

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Тивоненко Артем Вікторович

УДК 556.531; 556.551; 556.31

ДИСЕРТАЦІЯ

Екологізація процесів зворотного осмосу

161 хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А.В. Тивоненко

Науковий керівник Мітченко Тетяна Євгенівна, професор, доктор технічних наук, професор кафедри технології неорганічних речовин, водопідготовки та загальної хімічної технології.

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Тивоненко А.В. Екологізація процесів зворотного осмосу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню екологічних проблем зменшення кількості відходів, що утворюються в результаті використання комерційних зворотноосмотичних мембранних елементів, а також надання фізіологічної повноцінності питній воді, що була одержана після проходження через такі елементи.

Метою роботи є дослідження процесів регенерації відпрацьованих комерційних зворотноосмотичних мембранних елементів та їх модифікації для надання заданої селективності для подальшого використання в установках виробництва безпечної фізіологічно повноцінної питної води.

В першому розділі роботи розглянуто екологічні проблеми, що виникають при використанні методу зворотного осмосу, а саме утворення пластикових відходів та одержання очищеної води, що не відповідає вимогам до фізіологічної повноцінності. Показано, що шляхом до вирішення цих проблем може бути використання регенованих та хімічно модифікованих зворотноосмотичних елементів.

При аналізі літературних джерел встановлено, що на сьогодні термін експлуатації комерційних мембранних елементів складає 6-12 місяців, після чого вони перетворюються на пластикові відходи та направляються на сміттєзвалища. Наведено інформацію щодо кількості таких відходів та темпів її щорічного зростання. Основна увага приділена причинам утворення відходів та методам подовження життєвого циклу мембранних елементів. Встановлено, що для

вирішення даної проблеми, одним з найефективніших рішень є повторне використання відпрацьованих мембранних елементів, що були відрегеновані та/або модифіковані шляхом обробки розчином активного хлору для зменшення їх селективності.

Питна вода, одержана в результаті використання зворотноосмотичного методу, є абсолютно безпечною, проте не відповідає вимогам до фізіологічної повноцінності, а саме: солевміст має бути не меншим за 100 мг/дм^3 , загальна жорсткість - не менше 1 ммоль/дм^3 . Досягнення цих показників зазвичай здійснюється на окремій стадії шляхом домінералізації зворотноосмотичної води різними методами, що мають певні недоліки. Показано, що раціональним рішенням може бути використання одноступеневої мембранної системи з зворотноосмотичними елементами із заданою селективністю для виробництва питної води, яка б відповідала всім нормативним вимогам, як щодо безпеки, так і щодо фізіологічної повноцінності.

В другому розділі дисертаційної роботи наведена інформація щодо об'єктів досліджень, а саме нових та відпрацьованих зворотноосмотичних елементах комерційного ряду. Наведено методику визначення стартових характеристик зворотноосмотичних мембранних елементів. Представлено обраний режим регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів шляхом послідовної обробки лужним, кислотним та окисним реагентами. Описані методики проведення процесу модифікації зворотноосмотичних мембранних елементів та визначення змін їх робочих характеристик під дією різних факторів, а саме солевмісту вихідної води, температури та робочого тиску.

Для оцінки змін властивостей поверхні мембранного полотна в результаті модифікації були використані методи інфрачервоної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, оцінки гідрофільності шляхом вимірювання контактного кута змочування, вимірювання дзета-потенціалу та визначення розміру пор мембрани.

Наведено умови проведення пілотних випробувань процесу очищення

водопровідної води м. Києва на комерційній установці зворотного осмосу з використанням нового, регенерованого, нового модифікованого та регенерованого модифікованого мембранних елементів.

В третьому розділі наведені результати експериментальних досліджень процесу регенерації відпрацьованих мембранних елементів, а також процесу модифікації нових та регенерованих зворотноосмотичних мембранних елементів.

В розділі 3.1 доведена ефективність обраного режиму проведення процесу регенерації за допомогою фотографій, мікрофотографій, ІЧ-спектрів та визначення хімічного складу фоулінгу на поверхні відпрацьованих та регенерованих мембранних елементів. Встановлені граничні вимоги до ступеню забруднення відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів, за яких при проведенні регенерації здійснимо відновлення їх властивостей у повній мірі. Результати пілотних випробувань процесу очищення водопровідної води з використанням регенерованого та нового мембранних елементів виявились повністю співпадаючими.

В розділі 3.2 наведено порівняння різних режимів процесу модифікації зворотноосмотичних мембранних елементів та встановлено раціональні умови його проведення. Для одержання елементів з різною селективністю використовували режими з однаковим часом експозиції та різною концентрацією активного хлору. Встановлено, що обрані режими є актуальними як для нових, так і для регенерованих мембранних елементів. Встановлені вимоги до заданої селективності мембранних елементів для одержання фізіологічно повноцінної води в залежності від солевмісту вихідної води. Так, для київської водопровідної води з середнім солевмістом 300 мг/дм^3 селективність модифікованих мембранних елементів не повинна перевищувати 60 %.

Досліджено вплив основних робочих параметрів (солевмісту, температури та тиску) на характеристики модифікованих мембранних елементів. Встановлено, що зі зростанням солевмісту вихідної води зменшується селективність та продуктивність модифікованих мембранних елементів. Зі зменшенням

температури зростає селективність мембранних елементів та відбувається зниження їх продуктивності. Зі зростанням тиску збільшується продуктивність та селективність модифікованих мембранних елементів.

