

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**Інститут (факультет) Навчально-науковий інститут харчових технологій**  
**Кафедра Технології цукру і підготовки води**

**«До захисту в ЕК»**  
Директор інституту(декан факультету)  
\_\_\_\_\_ Кочубей-Литвиненко О.В.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

**«До захисту допущено»**  
Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ Гусятинська Н.А.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА**

зі спеціальності \_\_\_\_\_ 181 «Харчові технології»  
(код та назва спеціальності)

освітньо-професійної програми «Технології води та водопідготовки харчових виробництв»

на тему: Удосконалення технології очищення води шляхом використання гідродинамічно модифікованих мембран зворотного осмосу на підприємстві фасованих питних вод потужністю 12 м<sup>3</sup>/год.

Виконав: здобувач 2 курсу, групи ТВ-2-9М

\_\_\_\_\_ Хазов Роман Юрійович \_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я, по батькові повністю) (підпис)

Керівник \_\_\_\_\_ Чернова Наталія Миколаївна \_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я та по батькові повністю) (підпис)

Консультанти \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали) (підпис)

\_\_\_\_\_ (прізвище та ініціали) (підпис)

\_\_\_\_\_ (прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент \_\_\_\_\_ Забнева О.В. \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що в цій кваліфікаційній роботі немає запозичень із праць інших авторів без відповідних посилань.

Здобувач \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2021 р.

# НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Інститут (факультет) Навчально-науковий інститут харчових технологій

Кафедра Технології цукру і підготовки води

Освітній ступінь магістр

Спеціальність 181 «Харчові технології»

(код і назва)

Освітньо-професійна програма «Технології води та водопідготовки харчових виробництв»

## ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач

кафедри ТЦ і ПВ

Гусятинська Н.А.

“ ” 2021 року

## З А В Д А Н Н Я

### НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Хазова Романа Юрійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Удосконалення технології очищення води шляхом використання гідродинамічно модифікованих мембран зворотного осмосу на підприємстві фасованих питних вод потужністю 12 м<sup>3</sup>/год.

керівник роботи: Чернова Наталія Миколаївна, доцент, кандидат технічних наук

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від “ 26 ” 10 2020 року № 872кс

2. Строк подання здобувачем роботи 06.02.21

3. Вихідні дані до роботи потужність підприємства 12 м<sup>3</sup>/год.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ. 1. Наукова частина Літературний огляд. Аналіз сучасних способів проведення окремих технологічних процесів та їх апаратного оформлення апаратно-технологічної схеми відділення, станції. Об'єкти і методи досліджень. Експериментальні дослідження. Оптимізація дослідних даних. 2. Проектна частина. Техніко-економічне обґрунтування виробництва з урахуванням впровадження удосконаленого способу. Структура підприємства, опис відділення, де пропонується впровадження розробки. Вимоги до сировини, що використовується для виробництва, і якості продуктів. Вибір і обґрунтування технологічних режимів виробництва продуктів з впровадженням інноваційної розробки. Технологічні розрахунки. Вибір і розрахунок нового технологічного обладнання. Екологічні аспекти впровадження удосконаленого способу (наукової розробки) у виробництв. Висновки і рекомендації. Список використаних джерел. Додатки.

5. Перелік графічного матеріалу Апаратно-технологічна схема



## Анотація

У кваліфікаційній роботі запропоновано модифікацію використаних мембран зворотного осмосу до ультрафільтраційних за допомогою хімічного окиснення натрій гіпохлоритом. Очищення мембран проведено за допомогою діоксиду хлору в поєднанні з лимонною кислотою.

Представлено технологічну схему для виробництва фасованих питних вод з підземної води з використанням модифікованих зворотноосмотичних мембран для впровадження на виробництві фасованої води потужністю 12 м<sup>3</sup>/год.

Досліджено ефективність видалення нітрат йонів модифікованими мембранами.

Рекомендована переробка концентрату з метою отримання питної води та цінних мінеральних добрив.

Об'єкт дослідження – технологія очищення води від нітрат йонів за допомогою модифікованих мембран зворотного осмосу та її впровадження у виробництво фасованих питних вод.

Предмет дослідження – підземна нітратвмісна вода, відпрацьовані мембрани зворотного осмосу, натрій гіпохлорит.

Робота складається з двох розділів, виконана на 95 сторінках, ілюстрована 10 рисунками і 6 таблицями, висновків, списку бібліографічних джерел з 106 посилань, двох додатків.

Ключові слова: видалення нітратів, зворотноосмотична мембрана, потік пермеату, цетилпіридиній хлорид, модифікація поверхні мембрани.

## **Аннотация**

В квалификационной работе предложено модификацию использованных мембран обратного осмоса в ультрафильтрационные с помощью химического окисления натрий гипохлоритом. Очистка мембран проведено с помощью диоксида хлора в сочетании с лимонной кислотой.

Представлено технологическую схему для производства фасованных питьевых вод с подземной воды с использованием модифицированных обратноосмотических мембран для внедрения на производстве бутилированной воды мощностью 12 м<sup>3</sup> / час.

Исследована эффективность удаления нитрат ионов модифицированными мембранами.

Рекомендуемая переработка концентрата с целью получения питьевой воды и ценных минеральных удобрений.

Объект исследования - технология очистки воды от нитрат ионов с помощью модифицированных мембран обратного осмоса и ее внедрение в производство фасованных питьевых вод.

Предмет исследования - подземная нитратсодержащая вода, отработанные мембраны обратного осмоса, натрий гипохлорит.

Работа состоит из двух разделов, выполненная на 95 страницах, иллюстрирована 10 рисунками и 6 таблицами, заключения, списка библиографических источников из 106 ссылок, двух приложений.

Ключевые слова: удаление нитратов, зворотньоосматична мембрана, поток пермеата, цетилпиридиний хлорид, модификация поверхности мембраны.

## Summary

In the qualification work the modification of the used reverse osmosis membranes to ultrafiltration ones by chemical oxidation of sodium hypochlorite is proposed. The membranes were cleaned with chlorine dioxide in combination with citric acid.

The technological scheme for the production of packaged drinking water from groundwater with the use of modified reverse osmosis membranes for implementation in the production of packaged water with a capacity of 12 m<sup>3</sup> / h is presented.

The efficiency of nitrate ion removal by modified membranes was investigated.

It is recommended to process the concentrate to obtain drinking water and valuable mineral fertilizers.

The object of research is the technology of water purification from nitrate ions with the help of modified reverse osmosis membranes and its introduction into the production of bottled drinking water.

The subject of research - underground nitrate-containing water, spent reverse osmosis membranes, sodium hypochlorite.

The work consists of two sections, performed on 94 pages, illustrated with 10 figures and 6 tables, conclusions, a list of bibliographic sources with 106 references, two appendices.

Key words: nitrate removal, reverse osmosis membrane, permeate flow, cetylpyridinium chloride, membrane surface modification.

## Зміст

Вступ.....	9-10
1. Наукова частина.....	11
1.1. Літературний огляд. Аналіз сучасних способів проведення окремих технологічних процесів та їх апаратного оформлення, апаратурнотехнологічної схеми відділення.....	11-30
1.2. Об'єкти і методи досліджень.....	30
1.2.1. Об'єкти досліджень.....	30-31
1.2.2. Матеріали для досліджень.....	31-32
1.2.3. Структурний аналіз мембрани зворотного осмосу.....	32
1.2.4. Методи досліджень. Методика визначення вмісту нітратів у воді....	32-33
1.2.5. Методика визначення кислотно-лужного балансу.....	33
1.2.6. Визначення вмісту хлоридів.....	33-34
1.3. Експериментальні дослідження.....	34
1.3.1. Експериментальна установка для модифікованої мембрани зворотного осмосу.....	34-36
1.3.2. Модифікація використовуваної зворотноосмотичної мембрани.....	36
1.3.3. Хімічне очищення використаних мембран.....	36-37
1.3.4. Промивка мембран.....	37
1.3.5. Приготування нітратного розчину та проведення експерименту для покращення видалення мембраною нітратів.....	38
1.3.6. Аналітичні дослідження.....	38
1.3.7. Дифракційний аналіз.....	38-39

1.3.8. Вплив робочого тиску на потік пермеату та % видалення солей жорсткості.....	
.39-40	
1.3.9. Регенерація модифікованих мембран після промиивання.....	40-41
1.3.10. Оптимізація дослідних даних.....	41-45
1.4. Висновки за розділом.....	45-46
2. Проектна частина.....	47
2.1. Техніко-економічне обґрунтування виробництва з урахуванням впровадження удосконаленого способу (наукової розробки).....	47-50
2.2. Структура підприємства, опис відділення, де пропонується впровадження розробки.....	50-52
2.3. Вимоги до сировини, що використовується для виробництва, і якості продуктів.....	52-56
2.4. Вибір і обґрунтування технологічних режимів виробництва продуктів з впровадженням інноваційної розробки.....	56-59
2.5. Технологічні розрахунки.....	59-60
2.5.1. Розрахунок витрат і запасів основної і додаткової сировини, тари, допоміжних та пакувальних матеріалів.....	60
2.6. Вибір і розрахунок нового технологічного обладнання.....	60
2.6.1 Розрахунок мембран для зворотного осмосу.....	60-63
2.6.2 Розрахунок катіонообмінника.....	63-69
2.7. Розрахунок площ приміщень.....	69-72
2.7.1.Розрахунок тари.....	72-73
2.7.2.Розрахунок етикетки та кришечки.....	73
2.8. Екологічні аспекти впровадження удосконаленого способу (наукової розробки) у виробництво.....	73-74

Висновки і рекомендації.....	75-76
Додаток А.....	77-78
Додаток Б.....	79-84
Список використаних джерел.....	85-95

## Вступ

### **Актуальність теми.**

Нітрати (солі азотної кислоти) широко розповсюджені в природі речовини. Вони містяться в ґрунті, воді, входять до хімічного складу рослин, є продуктами обміну в організмі людини та тварини. Таке широке розповсюдження нітратів в оточуючому людину середовищі неминуче обумовлює постійний контакт населення з ними.

Порівняно недавно люди зазнавали впливу нітратів тільки у виняткових випадках, наприклад при використанні води, яка формується в геологічних структурах, багатих на селітру. Однак навантаження нітратами на організм людини останнім часом помітно збільшується. Перевищення нітратних навантажень на організм людини може негативно вплинути на стан здоров'я. Встановлено, що нітрати швидко перетворюють (через метаболіти нітратів - нітрити) гемоглобін в метсульфгемоглобін, викликають розвиток гемічної гіпоксії. Крім того вони блокують ферментні системи клітини, що призводить, зокрема, до порушення окисного фосфорилування.

В останні роки їх розглядають, як попередників висококанцерогенних нітрозосполук. Нітрати повністю надходять в організм людини перорально у складі питної води та продуктів харчування. Тому вивчення забрудненості води та харчових продуктів нітратами і чинниками, що впливають на ступінь забруднення, є дуже актуальним.

Універсальних методів очищення води від нітрат-іонів не існує, бо вони є стабільними і добре розчинними сполуками з низькою здатністю до співосадження або адсорбції, і саме ця властивість ускладнює їх видалення з води. Одними з найбільш перспективних методів для видалення є мембранні (зворотний осмос, нанофільтрація, ультрафільтрація). Підбір матеріалів і

робочих параметрів мембранних процесів дозволяє оптимізувати ефективність роботи, видалити домішки і отримати чисту та безпечну воду.

**Мета дослідження.** Метою роботи є удосконалення технології очищення води від нітрат йонів з використанням модифікованої мембрани зворотного осмосу на підприємстві фасованих вод.

Для досягнення поставленої мети передбачено вирішення наступних завдань:

- дослідити процес хімічного окиснення мембрани зворотного осмосу за допомогою водного розчину гіпохлориту натрію;
- перетворити використані мембрани зворотного осмосу та ультрафільтраційні шляхом хімічної обробки недорогим окиснювачем;
- вивчити вплив фонових електролітів, зокрема, хлорид і сульфат-іонів, на параметри зворотноосмотичного процесу очищення води від нітрат-іонів;
- випробувати технологічні параметри процесу очищення нітратовмісних підземних вод на модифікованій мембрані.

**Об'єкт дослідження** - технологія очищення води від нітрат йонів за допомогою модифікованих мембран зворотного осмосу та її впровадження у виробництво фасованих питних вод.

**Предмет дослідження** – підземна нітратвмісна вода, відпрацьовані мембрани зворотного осмосу, натрій гіпохлорит.

**Методи дослідження.** Під час виконання магістерської роботи використовувались стандартні та загальновідомі методи досліджень, що забезпечують виконання поставлених задач. Нітрат-іони через їх хорошу розчинність і стійкість до впливу високої температури не будуть видалені з води кип'ятінням. Для очищення води від нітрат-іонів застосовують біологічний, іонообмінний, адсорбційний, електрохімічний, мембранні методи, а також метод, який полягає в розведенні води, що містить нітрат-іони, чистою водою до нешкідливих концентрацій [1-4].

## Розділ 1. Наукова частина

### 1.1 Аналіз сучасних способів проведення окремих технологічних процесів та їх апаратурного оформлення, апаратурно-технологічної схеми відділення, станції.

Найбільш поширеним методом очищення води від нітрат-іонів є іонообмінний [5]. Сутність цього методу полягає в пропусканні води через фільтри, заповнені синтетичною аніонообмінної смолою, в результаті чого відбувається обмін нітрат-іонів, що містяться у вихідній воді, на еквівалентну кількість аніонів, що містяться в смолі. Потім насичений нітрат-іонами аніоніт піддається регенерації концентрованими розчинами відповідних солей.

Широке застосування на практиці отримав метод хлор-аніонування, при якому замість поглинання нітрат-іонів, в воду виділяються хлорид-іони, а для регенерації іоніту використовується розчин хлориду натрію, як найдешевший і доступний реагент. Однак вміст хлорид-іонів в питній воді обмежений і не повинен перевищувати  $250 \text{ мг/дм}^3$ , тому, якщо сумарна концентрація аніонів сильних кислот (нітрат, хлорид- і сульфат-іонів) у вихідній воді перевищує цю величину, метод хлор-аніонування не може бути використаний. У таких випадках доцільно застосовувати аніонообмінні смоли в карбонатній, бікарбонатній і змішаній карбонатно-бікарбонатної форми [6].

При видаленні нітрат-іонів найчастіше використовують сильноосновні аніоніти. Залежно від ступеня селективності до нітрат-іонів, сильноосновні смоли можна розділити на стандартні, в яких селективність до сульфатів вище, ніж до нітрат-іонів, і нітратселективні, які мають більшу спорідненість до нітрат-іонів. Останні містять триетиламонієву і трибутиламонієву функціональні іоногенні групи, які на відміну від стандартних, містять триметиламонієві групи [7]. При використанні стандартних аніонітів існує небезпека різкого збільшення концентрації нітрат-іонів в фільтраті до рівня, що

перевищує їх початкову концентрацію, оскільки раніше поглинені нітрат-іони в певний момент починають витіснятися сульфат-іонами. При використанні нітрат-селективних аніонітів така небезпека виключена.

В роботі [8] рекомендується застосовувати стандартні аніоніти, в разі, якщо концентрація сульфат-іонів у вихідній воді, не перевищує концентрації нітрат-іонів. При використанні такого методу концентрація нітратів-іонів може бути знижена більш, ніж на 90%, однак при цьому одночасно з нітрат-іонами з води поглинаються також сульфат-іони, і згодом, в результаті десорбції збільшується концентрація хлорид-іонів.

Найпоширенішими нітрат-селективними смолами є Purolite A520E, Amberlite PWA5, Amberlite PWA15, Pure PA202. Всі перераховані завантаження поставляються виробниками в Cl-формі.

При високій загальній жорсткості води і необхідності пом'якшення, доцільно спочатку проводити пом'якшення води, а потім очищення від нітрат-іонів. Неприпустимо проводити видалення нітрат-іонів і пом'якшення в одному фільтрі, так як в процесі регенерації утворюються нерозчинні солі, які викликають злипання смоли і виводять тим самим фільтр з ладу.

Ще один фактор, який слід враховувати при застосуванні іонообмінного способу видалення нітрат-іонів – це відпрацьований розчин, який необхідно утилізувати або викидати, містить натрій в досить високих концентраціях. Іонообмінний метод дозволяє видаляти з води 90% нітрат-іонів.

Обмеження застосування даного методу полягає в тому, що нітрат-іони заміщаються хлорид-іонами, отже в очищеній воді при певних концентраціях нітрат і хлорид-іонів може виникнути перевищення концентрації останніх. В такому випадку даний метод непридатний і перевагу слід віддати системам зворотного осмосу.

Адсорбційні методи очищення води від нітрат-іонів мають багато переваг, перш за все доступність і невисока вартість адсорбентів і просте апаратурне оформлення. Ефективність їх застосування багато в чому визначається правильним підбором адсорбенту.

Активоване вугілля відноситься до числа універсальних адсорбентів. Повідомляється про дослідження адсорбції нітрат-і нітрит-іонів в нейтральній середовищі вугільної тканиною, попередньо обробленої 4М розчином  $H_2BO_4$ . Кислотна обробка сприяє збільшенню ділянок з позитивним зарядом і підвищенню ефективності адсорбції аніонів внаслідок електростатичного притягування. Адсорбційна ємність попередньо обробленої тканини по нітрат- і нітрит-іонів становила відповідно 2,03 і 1,01 ммоль/г (без обробки, відповідно, 0,38 і 0,05 ммоль/г) [9].

Проводили адсорбцію нітрат-іонів з водних розчинів порошкоподібним активованим вугіллям і вуглецевими нанотрубками. Процес доцільно проводити при рН не вище 5. Рівноваги адсорбції досягали за 60 хв. Адсорбційна ємність для порошкоподібного вугілля і вуглецевих нанотрубок становила, відповідно, 10 і 25 ммоль/г. Промислове гранульоване активоване вугілля з шкаралупи кокосових горіхів використовували для адсорбції нітрат-іонів після хімічної активації. Встановлено вплив температури активації на адсорбційну ємність. Оптимальною визнана температура  $500^{\circ} C$ . Обробка хлоридом цинку збільшувала мікропористість гранульованого вугілля і приводила до утворення оксиду цинку в мікро- і мезопорах. Максимальна адсорбційна ємність по нітрат-іонам становила 10,2 мг/г проти 1,7 мг/г для необробленого адсорбенту [10].

У порівняльних дослідженнях адсорбції нітрат-іонів активованим вугіллям з шкаралупи кокосового горіха і бамбуковим деревним вугіллям при рН=2-4 адсорбційна ємність становила, відповідно, 0,266 і 0,104 ммоль/г.

Повідомляється про результати адсорбції нітрат-іонів порошкоподібним деревним бамбуковим вугіллям, прожареним впродовж 1 години при 900 ° С.

При концентрації нітрат-іонів до 10 мг/дм<sup>3</sup> і температурі 10-20 °С адсорбційна ємність становила 1,25 мг/г. У цих же умовах адсорбційна ємність промислового активного вугілля була нижче - 1,09 мг/г.

Для адсорбції нітрат-іонів використовували також волокна активованого вугілля, що містять оксид заліза. В цілому відзначається, що модифікація поверхні вуглецевих адсорбентів, як правило, веде до збільшення адсорбційної ємності по нітрат-іонам [11].

Відомо, що нітрат-іони досить успішно видаляються з водних розчинів адсорбцією на активованому вугіллі АГ-3 і БАУ [12].

З числа глинистих мінералів в якості адсорбентів нітрат-іонів випробовували бентоніт, монтморилоніт, каолініт і галлоїзит. Бентоніт в Са-формі модифікували кислотною термоактивацією соляною і сірчаною кислотою, а потім використовували для адсорбції нітрат-іонів з водного розчину. Кращі результати досягнуті при активації соляною і сірчаною кислотами. Ступінь очищення від нітрат-іонів в цьому випадку становила 22,3% [13].

Немодифіковані бентоніт і каолініт володіють незначними адсорбційними властивостями по відношенню до нітрат-іонів. Адсорбційна ємність немодифікованого галлоїзита становила 0,54 мг/г. Після модифікації гексадецилтриметиламонійбромідом адсорбційна ємність зростала багаторазово - до 14,76, 1,78 і 1,93 мг/г, відповідно, у бентоніту, каолініту і галлоїзиту. Зі збільшенням концентрації гексадецилтриметиламонійброміду адсорбційна ємність каолініту і галлоїзиту зростала ще більш помітно (до 4,87 мг/г у галлоїзита) [14].

Досліджували адсорбцію нітрат-іонів кульками хітозану з води при 30 °С. Масимально адсорбційна ємність становила 92,1 мг/г [15].

Повідомляється про використання цеоліту з покриттям з хітозану після обробки соляною або сірчаною кислотами для адсорбції нітрат-іонів з води при температурах 4 і 20°С. Більш ефективною виявилася обробка соляною кислотою. В цьому випадку адсорбційна ємність по нітрат-іонам досягала 0,74 ммоль/г [16].

Мембранні методи - сучасний інструмент реалізації ряду пріоритетних напрямків розвитку науки, технологій і техніки. Їх практичне значення пов'язано перш за все з вирішенням глобальних проблем, що стоять перед людством у ХХІ ст.: створення високих технологій, забезпечення безпеки проживання, виробництво екологічно чистих продуктів харчування, високоякісної питної води, а також формування належного балансу між вирішенням соціально-економічних проблем і збереженням навколишнього середовища [17].

За допомогою мембранних процесів вдається охопити практично весь діапазон виникають розділових завдань: від найтонших - концентрування ізотопів урану методом газової дифузії, до відносно грубих - мікрофільтраційного очищення рідин від зважених часток субмікронних розмірів.

В даний час зазначені процеси використовують в хімічній, нафтохімічній, газовій, фармацевтичній, мікробіологічній, атомній, електронній, харчовій промисловості, медицині, у водопідготовці з різними цільовими призначеннями, в аналітичному приладобудуванні, в пристроях для перетворення і зберігання інформації і в інших областях. Серед мембранних методів найбільш поширеним є баромембранні процеси, в яких перенесення речовини через мембрану відбувається під дією різниці тисків [18-19].

Завдання, які вирішуються за допомогою баромембранних процесів, можуть переслідувати різні цілі. В першому випадку, це може бути глибоке очищення забруднених вод. В другому, не менш важливе значення, ніж ступінь очищення води, має ступінь концентрування домішок, коли багатоступінчастий процес із застосуванням мембран різного типу дозволяє максимально збільшити вміст речовин, що виділяються при відносно низьких робочих тисках [20]. У третьому - з'являється можливість об'єднання в одному процесі очищення, концентрування і фракціонування речовин [21]. Звідси випливає, що потреби в різноманітних за властивостями мембранних матеріалах, що поєднують високу роздільну здатність і питому продуктивність зі стійкістю в розчинах з широким діапазоном рН і агресивних середовищах, будуть постійно зростати, а асортимент мембран повинен постійно розширюватися.

В [22] досліджено можливості та основні закономірності очищення води від нітратів зворотним осмосом низького тиску. Досліджено, що коефіцієнт затримування  $\text{NO}_3^-$  з підвищенням тиску збільшувався від 89,2% при 0,5 МПа до 93,7% при 2,0 МПа; подальше підвищення тиску зменшувало значення коефіцієнту затримування іонів. При цьому питома продуктивність мембрани лінійно зростала. При підвищенні концентрації  $\text{NO}_3^-$  від 50 до 1000 мг/дм<sup>3</sup> значення коефіцієнту затримування іонів змінювалося в діапазоні 97,3-98,9%, а значення питомої продуктивності мембрани поступово знижувалося від 125,3 до 96,4 дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год). Встановлено, що методом зворотного осмосу низького тиску можна очистити воду, яка містить нітрати, до питної в інтервалі вихідних концентрацій 50-500 мг/дм<sup>3</sup> при відборі пермеата до 90% і в інтервалі 600; 750 і 1000 мг/дм<sup>3</sup> при відборі пермеата, відповідно, до 70, 60 і 40%. При наявності у вихідному розчині іонів хлору з концентрацією від 100 до 1000 мг/дм<sup>3</sup> коефіцієнт затримування нітратів і питома продуктивність мембрани зменшилися, відповідно, з 93,6 до 89,4% і з 99,6 до 83,4 дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год).

