються один від одного величиною робочого тиску, інтервалом розмірів пор у мембрані, величиною питомої продуктивності мембран.

Енергія A в цих процесах розділення складається з роботи стискання A_c і роботи продавлювання $A_{пр}$:

$$A = A_c + A_{пр} . \quad (1)$$

Робота стискання рідини дуже мала і нею можна знехтувати. $A_{пр}$ можна знайти за формулою:

$$A_{пр} = \Delta P \cdot V, \quad (2)$$

де ΔP – перепад тиску на мембрані;

V – кількість рідини, що продавлюється.

Мембранні методи в останні роки почали широко використовуватися в низці розвинених країн, таких як США, Японія, Франція, Саудівська Аравія, Кувейт, інші країни Близького та Середнього Сходу, як в промислових масштабах, так і на побутовому рівні.

При виборі мембранного методу очистки водопровідної води в домашніх умовах важливу роль відіграє значення тиску води у водопровідній мережі, який в містах України в середньому не перевищує 0,05–1,5 МПа [1].

Мікро- і ультрафільтрація (робочий тиск 0,05–0,5 МПа) та частково нанофільтрація (робочий тиск 0,4–1,0 МПа) відповідають цим вимогам і можуть бути використані без додаткових пристроїв (насосів) для доочистки водопровідної води. Оскільки внаслідок мікрофільтрації вода очищується тільки від механічних забруднень і завислих частинок, то для очистки від полімерних сполук, колоїдів, важких металів, солей жорсткості ефективними є ультра- і нанофільтрація.

Зворотноосмотичні установки та апарати, які працюють при значеннях тиску 1,5–2,0 МПа, видаляють із води всі домішки, в тому числі і різні солі, коригуючи тим самим склад питної води на фізико-хімічному рівні.

Процес зворотного осмосу – це процес фільтрування розчинів під тиском через напівпроникні мембрани, які пропускають розчинник (воду) і повністю або частково затримують молекули або іони розчинених речовин. В основі цього мембранного процесу лежить явище осмосу – самовільного

проникнення розчинника крізь мембрану в розчин. Тиск, за якого встановлюється динамічна рівновага потоку розчинника крізь мембрану, відповідає осмотичному тиску розчину даної концентрації. Якщо з боку розчину прикласти тиск, який перевищує осмотичний, то переніс розчинника буде здійснюватися у зворотному напрямку, що і дало назву процесу зворотного осмосу [2].

Із такої спрощеної схеми випливає, що рушійною силою зворотного осмосу являється різниця між прикладеним гідростатичним тиском і осмотичним тиском розчину, яка є наслідком різниці концентрацій з обох боків мембрани, що приводить до явища дифузії.

На відміну від інших типів фільтрів, побутова установка зворотного осмосу – ефективний і практичний метод доочистки питної води в домашніх умовах, яку можна приєднати безпосередньо до водопровідного крану або встановити під мийкою, на стіні, в шафах тощо [3].

Зазвичай у комплектацію зворотноосмотичної побутової установки входять: фільтри попередньої очистки, зворотноосмотична мембрана, фільтр фінішної очистки та накопичувальний резервуар.

Фільтри попередньої очистки дозволяють звільнити воду від грубодисперсних домішок, від розчинених речовин, які можуть або пошкодити мембрану (активний хлор), або стати причиною відкладень на її поверхні органічних речовин, що є небажаним для мембранних процесів і може призвести до отруєння, розпаду і виділення органічних речовин в питну воду (значення перманганатної окислюваності води, яка подається на мембрану, допускається до $3,0 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$).

У типових побутових системах зворотного осмосу найчастіше встановлюються три елементи для попередньої очистки води:

1. Фільтр механічної фільтрації для видалення крупних механічних суспензій і домішок, розміром більше 5 мкм.
2. Фільтр адсорбційної очистки з використанням вугільного наповнювача, що видаляє з води залишковий вміст хлору, низькомолекулярні органічні речовини і пестициди.
3. Елемент для видалення дрібних механічних домішок, розміром менше 1 мкм.

Стадія попередньої очистки має важливе значення для установки в цілому, тому що дозволяє значно збільшити термін основного циклу роботи мембрани до циклу її відновлення.

Відомими виробниками у світовому рейтингу зворотноосмотичних побутових установок на сьогодні є: Ecosoft (Україна), Fito Filter (Ізраїль), BlueFilters (Німеччина), Puricom (Іспанія), Aqualine (Тайвань), BWT (Австрія), Zepter (Швейцарія).