Результати вивчення впливу процесу модифікації на властивості поверхні поліамідного мембранного полотна довели, що поверхня стає більш гладкою та гідрофільною, а також негативно зарядженою, розмір пор зростає з 4,04 до 4,50 Å. Доведено, що зміна фізико-хімічних властивостей поверхні модифікованої мембрани призводить до зменшення утворення фоулінгу на її поверхні в процесі очищення води.

В четвертому розділі проаналізовано екологічні наслідки та оцінено економічну доцільність проведення процесу регенерації відпрацьованих комерційних зворотноосмотичних елементів.

Розраховано за методикою витрат матеріалів на одиницю продукції та коефіцієнтів інтенсивності маси, що проведення процесу регенерації, а внаслідок цього подовження життєвого циклу комерційних мембранних елементів, може призвести не лише до зменшення кількості пластикових відходів, а і до зменшення кількості матеріалів, що не вилучаються та не забруднюють навколишнє середовище.

Розрахована вартість регенованих мембранних елементів та продемонстрована можливість значної економії при їх використанні замість нових.

Наукова новизна роботи полягає в наступному:

- Встановлені граничні вимоги до ступеню забруднення відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів комерційного ряду, за дотримування яких при проведенні регенерації здійснимо практично повне відновлення їх властивостей.

- Вперше встановлено факт та характер зміни структурних, хімічних та фізико-хімічних властивостей поліамідного мембранного полотна під впливом

модифікуючих агентів, що приводить до зниження схильності мембранних елементів до утворення фолулінгу в процесі очищення води.

Практична значимість роботи полягає в тому, що отримані експериментальні результати досліджень можуть бути використані при реалізації процесів регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних елементів та їх модифікації для використання в комерційних установках отримання абсолютно безпечної фізіологічно повноцінної води.

Розроблені методики використані для впровадження лабораторної роботи «Визначення показників якості мембранних елементів» з дисципліни «Сучасні методи водопідготовки та водоочищення» для освітньо-професійної програми другого (магістерського) рівня професійного спрямування за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», що підтверджено актом впровадження в навчальний процес.

Результати досліджень мають перспективи застосування у виробничих процесах для здійснення вхідного контролю якості відпрацьованих, регенованих та модифікованих зворотноосмотичних мембранних елементів комерційного ряду та процесів їх регенерації та модифікування, що підтверджено актом впровадження ТОВ «НВО «Екософт».

Ключові слова: мембрани, регенерація, модифікація, очищення води, фізико-хімічні властивості, видалення, окислення, утилізація, селективність, видалення заліза, якість питної води, зворотний осмос, пермеат, продуктивність,.

Список публікацій здобувача наступні.

Статті:

Tyvonenko A., Mitchenko T., Vasilyuk S. Environmental problems caused by the use of reverse osmosis membrane elements, and ways to solve them. *Water and water purification technologies. scientific and technical news*. 2022. Vol. 32, no. 1. P. 33–42. URL: <https://doi.org/10.20535/2218-930012022259491>. Наукове фахове видання України категорії Б.

Production of physiologically complete drinking water using modified reverse osmosis membrane elements / A. Tyvonenko et al. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2023. Vol. 2, no. 10 (122). P. 6–13. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.277491>. Журнал цитується наукометричними базами даних Scopus і Web of Science. За даними SCImago Journal and Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q3.

Recovery of the properties of spent commercial reverse osmosis membrane elements and ways of their reuse / A. Tyvonenko et al. *Journal of ecological engineering*. 2024. Vol. 25, no. 6. P. 322–333. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/187957> (date of access: 01.12.2024). Журнал цитується наукометричними базами даних Scopus і Web of Science. За даними SCImago Journal and Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2.

Тези доповідей:

Comparison of characteristics of reverse osmosis spiral wound membrane elements with different types of membrane sheets / A. Tyvonenko et al. *48th international conference of the slovak society of chemical engineering SSCHE 2022 and membrane conference PERMEA 2022* : International Conference, High Tatras, 23 May 2022. High Tatras, 2022. P. 251–252.

Екологічний аналіз ринку зворотноосмотичних рулонних мембранних елементів / А. Тивоненко та ін. *XX Міжнародна науково-практична конференція “Ресурси природних вод карпатського регіону” Проблеми охорони та раціонального використання* : Міжнар. конф., м. Львів, 26 трав. 2022 р. Львів, 2022. С. 193–194.

Tyvonenko A. V., Mitchenko T. Ye., Vasiluk S. L. Obtaining membranes with specified properties using methods of chemical modification on reverse osmosis membranes. *21 TH International Scientific-Practical Conference “Resources of natural waters in Carpathian region” Problems of protection and rational exploitation* : International Conference, Lviv, 25 May 2023. Lviv, 2023. P. 94–95.

Тивоненко А. В., Мітченко Т. Є., Василюк С. Л. Отримання модифікованих зворотноосмотичних мембранних елементів з заданою

селективністю. *Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПП ім. І. сікорського* : Міжнар. конф., м. Київ, 29 верес. 2023 р. Київ, 2023. С. 227–229.

Шліхтер О. І., Тивоненко А. В., Косогіна І. В. Модифікування зворотноосмотичних мембран для отримання фізіологічно повноцінної води. *Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПП ім. І. сікорського* : Міжнар. конф., м. Київ, 29 верес. 2023 р. Київ, 2023. С. 231–232.