Концентрація хлоридів у пермеаті при цьому не перевищувала норм СанПіН [23] і перебувала в діапазоні 2,1 – 37,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Групою авторів роботи [24] вироблено продуктивні асиметричні ацетатембрани целюлози для застосування з використанням зворотного осмосу низького тиску для видалення різних забруднюючих речовин з природних та стічних вод. Встановлено, що солі арилдіазонію при низькій концентрації в їх органічному або водному розчині є матеріалами, здатними до електрохімічного відновлення на вуглецевих напівпровідниках [25-27] або провідники [28]. Ефективність видалення нітрат іонів та іонів амонію із зразків обробленої води була високою. Видалення нітрат-іону вугільною золою становило 100%, з бентонітом 95-100%, тоді як видалення іону амонію вугільною золою становило 87-95% та бентонітом 71-93%, відповідно. Відмічено, що успіх мембранних процесів залежить від належної попередньої обробки, хімічного контролю та мембран зворотного осмосу, стійких до забруднення.

Всі небезпечні наслідки для людини викликають не самі нітрати, а їх метаболіти. При тривалому споживанні питної води і харчових продуктів, які містять значну кількість нітрат-іонів (23,7-100мг/кг), різко підвищується ймовірність захворювання на метгемоглобінемію. Під впливом деяких видів шлункових мікроорганізмів нітрати відновлюються до нітрит-іонів, які блокують утворення гемоглобіну тим, що, відновлюючись, переводять залізо з двовалентного в тривалентний стан, що показано в роботі [29].

Якщо до 60-х років головною небезпекою непомірного використання нітратних добрив вважалася метгемоглобінемія, то зараз більшість дослідників виділяють в якості головної небезпеки надлишку нітрат-іонів ракові захворювання, в першу чергу рак шлунково-кишкового тракту. У присутності нітрит-іонів канцерогенні нітрозаміди і нітрозаміни можуть синтезуватися практично з будь-яких продуктів як у шлунку, так і в кишечнику. У Колумбії

виявлено прямий взаємозв'язок між частотою захворювання на рак шлунку, атрофічним гастритом і високим вмістом нітрат-іонів у воді колодязів, що описано в роботах [30-33]. У різних областях Чилі та Угорщини виявлений зв'язок між кількістю застосовуваних азотних добрив і смертністю від раку шлунка. Було виявлено, що у дітей, які п'ють воду з високим вмістом нітрат-іонів, спостерігається тенденція до збільшення зростання і маси при зменшенні окружності грудної клітки, м'язової сили кистей рук і життєвої ємності легень. Тобто діти, як і рослини, прискорено набирали вагу.

Виявлені порушення співвідношень свідчать про дисгармонії фізичного [34-35]

розвитку дітей. Причиною цих порушень слід вважати тривалу інтоксикацію нітрат-іонами [36].

Допустима добова доза нітрат-іонів, за даними експертів ВООЗ, становить 5 мг на 1 кг маси тіла або 350 мг для людини з масою тіла 70 кг. За концентрації нітрат-іонів у воді на рівні гігієнічного нормативу (50 мг/дм<sup>3</sup>) протягом доби з 3 дм<sup>3</sup> води в організм людини може надійти 135 мг нітрат-іонів. Гострі отруєння у дорослих спостерігалися під час вступу 1-4 г нітрат-іонів. Доза 8 г нітрат-іонів може привести до загибелі людини, а доза 13-14 г є абсолютно смертельною [37].

Нітрат-іони часто є причиною отруєння у великої та дрібної рогатої худоби. Встановлено також, що нітрат-іони порушують нормальні репродуктивні функції тварин організмів, перешкоджаючи імплантації яйцеклітини або порушуючи гормональний баланс. На рослини нітрат-іони не роблять токсичної дії [38].

Труднощі видалення нітрат-іонів з води полягає в тому, що вони є стабільними і добре розчинні в воді з низькою здатністю до осадження або адсорбції [39]. Для очищення води з концентрацією нітратів 50 - 150 мг/дм<sup>3</sup> все

ширше застосовується нанофільтрація [40]. Очищення водних розчинів, що містять нітрати, а також реальних стічних вод із застосуванням нанофільтраційних мембран вивчали в роботах [41,43-47], в яких показано вплив різних чинників.

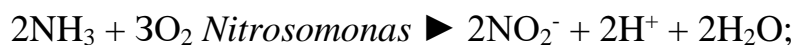
У попередній роботі [42] досліджено витяг нітрат-іонів з водних розчинів мембраною ОПМН-П в присутності низькомолекулярних амінів: уротропіну і гуанідину. Встановлено, що присутність в розчині гуанідину призводить до зниження ступеня затримування нітратів мембраною в два - три рази в порівнянні з розчинами, що не містять даний амін, а наявність уротропіну в нейтральному і кислому областях рН в еквімолярному співвідношенні до нітрат-іонів дозволяє підвищити ступінь їх затримування на 10%. Вихідні розчини з масовою концентрацією  $10 \text{ г/дм}^3$  готували наступним чином: нітратів - по наважці солі  $\text{KNO}_3$ , хлоридів - по наважці  $\text{NaCl}$ , а полігексаметиленгунідин і етоній - по наважці відповідних реагентів. Проби для експериментів отримували розведенням цих розчинів дистильованою водою. Процес нанофільтрації проводили в лабораторній установці прямооточного типу з магнітною мішалкою, куди попередньо поміщали нанофільтраційні мембрану ОПМН-П, робоча поверхня якої становила  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ . Пробу, що містить нітрати з концентрацією  $100 \text{ мг/дм}^3$ , і реагент (полігексаметиленгунідин або етоній) заливали в систему і проводили баромембранний поділ при тиску  $1,0 - 1,1 \text{ МПа}$ . Потім відбирали три порції пермеата, визначали концентрацію нітратів і розраховували ступінь затримування для кожної порції з урахуванням концентрації нітратів у вихідній пробі. Для визначення концентрації нітратів використовували стандартний метод з саліцилово-кислим натрієм [48], а концентрації полігексаметиленгунідину і етонію - метод твердофазної фотометрії по реакціям з органічними реагентами бромпірогаллоловим червоним [49] або еозином [50].

Додавання полігексаметиленгунідину в кількості 20 мг/дм<sup>3</sup> в вихідну пробу з концентрацією нітратів 100 мг/дм<sup>3</sup> забезпечує значне збільшення коефіцієнта затримування (до 0,83). Подальше підвищення концентрації цього реагенту призводить до незначного зростання ступеня затримування нітратів, а тому є недоцільним. При цьому концентрація полігексаметиленгунідину в очищеній воді складає <100 мкг/дм<sup>3</sup>, що значно нижче ГДК для питних вод (1 мг/дм<sup>3</sup>) [51]. Було визначено, що найбільш висока ступінь затримування нітратів для обох реагентів досягається в інтервалі рН 4 - 7, а при подальшому збільшенні значень рН відбувається зниження ступеня затримування нітратів. Вплив іонів, що заважають процесу баромембранного очищення в присутності високомолекулярних амінів було вивчено на прикладі хлорид-іонів. При вихідній концентрації нітратів 100 мг/дм<sup>3</sup> і двократному надлишку хлоридів без додавання полігексаметиленгунідину ступінь затримування нітратів становила всього 0,2, а хлоридів ~ 0,6. Внесення реагенту дозволяло досягти значного збільшення затримування нітратів (до 0,7) і одночасно знизити вплив хлоридів на процес очищення. Необхідно відзначити, що для хлоридів не спостерігалось такого значного зростання затримування (ступінь затримування хлорид-іонів в присутності полігексаметиленгунідину становила 0,72). Це свідчить про селективності процесу очищення по відношенню до нітрат-іонів. Таким чином, внесення в вихідний розчин високомолекулярних амінів, навіть в невеликих концентраціях, істотно збільшує коефіцієнт затримування нітрат-іонів, а також дозволяє знизити вплив хлоридів на процес очищення вод від нітратів. Найбільший ефект досягається при масовому співвідношенні нітратів до амінів рівному 5:1 в інтервалі рН 4 - 7; затримування нітратів в присутності високомолекулярних амінів відбувається не тільки за рахунок стеричного і гідродинамічних чинників, але і в результаті електростатичної взаємодії

останніх з молекулами амінів, сорбованих на поверхні мембрани при гідрофобній взаємодії і водневому зв'язку.

У водні об'єкти нітрат-іони можуть бути внесені з атмосферними опадами, де їх вміст досягає 0,9-1,0 мг/дм<sup>3</sup>, за рахунок поглинання оксидів азоту, що утворюються при електричних розрядах, в атмосфері як результат окиснення азоту киснем повітря, або при розчиненні нітратних сполук ґрунтовими водами і забрудненні промисловими стічними водами [52].

Поповнює вміст нітрат-іонів в природних водах і процес розкладання білкових сполук під дією мікроорганізмів, які потрапляють туди з побутовими стічними водами і стічними водами підприємств харчової промисловості. Кінцевим продуктом цього процесу є амоніак, який за рахунок нітрифікації в присутності кисню під дією нітрифікуючих бактерій перетворюється в нітрат-іони [53]. Наприклад, представники групи так званих нітрозних бактерій - автотрофів *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrosococcus* і ін. окиснюють амоніак до нітрит-іонів:



Нітрат-іони містяться в стічних водах хімічних, хіміко - фармацевтичних, лакофарбових, текстильних виробництв і заводів гумотехнічних виробів [54]. Важливу роль відіграє той факт, що азот - це один з першорядних біогенних елементів, що обумовлює застосування його сполук в якості добрив, які вважаються одним з основних джерел нітратних забруднень природних вод [55]. При цьому нітрат-іони не пов'язують компоненти ґрунту в малорозчинні сполуки, а тому легко вимиваються з нього.

Джерелами нітрат-іонів є також недостатньо оброблені міські стоки і необроблені промислові стічні води, витоки з каналізації, фільтрати полігонів захоронення твердих побутових відходів і неорганізовані звалища, а також

оксиди азоту в складі відхідних або відпрацьованих газів [56, 57]. Слід зазначити, що несприятливий вплив нітрат-іонів на екосистеми спостерігається в широкому діапазоні концентрацій. Так, їх вміст на рівні  $0,3 \text{ мг/дм}^3$  в водоймах вже проковує початок неконтрольованого зростання біомаси [58].

Неконтрольована евтрофікація може призводити до стрімкого розвитку одноклітинних водоростей дефіциту кисню і, як наслідок, загибелі рослинності, риби і інших тварин. В результаті, велика частина флори і фауни водойми може бути повністю знищена, а її екосистема різко і катастрофічно змінена [58-61]. Вміст нітрат-іонів у воді джерел централізованого питного водопостачання регламентується вимогами нормативних документів і для України відповідно до законодавства не повинно перевищувати  $50 \text{ мг/дм}^3$  [62]. ВООЗ регламентує вміст нітрат-іонів в питній воді на рівні нижче  $50 \text{ мг/дм}^3$ . У США концентрація нітратів-іонів у питній воді не повинна бути вище  $10 \text{ мг/дм}^3$ , в країнах ЄС -  $50 \text{ мг/дм}^3$ , в Росії -  $45 \text{ мг/дм}^3$  [63], в Данії регламентований рівень нітрат-іонів складає  $5,6 \text{ мг/дм}^3$ , в Німеччині та Південній Африці -  $4,4 \text{ мг/дм}^3$  [64]. Для води, використовуваної в процесах приготування напоїв, вміст нітрат-іонів не повинно перевищувати  $10 \text{ мг/дм}^3$ . Проблема нітратного забруднення водних ресурсів в цілому і джерел води, які використовуються для питних потреб, є дуже актуальною в Україні. З дощовими і талими водами в річку Дніпро і його водосховища потрапляє близько 500 тис. тонн сполук азоту. Київське, Канівське і Дніпродзержинське водосховища забруднені нітрат-іонами в кількості, що перевищує ГДК в 11-16 разів. У басейні річки Дунай спостерігається забруднення нітрат-іонами до 12-15 ГДК, Дністер і його притоки забруднені мінеральними сполуками азоту з середньою концентрацією близько 13-19 ГДК [59-60, 75-77].

Забруднення поверхневих вод в значній мірі впливає на якість підземних вод. Нітратні забруднення, що перевищують ГДК, відзначаються практично на

всій території України за винятком її західних областей. Так, наприклад, питання нітратного забруднення дуже гостро стоїть в Полтавській області, де найнижчі перевищення допустимої норми нітрат-іонів (в 5 разів) спостерігаються тільки в п'яти районах. У двох районах області зафіксовані випадки перевищення норми нітрат-іонів в 50 разів, в інших районах виявлені випадки перевищення ГДК в 10-40 разів [78].

За даними санепідемслужби в Полтавській області щорічно реєструються випадки гострих отруєнь метгемоглобінообразуючою речовиною дітей перших місяців життя, що перебувають на штучному вигодовуванні: в 2001 році - 15 випадків, в 2002 році - 6, в 2003 році - 8, в 2004 році - 9, в 2005 - 8, в 2006 році - 7, в 2007 році - 5 випадків. Не дуже сприятлива ситуація з забрудненням вод нітрат-іонами склалася також в Києві. Наприклад, взимку 2008-2009 року в Богородичному джерелі Флорівського монастиря, до якого під час святкування Хрещення люди відстоюють чергу по 2-3 години, щоб набрати свяченої води, перевищення концентрації нітрат-іонів щодо ГДК склало більш ніж п'ять разів.

У колодязі на території гуртожитку НАУ, де проживають студенти під час проходження виробничої практики, зафіксовано вміст нітрат-іонів на рівні  $142\text{мг/дм}^3$ , тобто втричі більше максимально допустимого вмісту [79]. З 10 тис. колодязів загального користування Харківської області третина містить до  $500\text{мг/дм}^3$  (10 ГДК) нітрат-іонів. В Одеській області перевищення нітрат-іонів зафіксовано в двох колодязях з п'яти.

Забруднення колодязів нітрат-іонами спостерігається і в промислово розвинених регіонах України, де забруднення вод в значній мірі пов'язано з великими промисловими об'єктами - заводами, фабриками, шахтами, рудниками і великими населеними пунктами. Зміст нітрат-іонів в цих водах у багатьох випадках значно перевищує рівень ГДК (в 10-20 разів) [80-82].

В м.Ніжин (Чернігівська область) було проведено обстеження показників якості води в 100 колодязях громадського користування шляхом експрес-аналізу на нітратні забруднення. На цьому етапі було встановлено, що серед 100 обстежених громадських колодязів 29% можна віднести до чистих (концентрація нітратів-іонів у воді не перевищує ГДК), в інших колодязях (71%) концентрація нітратів-іонів у воді перевищувала встановлену норму в 2-60 раз. За бактеріологічними показниками до 43% колодязів мали воду, що не відповідає санітарно-гігієнічним нормам. Найбільш забрудненими колодязями виявились ті, які розташовані недалеко від сільськогосподарських угідь, ферм, птахофабрик, що свідчить про недотримання санітарно-гігієнічних норм ведення приватного господарства.

Дослідження якості води в 88 колодязях протягом двох років в с. Ворохта (Івано-Франківська область) показало, що 49 колодязів не містили нітрат-іонів, 24 криниці мали зміст нітрат-іонів до 25 мг/дм<sup>3</sup>, 9 колодязів - від 25 до 50 мг/дм<sup>3</sup>, а в 6 колодязях зміст нітрат-іонів перевищували норму і становила близько 100 мг/дм<sup>3</sup>. Було встановлено, що нітратні забруднення в чистих гірських регіонах обумовлені місцем розташування, а також технічним станом і доглядом за колодязями [83]. Хоча аналізи проводилися з різною щільністю в різних населених пунктах, є очевидним те, що нітратні забруднення проявляються у всіх регіонах України.

В роботі [84] наведені результати моніторингових спостережень за якістю колодязної води за комплексом органолептичних, фізико-хімічних, хімічних і бактеріологічних показників в сільських населених пунктах Попільнянського району Житомирської області. В середньому перевищення нормативів за вмістом нітрат-іонів в колодязної води становило 1,1-1,6 раз. Природно, що в теплу пору року вміст нітрат-іонів у воді був значно нижче, ніж в холодний період [84].

Дослідженнями [80] встановлено, що до 25% обстежених джерел нецентралізованого водопостачання Черкаської області забруднені нітрат-іонами. В окремих районах (Корсунь-Шевченківський, Канівський і ін.) нітрат-іонами забруднені до 50% джерел. У більшості районів області в обстежених колодязях зміст нітрат-іонів перевищує ГДК в 2-4 рази. У Маньківському, Катеринопільському, Уманському районі в 80% вибірково-обстежених колодязів азотовмісні сполуки знаходяться в вигляді нітрат-іонів і нітрит-іонів, що свідчить про віддалене у часі забруднення води (нітрат-іони) і недавньому забрудненні води (нітрит-іони) органічними речовинами.

В роботі [84] описана нова та потенційно вигідна схема фільтрації для видалення нітратів з підземних вод, що характеризується виробництвом малоконцентрованих відходів, які можна легко скидати в каналізаційні системи та пропонується висока рекуперація води. Описана особлива перевага мембран нанофільтрації для видалення хлоридів та натрію над нітрат-іонами. Використовується попередня стадія нанофільтрації для видалення  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . На другому етапі застосовується зворотний осмос для видалення нітратів, а згодом зворотноосмотичний - пермеат змішується з потоком стадії нанофільтрації для створення продукту води з низьким вмістом нітратів, але зі збалансованим складом, що складається з усіх необхідних видів та мінералів [85]. Кількість стадій NF залежить головним чином від ефективності видалення мембрани нанофільтрації.

Різні альтернативи для проектування процесу, такі як тип мембрани нанофільтрації, кількість стадій нанофільтрації та коефіцієнт відновлення на кожній стадії фільтрації залежать головним чином від запланованого використання відпрацьованого концентрату. Для всіх мембранних випробувань застосовували стендову систему нанофільтрації, що працює в режимі поперечного потоку. Площа поверхні мембрани становила  $48 \text{ см}^2$ . Вода

рециркулювала з вихідного бака через мембранну камеру з поданим тиском на вході 8 бар і швидкістю потоку 10 л/хв. Температуру води підтримували постійною на рівні 24 °C. Випробовували шість різних мембран нанофільтрації: DL та DK, NF90, NF245 та NF270 (Dow) та TS80 (Trisep)[86].

Для кожного мембранного тесту пермеат та ретентат збирали для подальшого аналізу протягом усього процесу. Кінцевий коефіцієнт відновлення нанофільтрації становив 70%. Зворотноосмотична фільтрація не тестувалась експериментально.

Комбінована система складається з нанофільтраційного кроку з подальшою фільтрацією зворотним осмосом. Етап нанофільтрації може застосовуватися в одно- або двоступеневих режимах, відповідно до ефективності видалення мембрани нанофільтрації.

Запропоновані схеми видалення на одній та подвійній стадії нанофільтрації схематично проілюстровані на рис. 1.

Рисунок 1.1 демонструє концентрації  $\text{Cl}^-$  і  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  разом з відсотком живильної води (Q) і тиску на різних стадіях процесу [87-90]. Ці цифри базуються на специфічні характеристики вихідної води. Стадія нанофільтрації служить селективним бар'єром для проходження нітратів у пермеатну воду через проходження інших одновалентних іонів (наприклад, хлориду та натрію) [91].

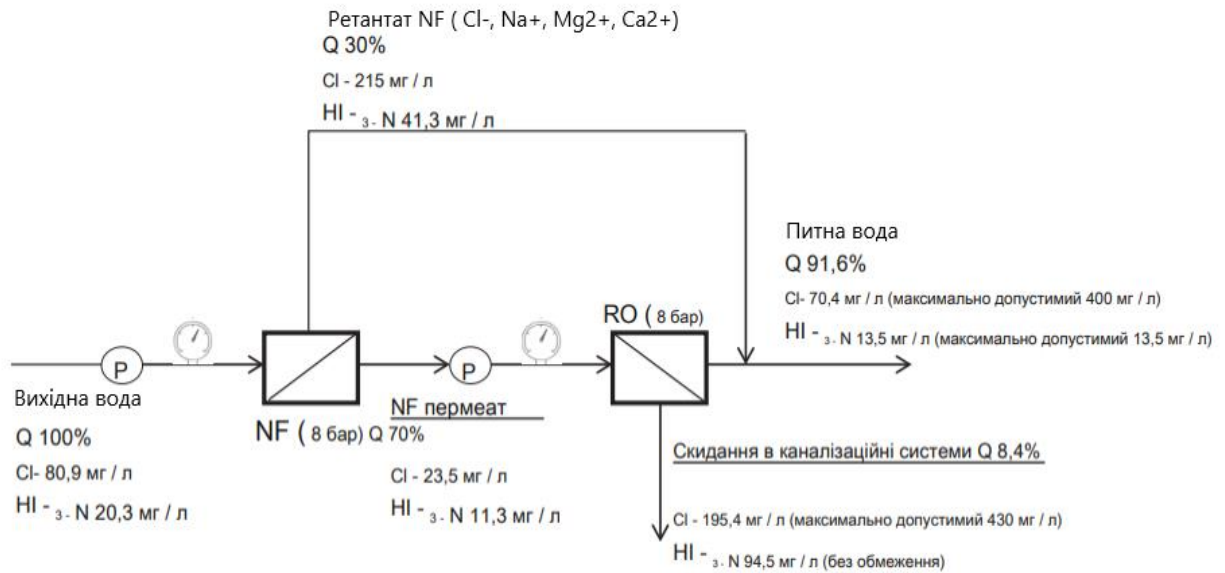


Рисунок 1.1 – Запропонована схема очищення з однією стадією нанофільтрації.

Він також відкидає  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  та  $\text{HCO}_3^-$  іони значною мірою, зменшуючи тим самим потенціал накипів (переважно) на основі кальцію в наступному зворотноосмотичному етапі. Крім того, це зменшує кількість води, необхідної для очищення за допомогою зворотного осмосу.

На етапі зворотного осмосу нітрати та решта іонів видаляються у вигляді концентратів з відносно низьким солевмістом. Концентрований потік зі стадії нанофільтрації змішується з водою продукту, що виходить зі стадії зворотного осмосу (тобто пермеатом ЗО), тому повторна мінералізація води продукту не потрібна.

В роботі [92] досліджено нову та потенційно економічно вигідну схему фільтрації для видалення нітратів з підземних вод, що характеризується виробництвом малосолоних концентратів, які можна легко скидати в каналізаційні системи.

Система складається з нанофільтраційної стадії з наступною фільтрацією зворотним осмосом. Кілька нанофільтраційних мембран показали свою ефективність для переважного видалення хлоридів та натрію на нітрат-іонами. Ця селективність використовується для відділення нітратів від інших іонів на попередній стадії фільтрації підземних вод [93]. Потім багатий нітратами пермеат з нанофільтрації фільтрується зворотним осмосом на наступній стадії з отриманням безсолевого пермеату разом із відпрацьованим концентратом з низькою солоністю.

Одновалентні іони та основні мінерали, видалені на стадії нанофільтрації, знову змішують з пермеатом зворотного осмосу, унеможливаючи ремінералізацію води та мінімізуючи утворення накипу на мембранах. У роботі запропоновано дві схеми очищення забруднених нітратами підземних вод із розсолем у каналізацію. Високий загальний результат 91,6% та 94,3% може бути досягнуто для одиночної та подвійної схеми нанофільтрації, відповідно. Запропонована схема базується на концепції «не за призначенням», яка пов'язує якість очищеної води, застосовувану технологію та альтернативні напрямки для відпрацьованих концентратів, такі як пряма утилізація в стічні води, денітрифікація з подальшою утилізацією в стічні води або зрошення. Дана робота [84] описує конкретну схему очищення забруднених нітратами підземних вод із прямим відведенням концентрату у стічні води. Принципи проектування процесу встановлені, так що запропоновану схему видалення можна легко адаптувати до інших вимог.