Основним елементом будь-якої установки зворотного осмосу є напівпроникна мембрана, що являє собою композитний полімерний матеріал нерівномірної щільності. Цей полімер утворений з декількох шарів, що нерозривно пов'язані між собою. Мембрана діє як перепона для всіх розчинених солей, органічних і неорганічних молекул з молекулярною масою більше 100, але молекули води вільно проходять крізь неї, створюючи потік [4].

Мембрани для зворотного осмосу повинні задовольняти наступним основним вимогам [5]:

- мати основну властивість мембран – селективність до компонентів, які видаляються на даному функціональному етапі, і дозволяти зберігати співвідношення компонентів в оброблюваній воді при використанні їх для підготовки питної води заданої якості;
- відповідати високому рівню проникності, тобто мати високу питому продуктивність;
- володіти стійкою структурою, фізичною міцністю і хімічною стійкістю до середовища та стійкими фізико-хімічними властивостями в процесі їх експлуатації.

Щоб мати змогу ефективно використовувати метод зворотного осмосу для коригування складу водних розчинів і, особливо, питної води, необхідні знання щодо розрахунку одного із основних параметрів цих процесів – осмотичного тиску та дослідження основних фізико-хімічних властивостей мембран і їх залежності від різних чинників.

В роботі [6] наведено методику теоретичного розрахунку коефіцієнта активності γ в широкому діапазоні концентрацій для всієї гами компонентів, які присутні у водах джерел водопостачання, що дозволяє значно вдосконалити і розширити застосування баромембранних методів, зокрема методу зворотного осмосу, при коригуванні складу водних розчинів.

Теоретичний розрахунок коефіцієнтів активності відкриває принципово нові, ефективно та економічно виправдані, можливості в області розрахунку параметрів установок і використання баромембранних методів в процесі коригування складу водних розчинів в широкому діапазоні концентрації і, особливо, в області високих концентрацій [6].

До основних фізико-хімічних властивостей мембран відносять наступні.

Селективність – здатність мембрани мати різну проникність по відношенню до різних компонентів суміші, що розділяється. Мірою селективності зворотноосмотичних мембран є коефіцієнт затримки речовини ϕ , що характеризує зміну співвідношення компонентів суміші до і після мембрани.

Селективність ϕ (%) процесу розділення через напівпроникні мембрани визначають наступним чином:

$$\phi = \left(\frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вих}}}{C_{\text{вх}}} \right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{C_{\text{вих}}}{C_{\text{вх}}} \right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

де $C_{\text{вих}}$ – концентрація суміші (компонента суміші) на виході із мембрани (концентрація фільтрату або пермеату);

$C_{\text{вх}}$ – концентрація суміші (компонента суміші) на вході в мембрану [5].

На механізм селективної проникності мембран впливають такі фактори, як тиск, температура, гідродинамічні умови, електричні і магнітні поля, ультразвукові хвилі та ін. Вибір робочого тиску залежить від виду процесу, природи і концентрації розчину, що розділяється, типу мембрани, конструкції апарату, гідравлічного опору міжмембранного каналу і дренажу і т. д.

Для мембран, які застосовуються в баромембранних процесах, використовують таку характеристику, як *питома продуктивність (проникність мембрани)* – об'ємний потік, що проходить через одиницю поверхні мембрани за одиницю часу і чисельно виражається:

$$G = \frac{V}{F \cdot \tau}, \quad (4)$$

де V – кількість фільтрату, отриманого за одиницю часу τ з одиниці робочої поверхні F мембрани (в $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{добу})$, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$).

Така властивість напівпроникних мембран, як *коефіцієнт зниження концентрації*, розраховується наступним чином:

$$K_{\text{ЗК}} = \frac{C_{\text{ВХ}}}{C_{\text{ВИХ}}}. \quad (5)$$

Коефіцієнт розділення (фактор розділення) розчинених речовин через напівпроникну мембрану розраховується:

$$K_p = \left(\frac{C_{A1}}{C_{A2}} \right) / \left(\frac{C_{B1}}{C_{B2}} \right), \quad (6)$$

де C_{A1} , C_{A2} , C_{B1} , C_{B2} – концентрації компонентів А і В у розчині на вході в мембрану і на виході з мембрани.