Particularity of obtaining the physiologically complete drinking water by using membrane methods / A. V. Tyvonenko et al. *7th international research and practical conference «chemical technology: science, economy and production»* : International Conference, Shostka, 22 November 2023. Суми, 2023. Р. 86–89.

Іванова Т., Тивоненко А. Регенерація відпрацьованих комерційних зворотноосмотичних мембранних елементів. *Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції “Ресурси природних вод карпатського регіону” Проблеми охорони та раціонального використання* : Міжнар. конф., м. Львів, 23 трав. 2024 р. Львів, 2024. С. 293–297.

ANNOTATION

Tyvonenko A.V. Ecologization of reverse osmosis processes. - Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 "Chemical Technology and Engineering." - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2024.

The dissertation is devoted to solving environmental problems of reducing the amount of waste generated by the use of commercial reverse osmosis membrane elements, as well as providing physiological completeness to drinking water obtained after passing through such elements.

The aim of the work is to study the processes of regeneration of end-of-life commercial reverse osmosis membrane elements and their modification to provide a given selectivity for further use in plants for the production of safe physiologically complete drinking water.

The first chapter of the paper discusses the environmental problems that arise when using the reverse osmosis method, namely the generation of plastic waste and the production of purified water that does not meet the requirements for physiological completeness. It is shown that the use of regenerated and chemically modified reverse osmosis elements can be a way to solve these problems.

The analysis of literature sources has established that today the service life of commercial membrane elements is 6-12 months, after which they turn into plastic waste and are sent to landfills. The article provides information on the amount of such waste and its annual growth rate. The main attention is paid to the causes of waste generation and methods of extending the life cycle of membrane elements. It has been established that to solve this problem, one of the most effective solutions is the reuse of end-of-life membrane elements that have been regenerated and/or modified by treatment with an active chlorine solution to reduce their selectivity.

Drinking water obtained by using the reverse osmosis method is absolutely safe, but does not meet the requirements for physiological completeness, namely: the salt concentration should be at least 100 mg/dm^3 , and the total hardness should be at least 1 mmol/dm^3 . These indicators are usually achieved at a separate stage by additional mineralization of reverse osmosis water by various methods that have certain disadvantages. It is shown that a rational solution may be the use of a single-stage membrane system with reverse osmosis elements with a given selectivity for the production of drinking water that would meet all regulatory requirements, both in terms of safety and physiological value.

The second chapter of the dissertation provides information on the objects of research, namely new and used reverse osmosis elements of the commercial series. The methodology for determining the initial characteristics of reverse osmosis membrane elements is presented. The chosen regime of regeneration of spent reverse osmosis membrane elements by sequential treatment with alkaline, acidic and oxidizing reagents is presented. The methods of modifying the process of reverse osmosis membrane elements and determining changes in their characteristics under the influence of various factors, namely the salt content of the input water, temperature, and operating pressure, are described.

To evaluate changes in the surface properties of the membrane sheet as a result of the modification, the methods of infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, hydrophilicity assessment by measuring the contact angle of wetting, measuring the zeta potential, and determining the pore size of the membrane were used.

The conditions for conducting pilot tests of the process of treatment of tap water in Kyiv at a commercial reverse osmosis plant using new, regenerated, new modified, and regenerated modified membrane elements are presented.

The third chapter presents the results of experimental studies of the regeneration process of end-of-life membrane elements, as well as the process of modification of new and regenerated reverse osmosis membrane elements.

In Chapter 3.1, the effectiveness of the selected regeneration process regime is proved by means of photographs, microphotographs, infrared spectra, and determination of the chemical composition of the fouling on the surface of the end-of-life and regenerated membrane elements. Limit requirements for the degree of contamination of used reverse osmosis membrane elements have been established, at which their properties can be fully restored during regeneration. The results of pilot tests of the tap water treatment process using regenerated and new membrane elements were completely identical.

Chapter 3.2 compares different modes of the process of modifying reverse osmosis membrane elements and establishes the rational conditions for its implementation. To obtain elements with different selectivities, the modes with the same exposure time and different concentrations of active chlorine were used. It was found that the selected modes are relevant for both new and regenerated membrane elements. The requirements for a given selectivity of membrane elements for obtaining physiologically adequate water, depending on the salt concentration of the feed water, have been established. Thus, for Kyiv tap water with an average salt content of 300 mg/dm^3 , the selectivity of modified membrane elements should not be more than 60 %.

The influence of the main operating parameters (salt content, temperature, and pressure) on the characteristics of modified membrane elements was studied. It was found that with the increase in the salt content of the source water, the selectivity and productivity of the modified membrane elements decrease. With a decrease in temperature, the selectivity of membrane elements increases and their productivity decreases. With increasing pressure, the productivity and selectivity of the modified membrane elements increase.

The results of studying the effect of the modification process on the surface properties of the polyamide membrane sheet showed that the surface becomes smoother and more hydrophilic, as well as negatively charged, the pore size increases from 4.04 to 4.50 Å. It was proved that a change in the physicochemical properties of the surface of the modified membrane leads to a decrease in the formation of fouling on its surface in the process of water treatment.

The fourth chapter analyses the environmental consequences and evaluates the economic feasibility of the regeneration process of end-of-life commercial reverse osmosis membrane elements.