В роботі [93] було проведено дослідження щодо видалення таких забруднюючих речовин, як нітрати та пестициди, зі зразків підземних вод, отриманих у Словенії, за допомогою двох нових адсорбційних смол, одна отримана із стиролдивінілбензолу, а інша з полістиролу, та комерційної нанофільтрації та мембрани зворотного осмосу. Атразин і диетилатразин також

були зв'язані з активованим вугіллям. Незважаючи на різні застосовувані технології, зусилля були спрямовані на одночасне видалення вищезазначених забруднюючих речовин. За результатами, перша із згаданих адсорбційних смол була успішно використана для видалення пестицидів, тоді як видалення нітратів було невдалим.

Мембранний зворотний осмос відображав високий рівень видалення всіх сполук. Відомо кілька методів видалення нітратів та пестицидів, таких як: різні процеси окиснення [94,95], фільтрація мембрани [96–99] і адсорбція на різних середовищах [100–102]. Серед них процес адсорбції активованого вугілля був використаний, як ефективний метод видалення залишків пестицидів під час обробки питної води. Активоване вугілля добре відоме серед процесів адсорбції, наприклад, адсорбція на Calgon WPH та Norit HDB для атразину, деетилатразину, деізопропілатразину, деетилдеізопропілатразину, симазину, а видалення пропазину вже вивчено [103]. Визначено нижчу адсорбційну здатність деетилатразину та деізопропілатразину з використанням адсорбції активованого вугілля порівняно з атразином [104]. Пікабіол та активоване вугілля WCM 106 також використовувались для видалення атразину [105]. Після насичення активованого вугілля або досягнення мети обробки його слід переробити термічною реактивацією у високотемпературній печі реактивацією при температурі понад 800 °C, для повторного використання.

Цеоліт можна регенерувати за допомогою органічних або неорганічних розчинників (наприклад, етанол, NaCl). Адсорбція атразину на цеоліті [103] та інші сорбційні середовища (Nuex) [106]. Однією із нових технологій видалення є мембранна фільтрація, така як зворотний осмос та нанофільтрація. В роботі для видалення органічних сполук з води розглядали мембранну фільтрацію шляхом зворотного осмосу та нанофільтрацію.

Однак ширше використання мембранної технології ЗО у виробництві питної води значно ускладнено забрудненням мембран. На ступінь та швидкість забруднення мембран значною мірою впливають характеристики поверхні мембрани. Отже, метою цієї роботи було вивчити ефективність видалення атразинових та нітратних іонів за допомогою двох нових адсорбційних смол, Dowex Optipore L493 та Lewatit VP OC 1064 MD PH, та комерційно доступних NF та RO мембран; DK та SG відповідно. Значні зусилля були спрямовані на проведення порівняльної оцінки двох систем на основі ефективності видалення забруднюючих речовин, незважаючи на використання двох технологічно різних систем.

Результати порівнювали з точки зору одночасного видалення згаданих забруднювачів. Експерименти проводились у модифікованому блоці NF/RO в якому послідовно встановлювали мембрани; система працювала в пакетному режимі. Площі мембран для кожного мембранного листа становили 0,01108 м<sup>2</sup>. Для оцінки продуктивності експерименти проводились у режимі загальної рециркуляції фільтрації (TRMF), при якому як ретентат, так і пермеат переробляються у подавальний бак. Першим кроком, перед початком експериментів, було вимивання кожної мембрани деіонізацією. Ступінчатий приріст трансмембранного тиску (ТМП) встановлювали на рівні 2 бар і стабільний потік отримували через 10 хв. Потім тиск піднімали до 5, 10 і 15 бар кожні 30 хв, щоб дозволити стабілізувати потік, доки він не стане незалежним від тиску. Варіації потоку пермеату з використанням ступінчатого приросту трансмембранного тиску (ТМП) вивчали при перехресних швидкостях 0,6 м/с.

Перед завершенням випробувань з пермеату брали проби для подальшого аналізу після досягнення стійкого стану. Для забезпечення стабільності відбору пермеата використовувався один насос для забезпечення як перехресного потоку, так і робочого тиску.

Дослідження було зосереджено на видаленні нітратів за допомогою мембранного осмосу та нанофільтрації, вказуючи на будь-які суттєві відмінності між цими мембранами. Різниця у видаленні нітратів пов'язана не з впливом вихідної води, а, скоріше, із суттєвою різницею у видаленні нітратів мембранами зворотного осмосу та нанофільтрації.

З'ясовано, що зворотноосмотична мембрана демонструвала високий коефіцієнт видалення всіх сполук, а також усі значення були нижче значення ГДК, тоді як нанофільтраційна мембрана демонструвала нижчий рівень видалення сполук, які допустимі лише для атразину.

Ефективність видалення атразину була такою ж, як і для мембранних та адсорбційних тестів. Однак лише мембранні методи дозволяли одночасне видалення атразину, деетилатразину та нітратів. Таким чином, у тих випадках, коли необхідне видалення атразину та нітратів, розділення мембран ще раз виявилось більш доцільним.

## **1.2 Об'єкти і методи досліджень**

**1.2.1 Об'єкти досліджень.** Предметами досліджень є: підземна вода згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною»; гіпохлорит натрію.

Гіпохлорит натрію, який використовується замість рідкого хлору для знезараження питної води, повинен відповідати певним нормам вмісту луку, важких металів, наприклад, заліза; кольоровості, стабільності розчину, концентрації активного хлору. Для системи постачання питної води дані вимоги виконуються гіпохлоритом натрію марки "А" виробленого на ВАТ «ДніпроАЗОТ» м.Дніпро.

Як правило, в систему очищення води, гіпохлорит натрію надходить після того, як він попередньо був розбавлений водою. Якщо в системі використовувати нерозбавлений гіпохлорит, тоді в трубах з'являтиметься осад,

який складається з діоксиду кремнію і гідроксиду магнію, які перешкоджатимуть роботі. Саме з цієї причини, вміст лугу в гіпохлориті повинен відповідати нормам, щоб не утворювався осад.

Якщо вода оброблена гіпохлоритом натрію, тоді речовини, які входять до складу протоплазми клітин бактерій, окиснюються, що призводить до їх загибелі. Проте, тільки невелика частина хлору, який вводиться у воду, застосовується для знищення бактеріальних клітин.

### **1.2.2 Матеріали для досліджень.**

В дослідженні використано мембрану зворотного осмосу, синтезовану з спіралью намотаних модулів марки «Permionics Membranes Pvt. LTD», підсилювальні насоси, манометр та лічильник загальної мінералізації води.

Ефективна площа мембрани  $0,050\text{м}^2$  та граничне значення молекулярної маси відповідно 5 кДа.

Демінералізовану воду для промивання мембрани виготовляли в лабораторії за допомогою двоступеневої системи зворотного осмосу. Хімічні речовини, що використовуються для промивання мембран, такі, як діоксид хлору ( $\text{ClO}_2$ ), лимонна кислота, лаурилсульфат натрію, етилендіамін тетраоцтова кислота, натрій метабісульфіт та гідроксид натрію ( $\text{NaOH}$ ) були придбані на сайті [sfera.com.ua](http://sfera.com.ua);  $\text{NaOCl}$  4%.

Для модифікації мембран зворотного осмосу були підготовлені водні гіпорозчини різної концентрації.

### **1.2.3 Структурний аналіз мембрани зворотного осмосу**

Спектри мембрани зворотного осмосу до та після модифікації  $\text{NaOCl}$  представлені на рис.1.1. Піки спостерігалися на рівні  $1745,64\text{ см}^{-1}$ ,  $1672,32\text{ см}^{-1}$ , і  $1535,39\text{ см}^{-1}$  представляють група  $-\text{C}=\text{O}$ , амід I та II із коливаннями карбоніламідних груп, відповідно. Розтягуюча вібрація піку групи  $-\text{CH}_2$  спостерігається на  $2376\text{ см}^{-1}$  з відповідною  $-\text{NH}$  вібрацією, що виникає на

3446,91  $\text{cm}^{-1}$ , яка пов'язана з первинними та вторинними амінами, пов'язаними з кінцевими групами амінів. Характерні вершини 1481, 1398, 1288, 1244 та 1172–1016  $\text{cm}^{-1}$  відносяться до ароматичної C – C, симетричної O = S = O, ефіру C – O – C та асиметричної O = S = O групи, що розтягує коливання опорного шару композитної мембрани.

Встановлено, що інтенсивність піків амідів I і II зменшується порівняно з вихідною мембраною зворотного осмосу до гідродинамічно модифікованої мембрани, що вказує на деградацію амідної групи після хлорування NaOCl.

Аміди, як правило, чутливі до дії хлору, оскільки це багата електронами область. Це явище можна пояснити, як внутрішньомолекулярні зміни поліаміду, спричинені модифікацією водневого зв'язку за рахунок заміщення галогенів в амідному кільці. Ця реакція спричиняє деформацію та зміну ланцюгової структури шару поліаміду, у свою чергу, спричиняючи дефекти мембранної структури, що призводить до збільшення проникності, але зниження селективності або видалення.

#### **1.2.4 Методи досліджень. Методика визначення вмісту нітратів у воді.**

Нітрати визначали колориметрично з фенолдисульфокислотою з утворенням нітровмісного фенолу жовтого кольору. Хлориди видаляли додаванням сульфату срібла. Для аналізу проб відбирали 100  $\text{cm}^3$  прозорого фільтрату (вміст нітратного азоту в цьому об'ємі не має перевищувати 0,6 мг), додавали розчин сульфату срібла в кількості, еквівалентній вмісту хлор-іона в досліджуваній пробі, випаровували у фарфоровій чашці на водяній бані. Після охолодження сухого залишку додавали в чашку 2  $\text{cm}^3$  розчину фенолдисульфатної кислоти й розтирали скляною паличкою до повного розведення з сухим залишком, додавали 20  $\text{cm}^3$  дистильованої води і приливно 5 - 6  $\text{cm}^3$  концентрованого розчину амоніаку до максимального розвитку забарвлення.

Забарвлений розчин колометрували, вимірюючи оптичну щільність досліджуваної проби в тих самих умовах, що і при побудові калібрувальної кривої.

**1.2.5 Методика визначення кислотно-лужного балансу.** рН-метр – дозволяє вимірювати рН в ширшому діапазоні і більш точно (до 0,01 одиниці рН), ніж за допомогою індикаторів. Іонометричний метод визначення рН ґрунтується на вимірі мілівольтметром іонометри ЕРС гальванічного ланцюга, що включає спеціальний скляний електрод, потенціал якого залежить від концентрації іонів  $H^+$  в навколишньому розчині.

Спосіб відрізняється зручністю і високою точністю, особливо після калібрування індикаторного електрода в обраному діапазоні рН, дозволяє вимірювати рН непрозорих і кольорових розчинів і тому широко використовується.

Скляний електрод являє собою скляну трубку з видutoю на її кінці кулькою з дуже тонкою стінкою, в яку залита суспензія  $AgCl$  в розчині  $HCl$  і занурений срібний дріт. Таким чином, усередині трубки з кулькою знаходиться хлорсрібний електрод. Для вимірювання рН скляний електрод занурюють в досліджуваний розчин.

### **1.2.6 Визначення вмісту хлоридів.**

У питній воді хлориди зустрічаються головним чином у вигляді хлористого натрію, хлористого кальцію та хлористого магнію. Вони можуть бути як органічного, так і мінерального походження. Визначення хлоридів ґрунтується на реакції між хлором хлористих сполук з азотнокислим сріблом. При цьому утворюється хлористе срібло – майже нерозчинна сполука у вигляді білої каламуті або осаду.

У лабораторних умовах концентрацію хлоридів у воді визначають титриметрично. До  $100\text{ см}^3$  профільтрованої досліджуваної води додати  $1\text{ см}^3$  5

%-го розчину хромату калію ( $K_2CrO_4$ ) і титрувати титрованим розчином азотнокислого срібла до переходу лимонно-жовтого забарвлення в оранжево-жовте.

Відповідно до ГОСТу 2874-73 у питній воді допускається наявність хлоридів органічного походження до 20-30 мг/дм<sup>3</sup>; хлоридів мінерального походження - до 350 мг/дм<sup>3</sup>.

### **1.3 Експериментальні дослідження**

#### **1.3.1. Експериментальна установка для модифікації мембрани зворотного осмосу**

Модифікація мембрани зворотного осмосу до ультрафільтраційної, зображена на рис.1.2. Використовували проміжний бак ємністю 5 дм<sup>3</sup>, через який вода подавалась у мембранну систему. Для пропускання води через мембранний модуль та підтримання робочого тиску (7 кг/см<sup>2</sup>), використовували мембранний насос.

Ретантат, отриманий з мембранного модуля, подається назад у проміжний бак для зберігання через відвідний клапан. Манометр використовували для перевірки тиску і закріпили на стороні клапана регулювання тиску, розташованого на вихідній лінії ретантата. Швидкості потоку пермеата та ретантата вимірювали за допомогою ротаметрів. Перед початком експериментів систему запускали з деіонізованою водою для визначення об'єму мембранного модуля. Перед подачею у використаний спіральний мембранний модуль зворотного осмосу, у якого ефективна площа розділення 1,2 м<sup>2</sup>. Як показано на рис.1.2, до наповнювального баку подавали 2 дм<sup>3</sup> водного гіпорозчину з мінералізацією 4000мг/дм<sup>3</sup> і рН 9,8. Для підтримання тиску на рівні 7 кг/см<sup>2</sup> використовували мембранний насос, що використовували для циркуляції рідини по системі. Пермеат збирали в мірну банку кожні 10–20 с для реєстрації потоку.

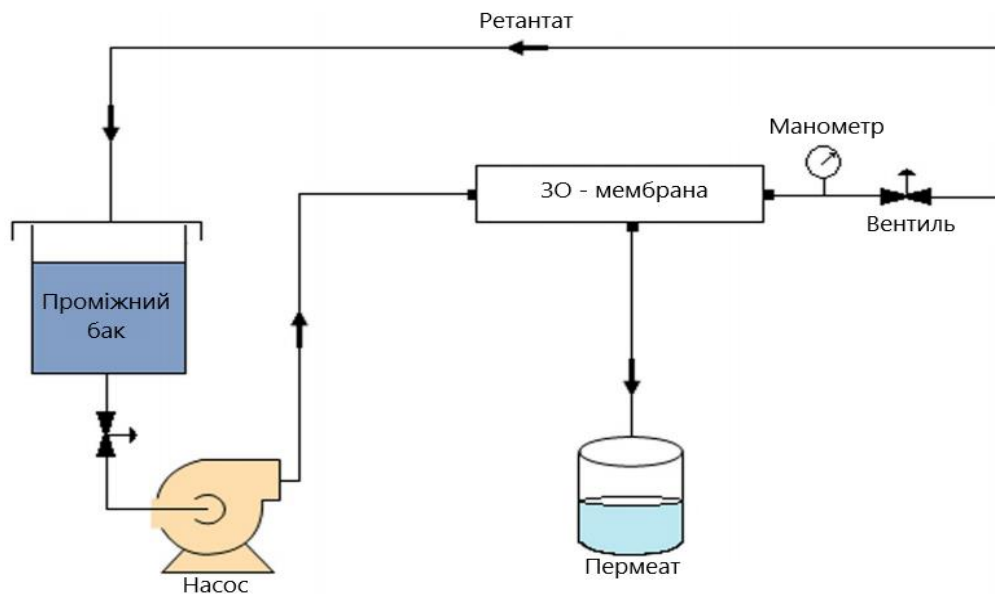


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення хімічного перетворення зворотного осмосу в ультрафільтраційну мембрану

Експерименти проводились шляхом варіювання тиску від 0 до 7 кг/см<sup>2</sup> протягом періоду часу 0 - 360 хв. Модифіковану мембрану зворотного осмосу повністю очищали демінералізованою водою для видалення надлишку NaOCl через кожні 1 год кожного експерименту.

Для підтвердження досліду, зразки пермеату оцінювали шляхом триразового повторення експериментів з кожним зразком модифікату. Неорганічні та органічні розчинені речовини, що містяться в необробленій воді, утворюють на поверхні мембрани забруднення, що скорочує тривалість її життя. Отже, хімічне очищення проводилося шляхом ретельного промивання мембранного модуля демінералізованою водою впродовж 20 хв з натрій метабісульфітом для запобігання біозабрудненню мембрани.

Після модифікації використаної мембрани зворотного осмосу отриману мембрану нанофільтрації використовували на дослідній установці.

### 1.3.2 Модифікація використаної зворотноосмотичної мембрани

Дана інновація стосується контрольованої хімічної конверсії комерційних мембран від діапазону зворотного осмосу до нанофільтраційної з використанням окисника NaOCl. Найчастіше використані мембрани зворотного осмосу складаються з ароматичного шару поліаміду. Спочатку готували 4000 мг/дм<sup>3</sup> розведеного розчину NaOCl, розчиняючи 20 см<sup>3</sup> 4% розчину гіпохлориду у 1880 дм<sup>3</sup> дистильованої води у співвідношенні 1:100.

Приготовлений гіпорозчин подавали до проміжного баку та циркулювали через мембранні модулі зворотного осмосу впродовж 30 хв за допомогою мембранного насоса, встановленого перед мембранним вузлом. Було зроблено так, щоб гіпорозчин з ліній для відводу та проникнення, переходив до проміжного баку.

Далі, мембранний модуль ретельно промивали водою впродовж 30 хв під час кожного циклу, щоб забезпечити повне видалення гіпорозчину з мембранних модулів та трубопроводів.

Зразки пермеату збирали кожні 30 хв для спостереження потоку води та % зниження мінералізації. Експеримент продовжували, поки не досягли області нанофільтрації (220хв). Далі, експеримент продовжувався для досягнення межі ультрафільтрації (360хв) та незначного зменшення мінералізації. Модифіковану мембрану обробляли 0,5% розчином метабісульфіту натрію для видалення залишкового хлору, з подальшим зберіганням в тому ж консервантному середовищі.

### **1.3.3. Хімічне очищення використаних мембран**

Забруднення мембран є результатом утворення накипу солями металів, при цьому сульфат кальцію є найбільш стійким до видалення. Суспендовані тверді речовини та колоїдні домішки, присутні в необробленій воді, також забруднюють мембрану. Ріст як аеробних, так і анаеробних бактерій обумовлює утворення мікробіологічної плівки на поверхні мембрани та порак. Це

спричиняє значні проблеми як ззовні, так і всередині мембрани. Тому ми розробили специфічні процедури промивання мембран з використанням різних реагентів, таких як  $\text{ClO}_2$ , лимонна кислота, лаурилсульфат натрію, етилендіамін тетраоцтова кислота (Трилон Б), гідроксид натрію та натрій метабісульфіт. На очищення мембран впливають властивості розчину, тобто концентрація, рН, температура тощо. Зазвичай хлор є найбільш регулярно використовуваним біоцидом і може швидко дезактивувати мікроорганізми після промивання. З іншого боку, він видаляє шар тонкоплівкових композитів на основі поліаміду, шляхом постійного використання, що призводить до зменшення потоку води. Однак  $\text{ClO}_2$  не пошкоджує мембранний шар і виявляється ефективним та безпечним у знешкодженні мікробіологічних забрудників.

#### **1.3.4 Промивка мембран**

1.3.4.1 Кислотна промивка. Розчин, що містить 1%  $\text{ClO}_2$ , 1% лимонної кислоти, 0,5% метабісульфіту натрію, циркулювали через мембранний модуль впродовж 30 хв, щоб видалити відкладення органічних та неорганічних речовин з подальшою промивкою впродовж 15 хв.

1.3.4.2 Лужна промивка. Лужне промивання проводили шляхом пропускання 0,5% етилендіамін тетраоцтової кислоти + 1% розчину натрій гідроксиду в систему впродовж 30 хв, щоб видалили органічні забруднення. Після очищення мембрани зберігають у водному розчині 0,5% метабісульфіту натрію для запобігання утворенню біоплівки.

#### **1.3.5. Приготування нітратного розчину та проведення експерименту для покращення видалення мембраною нітратів**

Зразковий нітратний розчин готували з дистильованою водою та  $\text{KNO}_3$  наступним чином: 1,63 г  $\text{KNO}_3$  розчиняли в  $1000 \text{ cm}^3$  дистильованої води з отриманням  $1 \text{ mg/cm}^3 \text{ NO}_3^-$ . Цей вихідний розчин розбавляли водою до

концентрації 60 мг/дм<sup>3</sup>. рН регулювали, використовуючи 0,1 М NaOH і KCl. Розчини цетилпіридинію хлориду готували до концентрацій 1,0 мМ.

1000 см<sup>3</sup> розчину цетилпіридинію хлориду фільтрували через модифіковану мембрану перед фільтруванням розчину нітрату. Мембрана була встановлена на стенді лабораторного масштабу, яка мала перистальтичний насос з регульованою швидкістю (60–600 об/хв) та регульованою продуктивністю (оптимальний діапазон 30–50 см<sup>3</sup>/хв). Перед ультрафільтрацією тиск подачі пермеату регулювали на потік 35 дм<sup>3</sup>/год.

### **1.3.6 Аналітичні дослідження**

#### **1.3.6.1 Загальна кількість розчинених твердих речовин (ЗКРТ).**

ЗКРТ вказує на тверді речовини, що не фільтруються, і які легко проходять крізь фільтр  $\leq 2$  мкм. 10 см<sup>3</sup> вихідної води та пермеату брали в попередньо зважену чашку Петрі, яку поміщали на піщану ванну. Витримували на магнітній конфорці і повільно нагрівали до температури 105 °С, щоб випарувалася вся порція рідини. Вагу чашки Петрі знову реєстрували для визначення кількості залишкових твердих речовин, присутніх на 10 см<sup>3</sup>, і розрахунок пропорційно регулювали до 1 дм<sup>3</sup>, щоб отримати мінералізацію у мг/дм<sup>3</sup>.

#### **1.3.7. Дифракційний аналіз**

Ефективний інтервал вказує на існуючий простір між міжсегментними ланцюгами в полімерній матриці до та після модифікації. Рентгенівські дифрактограми звичайної та модифікованої мембрани зворотного осмосу показані на рис. 1.3 а, б. Збільшення інтервалів тих самих піків можна спостерігати від звичайної до модифікованої зворотноосмотичної мембрани, що дає чітке уявлення про зростаючу аморфну природу після хлорування.

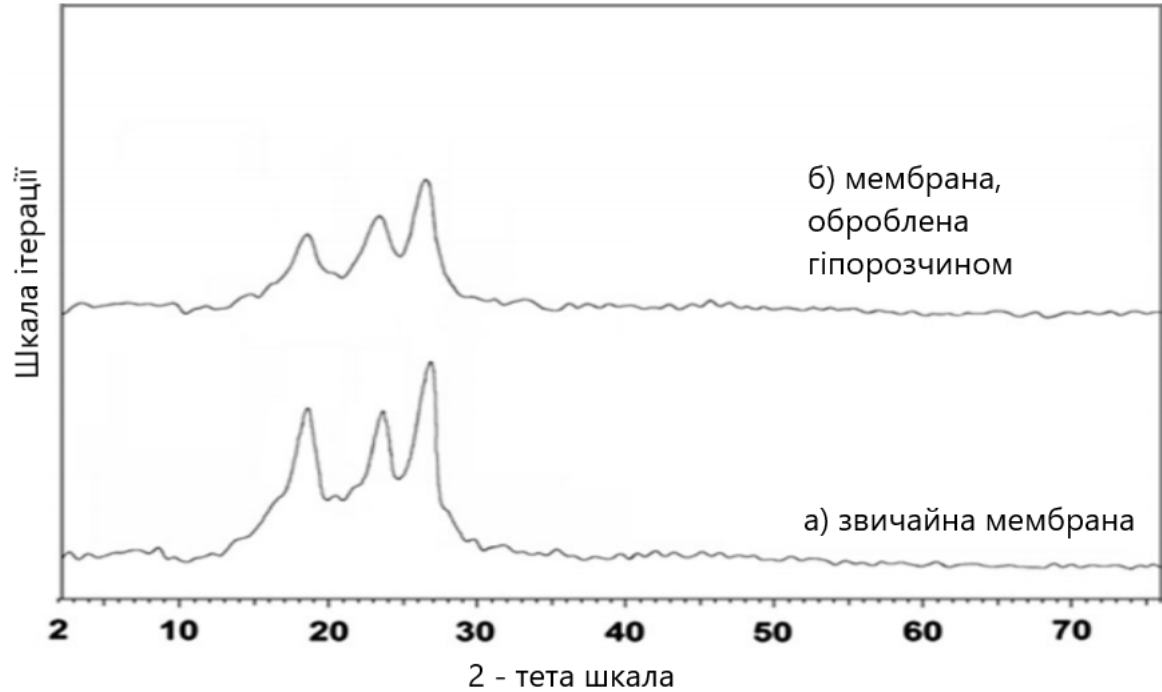


Рисунок 1.3 – Дифракційні спектри **а** звичайна мембрана зворотного осмосу та **б** гіпооброблена мембрана зворотного осмосу

Отже, з цього критичного спостереження можна зробити висновок, що пори мембрани були успішно модифіковані від зворотного осмосу (0,0001 мкм) до нанофільтрації (0,0005 мкм) після хімічного окиснення.