Пористість (об'ємна частка пор) в загальному випадку є важливою характеристикою мембрани, так як гідродинамічна проникність тим вища, чим більша пористість. Найбільш важливий розмір пор, так як він визначає селективність і в значній мірі проникність мембрани. Проте, не лише середній розмір пор впливає на селективність. Як теорія, так і експеримент показують на можливість збереження високої селективності при збільшенні розмірів пор з одночасним наданням мембрані електричного заряду і гідрофільності. Для характеристики цієї можливості необхідно розглядати зворотний осмос з позиції теоретичної електрохімії мембран [7].

Метою представленої роботи є дослідження основних характеристик (проникності, селективності, коефіцієнта зниження концентрації) зворотноосмотичних мембран, залежність їх від різних чинників та вплив на зміну фізико-хімічного складу розбавлених водних розчинів.

Експериментальна частина

Для експериментальних досліджень були використані зворотноосмотичні мембрани виробництва США фірми Filmtec типу TW30-1812-50. Це зворотноосмотична мембрана на основі поліаміду, з робочим тиском до 2,0 МПа (максимальний тиск – 6 МПа), мікрознімок структури якої представлений на рис. 1.

Температура є одним з основних параметрів, що впливають на показники будь-якого процесу переносу маси, зокрема й у процесі зворотного осмосу.

Аналіз даних про вплив температури на селективність і проникність напівпроникних мембран при розділенні розчинів неорганічних речовин показує, що з підвищенням температури до 50°C проникність мембрани зменшується [8]. Однак при розділенні розчинів органічних речовин підвищення температури призводить до збільшення рухливості молекул води і не впливає на дисперсійні сили, що призводить до зростання селективності. Це є результатом підвищення температури і збільшення ймовірності зіткнення неполярних молекул, що є наслідком утворення великих молекулярних

комплексів внаслідок додаткової гідрофобної взаємодії. Утворені комплекси, міцно зв'язуючись з поверхнею полімеру, блокують пори, зменшуючи в них поперечний переріз потоку рідини і питому проникність мембрани.

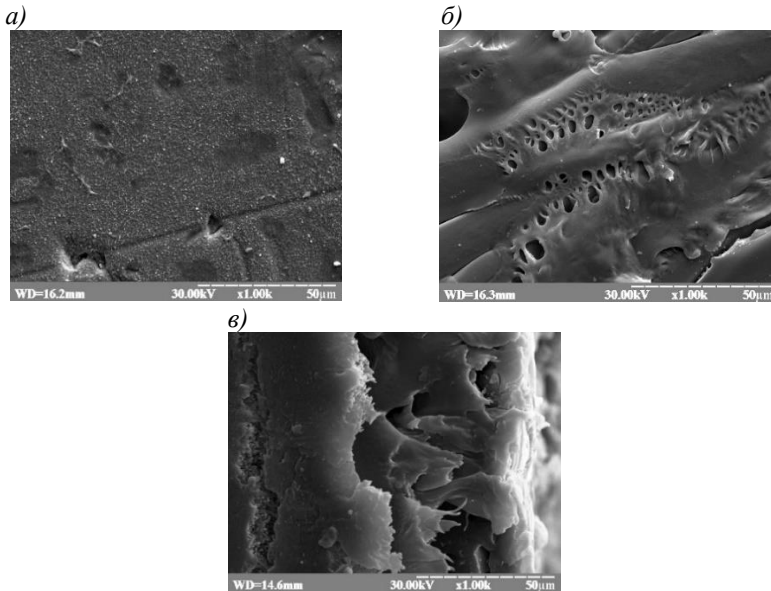


Рис. 1. Мікрознімок структури мембрани Filmtec TW30-1812-50: верх мембрани (а); низ мембрани (б); ребро мембрани (в)

Вплив температури на зміну селективності мембрани можна пояснити взаємодією трьох складових масопереносу в процесі зворотного осмосу – конвективно-фільтраційної, дифузійної та електростатичної.

Для вивчення впливу температури на зміну селективності і питомої продуктивності напівпроникної мембрани було проведено експеримент для солей $MgCl_2$ та $CaCl_2$, результати якого зображено на рис. 2.