It is calculated using the methodology of material consumption per unit of production and mass intensity coefficients that the regeneration process, and as a result, the life cycle of commercial membrane elements, can lead not only to a reduction in the amount of plastic waste, but also to a reduction in the amount of materials that are not removed and do not pollute the environment.

The cost of regenerated membrane elements was calculated and the possibility of significant savings was demonstrated when using them instead of new ones.

The scientific novelty of the work is as follows:

- The limit requirements for the degree of contamination of end-of-life reverse osmosis membrane elements of the commercial range have been established, which, if observed during regeneration, will allow for the full restoration of their properties.
- For the first time, the fact and character of changes in the structural, chemical and physicochemical properties of polyamide membrane fabric under the influence of modifying agents have been established, which leads to a decrease in the tendency of membrane elements to fouling in the process of water treatment.

The practical significance of the work consists in the fact that the obtained experimental results can be used in the implementation of the processes of regeneration of end-of-life reverse osmosis elements and their modification for use in commercial plants for the production of absolutely safe physiologically complete water.

The developed methodologies were used to implement the laboratory work 'Determination of quality indicators of membrane elements' in the discipline 'Modern methods of water treatment and water purification' for the educational and professional programme of the second (master's) level of professional direction in the speciality 161 'Chemical Technology and Engineering', which is confirmed by the act of implementation in the educational process.

The research results have prospects for application in production processes for incoming quality control of used, regenerated and modified commercial reverse osmosis membrane elements and processes of their regeneration and modification, which is confirmed by the act of implementation of ECOSOFT SPC LTD.

Keywords: membranes, *regeneration*, modification, water treatment, physicochemical properties, removal, oxidation, utilization, selectivity, iron removal, drinking water quality, reverse osmosis, permeate, productivity.

ЗМІСТ

стор.

Перелік умовних скорочень та символів	18
Вступ.....	19
Розділ 1 Екологічні проблеми зворотного осмосу.....	25
1.1. Фізіологічно повноцінна вода.....	25
1.2. Зворотноосмотичні мембранні елементи	26
1.2.1. Будова зворотноосмотичних мембранних елементів.....	26
1.2.2. Механізми транспортування води та солей	28
1.2.3. Класифікація зворотноосмотичних мембранних елементів.....	31
1.3. Методи поводження з відпрацьованими зворотноосмотичними мембранними елементами	32
1.3.1. Запобігання утворенню відходів.	33
1.3.2. Повторне використання.....	37
1.3.3. Переробка.....	41
Висновки розділу 1	50
Розділ 2 Об'єкти та методи дослідження.....	51
2.1. Об'єкти досліджень	51
2.2. Методи досліджень	53
2.2.1. Стенд дослідження характеристик мембранних елементів.....	53
2.2.2. Установка регенерації мембранних елементів	55
2.2.3. Методи регенерації мембранних елементів	56
2.2.4. Візуальна оцінка фоулінгу та знімки на мікроскоп.....	57
2.2.5. Методи визначення хімічного складу фоулінгу	57

2.2.6. Методи модифікації мембранного елементу	58
2.2.7. Тестування модифікованих мембранних елементів.....	59
2.2.8. Характеризація змін поверхні зворотноосмотичних мембранних полотен	60
2.2.9. Методика визначення розміру пор нових та модифікованих мембранних полотен	61
2.2.10. Методи аналізу води	63
2.3. Пілотні випробування.....	64
2.4. Обробка результатів досліджень	66
Висновки розділу 2	69
Розділ 3 Результати та обговорення	70
3.1. Дослідження процесу регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів комерційного ряду.....	70
3.1.1 Встановлення залежності для відпрацьованих мембранних елементів	70
3.1.2. Дослідження процесу регенерації	71
3.1.3. Оцінка ефективності регенерації.....	73
3.1.4. Встановлення вимог до відпрацьованих мембранних елементів	77
3.1.5. Встановлення стартових характеристик відпрацьованих елементів у порівнянні з новим, проведення пілотних досліджень	78
Висновки підрозділу 3.1	82
3.2. Дослідження процесу модифікації зворотноосмотичних мембранних елементів та встановлення раціональних умов його проведення	83
3.2.1. Дослідження різниці режимів модифікації зворотноосмотичних елементів з різною концентрацією активного хлору та однаковим часом контакту та з однаковим часом та різною концентрацією активного хлору	83

3.2.2. Дослідження процесу модифікації зворотноосмотичних елементів за різних температур	85
3.2.3. Дослідження різниці проведення модифікації зворотноосмотичних елементів активним та пасивним методами	86
3.2.4. Порівняння процесу модифікації нових ЗО мембранних елементів та регенованих	87
3.2.5. Пілотні дослідження роботи нових модифікованих мембранних елементів з регенованими модифікованими.....	88
3.2.6. Вимоги до заданої селективності модифікованих мембранних елементів в залежності від солевмісту вихідної води	91
Висновки підрозділу 3.2	92
3.3. Дослідження зміни робочих характеристик мембранних елементів зі зміною робочих параметрів.....	93
3.3.1. Дослідження впливу солевмісту.....	93
3.3.2. Дослідження впливу температури	96
3.3.3. Дослідження впливу тиску.....	99
Висновки підрозділу 3.3	100
3.4. Дослідження характеру змін властивостей мембранного полотна внаслідок модифікації.....	101
3.4.1. Дослідження структурних змін поверхні поліамідного шару	101
3.4.2. Визначення морфологічних змін модифікованих поліамідних мембранних елементів	103
3.4.3. Вимірювання гідрофільності поверхні мембранних полотен	105
3.4.4. Дослідження зміни поверхневого заряду поліамідного шару	108
3.4.5. Дослідження середнього радіусу пор мембранних полотен ..	109
Висновки підрозділу 3.4	111