### **1.3.8. Вплив робочого тиску на потік пермеату та % видалення солей жорсткості**

Ефективність мембрани зворотного осмосу, модифікованої до нанофільтраційної через 220 хв часу реакції з NaOCl та ультрафільтраційної, після часу витримки 360 хв, оцінювали в перерахунку на проходження води в пермеат і відсоток видалення солей жорсткості при різних робочих тисках. Під час дослідів спостерігали збільшення потоку води лінійно з підвищенням тиску від 0 до 7 кг/см<sup>2</sup> для нанофільтрації та від 0 до 3 кг/см<sup>2</sup> для ультрафільтраційної

мембрани, відповідно, після чого не спостерігалось суттєвих змін до  $9 \text{ кг/см}^2$  для нанофільтрації і  $5 \text{ кг/см}^2$  у випадку ультрафільтрації (рис.1.4).

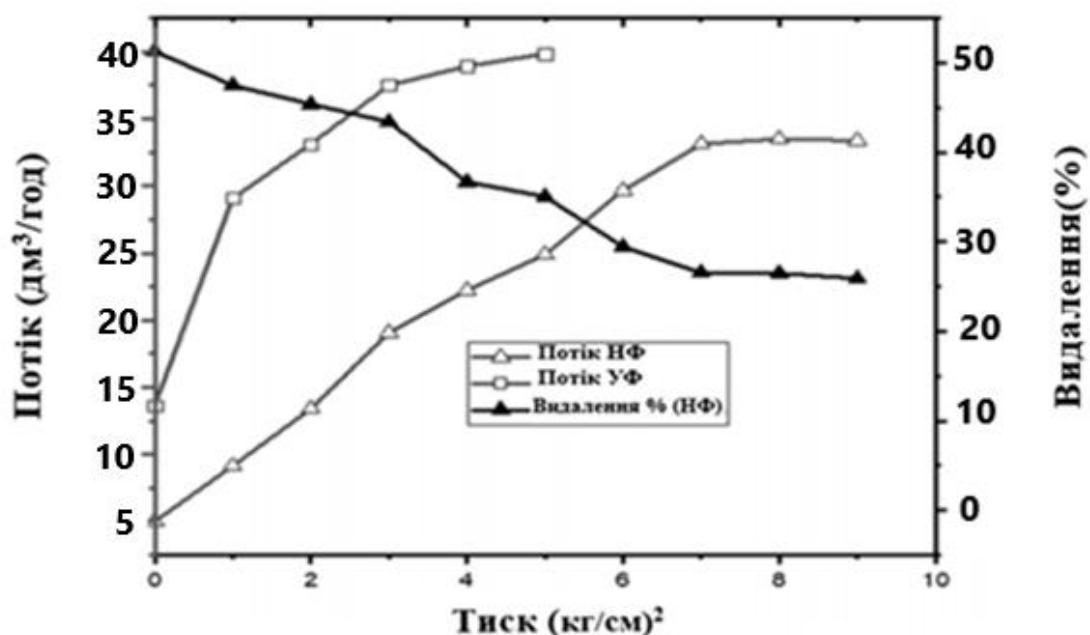


Рисунок 1.4 – Вплив робочого тиску на потік та % видалення солей жорсткості за використання нано- та ультрафільтрації

Спостереження пов'язані з деградацією шару поліаміду, що дозволяє молекулам води легко проходити через пористий шар поліефірсульфону. Поступове посилення потоку спостерігалось при більш високих тисках завдяки дифузійному транспортному механізму. У лабораторних масштабах відсоток видалення солей жорсткості зменшився з 51,3 до 25,50% при зміні тиску через мембрану від 0 до  $3 \text{ кг/см}^2$  для ультрафільтрації.

### 1.3.9. Регенерація модифікованих мембран після промивання

Рисунок 1.5 являє собою відновлення потоку із збільшенням тривалості кислотних та лужних змивів модифікованої мембрани, обробленої впродовж 360 хв, для досягнення граничного розміру пор між нанофільтрацією та ультрафільтрацією (відхилення мінералізації 5,67%). Також, з рис. 1.5, можна

бачити, що кислотні та лужні реагенти, які використовуються для очищення мембран, успішно видалили як неорганічні, так і органічні забруднення.

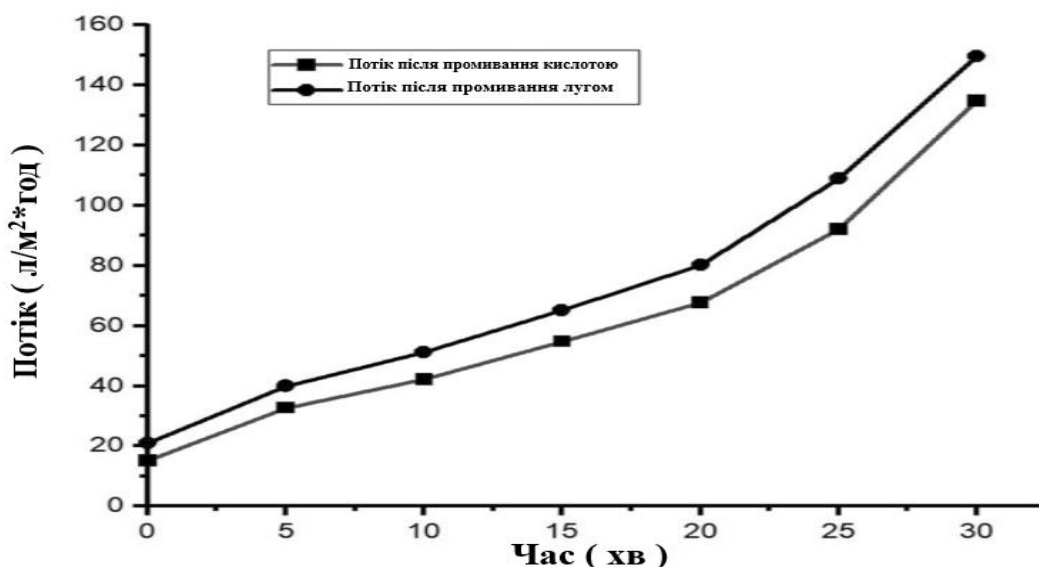


Рисунок 1.5 – Вплив часу на ефективність очищення модифікованої мембрани зворотного осмосу

### 1.3.10. Оптимізація дослідних даних

Оптимізацією дослідних даних в математичних та інформаційних дослідженнях називають відбір найкращого елемента (за певним критерієм) з множини доступних альтернатив[38].

Задача оптимізації полягає у знаходженні мінімуму або максимуму, іншими словами екстремуму, дійсної функції на шляху до систематичного вибору заданих вхідних значень та обчислення їх функції.

Методи і алгоритми, які використані в інженерній практиці при дослідженнях, проектуваннях, експлуатації чи аналізі функціонування технічних об'єктів і систем є найбільш вживаними та першочерговими.

Математичні методи об'єднуються в рамках теорії нелінійного і лінійного програмування. Основна увага приділяється методам оптимізації, які

орієнтовані на розв'язок задач з неперервними змінними, обмеженнями і з однією дійсною цільовою функцією.

Постановка задачі оптимізації містить в собі умови, які характеризують прийнятні значення змінних, які називаються обмеженнями задачі.

Обмеження містять у собі рівняння зв'язку між залежними та незалежними змінними у вигляді рівнянь а також функціональні та параметричні обмеження у вигляді нерівностей.

Метою наведених теоретичних розрахунків постановки задачі оптимізації було встановлення оптимального потоку вихідної води в процесі очищення підземної води та зниження кількості нітратів.

В Додатку Б представлено дослідні дані для розроблення математичної моделі процесу очищення води.

Заданими параметрами оптимальності обрано об'єм очищеної води. Параметрами оптимізації (X) -  $x_1$  – об'єм,  $\text{дм}^3$ . Діапазон зазначених параметрів для потоку води становить 35-85  $\text{дм}^3$ . Обмеження на параметри оптимізації такі  $35 \leq x_1 \leq 85 \text{ дм}^3$ .

Математичну модель кожного з обраних критеріїв оптимізації представлено у вигляді:

$$F(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$$

Цільовою функцією є узагальнений критерій оптимізації  $F(X)$ , який враховує залежність зміни жорсткості загальної  $f_1$ , залежність зміни рН  $f_2$  і залежність зміни лужності загальної  $f_3$  від об'єму очищеної води. Врахувавши важливість першого фактора вагові коефіцієнти вибрані так:

$$F_{f_{i1}, j_1} := (ff_{1i1, j_1})^{0.5} \cdot (ff_{2i1, j_1})^{0.5}$$

В Додатку В наведено розрахунок коефіцієнтів рівнянь регресії та програму для визначення оптимального значення двопараметричної задачі з узагальненим критерієм оптимальності.

В програмі Mathcad 2015 здійснюється визначення локальних критеріїв оптимізації, розраховується та уточнюється коефіцієнти рівнянь, які включають розрахунок середньоквадратичної похибки шляхом порівняння розрахункових даних з дійсними (експериментальними).

$$C := (35 \ 50 \ 65 \ 85 \ 35 \ 50 \ 65 \ 85 \ 35 \ 50 \ 65 \ 85 \ 35 \ 50 \ 65 \ 85 \ 35 \ 50 \ 65 \ 85)^T$$

$$\tau := (6 \ 6 \ 6 \ 6 \ 6.5 \ 6.5 \ 6.5 \ 6.5 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7.5 \ 7.5 \ 7.5 \ 7.5 \ 8 \ 8 \ 8 \ 8)^T$$

$$G := (15 \ 13 \ 8 \ 10 \ 18 \ 15 \ 10 \ 13 \ 24 \ 20 \ 19 \ 16 \ 31 \ 32 \ 36 \ 18 \ 33 \ 27 \ 27 \ 14)^T$$

За допомогою використання методу найменших квадратів розроблено математичну модель зміни кількості нітратів від рН розчину.. Знаходимо рівняння регресії залежності зміни жорсткості загальної від часу пропускання очищеної води. Рівняння має такий вигляд квадратного двопараметричного поліному:

$$F1(x1, x2) := a_0 + a_1 \cdot x1 + a_2 \cdot x2 + a_3 \cdot x1 \cdot x2 + a_4 \cdot x1^2 + a_5 \cdot x2^2$$

Відповідно за розрахованими коефіцієнтами (a) одержуємо рівняння регресії, що описує залежність ефекту ефекту видалення від рН:

$$a = \begin{pmatrix} -212.27741 \\ 0.87964 \\ 52.55708 \\ -0.11927 \\ -0.00197 \\ -2.64286 \end{pmatrix}$$

$$SKP1 := \sqrt{\sum_{i=0}^N \frac{(G_i - F1(C_i, \tau_i))^2}{N}}$$

$$SKP1 = 3.917$$

За розрахованим рівнянням регресії будемо графіки, де наведені експериментальні точки дослідних даних.

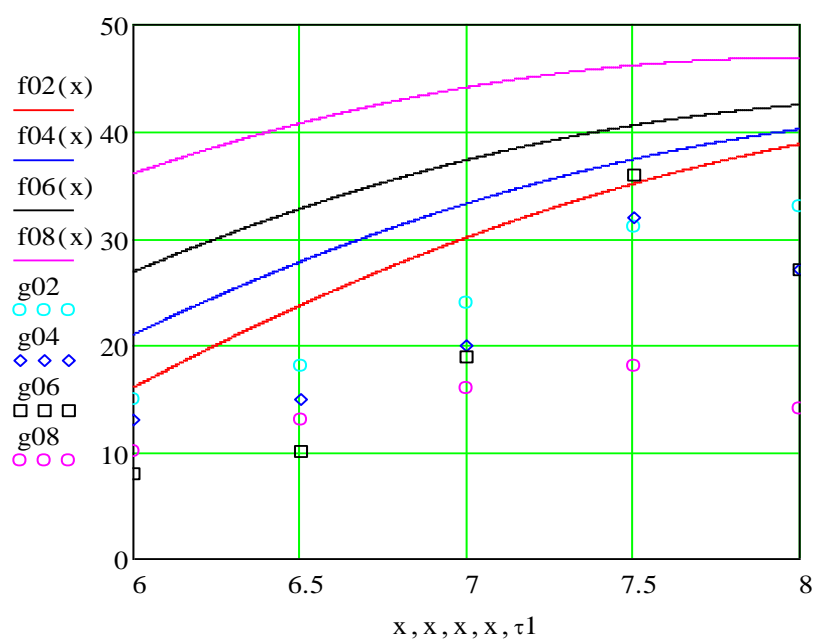


Рисунок 1.6 – Залежність видалення нітратів(%) від рН

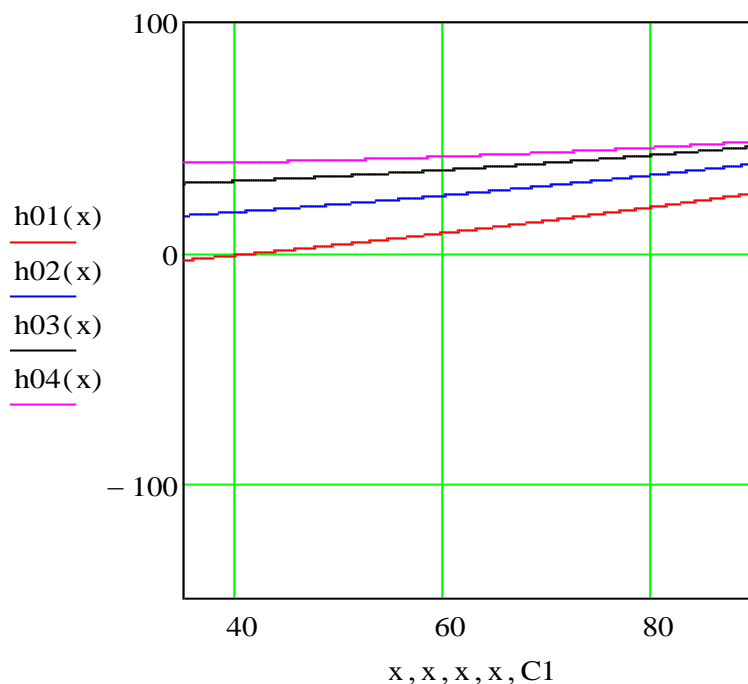


Рисунок 1.7 – Залежність видалення нітратів при збільшенні потоків рідини

#### 1.4 Висновки за розділом

1. Обробили мембрану гіпорозчином та за допомогою хлориду цетилпіридинію. Експерименти проводили в лабораторних умовах для оптимізації різних параметрів, включаючи тиск і час впливу гіпорозчину.

2. Визначили, що під час модифікації мембрани зворотного осмосу до діапазону пористості ультрафільтрації, доля видалення солей жорсткості знизилась з 97,90% до 25,5% , при впливі NaOCl.

3. Випробовували мембрану для видалення нітратів з води з початковою концентрацією нітратів 60 мг/дм<sup>3</sup>, значеннях рН 6–8 та потоках 35, 50, 65 та 85 дм<sup>3</sup>/год.

4. Визначили, що модифікована мембрана зворотного осмосу (ультрафільтрації) є ефективною при очищенні нітратовмісних вод при рН 8 (34%).

5. Визначили необхідний час для повного наближення (360 хв) до діапазону ультрафільтраційних пор, шляхом повної деградації шару поліаміду, для досягнення мінімального вмісту солей жорсткості та нітратів з максимальним потоком.

6. Підтверджено, що модифікація мембрани зворотного осмосу до розміру ультрафільтраційної є ефективною при обробці підземних вод з мінералізацією 400-700 мг/дм<sup>3</sup>.

7. Прийшли до висновку, що модифікація використаних мембран зворотного осмосу до мембран ультрафільтраційних є більш економічно вигідним та життєздатним, ніж придбання комерційно доступних мембран ультрафільтрації з поліаміду.

8. Виявили, що ClO<sub>2</sub> виявився безпечним дезінфікуючим засобом для видалення біозабруднень, без руйнування шару поліаміду мембрани ультрафільтрації та не утворює вільний хлор у водних розчинах.

9. Даний процес можна успішно використовувати у виробництві фасованих питних вод, адже вода має достатній вміст мінеральних речовин, безпечна та з приємним смаком.

## 2. Проектна частина

### 2.1 Техніко – економічне обґрунтування виробництва з урахуванням впровадження наукової розробки

На даний час все більш широко в промисловості і побуті знаходять застосування мембранні методи очищення води. Переваги мембранної технології, порівняно з традиційними, фізико-хімічними методами фільтрації очевидні:

- висока ступінь очищення води в один ступінь, стадію; немає необхідності в послідовному застосуванні різноманітних технологічних ланцюгів;
- стабільна якість фільтрату на виході незалежно від зміни вхідного складу;
- для процесу мембранного очищення води практично не потрібні хімічні реагенти;
- технологія дозволяє отримати максимальну кількість чистої води з вхідного потоку.

Таким чином, вирішуються одночасно дві найважливіші природоохоронні задачі: скоротити використання вихідних ресурсів, при цьому значно зменшити кількість скидів води.

Очищення стічних вод з використанням мембран дає можливість застосувати безвідходну технологію очищення води:

- високий рівень ККД технології та низькі енергетичні затрати дають високу економічну ефективність процесу;
- всі типи мембран виконані з полімерних і корозійно-стійких матеріалів, а тому є довговічними.

Установки на основі мембран займають мінімальні площі, вони повністю автоматизовані і не потребують постійного обслуговування.

Потреба застосування високих робочих тисків для очищення та опріснення концентрованих розчинів, є значним обмеженням використання зворотного осмосу, незважаючи на низькі питомі витрати енергії (у 8-10 разів менші порівняно з дистиляцією). Недоліком цього процесу є також потреба попереднього багатостадійного очищення розчинів від завислих, колоїдних часточок, мікроорганізмів, солей твердості та малорозчинних сполук. Але незважаючи на певні недоліки, цей спосіб широко застосовують для опріснення мінералізованих природних і стічних вод. Перевагою зворотного осмосу є те, що він відбувається без фазових перетворень і енергія здебільшого витрачається на створення підвищеного тиску над розчином та його продавлювання крізь мембрану. При цьому витрати енергії мінімальні і наближаються до мінімальної термодинамічної роботи опріснення води. Порівняно зі способом дистиляції витрати енергії в зворотноосмотичному процесі в 10-15 разів менші. Ультрафільтрування застосовують для розділення систем, в яких молекулярна маса розчинених компонентів набагато більша за молекулярну масу розчинника (води). На практиці ультрафільтрування використовують тоді, коли один із компонентів розчину має молекулярну масу понад 500 D. Процес нанофільтрування використовують для розділення речовин за робочих тисків 1-2 МПа з молекулярною масою 300-500 D. Нанофільтрування застосовують для очищення природних і стічних вод. Цей процес можна використовувати замість коагуляції і фільтрування та для зм'якшення води. У процесі очищення води кольоровість зменшується на 96%, вміст нітратів – на 96, а вміст загального органічного вуглецю – на 84 %.

Таблиця 2.1 – Показники вихідної води

№ з/п	Показник	Значення у вихідній воді	Норма за ДСанПіН 2.2.4-171-10
1	Водневий показник рН	7,3	6,5-8,5

2	Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>	1205	1000
3	Залізо загальне, мг/дм <sup>3</sup>	3	0,2
4	Жорсткість загальна, ммоль/дм <sup>3</sup>	19	≤ 10,0
5	Марганець, мг/дм <sup>3</sup>	0,6	0,05
6	Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	0,5	1
7	Натрій, мг/дм <sup>3</sup>	785	≤ 200
8	Цинк, мг/дм <sup>3</sup>	0,2	≤ 1,0
9	Алюміній, мг/дм <sup>3</sup>	0,4	≤ 0,1
10	Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	150	≤ 500
11	Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	310	≤ 350
12	Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	97	≤ 50,0
13	Вільний хлор, мг/дм <sup>3</sup>	0,3	≤ 0,2

Нанofільтрування можна застосовувати для підготовки питної води з поверхневих водойм без традиційного фізико-хімічного оброблення.

Економічна стратегія для легкої зміни щільної зворотноосматичної мембрани у високоефективні нанofільтраційні мембрани для вторинного застосування з використанням NaOCl як недорогого окисника – це новизна, що використана на підприємстві. Вплив NaOCl на використаний шар поліаміду допомагає відкрити пори мембрани, що переходу в стан нанofільтрації, а згодом і до повного розпаду поліаміду до діапазону ультрафільтрації з подальшим окисненням.

Таблиця 2.1 – Вода після очищення на модифікованій установці зворотного осмосу

№ з/п	Показник	Значення у вихідній воді	Норма за ДСанПіН 2.2.4-171-10
1	Водневий показник рН	7,7	6,5-8,5
2	Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>	130	1000
3	Залізо загальне, мг/дм <sup>3</sup>	0,05	0,2
4	Жорсткість загальна, ммоль/дм <sup>3</sup>	1	≤ 10,0
5	Марганець, мг/дм <sup>3</sup>	0,03	0,05
6	Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	0,4	1
7	Натрій, мг/дм <sup>3</sup>	120	≤ 200
8	Цинк, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	≤ 1,0
9	Алюміній, мг/дм <sup>3</sup>	0,3	≤ 0,1
10	Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	135	≤ 500
11	Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	205	≤ 350
12	Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	15	≤ 50,0
13	Вільний хлор, мг/дм <sup>3</sup>	0,2	≤ 0,2

## **2.2 Структура підприємства, опис відділення, де пропонується впровадження розробки**

У складі заводу знаходяться наступні цехи та дільниці: заводоуправління, логістична служба, економіко-аналітичний відділ, бухгалтерія, відділ інформаційних технологій, юридичний відділ, відділ кадрів, господарча дільниця, відділ головного енергетика, відділ головного механіка, відділ головного технолога, відділ охорони праці, відділ впровадження нової техніки й технології, відділ стандартизації та якості, виробнича лабораторія, цех рохливу, ремонтно-механічна дільниця, ремонтно-будівельна дільниця, відділ головного

метролога, відомча охорона, відділ продаж, відділ маркетингу, служба матеріально-технічного постачання, транспортна служба.

Вода, яку використовують при виробництві фасованих питних вод, повинна відповідати санітарним нормам і вимогам та забезпечувати стійкість показників продукції.

Для ефективної роботи заводу та ефективної роботи водопідготовки була розроблена схема, яка максимально забезпечить якісну підготовку води і дозволить знизити витрати на економічному устаткуванні.

При аналізі сучасних способів водопідготовки та вимог до якості води, запропоновано заходи, що дозволять підвищити ефективність роботи даної лінії водопідготовки та забезпечать виробництво високоякісною продукцією при суттєвому зниженні витрат:

1. Для забезпечення запасів необхідної кількості води, встановлюємо резервуар чистої води - збірник для накопичення.
2. Для знезараження встановлюємо насоси-дозатори гіпохлориту натрію, які забезпечать необхідний ступінь знезараження та попереджують застій води.
3. Встановлюємо компресори дозування повітря для окиснення у воді зайвих речовин та елементів, наприклад, заліза та мангану, а також для забезпечення необхідної окиснюваності.
4. Для забезпечення високого значення рН 9,5 – 10 встановлюємо насос дозатор для лугу.
5. Встановимо у трубу статичний міксер для перемішування.
6. Для утворення колоїдних частинок феруму та мангану встановлюємо контактну ємність.
7. Встановимо самопромивні фільтри, для механічної фільтрації, в яких міститься засипка з дрібних зерен.