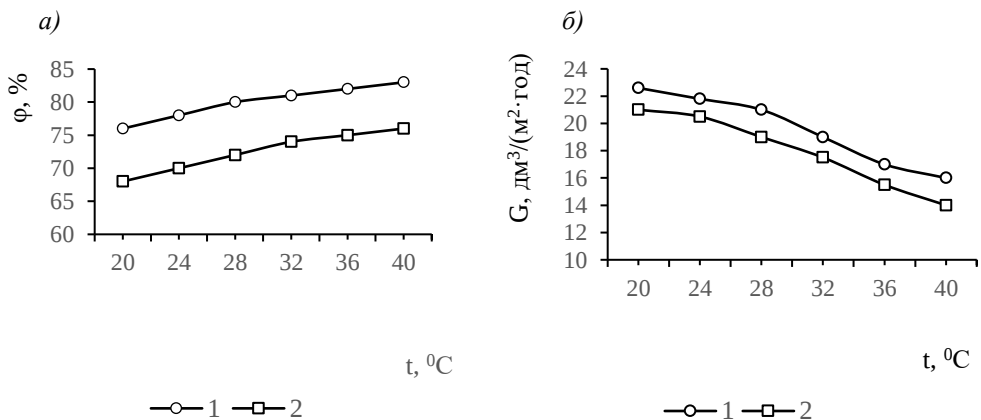


Рис. 2. Залежність селективності (ϕ , %) (а) та питомої продуктивності (G , $dm^3/(m^2 \cdot год)$) (б) полімерної мембрани Filmtec типу TW30-1812-50 від зміни температури (t , $^{\circ}C$) на прикладі модельних розчинів а): 1 – $MgCl_2$; 2 – $CaCl_2$. $C(Mg^{2+}) = 3$ мг-екв/ dm^3 ; $C(Ca^{2+}) = 3$ мг-екв/ dm^3 при робочому тискові $P = 1,8$ МПа

Збільшення температури розчину призводить до зменшення товщини шару «зв'язаної» води та порушення упорядкованості її молекул у структурі цього шару, а також збільшення конвективного потоку через мембрану, що викликає зростання селективності мембрани. Збільшується коефіцієнт дифузії та, відповідно, проникність катіонів через мембрану зростає. Крім того, зі збільшенням температури зменшується щільність поверхневого заряду, що робить мембрану більш проникною для розчинених у воді іонів. Як видно із рис. 2, питома продуктивність мембрани зі зростанням температури лінійно зменшується, що також не суперечить літературним даним [8].

Таким чином, вплив температури на мембранне розділення залежить від природи розчинених компонентів, причому швидкість проникнення цих компонентів через мембрану, в порівнянні зі швидкістю течії води, зі зміною температури може відрізнятися. Це явище можна використовувати для більш повного розділення сумішей на їх складові компоненти. З огляду на це, зворотний осмос доцільно проводити при температурі навколишнього середовища (звичайно 20–25°C) [8].

Важливим фактором, що впливає на процес зворотного осмосу, є робочий *тиск*, який забезпечує зворотноосмотичну фільтрацію. Із збільшенням робочого тиску збільшується рушійна сила процесу і, відповідно, зростає величина ефективної проникності мембрани по відношенню до розчинника (пермеату). У тих випадках, коли мембрана не змінює своєї структури під дією тиску, то її проникність лінійно зростає із збільшенням тиску, і, оскільки проникність мембрани для розчиненої речовини мала порівняно з її проникністю для розчинника (води), то загальна проникність зворотноосмотичної мембрани добре описується рівнянням:

$$G = A \cdot (P - \Delta\pi), \quad (7)$$

де G – проникність мембрани для води;

A – константа для системи «мембрана – розчин» при певних зовнішніх умовах;

P – величина робочого тиску;

$\Delta\pi$ – різниця осмотичних тисків розчинів по обидва боки мембрани.

Але при підвищених тисках полімерні мембрани не зберігають своєї первісної структури і ущільнюються. Це відбивається на величині константи « A » у рівнянні (7). Тобто, при постійному впливові тиску на полімерні мембрани спостерігаються значні залишкові деформації. Зі збільшенням перепаду робочого тиску через мембрану зростає рушійна сила зворотного осмосу і збільшується питома продуктивність мембран. Однак при високих тисках полімерні мембрани піддаються ущільненню, що при визначеному значенні тиску, який залежить від структури мембрани, може нейтралізувати ефект, пов'язаний з підвищенням рушійної сили. Крім того, при високих тисках мембрани швидше піддаються забрудненню зваженими в розчині мікрочастинками, оскільки в цих умовах забруднюючим часткам легше проникнути через пори мембрани, а на поверхні мембрани утвориться більш щільний осад затриманих мікрочастинок.