3.5. Порівняння матеріальних балансів за основними забруднювачами при пілотних випробуваннях нового та модифікованого мембранних елементів 111

Розділ 4 Екологічна та економічна доцільність проведення процесу регенерації відпрацьованих мембранних елементів.....	114
4.1 Екологічні розрахунки.....	114
4.2 Визначення економічної ефективності.....	120
Висновки розділу 4	121
Висновки	122
Список використаних джерел	123
Додаток 1.....	138
Додаток 2.....	139

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

ЗО – Зворотний осмос;

ЄС – Європейський Союз;

ПА – поліамід;

α – відносна продуктивність відпрацьованого елементу, як частка від стартової продуктивності нового елементу;

β - відносна продуктивність регенерованого елементу, як частка від стартової продуктивності нового елементу;

γ - відносна селективність відпрацьованого мембранного елементу, як частка від стартової селективності нового елементу;

δ - відносна селективність регенерованого мембранного елементу, як частка від стартової селективності нового елементу;

ЗМЧ – загальне мікробне число;

SEM – скануюча електронна спектроскопія;

FTIR – інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є;

НМ – новий модифікований;

РМ – регенерований модифікований;

Модифікована СІ – модифіковане активним хлором полотно;

Г – гліцерин;

МТБС – натрій метабісульфіт.

ВСТУП

Швидке збільшення народонаселення та стрімкий технічний розвиток на даний час призвели до зростання дефіциту чистої питної води в усьому світі. За прогнозами кількість людей, що відчує дефіцит питної води лише зростатиме. Україна стрімко наближається до дефіциту питної води, займаючи за показником водозабезпечення далеко не лідируючі позиції серед країн Європи.

Одночасно повсюдно спостерігається погіршення якості прісної води. Зокрема, в Україні через воєнні дії зростає забруднення навколишнього середовища, в тому числі і водного, відбувається ускладнення роботи водопостачальних підприємств, і як наслідок, погіршується якість питної води, що споживає населення.

Одним з найефективніших та передових рішень отримання безпечної питної води є використання методу зворотного осмосу. Даний метод широко застосовується як в промислових процесах, таких як, опріснення морської води, виробництвах напоїв, фармацевтичної продукції, металургії та енергетиці, так і в комерційних та побутових системах очищення питної води.

Поширення процесу зворотного осмосу в різних галузях викликано рядом його суттєвих переваг. Даний процес дозволяє очистити воду на 99 % від різних солей, органічних речовин, бактерій, вірусів та зробити її абсолютно безпечною. Економічна вигода включає низькі експлуатаційні витрати завдяки невеликому споживанню енергії та відсутності потреби у дорогих хімічних реагентах. Гнучкість даного процесу дозволяє адаптувати його під різні типи вихідної води та необхідну продуктивність. Системи зворотного осмосу прості в обслуговуванні та можуть бути оснащені різними системами автоматичного контролю.

Проте дана технологія, яка за останні 50 років завоювала весь світ, має певні екологічні проблеми. По-перше, внаслідок високого ступеню знесолення очищеної зворотноосмотичним методом води, вона не відповідає вимогам до фізіологічно повноцінної та вимагає додаткової домінералізації. По-друге, існує проблема з переробкою або утилізацією відпрацьованих зворотноосмотичних

мембранних елементів, які являють собою пластикові відходи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дану роботу було виконано в рамках проєкту фундаментальних наукових досліджень, прикладних наукових досліджень та науково-технічних (експериментальних) розробок молодих вчених «Новітні селективні індикаторні системи для оцінки стану морського довкілля України» (Державний реєстраційний номер 0124U001100) та проєкту прикладних наукових досліджень за рахунок коштів Державного бюджету України «Хімічно модифіковані мембрани для оперативного виявлення у природних водах нітрогенвмісних сполук як маркерів вибухових речовин» (Державний реєстраційний номер 0124U001095)

Роботу було виконано в рамках госп. договірної теми «Комплексні фізико-хімічні та аналітичні дослідження зразків води, сорбційних і мембранних матеріалів та обладнання для водопідготовки» на замовлення Громадської організації «Всеукраїнське водне товариство «ВОТЕРНЕТ» (Державний реєстраційний номер 0123U100413), тривалість 01.01.2023-31.12.2023

Мета і завдання дослідження

Мета: дослідження процесів регенерації відпрацьованих комерційних зворотноосмотичних мембранних елементів та їх модифікації для надання заданої селективності, для подальшого використання в установках виробництва безпечної фізіологічно повноцінної питної води.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні **задачі**:

1. Дослідити процес регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів комерційного ряду та встановити раціональні умови його проведення. Оцінити можливість використання регенованих мембранних елементів в установках комерційного призначення для виробництва безпечної питної води.

2. Дослідити процес модифікації зворотноосмотичних мембранних елементів та встановити раціональні умови його проведення для одержання елементів з заданою селективністю. Оцінити можливість та ефективність використання модифікованих мембранних елементів з заданою селективністю в

установках комерційного призначення для виробництва безпечної фізіологічно повноцінної питної води.