8. Встановлюємо збірник для збору промивних вод після контактної ємності та для промивання ємності від осаду.

9. Збірник для збору промивних вод, у якому відбирається осад, встановлюємо після механічного фільтра.

10. Для пом'якшення води використовуємо йонний обмін – це забезпечить оптимальний рівень жорсткості води, пом'якшуючи її.

11. Встановимо модифіковану установку зворотного осмосу для видалення речовин іонного та молекулярного ступеня дисперсності.

12. Для збору пермеату встановлюємо збірник.

13. Встановлюємо два резервуара чистої води - збірники з насосами-дозаторами, для коригування рН води від іонітового фільтра та зворотного осмосу.

14. Встановлюємо резервуар чистої води (далі РЧВ) – збірник, в який буде надходити змішана вода, з оптимальним вмістом рН, для подальшого зберігання та постачання на лінію розливу.

15. Для кінцевого знезараження використовуємо ультрафіолетові лампи.

### **2.3 Вимоги до сировини, що використовується для виробництва, і якості продуктів**

Якість мінеральних вод в Україні регламентується наступними законодавчими та нормативними документами: Водний кодекс України, Кодекс України «Про надра», Закони України «Про охорону навколишнього природного середовища», «Про державну геологічну службу», «Про забезпечення санітарного і епідемічного благополуччя населення», «Про безпечність та якість харчових продуктів», ДСТУ 878:2006 «Води мінеральні фасовані. Технічні умови», ГСТУ 42.10.02-96 «Води мінеральні лікувальні. Технічні умови», ДСанПіН 4.4.4-065-2000 «Державні санітарні правила і норми для підприємств щодо виробництва і розливу мінеральних та штучно-

мінералізованих вод», «Порядок здійснення медико-біологічної оцінки якості та цінності природних лікувальних ресурсів, визначення методик їх використання», затверджений наказом МОЗ України від 02.06.2003 №243. Крім того, наразі МОЗ України оприлюднено проект наказу «Про затвердження Гігієнічних вимог до води природної мінеральної, її показників безпечності та окремих показників її якості, а також окремих вимог до води джерельної», який розроблено з урахуванням Закону України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів». Кожну конкретну воду вносять в Реєстр мінеральних вод після проведення дослідження щодо медико-біологічної оцінки якості та цінності цієї води та обґрунтування можливості використання для промислового фасування. В товарознавчій практиці застосовуються наступні класифікаційні ознаки мінеральних вод :

1. Походження – за походженням розрізняють природні та штучні мінеральні води. Природні добуваються виключно з природних джерел, підземних родовищ; не підлягають технологічній обробці; характеризуються постійним хімічним складом і сталою температурою; розлив здійснюється поряд з місцем видобування. Штучні ж, підготовлені води можуть відбиратись як з підземних, так і поверхневих вододжерел; зазнавати технологічної обробки шляхом демінералізації або штучної мінералізації, зворотного осмосу, хімічного очищення, ультрафіолетового опромінення тощо.

2. Рівень мінералізації (вміст розчинених мінеральних солей) – за цією ознакою розрізняють столові, які можна вживати без обмежень (вміст солей до 1 г/дм<sup>3</sup>), лікувально-столові, які споживаються за призначенням лікаря (1-10 г/дм<sup>3</sup>) та лікувальні води, що приймаються виключно під лікарським наглядом (10-35 г/дм<sup>3</sup>).

3. Ступінь насиченості діоксидом вуглецю – слабогазовані та сильногазовані.

4. Хімічний склад – залежно від аніону, що переважає, за хімічним складом мінеральні води поділяють на три класи: гідрокарбонатні (карбонатні); сульфатні; хлоридні, які, в свою чергу, розподіляються ще на три групи: кальцієві, магнеєві, натрієві.

5. Температура води на виході з джерела – дуже холодні (0-4 °С); холодні (до 20 °С); теплі (20-35°С); гарячі (35-42°С); дуже гарячі (понад 42 °С).

6. Реакція середовища – кислі, нейтральні, лужні. Наразі на споживчому ринку фальсифікація мінеральних вод має досить великі масштаби.

Суттєвими органолептичними показниками мінеральної води є прозорість, безбарвність, відсутність або наявність незначного осаду мінеральних солей, насиченість діоксидом вуглецю, смак і запах, характерні для комплексу розчинних у воді речовин. Майже всі ці ознаки можуть бути застосовані і до столових вод (штучно-мінералізованих), які можуть містити спеціально додані мінеральні солі, і відповідно, мають нижчу біологічну цінність порівняно з мінеральними водами, у яких баланс мінеральних речовин визначається природним походженням. У зв'язку з цим, органолептичний метод не є об'єктивним і надійним для достовірного встановлення походження води та її належності до заявленого виду. Вирішальна роль під час асортиментної ідентифікації належить дослідженню хімічного складу води: загальної мінералізації, іонного складу, наявності та концентрації специфічних компонентів, характерних для певного типу води та джерела (номера свердловини).

Враховуючи регулярне споживання мінеральних вод населенням України, значної уваги заслуговують її показники якості, зокрема умови та місцевість видобування, особливості розливу, пакування, маркування і зберігання розливої у тару води. Лікувальні мінеральні повинні застосовуватись з обережністю і за призначенням лікаря. Також необхідно зазначити, що не всі мінеральні води

видобуваються з природних джерел, окремі створюють штучно, а їх застосування не завжди дає очікуваний результат. Отже, актуальними є питання, що стосуються ретельного аналізу та контролю якості мінеральних вод, що реалізуються на ринку України.

### **Матеріали, що використовуються для очищення води та модифікації мембран зворотного осмосу**

Вода, яку випускають відповідає ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною».

Гіпохлорит натрію, натрій гіпохлорит – неорганічна сполука, сіль гіпохлоритної кислоти складу  $\text{NaClO}$ .

Метабісульфіт натрію, або піросульфід натрію – це неорганічна сполука, що використовується, як дезинфікуючий, антиоксидантний і консервуючий засіб. Має багато основних напрямків використання, як у водопідготовці, так і в медицині.

Цетилпіридинію хлорид (CPC) є катіонною сполукою четвертинного амонію, що наявний у складі деяких типів розчинів для полоскання рота, зубних паст, пастилок, спреїв для горла і назальних спреїв. Це антисептик, який вбиває бактерії, грибки та інші мікроорганізми. Є ефективним при лікуванні запальних захворювань ротової порожнини та горла а також для зниження рівня гінгівіту.

Діоксид хлору - це засіб для знезараження води, яке орієнтоване на знищення патогенних мікроорганізмів знаходиться у воді, вбиває всі віруси, бактерії, грибки, спори, водорості. Ефективно працює проти біоплівки.

Лимонна або цитринова кислота, моногідрат,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – органічна трьохосновна слабка кислота, міститься в багатьох рослинах. Ця кислота має важливе екологічне значення, оскільки як вона так і її солі – цитрати легко піддаються мікробіологічному розкладу при очищенні каналізаційних стоків. За допомогою лимонної кислоти усувається надлишкова лужність, а також

тимчасова твердість води. Осад, що утворюється при пом'якшенні води лимонною кислотою, не забруднює навколишнє середовище і може бути використаний в якості міңдобрива.

Лаурилсульфат натрію – це поверхнево-активна речовина, емульгатор. Зменшує поверхневий натяг між двома рідинами, або рідиною і твердим тілом для кращої взаємодії між ними. Стабілізує воду.

Етилендіамінтетраоцтова кислота – це органічна сполука, представлена у вигляді білого кристалічного порошку, отримують її шляхом конденсації етилендіаміна з монохлороцтовою кислотою. Використовується для пом'якшення води.

Весь технологічний процес виробництва бутильованих питних вод контролюється на кожній стадії виробництва. Велика увага приділяється контролю готової продукції:

- щопівгодини проводиться фізико-хімічний аналіз на відповідність продукції до вимог стандарту;
- з кожної партії проводиться мікробіологічний аналіз. Дії з проведення моніторингу та вимірювання встановлено та описано в картах процесів відповідно до системи якості ISO 9001. Вся готова продукція має гігієнічні висновки МОЗ України та сертифікати відповідності, а також проходить:
  - щоквартально контрольні випробування в Укрметртестстандарті за фізико-хімічним, мікробіологічним, токсичним елементами та вмісту радіонуклідів;
  - щомісячно районна санепідемстанція проводить вибірковий відбір продукції в експедиції заводу і цехах розливу, а також контроль якості. На кожну реалізовану партію товару видається сертифікат якості.

**2.4 Вибір і обґрунтування технологічних режимів виробництва продуктів з впровадженням інноваційної розробки**

Підготовка води буде виконуватись за допомогою рециркуляційної схеми модифікованої установки зворотного осмосу, що дасть підвищення якості очищення води та забезпечить стабільну роботу мембран.

Опис та порядок процесів, які будуть проходити в апаратурно-технологічній схемі такі:

I. Забір води. Вода з свердловини підіймається насосною станцією 1-го підйому, де створюється необхідний тиск для перекачування у накопичувальні ємкості. Запасаючі ємності забезпечують необхідну кількість води на всю потужність виробництва.

II. Попереднє знезараження гіпохлоритом натрію. Сира вода надходить зі свердловини насосною станцією першого підйому до проміжних акумулюючих ємностей для зберігання. Вона проходить попередню дезінфекцію шляхом дозування розчину дезінфектанту гіпохлориту натрію та витримки не менш 2-х годин. Окиснення - є найбільш поширеною формою проведення дезінфекції (знищення мікроорганізмів). Окисник, у вигляді розчину гіпохлориту подається в резервний танк дозованими кількостями, де концентрацію окисника необхідно підтримувати на рівні 3-5 мг/дм<sup>3</sup>, а час контакту окисника з водою не менше 30 хвилин.

III. Аерація повітрям. Вода після знищення мікроорганізмів подається у контактну ємність, де створюється необхідна подача повітря для окиснення заліза і марганцю, та знезараження вихідної води. Далі вода рухається на піщаний фільтр.

IV. Фільтрування завислого осаду.

На піщаному фільтрі відбувається затримання пластівців осаду іржі та гідроксидів металів, та часткова затримка відмерлих бактерій. Фільтрування - це найпоширеніший метод відділення твердих часток від рідини, при цьому з

розчину виділяються не тільки дисперговані частки, але й колоїди. Відмінність цього методу фільтрування значно відрізняється від раніше розглянутих.

Суть методу полягає в пропусканні рідини, що містить домішки, через фільтруючий матеріал, проникний для рідин і непроникний для твердих часток. Процес супроводжується значними витратами енергії, що визначить місце в технологічній схемі для фільтрувальних споруд. В більшості випадків, фільтрування є останнім етапом очищення води після попереднього освітлення у відстійниках або освітлювачах.

V. Катіонний обмін. Зменшення жорсткості та лужності води досягається в процесі іонного обміну, що відбувається на катіонообмінниках, під час проходження води через іонообмінну смолу. Якість води, що виходить після катіонообмінників, має контролюватися диференціальним вимірником провідності для моніторингу характеристики смоли.

VI. Зворотний осмос. Модифікована мембрана знесолює воду, а частина пермеату, яка циркулюється в системі періодично скидається в резервуар для зберігання, задля подальшої регенерації іоннообмінних смол, концентрат, що пройшов декілька стадій очищення через модифіковану мембрану скидається у стоки, а весь пермеат рухається на виробництво.

Вода проходить крізь напівпроникну мембрану під впливом тиску, який перевищує різницю осмотичного тиску двох розчинів з більш концентрованого в менш концентрований розчин. Роботою мембрани є пропускання молекул води, але основне завдання це не давати пройти розчиненим у ній речовинам і домішкам. В процесі очищення води багато розчинених в ній домішок та речовини затримуються на мембрані фільтра. Для подолання осмотичного тиску на мембрані, воду подають під тиском 4 – 17 атм, у випадку звичайної мембрани зворотного осмосу та 4 – 9 атм. у випадку модифікованої мембрани.

У системах очищення води дуже часто застосовуються синтетичні напівпроникні мембрани різних моделей.

Сильною стороною фільтрів, в яких застосована технологія зворотного осмосу, є фактично повна дистиляція та стерилізація води на виході з системи. Враховуючи особливість води, яка поступає на підприємство, з підвищеним вмістом нітратів, було поставлено завдання модифікувати мембрану зворотного осмосу. Використання модифікованої системи зворотного осмосу надає відмінні результати якості очищення води: очищуються водні розчини від органічних та неорганічних забруднень одночасно, що забезпечує видалення всіх зайвих елементів та важких металів, в тому числі і нітратів.

VII. Вимірювання та коригування рН води необхідне для відповідності вимогам ДСанПін 2.2.4-171-10.

VIII. Змішування води після іонообмінної установки та після зворотноосмотичної установки дасть необхідний мінеральний склад.

IX. Завершальною стадією є знезараження води з використанням ультрафіолетових ламп.

### 2.5 Технологічні розрахунки

Витрата NaOH для підлогування води для видалення марганцю та заліза становлять 20 мг/дм<sup>3</sup>. У такому порядку на 8 годинний робочий день з продуктивністю 12 м<sup>3</sup>/год необхідно:

$$m(\text{NaOH}) = 0,02 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 12 \frac{\text{м}^3}{\text{год}} \cdot 8 \text{ год} = 1,92 \text{ кг}$$

На місяць:  $2,08 \cdot 25 = 48 \text{ кг}$

Витрата NaCl на регенерацію катіоніту становить:

Об'єм смоли: 7,85 м<sup>3</sup>.

Кількість солі, яка іде на одну регенерацію - 100 ~ 150 г/дм<sup>3</sup>

На місяць:  $m(\text{NaCl}) = 7,85 \cdot 100 = 785 \text{ кг}$

Витрату на підкислення чи підлужнення води в РЧВ встановлюють експериментально.

Обмінна ємність іонообмінника:

$$7,85 \cdot 2 \frac{\text{г} \cdot \text{екв}}{\text{дм}^3} = 15,7 \frac{\text{г} \cdot \text{екв}}{\text{дм}^3}$$

Кількість затриманих солей на продуктивність 12 м<sup>3</sup>/год становить – 0,629 г·екв/дм<sup>3</sup>.

Максимальний час роботи іонообмінника становить:

$$\frac{15,7}{0,629} = 24,96 \text{ год}$$

або при 12-ми годинному робочому дні:

$$\frac{24,96}{12} = 2,08 \text{ днів}$$

### **2.5.1 Розрахунок витрат і запасів основної і додаткової сировини, тари, допоміжних та пакувальних матеріалів**

Необхідні запаси сировини для виробництва із резервним вмістом запасу, з розрахунку на місяць становлять:

$$m(\text{NaOH}) = 48 \text{ кг} \cdot 2 = 96 \text{ кг}$$

$$m(\text{NaCl}) = 785 \cdot 2 = 1570 \text{ кг}$$

## **2.6. Вибір і розрахунок нового технологічного обладнання**

### **2.6.1 Розрахунок мембран для зворотного осмосу**

**Експериментальні дані для розрахунку:**

Час відбору проб - 1694 с.

Концентрація пермеату визначається дослідно, г/дм<sup>3</sup>

Початкова концентрація  $C_k = 1,0$ , г/дм<sup>3</sup>

$$\text{Об'єм проби } 0,050 \text{ дм}^3 \tau := \begin{pmatrix} 822 \\ 901 \\ 997 \\ 1113 \\ 1345 \\ 1694 \end{pmatrix}$$

Початковий об'єм розчину  
 $1,0 \text{ дм}^3 F := 4.3 \cdot 10^{-3}$

Ефективна площа мембрани  $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$

$$k1 := 2.1 \quad k2 := 2.2 \quad k3 := 2.3 \quad k4 := 2.4 \quad k5 := 2.5 \quad k6 := 2.6$$

### Розрахунок продуктивності(J):

$$J := \frac{3600 V_{np}}{F \cdot \tau} = \begin{pmatrix} 50.925 \\ 46.46 \\ 41.986 \\ 37.61 \\ 31.123 \\ 24.711 \end{pmatrix} = \frac{50.925 + 46.46 + 41.986 + 37.61 + 31.123 + 24.711}{6} = 38.803$$

### Розрахунок концентрації пермеату(Cp) та концентрату(Ck):

$$C_{п1} := 1 \quad V := 1 \quad C_{п2} := \frac{k1 \cdot C_{п1} \cdot 100}{1000} = 0.21 \quad V4 := V3 - V_{np} \quad C_{п4} := \frac{k4 \cdot C_{к3} \cdot 100}{1000} = 0.273$$

$$C_{к1} := \frac{C_{п1} \cdot V - C_{п2} \cdot V_{np}}{V - V_{np}} = 1.042 \quad C_{к4} := \frac{C_{к3} \cdot V4 - C_{п4} \cdot V_{np}}{V4 - V_{np}} = 1.19$$

$$V2 := V - V_{np} \quad C_{п2} := \frac{k2 \cdot C_{к1} \cdot 100}{1000} = 0.229 \quad V5 := V4 - V_{np} \quad C_{п5} := \frac{k5 \cdot C_{к4} \cdot 100}{1000} = 0.297$$

$$C_{к2} := \frac{C_{к1} \cdot V2 - C_{п2} \cdot V_{np}}{V2 - V_{np}} = 1.087 \quad C_{к5} := \frac{C_{к4} \cdot V5 - C_{п5} \cdot V_{np}}{V5 - V_{np}} = 1.249$$

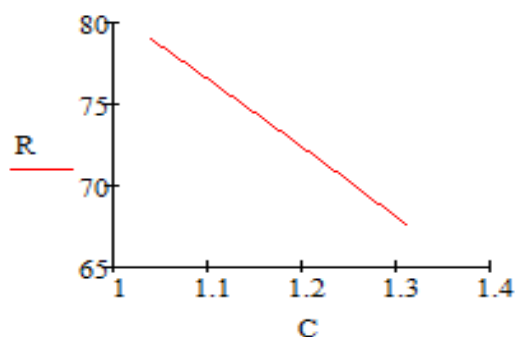
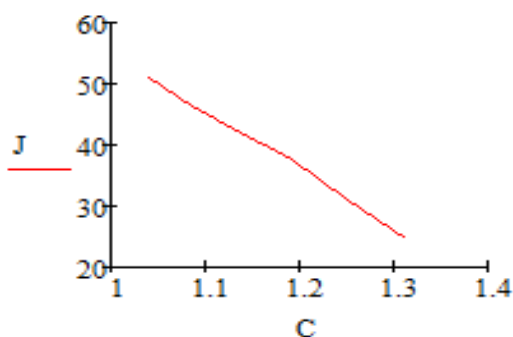
$$V3 := V2 - V_{np} \quad C_{п3} := \frac{k3 \cdot C_{к2} \cdot 100}{1000} = 0.25 \quad V6 := V5 - V_{np} \quad C_{п6} := \frac{k6 \cdot C_{к5} \cdot 100}{1000} = 0.325$$

$$C_{к3} := \frac{C_{к2} \cdot V3 - C_{п3} \cdot V_{np}}{V3 - V_{np}} = 1.136 \quad C_{к6} := \frac{C_{к5} \cdot V6 - C_{п6} \cdot V_{np}}{V6 - V_{np}} = 1.311$$

### Розрахунок селективності(R):

$$C := \begin{pmatrix} C_{k1} \\ C_{k2} \\ C_{k3} \\ C_{k4} \\ C_{k5} \\ C_{k6} \end{pmatrix} \quad A := \begin{pmatrix} C_p \\ C_{p2} \\ C_{p3} \\ C_{p4} \\ C_{p5} \\ C_{p6} \end{pmatrix} \quad R := \left(1 - \frac{A}{C_{\Pi}}\right) \cdot 100 = \begin{pmatrix} 79 \\ 77.085 \\ 75.006 \\ 72.738 \\ 70.253 \\ 67.516 \end{pmatrix}$$

$$R_{cp} := \frac{79 + 77.085 + 75.006 + 72.738 + 72.738 + 67.516}{6} = 74.014$$



$$\phi := \frac{6 \cdot V_{\text{пр}}}{C_{\Pi}} \cdot 100 = 30$$

Порівнявши досліджені характеристики мембрани можна вибрати аналог для розробки промислової установки зворотного осмосу у отриманні пермеату за нашими потужностями:

- Продуктивність - 12 м<sup>3</sup>/год
- Необхідна кількість пермеату становить 6 м<sup>3</sup>/год
- Характеристики підібраної промислової мембрани:
- Filmtec XLE-440:
- Площа фільтруючої поверхні - 41 м<sup>2</sup>
- Продуктивність пермеату - до 53 м<sup>3</sup>/год
- Селективність - 99,0%

- Робочий тиск - 7,0 бар
- Максимальний тиск - 41,0 бар
- Максимальний вміст солей - 2000 мг/дм<sup>3</sup>

Робоча температура - 5-45 °С

Розрахуємо продуктивність однієї мембрани на годину:

$$\frac{53}{12} = 4,41 \text{ м}^3/\text{год}$$

Визначаємо кількість  $N$  необхідних мембран:

$$N = \frac{12}{2,2} = 5,4 \text{ шт} \sim 5 + 1 \text{ запасна}$$

$$F_{n1}(\text{загальна для 6-ти мембран}) = 5 \cdot 41 = 205 \text{ м}^3$$

Отже, для забезпечення добової потреби води для заводу, необхідно 5 осмотичних мембран з 1 додатковою, яку можна використати в разі екстреної поломки.

### 2.6.2 Розрахунок катіонообмінника

Задана продуктивність установки:

$$Q_{\text{доб}} = 104 \text{ м}^3 \text{ або } Q_{\text{год}} = 12 \text{ м}^3/\text{год}$$

- Вміст завислих речовин в пом'якшеній воді становить не більше 5-8 мг/дм<sup>3</sup>;
- Кольоровість не вище 30 град;
- Жорсткість вихідної води : загальна  $J_{\text{о}} = 0,2917 \text{ мг-екв/м}^3$ ,  
карбонатна  $J_{\text{к}} = 0 \text{ мг-екв/дм}^3$ . Допустима жорсткість пом'якшеної води повинна становити  $J_{\text{п}} = 1,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ .
- Вміст іонів  $\text{Na}^+$  у вихідній воді складає 575 мг/дм<sup>3</sup>.

Розрахунок одноступеневої  $\text{Na}^+$ - катіонітової установки ведеться на корисну продуктивність, оскільки для своїх потреб використовується освітлена непом'якшена вода.

Число фільтроциклів на добу:

$$n = \frac{T}{t+t_1} = \frac{10}{10+1,5} = 1$$

де T- тривалість роботи катіонітової установки впродовж доби, год;

t – корисна тривалість 1-го фільтроциклу, год (від 10 до 22 год );

$t_1$ - тривалість операцій, які супроводжуються регенерацію катіонітового фільтра, год ( $t_1= 1,5$  год).

Основною характеристикою іонообмінних матеріалів є повна обмінна ємність  $E_{повн}$ , виражена в г-екв/м<sup>3</sup>.

Для сульфовугілля при крупності зерен 0,3-0,8 мм,  $E_{повн} = 550$  г-екв/м<sup>3</sup>,

Робоча обмінна здатність  $Na$ - катіоніта

$$E_{роб}^{Na} = a_e \beta_{Na} E_{повн} = 0,5 q_{уд} Ж_о \text{ г-екв/м}^3$$

$a_e$  – коефіцієнт ефективності регенерації, при витраті солі на регенерацію

$$D_c = 200 \text{ г/г-екв}, a_e = 0.81$$

Таблиця 2.3 Значення коефіцієнта  $a_e$

Питома витрата солі $D_c$ на регенерацію катіоніту в г на 1 г-екв робочої обмінної ємності	100	150	200	250	300	400
Коефіцієнт ефективності регенерації, $a_e$	0,62	0,74	0,81	0,86	0,9	0,91

$\beta_{Na}$  - коефіцієнт, враховуючий зниження обмінної ємності катіоніту по йонам  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$ , внаслідок часткового затримання катіонів  $Na^+$

Таблиця 2.4 Значення коефіцієнта  $\beta_{Na}$

$C_{Na}^2/Ж_о$	0,01	0,03	0,05	0,1	0,5	1	2	3	5	10
$\beta_{Na}$	0,93	0,9	0,88	0,83	0,7	0,65	0,6	0,57	0,54	0,5

$q_{уд}$  - питома витрата води на відмивання катіоніту в  $м^3$  на  $1м^3$  катіоніту (приймається  $4-5 м^3$ );

$Ж_о$  – загальна жорсткість вихідної води, г-екв/ $м^3$ .