Як показують експериментальні дослідження, усадка структури мембрани особливо помітна в перші години її роботи, що призводить до зниження селективності мембрани. Практично сталий режим за селективністю зазвичай настає через 4–5 год (рис. 3).

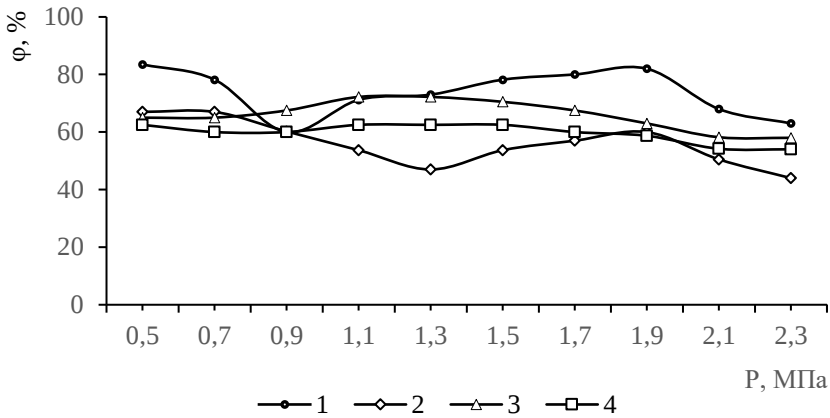


Рис. 3. Залежність селективності (ϕ , %) полімерної мембрани Filmtec типу TW30-1812-50 від зміни тиску (P , МПа) на прикладі модельних розчинів: 1 – NaCl (5,0 г/дм³); 2 – Na₂CO₃ (4,0 г/дм³); 3 – Mg(NO₃)₂ (4,0 г/дм³); 4 – CdCl₂ (4,0 г/дм³)

На робочі характеристики мембран (питома продуктивність і селективність) впливає **концентрація розчинених речовин**. Зі збільшенням концентрації солей у вихідному розчині відбувається зниження питомої продуктивності мембрани. Це пояснюється зменшенням рушійної сили процесу розділення внаслідок зростання осмотичного тиску в розчині. Внесок у зниження питомої продуктивності вносить і ефект концентраційної поляризації (КП). Вплив концентраційної поляризації на процеси мембранного розділення негативний, тому що підвищення концентрації розчиненої речовини біля поверхні викликає збільшення осмотичного тиску розчину і знижується рушійна сила процесу розділення. Відомо, що у концентрованих розчинах розвиток шару КП відбувається швидше і ефект блокування пор сильніший [9].

Крім того, при високих концентраціях вихідного розчину зростає осмотичний тиск і зменшується частка вільної води біля поверхні мембрани. Тому правильний вибір робочого інтервалу концентрацій – найважливіша передумова нормальної експлуатації мембранних апаратів. Криві, що характеризують залежність селективності полімерної зворотноосмотичної мембрани від концентрації розчинених речовин, наведено на рис. 4, з якого випливає, що в області невисоких концентрацій селективність мембрани залишається практично постійною, а потім із зростанням концентрації – знижується. В цілому, як для солей кальцію, так і магнію питома продуктивність мембрани зменшується практично вдвічі зі збільшенням жорсткості вихідного розчину від 2 до 50 мг-екв/дм³.

В результаті проведених експериментів щодо впливу концентрації та природи солі на селективність зворотноосмотичної мембрани Filmtec типу TW30-1812-50 (рис. 4, а, б) встановлено, що селективність по відношенню до кальцію нижча, ніж по солях магнію. Таку закономірність можна пояснити з позицій капілярно-фільтраційної складової процесу переносу. Катіон магнію Mg²⁺ має більш високу ентальпію гідратації порівняно з іоном кальцію Ca²⁺ ($\Delta H(\text{Mg}^{2+}) = 1955$ кДж/моль; $\Delta H(\text{Ca}^{2+}) = 1616$ кДж/моль), отже, гідратна

оболонка катіону магнію міцніша. Таким чином, катіон кальцію легше проникає в шар зв'язаної води на поверхні і всередині пор мембрани, тому і селективність щодо його солей нижча.