3. Дослідити характер змін властивостей мембранного полотна внаслідок модифікації та їх вплив на експлуатаційні характеристики модифікованих елементів.

4. Розрахувати екологічні та економічні переваги від процесу регенерації відпрацьованих комерційних мембранних елементів.

Методи дослідження

Стартові характеристики нових, відпрацьованих, регенованих та модифікованих мембранних елементів та залежність їх характеристик від зміни солевмісту, температури та тиску визначали за допомогою розробленої установки для тестування мембранних елементів. Регенерацію відпрацьованих мембранних елементів проводили за допомогою спеціальної установки СІР-промивки ТОВ «НВО «Екософт» (Україна). Фотографії поверхні мембран для оцінки фойлінгу та ефективності процесу регенерації були отримані з застосуванням камери Nikon D70S (Японія), мікрофотографії були отримані з використанням камери Trek DCM510 з кільцевим діодним освітлювачем РЛ05-48 на оптичний мікроскоп PZO (Польща). Характеризація зміни хімії поверхні поліамідних шарів проводили за допомогою ІЧ-спектрофотометра Shimadzu IRAffinity - 1S (Японія) з приставкою з алмазним кристалом QATR10 ATR. Зміну морфології поверхні поліефірсульфонових та поліамідних шарів проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEM FEI Inspect (США) з попереднім напиленням 5 нм золота. Зміни контактного кута змочуваності поверхні поліамідних шарів проводили за допомогою гоніометра Biolin Scientific (Швеція). Зміну дзета-потенціалу поліамідних шарів мембран вимірювали за допомогою електрокінетичного аналізатору Anton Paar Surpass3 (Австрія). Дослідження зміни розміру пор мембран проводили згідно методики Сарболукі за допомогою розробленої установки для тестування мембранних полотен. Пілотні випробування мембранних елементів проводили на київській водопровідній воді з використанням комерційної установки Robust 1500, ТОВ «НВО «Екософт» (Україна).

Наукова новизна отриманих результатів

Наукова новизна роботи полягає в наступному:

- Встановлені граничні вимоги до ступеню забруднення відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів комерційного ряду, за дотримування яких при проведенні регенерації здійснимо практично повне відновлення їх властивостей.

- Вперше встановлено факт та характер зміни структурних, хімічних та фізико-хімічних властивостей поліамідного мембранного полотна під впливом модифікуючих агентів, що приводить до зниження схильності мембранних елементів до утворення фоулінгу в процесі очищення води.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані експериментальні результати досліджень можуть бути використані при реалізації процесів регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних елементів та їх модифікації для використання в комерційних установках отримання абсолютно безпечної фізіологічно повноцінної води.

Сформульовані під час наукової роботи експериментальні підходи впроваджені у виробничий процес для здійснення вхідного контролю якості відпрацьованих, регенованих та модифікованих зворотноосмотичних мембранних елементів комерційного ряду та процесів їх регенерації та модифікування ТОВ«НВО «Екософт». Акт впровадження додається.

Розроблені методики використані для впровадження лабораторної роботи «Визначення показників якості мембранних елементів» з дисципліни «Сучасні методи водопідготовки та водоочищення» для освітньо-професійної програми другого (магістерського) рівня професійного спрямування за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», що підтверджено актом впровадження в навчальний процес.

У ході наукової роботи розроблено установку для тестування зворотноосмотичного мембранного полотна, що може бути використана для впровадження лабораторної роботи до освітньої компоненти «Сучасні методи водопідготовки та водоочищення» програми другого (магістерського) рівня освіти

професійного спрямування «Хімічні технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології» на Хіміко-технологічному факультеті КПІ ім. І. Сікорського за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Особистий внесок здобувача

Результати дисертаційної роботи отримані самостійно автором та опубліковано у кооперації з науковим керівником та науковцями, що були співавторами, з якими проводились обговорення результатів. Співавторами наукових праць виступають науковий керівник та інші дослідники, які взяли участь у спільних дослідженнях. Обговорення та планування експериментів, визначення завдань дослідження та формулювання висновків були розроблені у співпраці з науковим керівником д.т.н., професором кафедри неорганічної хімії, водоочищення та загальної хімічної технології Мітченко Т.Є. Безпосередньо автором здійснено: 1) пошук та аналіз літературних джерел за тематикою дисертації; 2) встановлення режиму регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних комерційних мембранних елементів; 3) встановлення мінімального значення відносної продуктивності відпрацьованого мембранного елемента; 4) встановлення раціонального режиму проведення модифікації зворотноосмотичних мембранних елементів з використанням розчину активного хлору; 5) встановлення залежностей змін характеристик модифікованих мембранних елементів від зміни солевмісту, температури та тиску; 6) зняття інфрачервоних спектрів для нових, відпрацьованих, регенерованих та модифікованих мембран з відповідних елементів; 7) аналіз отриманих знімків скануючої електронної спектроскопії, зміни кута змочуваності, дзета-потенціалу та встановлення радіусу пор для модифікованих та нових мембран з відповідних елементів; 8) проведення пілотних випробувань.