Оскільки у вихідній воді міститься  $575 мг/дм^3 Na^+$ , то при переведенні на мг-екв/ $дм^3$  концентрація  $Na^+$  буде :

$$C_{Na} = \frac{Na^+}{23} = 25 \text{ мг-екв/дм}^3 ,$$

А співвідношення:

$$C_{Na}^2 : Ж_о = 25 : 0,2917 \approx 85,71$$

Відповідно  $\beta_{Na} = 0.01$ , таким чином:

$$E_{роб}^{Na} = 0.02 \cdot 0,01 \cdot 550 - 0,5 \cdot 0,4 \cdot 0,0002917 \approx 0,1099 \text{ г-екв/дм}^3$$

Необхідний об'єм катіоніту:

$$W_{сул} = \frac{Q_{доб} Ж_о}{n E_{роб}^{Na}} = \frac{104 \cdot 0,0002917}{2 \cdot 0,1099} = 0,15 \text{ м}^3$$

Висоту катіонітової засипки приймаємо  $1м$ .

Допустима розрахункова швидкість фільтрування через  $Na$  - катіонітовий фільтр повинна бути в межах  $V_{роз} = 10 \div 25$  м/год, в залежності від загальної жорсткості води :

при  $Ж_о < 5$  мг-екв  $дм^3$  -  $V_{роз} = 25$  м/год,

при  $Ж_о < 10$  мг-екв/ $дм^3$  -  $V_{роз} = 15$  м/год ,

при  $Ж_о < 15$  мг-екв/ $дм^3$  -  $V_{роз} = 10$  м/год .

Швидкість фільтрування визначаєм за формулою:

$$V_{роз}^{Na} = \frac{E_{роб}^{Na} h_k}{T_m Ж_о + 0,02 E_{роб}^{Na} d_{г0}^2 (\ln Ж_о - \ln Ж_y)}$$

$$T_M = \frac{24}{2} - (t_{\text{роз}} + t_{\text{рег}} + t_{\text{від}})$$

де  $d_{80}^2$  - 80% калібр катіонітової засипки, зазвичай 0,8÷1,2 мм;

$J_{\text{y}}$ - 0,2 мг-екв/дм<sup>3</sup> – допустима жорсткість пом'якшеної води;

$T_M$ - тривалість між регенерацією;

$t_{\text{роз}}$ - тривалість розпушення катіоніту 0,25 год (15 хв);

$t_{\text{рег}}$ - тривалість регенерації 0,42 год (25 хв);

$t_{\text{від}}$ - тривалість відмивання завантаження 0,83год (50 хв).

Згідно з формулами:

$$T_M = \frac{24}{2} - (0,25 + 0,42 + 0,83) = 10,5 \text{ год}$$

$$V_{\text{роз}}^{Na} = \frac{370 \cdot 1}{10,5 \cdot 6 + 0,02 \cdot 370 \cdot 0,8^2 (\ln 6 - \ln 0,2)} \approx 6 \text{ м/год}$$

Необхідна сумарна робоча площа  $Na$  – катіонітових фільтрів:

$$F_{Na} = \frac{Q_{\text{доб}}}{V_{\text{роз}}^{Na} [T - n(t_{\text{роз}} + t_{\text{рег}} + t_{\text{від}})]}$$

$$F_{Na} = \frac{104}{6[10 - 1(0,25 + 0,42 + 0,83)]} = 2 \text{ м}^2$$

Приймаєм 1 робочий фільтр діаметром 1.5 м з площею 1.77 м<sup>2</sup> та одним резервним.

Таблиця 2.5. Розмір та вага  $Na$  – катіонітових фільтрів.

Діаметр, мм	Висота шару завантаження, м	Розміри, мм					Вага металів в кг для фільтрів		Навантажувальна вага, т
		H	H <sub>1</sub>	L	L <sub>1</sub>	d	H- катіонових	Na- катіонових	
Катіонові фільтри I ступеня									

1000	2	3375	850	250	650	50	1010	990	5
1500	2	3658	980	860	880	80	1585	1570	10
2000	2,5	4535	1000	885	1170	125	2635	2660	15
2600	2,5	4812	1100	1400	1480	150	4430	4485	30
3000	2,5	5045	1065	1738	1680	150	5410	5450	40
3400	2,5	5168	1500	1900	1900	200	6670	6710	50
Катіонові фільтри II ступеня									
1000	1,5	2675	825	212	680	80	916	920	3,5
1500	1,5	2962	870	860	955	125	1480	1485	7,5
2000	1,5	3235	1175	885	1170	150	2225	2280	13,1
2600	1,5	3512	1060	1400	1500	200	3935	4010	20
3000	1,5	3745	1065	1706	1730	250	5120	5170	30

При висоті завантаження 2 м - об'єм сульфовугілля буде складати:

$$W_{\text{сул}} = 1 \cdot 2 \cdot 1,77 = 3,5 \text{ м}^3$$

Фактична швидкість фільтрування при нормальному режимі:

$$V_{\text{ф}} = Q_{\text{год}} : f = 10 : 1,77 = 6 \text{ м/год}$$

Швидкість фільтрування можна збільшити до 10 м/год при короткочасному навантаженні, пов'язаного з виключенням фільтра на регенерацію чи ремонт.

Загальні втрати напору в напірних катіонових фільтрах при фільтруванні необхідно визначати як суму втрат напору в комунікаціях фільтра.

Таблиця 2.6. Загальна втрата напору в катіонових фільтрах:

Швидкість фільтрування, м/год	Загальна втрата напору в фільтрі в м при крупності катіоніта в мм			
	0,3 - 0,8		0,5 - 1,1	
	і висоті завантаження, м			
	2	2,5	2	2,5
5	5	5,5	4	4,5
10	5,5	6	5	5,5
15	6	6,5	5,5	6
20	6,5	7	6	6,5
25	9	10	7	7,5

Витрати солі на регенерацію  $Na$  – катіонітового завантаження складає

$D_c = 200 \text{ г/г-екв}$  (рекомендовано від 150-200 г/г-екв при одноступеневій схемі).

Витрати технічної повареної солі  $G_c$  на одну регенерацію фільтра:

$$G_c = \frac{E_{\text{роб}}^{Na} h_k D_c f}{1000} = \frac{370 \cdot 2 \cdot 1,77}{1000} = 1,3 \text{ кг}$$

Визначимо витрати освітленої води на потреби установки:

1) На промивку та розпушення катіонітової засипки:

$$q_{\text{роз}} = \frac{W_{\text{роз}} f t_{\text{роз}} \cdot 60}{1000}$$

де  $W_{\text{роз}}$  - інтенсивність розпушення в  $\text{дм}^3/\text{с} \cdot \text{м}^2$  (приймається при величині зерен катіоніту 0.3-0.8 мм - 3  $\text{дм}^3/\text{с} \cdot \text{м}^2$ , при величині зерен 0.5-1.1 мм- 4  $\text{дм}^3/\text{с} \cdot \text{м}^2$ );  
 $t_{\text{роз}}$  - тривалість розпушення, 15 хв.

$$\text{Тоді } q_{\text{роз}} = \frac{4 \cdot 1,77 \cdot 15 \cdot 60}{1000} = 6,4 \text{ м}^3$$

2) на промивку катіонітової засипки від продуктів регенерації:

$$q_{\text{про}} = W_{\text{про}} f h_k ;$$

$$q_{\text{про}} = 4 \cdot 1,77 \cdot 2 = 14,16 \text{ м}^3$$

$W_{\text{про}}$  – інтенсивність промивки, рівна 4-5  $\text{м}^3$  на 1  $\text{м}^3$  катіонітової засипки.

Перші порції води від промивки катіоніту спускаються в каналізацію, наступні – направляється в бак для використання, для розпушення катіоніту або приготування регенераційного розчину.

На розчинення солі із розрахунку  $S=10 \text{ дм}^3$  води на 1 кг технічної солі:

$$q_{\text{р.с}} = \frac{G_c S}{1000} = \frac{1,3 \cdot 10}{1000} = 0,013 \text{ м}^3$$

на промивку солерозчинника  $D = 478 \text{ мм}$  :

$$q_{\text{пр.с}} = \frac{f_c W_c \cdot 60 t_c}{1000}$$

де  $f_c$  – площа солерозчинника, 0,18  $\text{м}^2$ ;

$W_c$  – інтенсивність промивки, 5  $\text{дм}^3/\text{с} \cdot \text{м}^2$ ;

$t_c$  - тривалість промивки солерозчинника, 5 хв.

$$\text{Тоді } q_{\text{пр.с}} = \frac{0,18 \cdot 5 \cdot 60 \cdot 5}{1000} \approx 0,27 \text{ м}^3$$

Сумарна витрата води на одну регенерацію, за умови, що промивні води катіонітових фільтрів не використовуються повторно для розпушення катіонітової засипки:

$$\Sigma q = 6,4 + 14,16 + 0,013 + 0,27 = 21,3 \text{ м}^3$$

Додаткова витрата освітленої води при одній регенерації за добу на 1 *Na* – катіонітовий фільтр:

$$q_{\text{дод}} = 21,3 \cdot 1 \cdot 1 = 21,3 \text{ м}^3$$

## 2.7. Розрахунок площ приміщень

Площа складу поділяється на:

- корисну або вантажну, яку займають предмети матеріальної цінності;
- оперативну, яка призначена для приймально-відпускних операцій, сортування, комплектування матеріальних цінностей, також для проходів і проїздів між штабелями та стелажми, для розміщення вимірювальної та вагової техніки, службових приміщень, розраховану, конструктивну, для колон, перегородок, підйомників, сходів, тамбурів та ін.

Розраховуємо *об'єм збереженого матеріалу* ( $V_o$ ), він буде зберігатись на одному стелажі, а також *площу стелажу* ( $S_{\text{ст}}$ ), де буде розміщуватися цей об'єм збереженого матеріалу: [23]

$$V_o = a \cdot B \cdot h, \text{ м}^3$$

$$S_{\text{ст}} = a \cdot B, \text{ м}^2$$

де  $a$  – довжина стелажа, м (1 м);  $B$  – ширина стелажа, м (1 м);  $h$  – висота стелажа, м (1 м).

$$V_o = 1 \cdot 1 \cdot 1 = 1 \text{ м}^3$$

$$S_{\text{ст}} = 1 \cdot 1 = 1 \text{ м}^2$$

Розрахуємо необхідну кількість стелажів ( $n_{ст}$ ) на максимальний складський запас збереженого матеріалу:

$$n_{ст} = \frac{Z_{max}}{V_o \cdot K_{зп} \cdot q_y}, \text{ шт}$$

де  $Z_{max}$  – максимальний складський запас матеріалу, збережений в штабелях та ємностях, т/кг;  $V_o$  – обсяг стелажу,  $m^3$  ( $1 m^3$ );  $K_{зп}$  – коефіцієнт заповнення обсягу стелажа (100% або 1%);  $q_y$  – щільність або густина (об’ємна вага) збереженого матеріалу,  $t/m^3$ ;

$$Z_{max}NaOH = 0,104 \text{ т/шт.}$$

$$Z_{max}NaCl = 1,570 \text{ т/шт}$$

$$q_yNaOH = 2.13 \text{ т/м}^3$$

$$q_yNaCl = 2.16 \text{ т/м}^3$$

$$n_{ст}(NaOH) = \frac{0,104}{1 \cdot 1 \cdot 2,13} = 0,04 \sim 1 \text{ шт}$$

$$n_{ст}(NaCl) = \frac{1,570}{1 \cdot 1 \cdot 2,16} = 0,7 \sim 1 \text{ шт}$$

Прийняте число стелажів встановлюється після перевірки на відповідність допустимого навантаження. Розраховуємо за формулою:

$$n_{ст} = Z_{max} / S_{ст} * q_y$$

де  $Z_{max}$  – максимальний складський запас матеріалу, збережений в штабелях та ємностях, т/кг;  $S_{ст}$  – площа, що зайнята одним стилажем,  $m^2$ ;  $q_y$  – щільність або густина (об’ємна вага) збереженого матеріалу,  $t/m^3$ ;

$$n_{\text{ст}}(\text{NaOH}) = \frac{0,104}{1 \cdot 2,13} = 0,04 \sim 1 \text{ шт}$$

$$n_{\text{ст}}(\text{NaCl}) = \frac{1,570}{1 \cdot 2,16} = 0,7 \sim 1 \text{ шт}$$

Корисна площа за способом об'ємних вимірників розраховується за формулою:

$$S_{\text{кор}} = S_{\text{ст}} \cdot n_{\text{ст}}$$

де  $S_{\text{ст}}$  – площа, що зайнята одним стилажем,  $\text{м}^2$ ;  $n_{\text{ст}}$  – кількість стилажів, необхідні для збереження максимального запасу матеріалу, шт.

$$S_{\text{кор}} = 1 \cdot 4 \text{ м}^2 = 4 \text{ м}^2$$

Розрахунок корисної площі складу здійснюється за способом навантаження, а також способом об'ємних вимірників.

Співвідношення між корисною площею складу та загальною площею називається *коефіцієнт використання* площі складу ( $K_{\text{вик}}$ ) та визначається за формулою:

$$K_{\text{вик}} = \frac{S_{\text{кор}}}{S_{\text{заг}}}$$

де  $S_{\text{кор}}$  – корисна площа  $\text{м}^2$ ;  $S_{\text{заг}}$  – загальна площа,  $\text{м}^2$ ; ( $36 \text{ м}^2$ )

$$K_{\text{вик}} = \frac{4 \text{ м}^2}{36 \text{ м}^2} = 0,11$$

Величина цього коефіцієнта залежить від способу збереження матеріальних цінностей. Наприклад: для зберігання на стелажах він дорівнює 0,1-0,4 а в штабелях – 0,7-0,75.

Загальна площа складу, із врахуванням коефіцієнта використання площі, розраховується за формулою:

$$S = \frac{S_{\text{кор}}}{K_{\text{вик}}}$$

де  $S_{\text{кор}}$  – корисна площа  $\text{м}^2$ ;  $K_{\text{вик}}$  – коефіцієнт використання.

$$S = \frac{4 \text{ м}^2}{0,11} = 36 \text{ м}^2$$

Розмір площі від приймально-відправної площадки, визначається за формулою:

$$S_{\text{пр.в}} = 3 \cdot S_{\text{тр}} \cdot C_{\text{нр.т.з}}$$

де 3 – цей коефіцієнт показує, що висота укладання матеріалів на площадках має бути в 3 рази меншою, ніж висота укладання на транспортних засобах;  $S_{\text{тр}}$  – площа, яку займає одиниця транспортного засобу,  $\text{м}^2$ ;  $C_{\text{нр.т.з}}$  – кількість транспортних засобів, які знаходяться одночасно під навантаженням або розвантаженням.

$$S_{\text{пр.в}} = 3 \cdot 2 \cdot 1 = 6 \text{ м}^2$$

Службові приміщення складу розраховуються, виходячи з норм 2,5— 6  $\text{м}^2$  на одного працівника.

Ширина проходу між штабелями та стелажми встановлюється 0,8—0,9 м, а для проїзду візків – 1,1-1,2 м, через кожні 20-30 м повинні бути наскрізні проїзди.

### **2.7.1. Розрахунок тари.**

Всі напої на підприємстві розливаються у бутлі 6 л.

У цьому випадку годинний випуск продукції у пляшках буде:

$$\frac{12000}{6} = 2000 \text{ шт}$$

Брак пляшок під час зберігання, розливання і внутрішні перевезень беремо: 65 шт.

Отже, за зміну необхідно пляшок:

$$2000 \cdot 12 = 24000 \text{ шт}$$

за тиждень необхідно пляшок:

$$24000 \cdot 7 = 168000 \text{ шт}$$

За місяць необхідно пляшок :

$$168000 \cdot 4 = 672000 \text{ шт}$$

### **2.7.2. Розрахунок етикетки та кришечки.**

Етикетки для наклеювання на пляшки повинні відповідати вимогам ГОСТ 16353-70, мати прямокутну форму, надруковані на фінському папері густиною 70-80 г/м<sup>2</sup>. Занадто товста етикетка спричиняє підвищення витрати клею, а занадто тонка пропускає клей на зовнішню сторону. Напрямок волокон паперу на етикетці повинен бути паралельним основі пляшки.

Клей декстрин, що використовується для наклеювання етикеток отримують шляхом нагрівання сухого крохмалю з розбавленими мінеральними кислотами і по фізико-хімічним показникам відповідає вимогам ГОСТ 6034-74.

Годинний випуск етикеток буде:

$$\frac{12000}{72} \cdot 1\% = 167 \text{ шт}$$

Отже, за зміну необхідно етикеток:

$$167 \cdot 12 = 2004 \text{ шт}$$

за тиждень необхідно етикеток:

$$2004 \cdot 5 = 10020 \text{ шт}$$

За місяць необхідно етикеток:

$$10020 \cdot 4 = 40080 \text{ шт}$$

## **2.8 Екологічні аспекти впровадження технологічної розробки у виробництво.**

Середня тривалість життя мембрани зворотного осмосу становить близько 2–5 років, що головним чином залежить від якості води та експериментальних умов. Використані мембрани зворотного осмосу замінюються після зниження характеристик мембрани, спричиненого забрудненнями, вимогами високого робочого тиску для подолання високого осмотичного тиску з подальшим зменшенням проникнення та видаленням солей жорсткості. Тому існує потреба у розробці методу збільшення терміну експлуатації використаних мембран зворотного осмосу, який відповідає економічним та екологічним проблемам

В даній роботі описані дослідження з переконання мембран зворотного осмосу в мембрани нано- та ультрафільтрації. Перетворення мембрани зворотного осмосу в нанофільтрацію шляхом хімічної модифікації з використанням хлорних речовин може бути інноваційним та цікавим методом. Відновлення та переробка використаних мембран може бути здійснено за допомогою використання гіпохлориту натрію ( $\text{NaOCl}$ ) як базового рішення для полегшення відновлення мембрани, яке є економічно вигідним, довговічним, вимагає менше енергії та простішої методології порівняно із придбанням нових модулів мембрани. Забруднення є основною причиною утилізації тисяч тонн мембран зворотного осмосу щороку. Зазвичай мембрани, які потрапляють на звалища, обробляють відповідно до законів та норм кожної країни. Пряме повторне використання мембран не завжди можливе через високі забруднення мембран. Протягом останніх двох десятиліть кілька дослідників зосереджуються на можливості повторного використання та переробки мембрани зворотним осмосом різними методами обробки. Мембрани можна регенерувати, щоб конкурувати з комерційними мембранами з точки зору вартості, довговічності, ефективності, протоколів технічного обслуговування та енергетичних потреб.

## Висновки та рекомендації

У кваліфікаційній роботі виконано комплекс досліджень, спрямованих на розробку нових підходів для створення нанофільтраційних та ультрафільтраційних мембран на основі відпрацьованих мембран зворотного осмосу для екологічно сприятливого комплексного очищення води від нітратів.

В результаті проведених досліджень зроблено наступні висновки:

1. В роботі досліджено економічну стратегію для легкої зміни щільної відпрацьованої зворотноосмотичної мембрани у високоефективні нанофільтраційні та ультрафільтраційні мембрани вторинного застосування з використанням модифікатора NaOCl, в тому числі як недорогого окисника.
2. Визначено, що вплив NaOCl на використаний шар поліаміду допомагає відкрити пори мембрани, що переходу в нанофільтраційний стан, а згодом і до повного розпаду поліаміду до ультрафільтраційного діапазону з подальшим окисненням.
3. Експерименти проведено за різних параметрів робочого тиску та часу для оцінки потоку, видалення солей жорсткості, а також нітратів зі складу реальних підземних вод з нідмірним вмістом таких компонентів.
4. Встановлено, що під час модифікації відпрацьованої мембрани зворотного осмосу до діапазону нанофільтраційної пористості, частка видалення солей жорсткості знизилась від 97,90% до 25,5% при використанні NaOCl.
5. Визначено, що модифікована мембрана зворотного осмосу (ультрафільтраційна) є ефективною при очищенні нітратовмісних вод при рН 8 (ефективність видалення складала 34%).
6. Проведено оптимізацію дослідних даних та встановлено оптимальні умови ефективного видалення нітратів при потоці 35 дм<sup>3</sup>/год з концентрацією 57,5мг/дм<sup>3</sup> при оптимальному значенні розчину рН 6,9.

7. Випробувано різні технологічні параметри процесу очищення нітратовмісних підземних вод на модифікованій мембрані зворотного осмосу.
8. Наведено принципову технологічну схему підготовки води з підземного джерела для потреб харчової галузі, зокрема, для впровадження на виробництві фасованої води потужністю 12 м<sup>3</sup>/год.
9. Рекомендовано продовжити дослідження щодо екологічного сприятливої переробки концентрату з метою отримання питної води та цінних мінеральних добрив замість скидання таких у каналізаційну мережу.

### Список використаних джерел

1. Two-stage removal of nitrate from groundwater using biological and chemical treatments / M.A. Pudukadu, S. Kuppusamy, L. Perumalsamy etc. // Journal of bioscience and bioengineering. - 2007. - vol. 104, No. 2. - P. 129-134.
2. Westerhoffand P. Nitrates in Groundwater/ P. Westerhoffand, K. Doudrick // Southwest Hydrology. - july/august 2009. - P. 30-37.
3. Large-Scale Biological Nitrate and Ammonia Removal / F. Rogalla, P. Ravarini, G. De Larminat, J. Couttelle // J. IWEM. - 1990. - vol. 4. - P. 319329.
4. Nitrate treatment alternatives for small water systems / The Washington Department of health. - June 2005. - 56 p.
5. Остапов К.Т. Анализ методов очистки подземных вод от избыточных нитратов / К.Т. Остапов, Б. Аубекерова // Вестник КазНТУ им. К.И. Саптаева. - 2012. - № 5.
6. Пат. 2041169 С1 Российской Федерации 6 С 02 F 1/42. Способ ионообменного извлечения нитратов / Никитин И.В. - № 93027650/26; заявл. 19.05.93; опубл. 09.08.95 Бюл.№ 22.
7. Митченко Т.Е. Особенности процесса очистки питьевой воды от нитратов / Т.Е. Митченко, Н.В. Макарова, Л.П. Федотова // Вода і водоочисні технології. - 2002. - № 2/3. - С. 61-65.
8. Afkhami A.. The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions / A. Afkhami, T. Madrakian, Z.Karimi // Journal of Hazardous Materials. - 2007. - № 144. - P. 427-431.
9. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon / A. Bhatnagar, M. Ji, Y.-H. Choi et al. // Separation Science and Technology. - 2008. - № 43. - P. 886-907.

10. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal / K. Mizuta, T. Matsumoto, Y. Hatate et al // *Bioreources Technology*.2004. - № 95. - P. 255-257.
11. Митченко Т.Е. Особенности процесса очистки питьевой воды от нитратов / Т.Е. Митченко, КВ. Макарова, Л.П. Федотова // *Вода і водоочисні технології*. - 2002. - № 2/3. - С. 61-65.
12. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation / C. J. Mena-Duran, M. R. Sun Kou, T. Lopez et al. // *Applied Surface Science*. - 2007. - № 253. - P. 5762-5766.
13. Xi Y.. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption / Y. Xi, M. Mallavarapu, R. Naidu // *Applied Clay Science*.-2010. - № 48. - P. 92-96.
14. Chatterjee S. The removal of nitrate from aqueous solutions by hitosan hydrogel beads / S. Chatterjee, S. H. Woo // *Journal of Hazardous Materials*. - 2009. - № 164. - P. 1012-1018.
15. Arora M. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions / M. Arora, N.K. Eddy, K.A. Mumford // *Cold Regions Science and Technology*. - 2010. - № 62. - P. 92-97.
16. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы / Ю.И. Дытнерский // М.: Химия, 1986. - 272 с.
17. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / под ред. Ю.П. Ямпольского, В.П.Дубяги. // М.: Мир, 1999. - 513 с.
18. Шапошник В.А. Мембранные методы разделения смесей веществ / В.А. Шапошник // *Соросовский образоват. журн.* - 1999.- - № 9. - С. 27-32.
19. Карлин Ю.В. Возможность концентрирования растворов электролитов баромембранными методами / Ю.В. Карлин // *Крит. технологии. мембраны*. - 2001. - № 12. - С. 3-13.

20. Ультрафилтрация экстрактов арабиногалактана, выделенных из древесины лиственницы сибирской / Л.Г. Колзунова, В.А. Бабкин, Е.Н. Медведева и др. // Материалы Всерос. конф. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 21-22 апреля 2005. - 2005. - Т. 2. - С. 610-615.
21. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны / Р.Е. Кестинг // М.: Химия, 1991. - 336 с.
22. Очистка воды от нитратов методом обратного осмоса низкого давления / В.В. Гончарук, В.О. Осипенко, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 35, № 2. – С. 125-131.
23. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. - Затверджено наказом Мін-ва охорони здоров'я України від 12.05.2010, № 400.
24. Membrane and Adsorption Processes for Removing of Organics and Inorganics from Urban Wastewaters / Majlinda Daci-Ajvazi , Bashkim Thaçi, Nexhat Daci, Salih Gashi // ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY. – 2016. – Vol.32, №5. – Pg. 2391-2400.
25. Allongue P., Delamar M., Desbat B., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J. and Saveant J. M.), Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts, Journal of American Chemical Society., 1996, 119, 201-207
26. Belmont J.A., Amici R.M., Galloway C.P., (Cabot Corp.) PCT WO 18688, Chemical Abstract, 1996, 125, 144-212.
27. Toupin M, and Belanger D, Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt, Journal of Physical Chemistry, 2007, 14. 5394-5401,

28. Pinson J and Podvorica F., Attachment of organic layer to conductive or semi-conductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chemical Society Reviews*. 2005, 34, 5, 429-439
29. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів. / В.П. Патики, Н.А. Макаренко, Л.І. Моклячук та ін: Монографія / За ред. В.П.Патики. - К.:Основа, 2005. - 300 с.
30. Мамилов Ш.А. Нитратное загрязнение как экологическая проблема / Ш.А. Мамилов // *Вестник КазНУ, экологическая серия*. - 2003. - № 1 (13). - С. 25 - 32.
31. Shrimali M. New methods of nitrate removal from water / M.Shrimali, K.P. Sing // *Environmental Pollution*. - 2001. - vol. 112. - P. 351 - 359.
32. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды/ В.В. Гончарук, Н.А.Клименко, Л.А. Савчина и др. // *Химия и технология воды*. - 2008. - Спец. вып. часть 1. - С. 41 - 45.
33. Білявський Г.О. Основи екології, теорія і практикум / Г.О. Білявський, Л.І. Бутченко, В.М. Навроцький. - К.: Лібра, 2002. - 352 с.
34. Prakasa Rao E.V.S. Strategies for combating nitrate pollution / Rao E.V.S. Prakasa, K. Puttanna // *Current Science*. - 2006. - v. 91, N 10. - P. 1335 - 1338.
35. Интегральная медицина XXI века: Чем опасны нитраты? / Интегральная медицина XXI века. Режим доступа:<http://www.it-med.ru/library/n/nitrats.htm>.
36. Головне управління Держсанепідслужби у Львівській області: Вплив нітратів на організм людини (2008). Режим доступа: <http://www.ses.lviv.ua/index.php?id=96>.
37. White V. Agriculture and drinking water supplies: Removing nitrates from drinking water in Des Moines. / V. White // *J. soil and water conservation*. -1996. - vol. 51, N 6. - P. 454 - 456.

38. Лебедев Е.М. Возможные экологические последствия избыточного применения азотных удобрений. Минеральный и биологический азот в земледелии СССР. / Е.М. Лебедев - М.: Наука, 1985. - С. 41 - 50.
39. Митченко Т.Е., Макарова Н.В., Федотова Л.П. // Вода і водоочисні технології. – 2002. – № 2/3. – С. 61 – 65.
40. Santafe-Moros A., Gozalves-Zafrilla J.M., Lora-Garcia J. // Desalination. – 2007. – 204. – P. 63 – 71.
41. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. В.В. Гончарука. – Киев: Наук. думка, 2005. – 399 с.
42. Santafe-Moros A., Gozalves-Zafrilla J.M., Lora-Garcia J. // Desalination. – 2005. – 185, N 1/3. – P. 281 – 287.
43. Santafe-Moros A., Gozalves-Zafrilla J.M., Lora-Garcia J. et al. // Ibid. – 2005. – 185, № 1/3. – P. 289 – 296. [23] Garcia F., Ciceron D., Saboni A. et al. // Separ. and Purific. Technol. – 2006. – 52. – P. 196 – 200.
44. Paugam L., Taha S., Dorange G. et al. // J. Membr. Sci. – 2004. – 231. – P. 37.
45. Paugam L., Diawara C.K., Schlumpf J.P. et al. // Separ. and Purific. Technol. – 2004. – 40. – P. 237 – 242. [26] ГОСТ 18826-73. Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов. – Введ. 01.01.74.
46. Гончарук В.В., Терлецкая А.В., Иевлева О.С. и др. // Химия и технология воды. – 2006. – 28, № 6. – С.558 – 570.
47. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Там же. – 1993. – 15, № 2. – С.113 – 120.
48. Гігієнічний висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи на вітчизняну продукцію "Акватон-10". – Затверд. Першим заступ. держ. сан. лікаря України від 21.12.98, № 5.02.28/В-889.
49. Nanofiltration – Principles and Applications / Eds. A.I. Schafer, T.D. Waite, A.G. Fane. – Elsevier, 2004. – 560 p.

50. Кульский Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л.А. Кульский, И. Гороновский. - К.: Наук. думка, 1980. - 1206 с.
51. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды / Л.А. Кульский. - К.: Наук. думка, 1991. - 586 с.
52. Shrimali M. New methods of nitrate removal from water / M. Shrimali, K. Sing // *Environmental Pollution*. - 2001. - vol. 112. - P. 351 - 359.
53. Разработка эколого-гигиенической классификации качеств поверхностных вод Украины - источников централизованного водоснабжения / Гончарук В.В., Жукинский В.Н., Чернявская А.П., Скубченко В. // *Химия и технология воды*. - 2003. - т. 25, № 2. - С. 106 - 157.
54. Majumdar D. Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders / D. Majumdar, N.Gupta // *Industrial Journal of Environmental Health*. - 2000. - vol. 42. P. 28-39.
55. Nitrate in groundwater of the United States, 1991-2003 / K.R. Burow, B.T. Nolan, M.G. Rupert, N.M. Dubrovsky // *Environmental Science & Technology*. - 2010. - vol. 44. - P. 4988-4997.
56. White V. Agriculture and drinking water supplies: Removing nitrates from drinking water in Des Moines. Iowa / V. White // *J. soil and water conservation*. - 1996. - vol. 51, N 6. - P. 454 - 456.
57. Білявський Г.О. Основи екології, теорія і практикум / Г.О. Білявський, Л.І. Бутченко, В.М. Навроцький. - К.: Лібра, 2002. - 352 с.
58. Иевлева О.С., Гончарук В.В. Методы удаления нитратов их природных и питьевых вод / О. Иевлева, В. Гончарук // *Химия и технология воды*. - 2006. - т. 28, № 3. - С. 256 - 273.
59. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / В.В. Гончарук, А.П. Чернявская, В.М. Жукинский и др. - К.: Наукова Думка, 2005. - 87 с.

60. ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». Затверджені наказом МОЗ України від 12.05.2010 № 400, зареєстровано в Мінюсті України наказом від 01.07.2010 за № 452/17747.
61. Ахманова М. Вода, которую мы пьём / М. Ахманова. - М.: Эксмо, 2006. - 190с.
62. Kross V.C. Nitrate toxicity and drinkind water srandarts / V.C. Kross. - A re-view the journal of preventive medicine. - 2002. - vol. 10 (1). - P. 3-10.
63. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів. / В.П. Патики, Н.А. Макаренко, Л.І. Моклячук та ін: Монографія / За ред. В.П.Патики. - К.:Основа, 2005. - 300 с.
64. Мамилов Ш.А. Нитратное загрязнение как экологическая проблема / Ш.А. Мамилов // Вестник КазНУ, экологическая серия. - 2003. - № 1 (13). - С. 25 - 32.
62. Shrimali M. New methods of nitrate removal from water / M.Shrimali, K.P. Sing // Environmental Pollution. - 2001. - vol. 112. - P. 351 - 359.
66. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды/ В.В. Гончарук, Н.А.Клименко, Л.А. Савчина и др. // Химия и технология воды. - 2008. - Спец. вып. часть 1. - С. 41 - 45.
67. Білявський Г.О. Основи екології, теорія і практикум / Г.О. Білявський, Л.І. Бутченко, В.М. Навроцький. - К.: Лібра, 2002. - 352 с.
68. Prakasa Rao E.V.S. Strategies for combating nitrate pollution / Rao E.V.S. Prakasa, K. Puttanna // Current Science. - 2006. - v. 91, N 10. - P. 1335 - 1338.
69. Интегральная медицина XXI века: Чем опасны нитраты? / Интегральная медицина XXI века. Режим доступа: <http://www.it-med.ru/library/n/nitrats.htm>.
70. Головне управління Держсанепідслужби у Львівській області: Вплив нітратів на організм людини (2008). Режим доступа: <http://www.ses.lviv.ua/index.php?id=96>.

71. White V. Agriculture and drinking water supplies: Removing nitrates from drinking water in Des Moines. / V. White // J. soil and water conservation.- 1996. - vol. 51, N 6. - P. 454 - 456.
72. Лебедев Е.М. Возможные экологические последствия избыточного применения азотных удобрений. Минеральный и биологический азот в земледелии СССР. / Е.М. Лебедев - М.: Наука, 1985. - С. 41 - 50.
73. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды/ В.В. Гончарук, Н.А.Клименко, Л.А. Савчина и др. // Химия и технология воды. - 2008. - Спец. вып. часть 1. - С. 41 - 45.
74. Слипченко В.А. Удаление минеральных азотсодержащих веществ из питьевой воды / В.А. Слипченко, Т.Н.Малицкая // Химия и технология воды. 1992. - т. 14, № 1. - С. 35 - 48.
75. Запольський А.К. Основи екології / А.К. Запольський, І.А. Салюк - К.: Вища школа, 2003. - 358 с.
76. Цветкова Г.М. Нітратне забруднення джерел питної води в Україні / Г.М. Цветкова // Вода і водоочисні технології. - № 1 - 2. - 2009. - С. 44 - 50.
77. Нітратне забруднення джерел питної води в Україні: дослідження ВЕГО «МАМА-86» 2001-2008 роки. - Київ, 2009. Режим доступа: <http://www.mama-86.org.ua/images/stories/publications/nitrates-2009-web.pdf>.
78. Войтенко Л.В. Нітратне забруднення криниць України як складова екологічної кризи водопостачання / Л.В. Войтенко, І.А. Осипенко, Н.К. Артюх, А.М. Тищенко // Вода і водоочисні технології. - 2009. - № 1-2.-С. 33 - 35.
79. В.Г. Суярко. Соединения азота в подземных водах Донбасса / В.Г. Суярко, О.А.Шевченко. - Киев, 2003. - 56 с.
80. Білявська Ю. А. Якість води джерел нецентралізованого водопостачання в сільських населених пунктах Попільнянського району Житомирської області / Ю.А. Білявська, І.С Минайлюк. Режим доступа : <http://intkonf.org/bilyavska-yu->

a-minaylyuk-i-s-yakist-vodi-dzherel-netsentralizovanogo-vodopostachannya-v-silskih-naselenih-punktah-popilnyanskogo-rayonu-zhitomirskoyi-oblasti/.

81. Актуальні питання стану якості питної води / Ю.Г. Бондаренко, М.В. Загородній, М.М. Олексієнко, С.В. Овчаренко // Збірка тез доповідей науково-практичної конференції «Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України», 24 - 25 квітня 2003, Київ - Київ, 2003.

82. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme // Razi Epsztein , Oded Nir, Ori Lahav, Michal Green // Faculty of Civil and Environmental Engineering, Technion – Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel/ Chemical Engineering Journal journal 279, homepage: [www.elsevier.com/locate/cej](http://www.elsevier.com/locate/cej). 2015.

83. Two-stage removal of nitrate from groundwater using biological and chemical treatments / M.A. Pudukadu, S. Kuppusamy, L. Perumalsamy etc. // Journal of bioscience and bioengineering. - 2007. - vol. 104, No. 2. - P. 129-134.

84. Westerhoffand P. Nitrates in Groundwater/ P. Westerhoffand, K. Doudrick // Southwest Hydrology. - july/august 2009. - P. 30-37.

85. Large-Scale Biological Nitrate and Ammonia Removal / F. Rogalla, P. Ravarini, G. De Larminat, J. Couttelle // J. IWEM. - 1990. - vol. 4. - P. 319–329.

86. Nitrate treatment alternatives for small water systems / The Washington Department of health. - June 2005. - 56 p.

87. К.Т. Остапов. Анализ методов очистки подземных вод от избыточных нитратов / К.Т. Остапов, Б. Аубекерова // Вестник КазНТУ им. К.И. Саптаева. - 2012. - № 5.

88. Пат. 2041169 С1 Российской Федерации 6 С 02 F 1/42. Способ ионообменного извлечения нитратов / Никитин И.В. - № 93027650/26; заявл. 19.05.93; опубл. 09.08.95 Бюл.№ 22.

89. Митченко Т.Е. Особенности процесса очистки питьевой воды от нитратов / Т.Е. Митченко, Н.В. Макарова, Л.П. Федотова // Вода і водоочисні технології. - 2002. - № 2/3. - С. 61-65.
90. Afkhami A.. The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions / A. Afkhami, T. Madrakian, Z.Karimi // Journal of Hazardous Materials. - 2007. - № 144. - P. 427-431.
91. South African Water Quality Guidelines, 2nd ed.,Vol. 4: Agricultural Use: Livestock Watering. Department of Water Affairs and Forestry, Pretoria, 1996.
92. K. Kobayashi, R.M. Rompas, T. Maekawa, N. Imada, Y. Oshima, Studies on the relation between toxicity and metabolism of organophosphorus insecticides in shrimps.
93. Changes in metabolic-activity of tiger shrimp larvae at different stages to fenitrothion, an organophosphorus insecticide, Nippon Suisan Gakkaishi 56 (3) (1990) 489–496.
94. B. Tepus, M. Simonic, The effect of platinum catalyst on decomposition of ozone and atrazine removal, J. Adv. Oxid. Technol. 1 (2007) 1–7.
95. J.S. Taylor, S.K. Hong, Potable water quality and membrane technology, Lab Med. 31 (10) (2000) 563–568.
96. S.K. Hong, M. Elimelech, Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, J. Membr. Sci. 132 (1997) 159–181.
97. M. Elimelech, Z.H. Zhu, A.E. Childress, S. Hong, Role of surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite polyamide RO membranes, J. Membr. Sci. 127 (1) (1997) 101–109.
98. K. Kosutic, B. Kunst, Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities, Desalination 142 (1) (2002) 47–56.

99. H. Jiang, C. Adams, Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies, *Water Res.* 40 (2006) 1657–1667.
100. C.D. Adams, T.L. Watson, Treatability of s-triazine herbicide metabolites using powdered activated carbon, *J. Environ. Eng.* (1996) 327–330.
101. M.J. Pryor, D. Nozaic, S.D. Freese, R. Rajagopaul, The use of granular activated carbon for the treatment of impounded surface water, *Water Sci. Technol.* 39 (10–11) (1999) 197–200.
102. J. Lemic, D. Kovačević, M. Tomašević-Canović, D. Kovačević, T. Stanić, R. Pfend, Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites, *Water Res.* 40 (2006), pp. 1097–1085.
103. N.W. Brown, E.P.L. Roberts, A. Chasiotis, T. Cherdron, N. Sanghrajka, Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration, *Water Res.* 38 (2004) 3067–3074.
104. F.M. Dhab, Treatment alternatives for nitrate contaminated groundwater supplies, *J. Environ. Syst.* 17 (1987) 65–75.
105. D. Norberg, S. Hong, J. Taylor, Y. Zhao, Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes, *Desalination* 202 (1–3) (2007) 45–52.
106. I. Petrinic, N.P.R. Andersen, S. Sostar-Turk, A. Majcen le Marechal, The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration, *Dyes Pigments* 74 (3) (2007) 512–518.

## Додаток А

Таблиця 1. Показники вихідної води:

№ з/п	Показник	Значення у вихідній воді	Норма за ДСанПіН 2.2.4-171-10
1	Водневий показник рН	7,3	6,5-8,5
2	Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>	1205	1000
3	Залізо загальне, мг/дм <sup>3</sup>	3	0,2
4	Жорсткість загальна, ммоль/дм <sup>3</sup>	19	≤ 10,0
5	Марганець, мг/дм <sup>3</sup>	0,6	0,05
6	Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	0,5	1
7	Натрій, мг/дм <sup>3</sup>	785	≤ 200
8	Цинк, мг/дм <sup>3</sup>	0,2	≤ 1,0
9	Алюміній, мг/дм <sup>3</sup>	0,4	≤ 0,1
10	Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	150	≤ 500
11	Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	310	≤ 350
12	Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	97	≤ 50,0
13	Вільний хлор, мг/дм <sup>3</sup>	0,3	≤ 0,2

Нанофільтрування можна застосовувати для підготовки питної води з поверхневих водойм без традиційного фізико-хімічного оброблення.

Економічна стратегія для легкої зміни щільної зворотноосмотичної мембрани у високоефективні нанофільтраційні мембрани для вторинного застосування з використанням NaOCl як недорогого окисника – це новизна, що використана на підприємстві. Вплив NaOCl на використаний шар поліаміду допомагає відкрити пори мембрани, що переходу в стан нанофільтрації, а

згодом і до повного розпаду поліаміду до діапазону ультрафільтрації з подальшим окисненням.

Таблиця 2. Вода після очищення на модифікованій установці зворотного осмосу:

№ з/п	Показник	Значення у вихідній воді	Норма за ДСанПіН 2.2.4-171-10
1	Водневий показник рН	7.7	6,5-8,5
2	Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>	130	1000
3	Залізо загальне, мг/дм <sup>3</sup>	0,05	0,2
4	Жорсткість загальна, ммоль/дм <sup>3</sup>	1	≤ 10,0
5	Марганець, мг/дм <sup>3</sup>	0,03	0,05
6	Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	0,4	1
7	Натрій, мг/дм <sup>3</sup>	120	≤ 200
8	Цинк, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	≤ 1,0
9	Алюміній, мг/дм <sup>3</sup>	0,3	≤ 0,1
10	Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	135	≤ 500
11	Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	205	≤ 350
12	Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	15	≤ 50,0
13	Вільний хлор, мг/дм <sup>3</sup>	0,2	≤ 0,2

## Додаток Б

$$N := 19$$

$$i := 0..N$$

$$C := (35 \ 50 \ 65 \ 85 \ 35 \ 50 \ 65 \ 85 \ 35 \ 50 \ 65 \ 85 \ 35 \ 50 \ 65 \ 85 \ 35 \ 50 \ 65 \ 85)^T$$

$$\tau := (6 \ 6 \ 6 \ 6 \ 6.5 \ 6.5 \ 6.5 \ 6.5 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7.5 \ 7.5 \ 7.5 \ 7.5 \ 8 \ 8 \ 8 \ 8)^T$$

$$G := (15 \ 13 \ 8 \ 10 \ 18 \ 15 \ 10 \ 13 \ 24 \ 20 \ 19 \ 16 \ 31 \ 32 \ 36 \ 18 \ 33 \ 27 \ 27 \ 14)^T$$

$$A := \begin{bmatrix} N+1 & \sum C & \sum \tau & \sum (C_i \cdot \tau_i) & \sum C^2 & \sum \tau^2 \\ \sum C & \sum C^2 & \sum (C_i \cdot \tau_i) & \sum [(C_i)^2 \cdot \tau_i] & \sum C^3 & \sum [C_i \cdot (\tau_i)^2] \\ \sum \tau & \sum (C_i \cdot \tau_i) & \sum \tau^2 & \sum [C_i \cdot (\tau_i)^2] & \sum [(C_i)^2 \cdot \tau_i] & \sum \tau^3 \\ \sum (C_i \cdot \tau_i) & \sum [(C_i)^2 \cdot \tau_i] & \sum [C_i \cdot (\tau_i)^2] & \sum [(C_i)^2 \cdot (\tau_i)^2] & \sum [(C_i)^3 \cdot \tau_i] & \sum [C_i \cdot (\tau_i)^3] \\ \sum C^2 & \sum C^3 & \sum [(C_i)^2 \cdot \tau_i] & \sum [(C_i)^3 \cdot \tau_i] & \sum C^4 & \sum [(C_i)^2 \cdot (\tau_i)^2] \\ \sum \tau^2 & \sum [C_i \cdot (\tau_i)^2] & \sum \tau^3 & \sum [C_i \cdot (\tau_i)^3] & \sum [(C_i)^2 \cdot (\tau_i)^2] & \sum \tau^4 \end{bmatrix}$$

$$a := A^{-1} \cdot C1$$

$$F1(x1, x2) := a_0 + a_1 \cdot x1 + a_2 \cdot x2 + a_3 \cdot x1 \cdot x2 + a_4 \cdot x1^2 + a_5 \cdot x2^2$$

$$SKP1 := \sqrt{\sum_{i=0}^N \frac{(G_i - F1(C_i, \tau_i))^2}{N}}$$

$$SKP1 = 3.917$$

$$C1 := \begin{pmatrix} \sum_i^G \\ \sum_i (G_i \cdot C_i) \\ \sum_i (G_i \cdot \tau_i) \\ \sum_i (G_i \cdot C_i \cdot \tau_i) \\ \sum_i [G_i \cdot (C_i)^2] \\ \sum_i [G_i \cdot (\tau_i)^2] \end{pmatrix}$$

$f02(x) := F1(35, x)$        $f04(x) := F1(50, x)$   
 $f06(x) := F1(65, x)$        $f08(x) := F1(85, x)$   
 $j := 0..4$        $\tau1_j := \tau_{0+4j}$   
 $g02_j := G_{0+4j}$     $g04_j := G_{1+4j}$     $g06_j := G_{2+4j}$     $g08_j := G_{3+4j}$

$$a = \begin{pmatrix} -212.27741 \\ 0.87964 \\ 52.55708 \\ -0.11927 \\ -0.00197 \\ -2.64286 \end{pmatrix}$$

$h01(x) := F1(x, 4)$      $h02(x) := F1(x, 1)$      $h03(x) := F1(x, 2)$      $h04(x) := F1(x, 3)$