Як представлено на рис. 4, селективність досліджуваної мембрани в представленому діапазоні концентрацій є вищою для електролітів типу 2:2, ніж для електролітів типу 2-1. Цей факт можна пояснити як із позицій капілярно-фільтраційної, так і електростатичної складової переносу (взаємодія між мембраною і розчином). Радіус сульфат-іону більше, ніж радіуси нітрату та хлориду, завдяки чому, він краще затримується мембраною ($r(\text{SO}_4^{2-}) = 0,230 \text{ нм}$; $r(\text{Cl}^-) = 0,181 \text{ нм}$). Заряд SO_4^{2-} вище, ніж у нітрату та хлориду, а визначальну роль у загальну затримуючу здатність напівпроникної мембрани вносить електростатичний механізм, згідно з яким чим більший заряд іона, тим вища селективність мембрани.

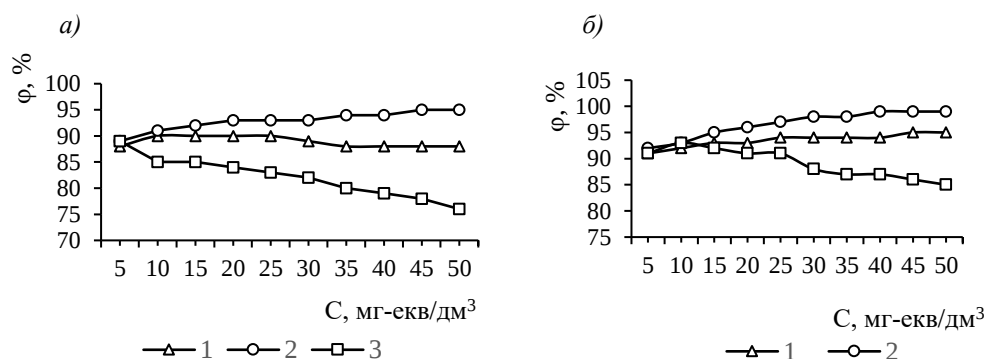


Рис. 4. Залежність селективності (ϕ , %) полімерної мембрани Filmtec типу TW30-1812-50 від впливу природи аніону та зміни концентрації (C , мг-екв/дм³) солі на прикладі модельних розчинів: а) 1 – CaCl_2 ; 2 – CaSO_4 ; 3 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; б) 1 – MgCl_2 ; 2 – MgSO_4 ; 3 – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, при робочому тискові $P = 1,8 \text{ МПа}$

Також можна відзначити, що селективність щодо нітрат-іонів нижча, ніж щодо хлорид-іонів. Незважаючи на те, що аніони Cl^- та NO_3^- мають однаковий заряд, радіус нітрат-іону більший. Отже, щільність заряду NO_3^- нижче, ніж у хлориду. Виходячи з цього, знижується електростатичне відштовхування NO_3^- від подвійного електричного шару, що пояснює знижену селективність мембрани за нітратами.

Параметральна залежність селективності мембрани (ϕ) від часу (τ) (рис. 5, а) передається вихідними кривими зі зміною ряду: $\text{Mg}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^-$. Вихідні криві процесу, в залежності від значень концентрації розчину, носять лінійний характер (крива для Mg^{2+}), або зі спадаючим періодичним ступінчастим їх зниженням в часі (криві HCO_3^- , Ca^{2+} , Cl^-).

Аналогічна до вищеописаних параметральна залежність коефіцієнта зниження концентрації $K_{\text{КЗ}}$, розрахованого за рівнянням 5, з часом τ (рис. 5, б) з тою різницею, що ряд аніонів і катіонів приймає наступний вигляд: $\text{Mg}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^-$ і ця параметральна залежність для іонів HCO_3^- , Ca^{2+} і Cl^- носить лінійний характер, а для Mg^{2+} – різко ступеневий, що доводить необхідність, при розділенні стадії зворотного осмосу на етапи по коригуванню компонента Mg^{2+} , підбирати відповідні мембрани, які б

вирівнювали залежність K_{K3} від τ і дозволяли відповідно технологічно оформлювати цей процес.