Апробація результатів дисертації

Основні положення і наукові здобутки дисертаційного дослідження представлені та винесені на обговорення на 6 міжнародних конференціях, серед яких 48th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering

SSCHE 2022 and Membrane Conference PERMEA 2022 (High Tatras, 2022); XX Міжнародна науково-практична конференція “Ресурси природних вод карпатського регіону” Проблеми охорони та раціонального використання (Львів, 2022); 21th International Scientific-Practical Conference “Resources of natural waters in Carpathian region” Problems of protection and rational exploitation (Lviv, 2023); 7th International Research and Practical Conference “Chemical technology: science, economy and production” (Shostka, Ukraine); Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПП ім. І. Сікорського (Київ, Україна); XXII Міжнародна науково-практична конференція “Ресурси природних вод карпатського регіону” Проблеми охорони та раціонального використання (Львів, Україна).

Публікації

За темою дисертації опубліковано 10 наукових праць, що включають: 3 статті у наукових фахових виданнях (з них 2 цитуються наукометричною базою даних SCOPUS, 1 стаття входить до переліку фахових видань України), та 7 тез доповідей на міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота обсягом 139 сторінок машинописного тексту включає вступ, чотири розділи, загальні висновки, список використаних джерел та 2 додатки. Робота містить 27 таблиць та 43 рисунки. У списку використаних джерел наведено 119 найменувань, з яких 102 написані латиницею.

РОЗДІЛ 1

ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ

1.1. Фізіологічно повноцінна вода

Якість питної води має відповідати встановленим вимогам певного нормативного документу, яким регулюється вміст у воді 100 і більше речовин за санітарно-бактеріологічними та санітарно-хімічними показниками. Таких документів, в світі існує багато, як міжнародних, так і регіональних [1-4]. В більшості з них окрім вимог до безпечності присутні рекомендації до складу фізіологічно повноцінної (ФП) води, яка повинна мати загальний солевміст не менше 100 мг/дм³ та не більше 1000 мг/дм³ і загальну жорсткість, значення якої має знаходитися в діапазоні 1–7,0 ммоль/дм³ [1]. Проте демінералізована вода після зворотного осмосу (ЗО) зазвичай має значення солевмісту в межах 5-15 мг/дм³, а вміст іонів жорсткості не перевищує значення 0,1 ммоль/дм³. Така вода не відповідає вимогам до фізіологічно повноцінної, та має підлягати додатковій домінералізації [5]. Для цього зазвичай застосовують наступні методи:

- пропускання демінералізованої води через картридж з природними мінералами магнію та кальцію;
- дозування розчинених солей в пермеат;
- підмішування до пермеату вихідної води - байпас/

Пропускання пермеату через суміш природних мінералів, що містять сполуки магнію та кальцію (наприклад, Corosex та Calcite [6, 7]) є одним з найрозповсюдженіших методів домінералізації [8]. Проте ефективність даного методу суттєво залежить від значень температури та рН пермеату, які, в свою чергу, визначаються сезонними змінами. Через такі коливання значно змінюється розчинність мінералів і, відповідно, рН та солевміст обробленої води [9].

Дозування розчинених солей (кальцію, магнію, натрію, фтору та інших) у пермеат є доволі ефективним методом, завдяки якому з легкістю можна забезпечити необхідний солевміст питної води [10, 11]. Проте реалізація даного методу потребує додаткового обладнання – насос-дозатору, який необхідно

регулярно налаштовувати та контролювати [10]. Також існує ризик повторного мікробіологічного забруднення очищеної води в разі використання сольового розчину не достатньо високої якості [11].

Підмішування вихідної водопровідної води до пермеату вимагає враховувати співвідношення у вихідній воді різних компонентів, яке не є постійним і залежить від сезонних факторів. Це призводить до необхідності постійного контролю за складом вихідної води та коригування її об'єму, який поступає до змішаного потоку. Крім того вихідна вода перед змішуванням потребує попередньої очистки, що також ускладнює процес [12].

Багаторічний досвід експлуатації двоступеневої системи ЗО зі стадією домінералізації вказує на суттєві недоліки цього методу: неможливість домогтися стабільної мінералізації води, надійного забезпечення її мікробіологічної чистоти, а також наявність технічних складнощів в обслуговуванні обладнання. Існує нагальна потреба у створенні одноступеневої мембранної системи для виробництва питної води, яка б відповідала всім нормативним вимогам як щодо безпеки, так і щодо фізіологічної повноцінності. Особливо це стосується комерційних систем зворотного осмосу і, в першу чергу, вендингових автоматів для питної води, які характеризуються високим ступенем автономності та цифровізації [10].

1.2. Зворотноосмотичні мембранні елементи

1.2.1. Будова зворотноосмотичних мембранних елементів

В технології зворотного осмосу найбільш поширеними (до 80 % ринку) є спіралью намотані рулонні елементи з тонкоплівковими композитними поліамідними мембранами [13]. Ці елементи є зручні у використанні, транспортуванні та зберіганні. Будова спірального рулонного ЗО елемента зображена на рисунку 1.1 [14].