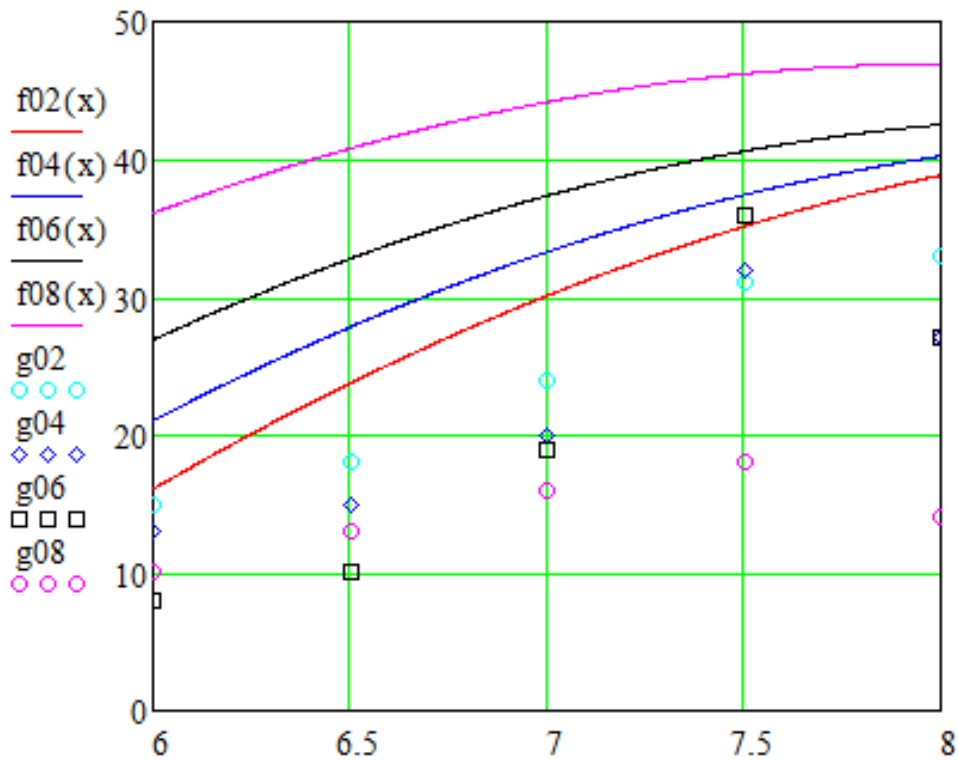


Рис.8 Залежність видалення нітратів при зміні рН

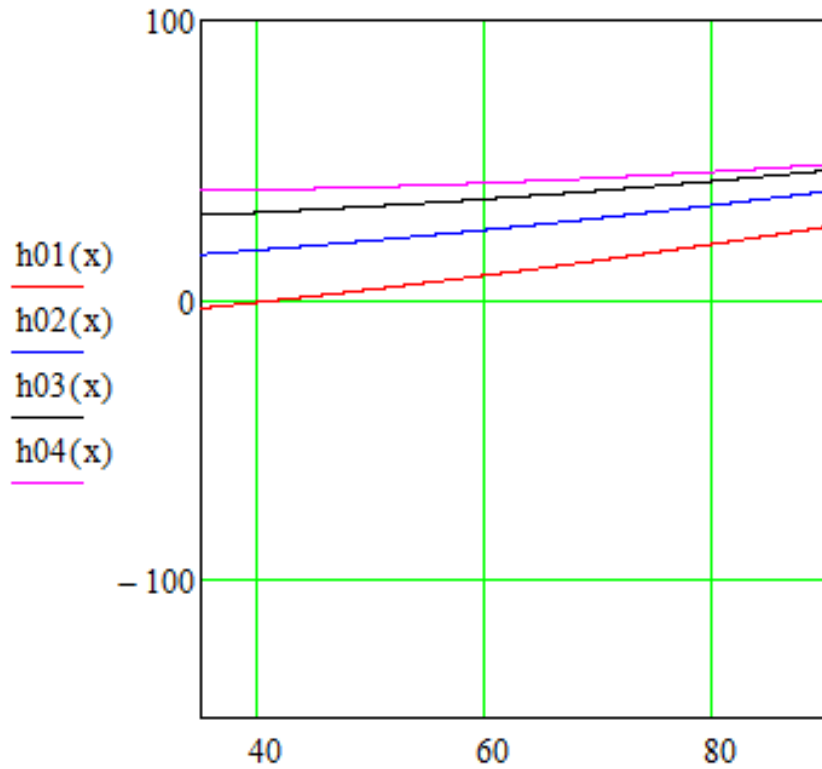


Рис. 9 Залежність видалення нітратів при збільшенні значень потоку  
Визначення інтервалів бажаностей локальних критеріїв оптимальності:

$$a1 := 2 \quad b1 := 15 \quad a2 := 1 \quad b2 := 4 \quad mn := 20 \quad i1 := 0..mn \quad j1 := 0..mn$$

$$h1 := \frac{b1 - a1}{mn} \quad h2 := \frac{b2 - a2}{mn} \quad p1_{i1} := a1 + h1 \cdot i1 \quad p2_{j1} := a2 + h2 \cdot j1$$

$$j1 := 0..mn$$

$$Y_{i1, j1} := F1(p1_{i1}, p2_{j1})$$

Програма Харрінгтона для переведення значень з натуральної у  
безрозмірну форму:

```

HAR(FN, D, fn, z) := FP ← -ln(-ln(D))
if z = 1
  if fn < FN0
    fb ← D0
    break
  if fn > FN5
    fb ← D5
    break
  for i ∈ 0, 1..5
    if fn = FNi
      fb ← Di
      break
    if fn < FNi+1
      fp ← FPi +  $\frac{(fn - FN_i) \cdot (FP_{i+1} - FP_i)}{FN_{i+1} - FN_i}$ 
      fb ← e-e-fp
      break
  otherwise
    if fn > FN0
      fb ← D0
      break
    if fn < FN5
      fb ← D5
      break
    for i ∈ 0, 1..5
      if fn = FNi
        fb ← Di
        break
      if fn > FNi+1
        fp ← FPi +  $\frac{(fn - FN_i) \cdot (FP_{i+1} - FP_i)}{FN_{i+1} - FN_i}$ 
        fb ← e-e-fp
        break
fb

```

Визначення інтервалів бажаностей локальних критеріїв оптимальності:

$$IBG := (5 \ 15 \ 25 \ 30 \ 40 \ 45)^T$$

$$D := (0.01 \ 0.2 \ 0.37 \ 0.63 \ 0.8 \ 0.99)^T$$

$$IB\tau := (8 \ 7.8 \ 7.3 \ 7 \ 6.5 \ 6)^T$$

+

$$a1 := 35 \quad b1 := 85 \quad a2 := 6 \quad b2 := 8 \quad mn := 40 \quad i1 := 0..mn \quad j1 := 0..mn$$

$$h1 := \frac{b1 - a1}{mn} \quad h2 := \frac{b2 - a2}{mn}$$

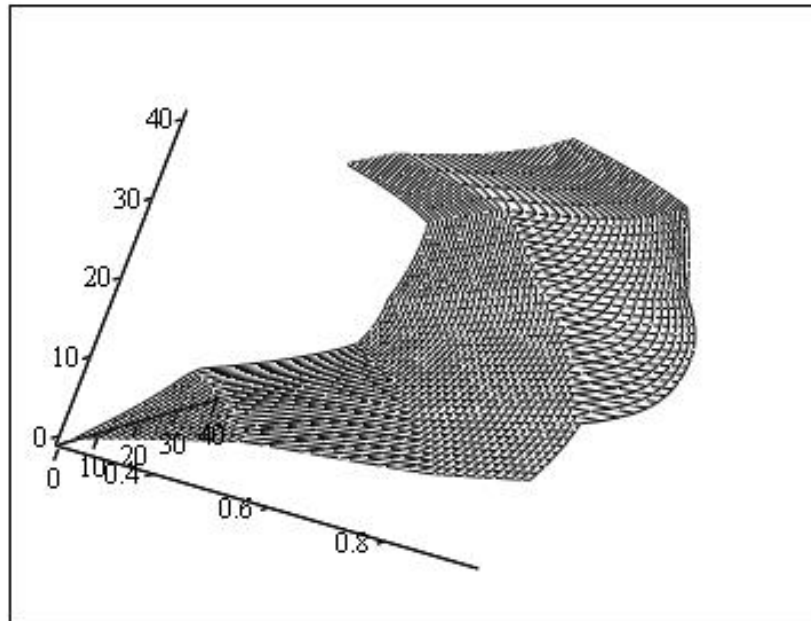
$$p1_{i1} := a1 + h1 \cdot i1 \quad p2_{j1} := a2 + h2 \cdot j1$$

$$Y1_{i1,j1} := F1(p1_{i1}, p2_{j1})$$

$$ff1_{i1,j1} := HAR(IBG, D, Y1_{i1,j1}, 1)$$

$$ff2_{i1,j1} := HAR(IB\tau, D, p2_{j1}, 0)$$

$$Ff_{i1,j1} := (ff1_{i1,j1})^{0.9} \cdot (ff2_{i1,j1})^{0.1}$$



Ff

Рис. 10 Узагальнений критерій оптимізації

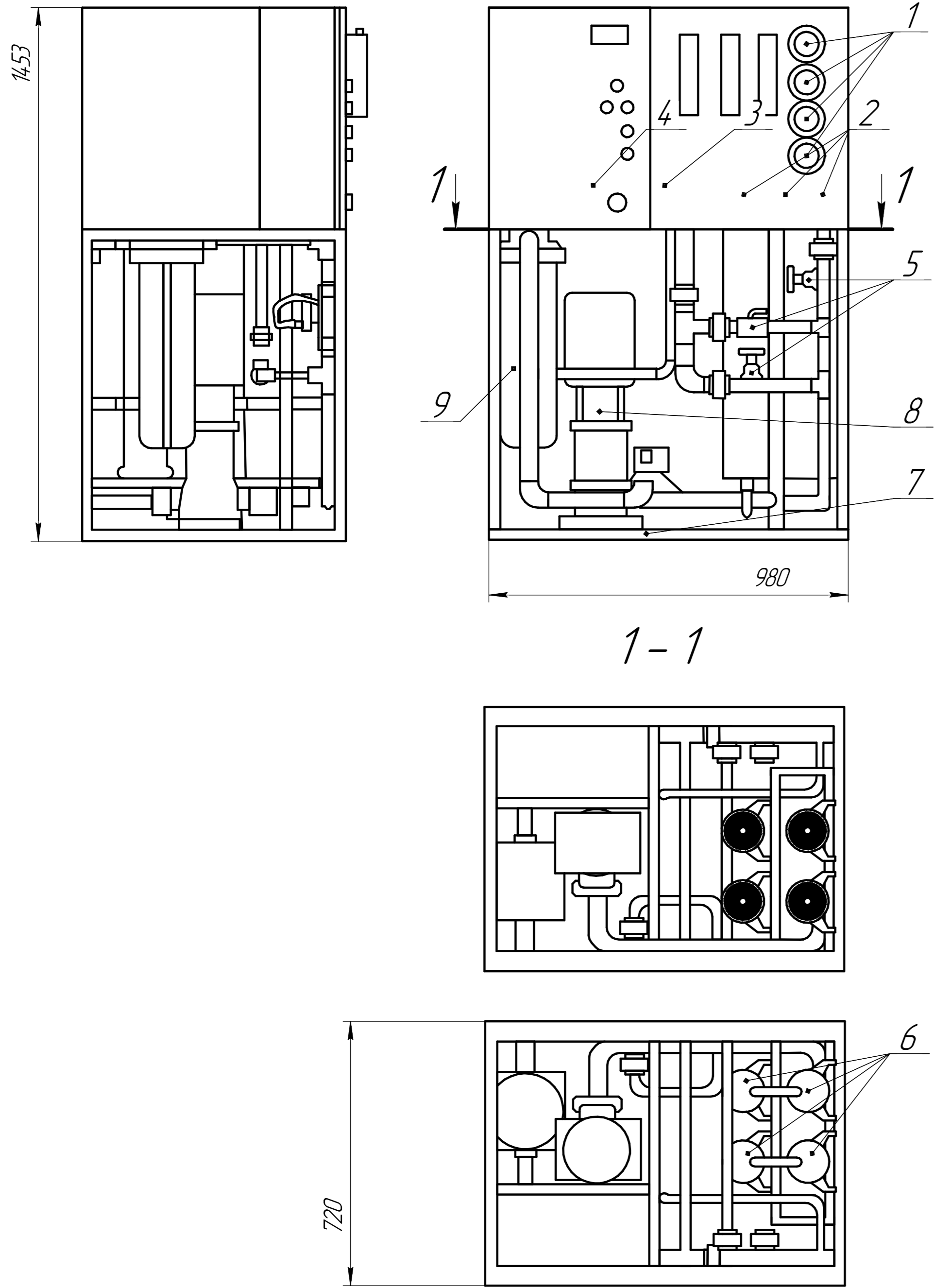
OPT2(F , n , a1 , a2 , h1 , h2) :=	MA ← F <sub>0,0</sub> im ← 0 jm ← 0 for i1 ∈ 0..n - 1 for j1 ∈ 0..n - 1 if F <sub>i1,j1</sub> > MA MA ← F <sub>i1,j1</sub> im ← i1 jm ← j1 x1m ← a1 + h1 · (im) x2m ← a2 + h2 · (jm) z0 ← MA z1 ← x1m z2 ← x2m z	Програма пошуку оптимальних значень параметрів	OPT2(Ff , N , a1 , a2 , h1 , h2) =	$\begin{pmatrix} 0.709 \\ 57.5 \\ 6.9 \end{pmatrix}$
------------------------------------	--	--	------------------------------------	--

Висновок: Нітрати ефективно видалялись при потоці 35 дм<sup>3</sup>/год з концентрацією 60 мг/ дм<sup>3</sup>. Найбільше видалення нітратів відбулось при рН 8. Оптимальний потік пермеату для видалення нітратів становив 57,5 дм<sup>3</sup>/год. Оптимальний рН = 6,9.

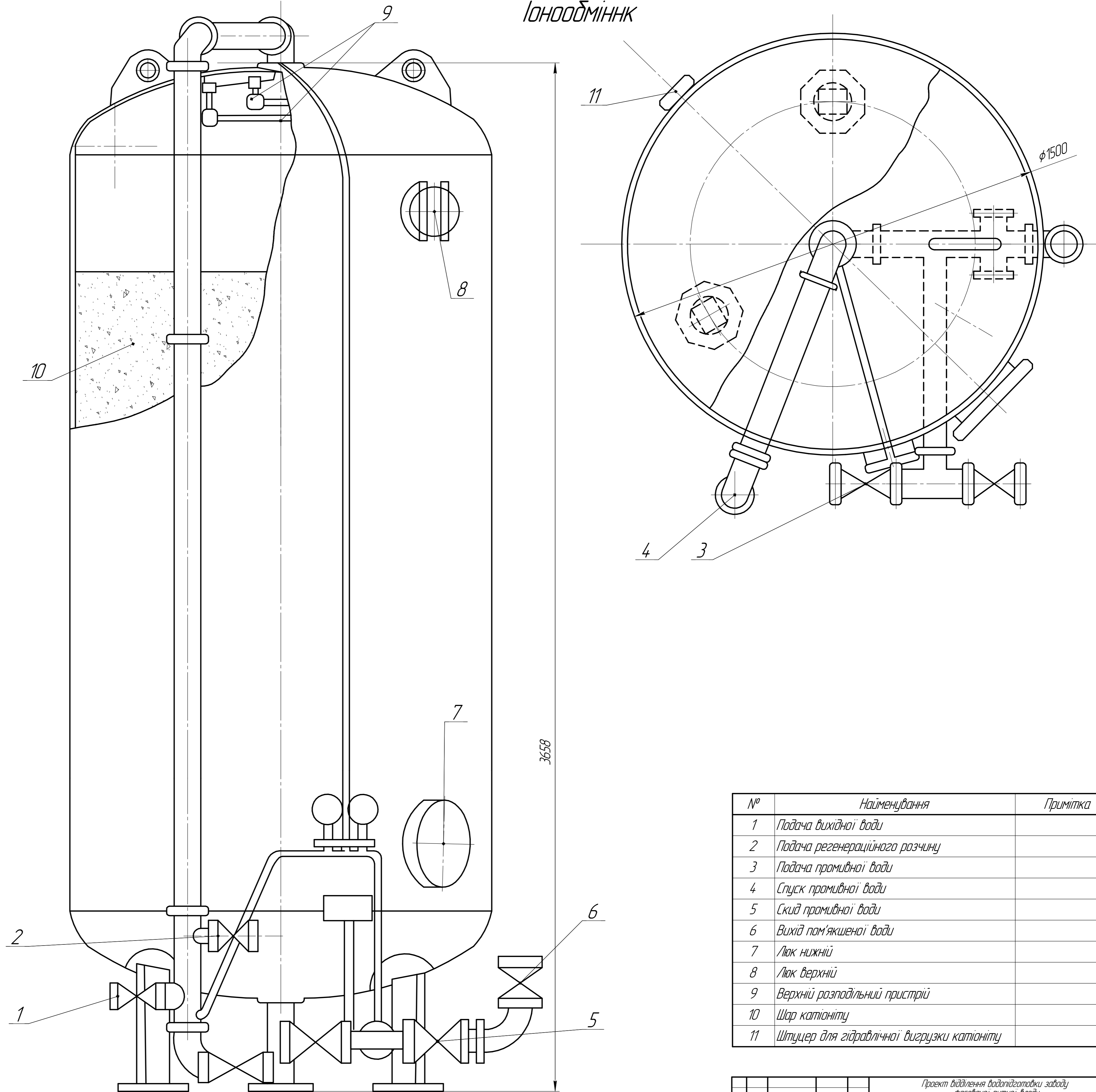




### Установка зворотнього осмосу



### Іоннообмінник



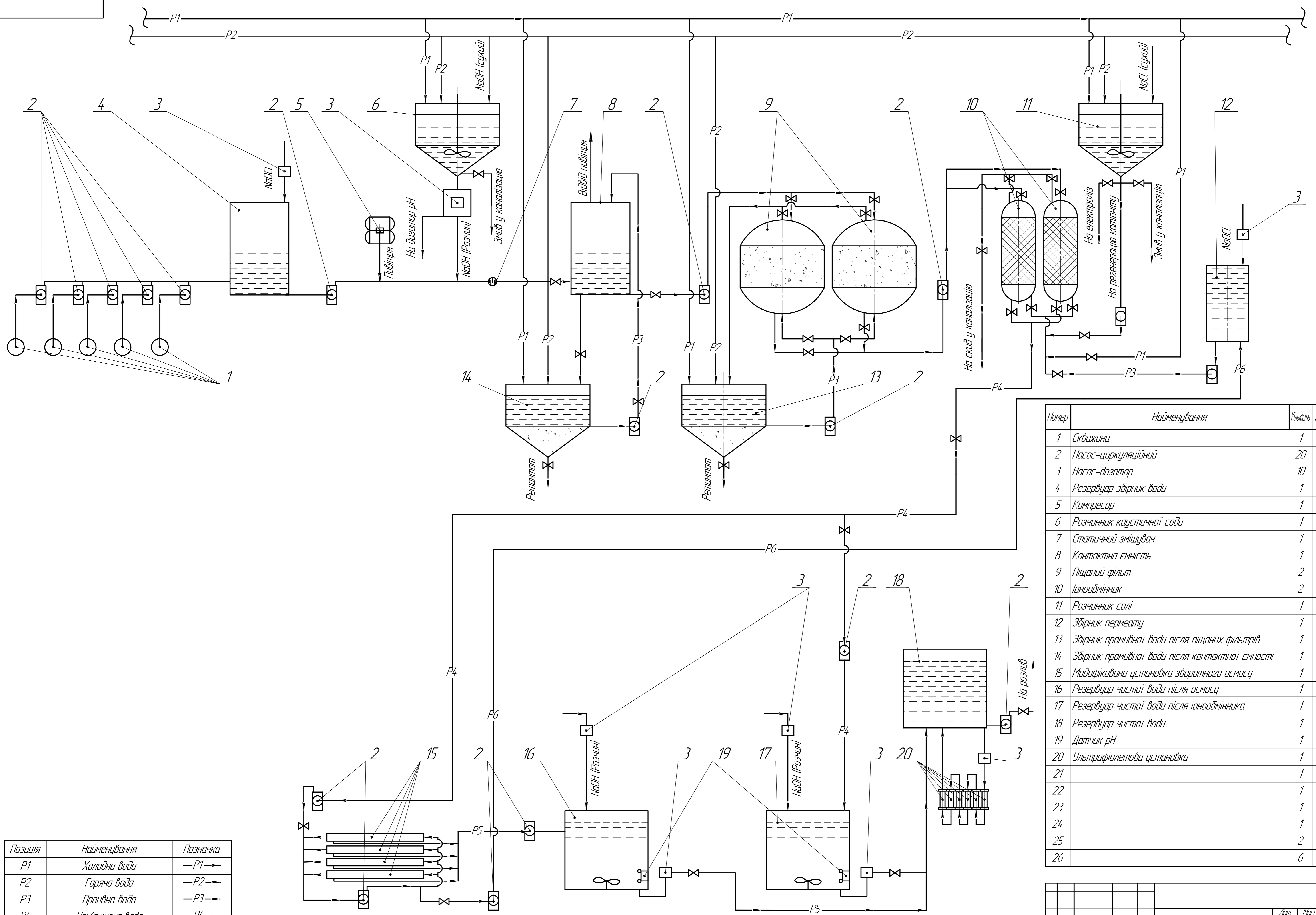
№	Найменування	Примітка
1	Манометри	
2	Ротаметр	
3	Кондуктометр	
4	Контрольна панель	
5	Автаклаван	
6	Осмотичні мембрани	
7	Реле низького тиску	
8	Насос високого тиску	
9	Механічний картридж	

№	Найменування	Примітка
1	Подача вихідної води	
2	Подача регенераційного розчину	
3	Подача промивної води	
4	Спуск промивної води	
5	Скид промивної води	
6	Вихід пом'якшеної води	
7	Люк нижній	
8	Люк верхній	
9	Верхній розподільний пристрій	
10	Шар катіоніту	
11	Штуцер для гідравлічної вигрузки катіоніту	

Проект відділення водопідготовки заводу фасованої питної води з впровадженням іонного аніону та модифікованого зворотнього осмосу				Лист	Масштаб
Взам. №	№ док.м.	Подп.	Дата	Лист	Масштаб
Разраб.	Хазуб			110	
Проб.	Чернова			Лист	Листов 1
Т.контр.					
Н.контр.					
Утв.	Гусятинська				
Установка зворотнього осмосу та іоннообмінник				ННІХТ 2 - 9М	
				ТВ - 2021	
				Формат А1	

Лист № 1  
 Справ. №  
 Лист і дата  
 Лист № 1  
 Лист № 1  
 Лист № 1





Номер	Найменування	Кількість	Примітка
1	Скважина	1	
2	Насос-циркуляційний	20	
3	Насос-дозатор	10	
4	Резервуар збірник води	1	
5	Компресор	1	
6	Розчинник каустичної соди	1	
7	Статичний змішувач	1	
8	Контактна ємність	1	
9	Піщаний фільтр	2	
10	Іонообмінник	2	
11	Розчинник солі	1	
12	Збірник пермеату	1	
13	Збірник прамивної води після піщаних фільтрів	1	
14	Збірник прамивної води після контактної ємності	1	
15	Модифікована установка зворотного осмосу	1	
16	Резервуар чистої води після осмосу	1	
17	Резервуар чистої води після іонообмінника	1	
18	Резервуар чистої води	1	
19	Датчик рН	1	
20	Ультрафіолетова установка	1	
21		1	
22		1	
23		1	
24		1	
25		2	
26		6	

Позиція	Найменування	Позначка
P1	Холодна вода	→ P1 →
P2	Гаряча вода	→ P2 →
P3	Промивна вода	→ P3 →
P4	Пом'якшена вода	→ P4 →
P5	Пермеат	→ P5 →
P6	Концентрат	→ P6 →

Лист	№ док.	Подп.	Дата	Технологічна схема	Лист	Масштаб	Масштаб
Лист	Листів	1			Лист	Листів	1
ННІХТ ТВ 2 - 9М				ТВ - 2021			

Копірабат  
Формат А1

Лист № 1  
Лист № 2  
Лист № 3  
Лист № 4  
Лист № 5  
Лист № 6  
Лист № 7  
Лист № 8  
Лист № 9  
Лист № 10  
Лист № 11  
Лист № 12  
Лист № 13  
Лист № 14  
Лист № 15  
Лист № 16  
Лист № 17  
Лист № 18  
Лист № 19  
Лист № 20  
Лист № 21  
Лист № 22  
Лист № 23  
Лист № 24  
Лист № 25  
Лист № 26