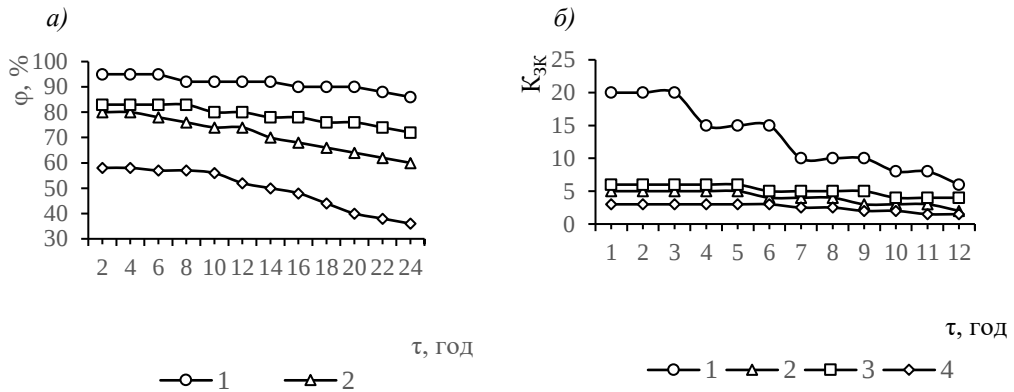


Рис. 5. Зміна селективності (ϕ , %) (а) та коефіцієнта зниження концентрації (K_{K3}) (б) мембрани Filmtex TW30-1812-50 з часом (τ , год) для компонентів «модельного багатокомпонентного розчину» при тиску $P = 18$ атм: 1 – Mg^{2+} ; 2 – Ca^{2+} ; 3 – HCO_3^- ; 4 – Cl^-

Висновок

У результаті проведених експериментальних досліджень визначено залежність основних характеристик (селективність, питома продуктивність, коефіцієнт зниження концентрації) напівпроникної зворотноосмотичної мембрани Filmtex TW30-1812-50 від таких факторів, як зміна температури розчину, тиску, концентрації розчину та часу.

Необхідно зазначити, що фільтраційні процеси дзеркально відображають 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, зміна робочого тиску та тривалість фільтрувального процесу.

Доведено, що підвищення температури розчину призводить до зростання селективності мембрани, при цьому питома продуктивність мембрани лінійно зменшується.

Як показали експериментальні дослідження, підвищення робочого тиску призводить до усадки структури мембрани, яка, особливо, помітна в перші години її роботи, що є наслідком зниження селективності мембрани. Практично сталий режим за селективністю зазвичай настає через 4–5 год.

Практика застосування зворотного осмосу показує, що в умовах тривалої експлуатації оптимальний перепад тиску для напівпроникних полімерних мембран складає 1,5–6 МПа, а для мембран у виді порожніх волокон – 2–3 МПа.

Внаслідок збільшення концентрації солей у вихідному розчині відбувається зниження питомої продуктивності мембрани. В області невисоких концентрацій селективність мембрани залишається практично постійною, а потім із зростанням концентрації – знижується.

Експериментальні дані дозволяють зробити висновок про те, що в більшості випадків зворотний осмос можна ефективно використовувати при концентрації електролітів, що не перевищує 5–10% для одновалентних солей, 10–15% – для двовалентних і 15–20% – для багатовалентних солей.

Важливим висновком є те, що для пари таких фундаментальних компонентів, як Ca^{2+} та Mg^{2+} , селективність мембрани Filmtec по відношенню до магнію значно вища, ніж до кальцію, результатом чого є дуже важливий висновок про зміну природного співвідношення в питних водах $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$ з 2:1 на значення 1:2 відповідно, що різко впливає на якість розбавленого водного розчину та вимагає обґрунтування і вдосконалення циклу зворотного осмосу на розподіл його на етапи з окремим регулюванням видалення із води Ca^{2+} та Mg^{2+} і доведенням його до природної норми, тобто співвідношення концентрацій як 2:1.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Брик М.Т. Питна вода і мембранні технології (огляд) / М.Т. Брик, Р.Р. Нігатуллін, А.Л. Алпатова // Наукові записки НаУКМА. Спецвипуск. – 1999. – Т.9, Ч. II. – С. 409–411.
2. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1978. – 351 с.
3. Кравченко М.В. Застосування методу зворотного осмосу для доочистки питної води / М.В. Кравченко, О.С. Волошкіна, Л.О. Василенко // Екологічна безпека та природокористування: збірник наукових праць / Київський національний університет будівництва і архітектури; відп. ред. О.С. Волошкіна, О.М. Трофимчук. – Київ: КНУБА, 2021. – №4 (40). – С. 32–45.
4. Кравченко М.В. Зворотний осмос – як метод доочистки питної води на локальному рівні / М.В. Кравченко // Актуальні проблеми, пріоритетні напрямки та стратегії розвитку України : тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної онлайн-конференції, м. Київ, 10 лютого 2022 р. ; редкол. : О.С. Волошкіна (гол. ред.) [та ін.] – Київ. : ІТТА, 2022. – С. 113–116.
5. Праценко С.А. Химическая и термическая стабильность мембран / С.А. Праценко, Л.В. Ларченко, А.В. Бильдюкевич // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14, №10. – С. 764–768.
6. М. Kravchenko, Y. Berezhnytska, O. Hunchenko, L. Vasylenko, K. Haba. The theoretical calculation of activity coefficients in the use of baromembrane methods for water treatment. International Conference of Young Professionals «GEOTERRACE-2021». European Association of Geoscientists & Engineers, Oct 2021, Volume 2021, p. 1–5. DOI: <https://doi.org/10.3997/2214-4609.20215K3028>
7. Духин С.С. Электрохимия мембран и обратный осмос / С.С. Духин, М.П. Сидорова, А.Э. Ярошук. – Л.: Химия, 1991. – 192 с.
8. Лейси Р.Е. Основы электромембранных процессов // Технологические процессы с применением мембран / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Мазитова. – М.: Мир, 1976. – С. 11–28.
9. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. Учебное пособие / Р.Г. Кочаров – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 143 с.

Стаття надійшла до редакції 09.04.2022 і прийнята до друку після рецензування 29.07.2022

REFERENCES

1. Brick, M.T., Nihatullin, R.R., & Alpatova, A.L. (1999). Drinking water and membrane technologies (review). *Scientific notes of NaUKMA. Special issue*, 9, 409-411 [in Ukrainian].
2. Dytner, Yu.I. (1978). Reverse osmosis and ultrafiltration: A textbook. Moscow: Himija [in Russian].
3. Kravchenko, M.V., Vasylenko, L.O., & Voloshkina, O.S. (2021). Application of reverse osmosis method for post-treatment of drinking water. *Ecological safety and nature management: collection of scientific works*, 4(40), 32-45 [in Ukrainian].
4. Kravchenko, M.V. (2022). Reverse osmosis – as a method of purification of drinking water at the local level. In *Current issues, priorities and development strategies of Ukraine: abstracts of the IV International scientific-practical online conference*, (pp. 113-116). Kyiv, Ukraine: ITTA [in Ukrainian].
5. Protsenko, S.A., Larchenko, L.V., & Bil'djukevich, A.V. (1992). Chemical and thermal stability of membranes. *Chemistry and technology of water*, 14(10), 764-768 [in Russian].
6. Kravchenko, M., Berezhnitska, Y., Hunchenko, O., Vasylenko, L., & Haba, K. (2021). The theoretical calculation of activity coefficients in the use of baromembrane methods for water treatment. In *International Conference of Young Professionals «GEOTERRACE-2021»*. European Association of Geoscientists & Engineers, (pp. 1–5). doi: <https://doi.org/10.3997/2214-4609.20215K3028>
7. Dukhin, S.S., Sidorova, M.P., & Jaroshuk, A.Je. (1991). Electrochemistry of membranes and reverse osmosis: A textbook. Leningrad: Himija [in Russian].
8. Lacey, R.E. (1976). Fundamentals of electromembrane processes. In *Technological processes with the use of membranes* (pp. 11–28). Moscow: Mir [in Russian].
9. Kocharov, R.G. (2007). Theoretical foundations of reverse osmosis: A textbook. Moscow: RHTU im. D. I. Mendeleeva [in Russian].

The article was received 09.04.2022 and was accepted after revision 29.07.2022

Кравченко Марина Василівна

кандидат технічних наук, доцент кафедри охорони праці та навколишнього середовища Київського національного університету будівництва і архітектури

Адреса робоча: 03037 Україна, м. Київ, пр. Повітрофлотський, 31

ORCID ID: 0000-0003-0428-6440 **e-mail:** marina-diek@ukr.net

Василенко Леся Олексіївна

кандидат технічних наук, доцент кафедри охорони праці та навколишнього середовища Київського національного університету будівництва і архітектури

Адреса робоча: 03037 Україна, м. Київ, пр. Повітрофлотський, 31

e-mail: lesya.kiev@ukr.net