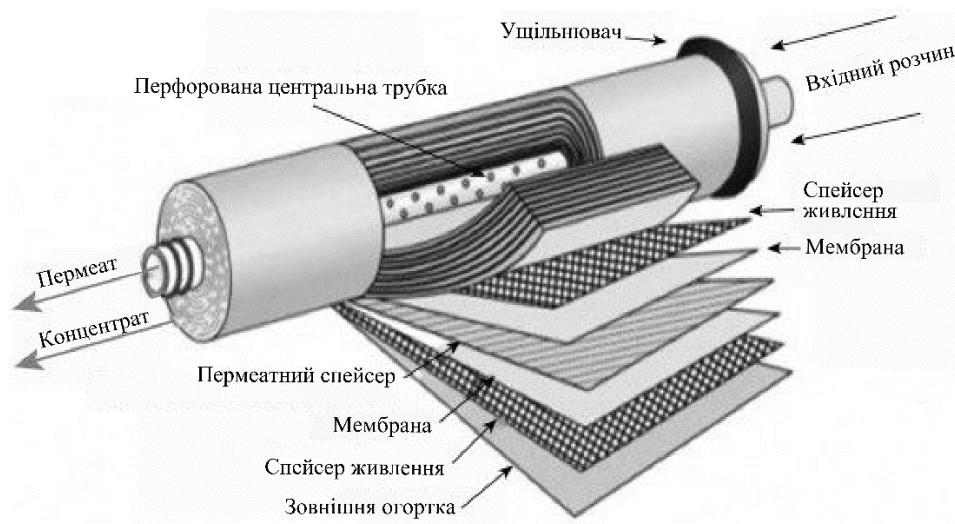


Рисунок 1.1 – Будова рулонного зворотноосмотичного елемента [14]

Безпосередньо мембрани складаються з активного шару поліаміду товщиною 0,2 мкм, що підтримується на підкладці з полісульфону товщиною 40 мкм, та поліефірного нетканого матеріалу товщиною 120 мкм (рисунок 1.2). Селективним шаром мембрани є саме поліамідний шар. Полісульфоновий прошарок слугує як підтримуючий, внаслідок чого мембрана може витримувати високі тиски без розриву. Матеріал з поліефіру забезпечує міцність мембранної плівки в цілому при технологічній обробці і складанні елементів [15-21].

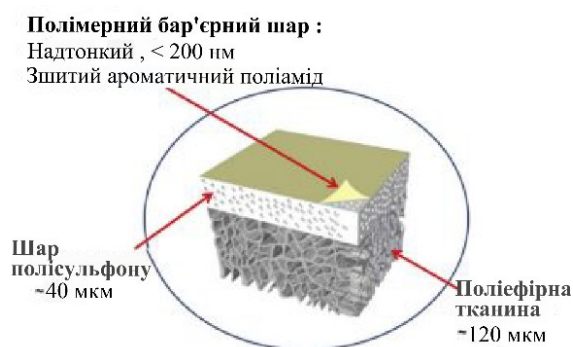


Рисунок 1.2 – Будова поліамідної тонкошарової композитної мембрани [21]

Тонкоплівкові композитні поліамідні мембрани найчастіше виготовляють шляхом міжфазної полімеризації між м-фенілендіаміном або піперaziном та тримезоїлхлоридом (рисунок 1.3). Мембрани, виготовлені таким методом,

забезпечують високий потік пермеату, характеризуються механічною стійкістю, здатні працювати за температур до 45 °C та при значних перепадах рН (1-11).

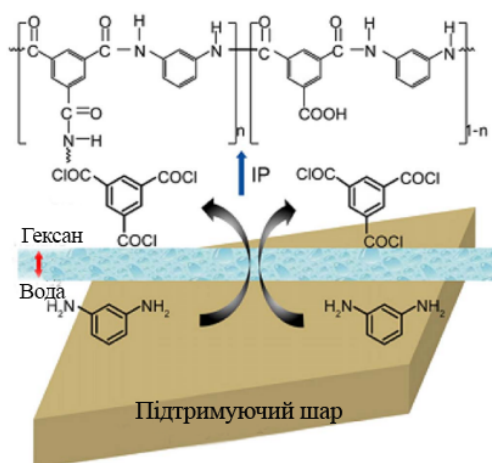


Рисунок 1.3 – Синтез поліамідного шару на підтримуючому шарі з використанням тримезоїлхлориду та м-фенілендіаміном як мономерів для міжфазної полімеризації [21]

Окрім мембрани елементи містять інші складові частини, виготовлені з різних видів пластику [22]:

- Перфорована трубка – акрилонітрил-бутадієн стирол;
- Спейсер живлення – поліпропілен;
- Пермеатний спейсер – поліетилентетрафтолат;
- Зовнішня огортка – скловолокно (для промислових мембран);
- Ущільнювачі – гума.

1.2.2. Механізми транспортування води та солей

Для розуміння, як саме відбувається транспорт води та деяких солей через ЗО мембранний елемент, протягом останніх 40 років було запропоновано багато моделей та механізмів, найбільш поширені з яких описані в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Моделі транспортування води та солей через зворотноосмотичні мембрани

Назва моделі	Опис	Посилання
1	2	3
Модель гідродинамічного потоку	Вода переміщується через мембрану внаслідок гідравлічного тиску, створюючи конвективний потік, що переносить разом з водою частину солі. У результаті різниці концентрації розчиненої речовини по обидва боки мембрани, виникає осмотичний тиск, що прагне вирівняти концентрацію та протидіє конвективному потоку. Процес дифузії відбувається завдяки градієнту концентрації між двома сторонами мембрани.	[23, 24]
Модель Доннаної рівноваги	Зумовлена нерівномірним розподілом іонів, внаслідок чого створюється різниця потенціалів по обидва боки мембрани. Описує баланс іонів по обидва боки напівпроникної мембрани з урахуванням електростатичних ефектів.	[25]
Модель розчинення-дифузії	Розчинені речовини та вода першочергово розчиняються в мембрані, після чого дифундують через неї.	[26, 27]
Модель пористого потоку	Зворотноосмотична мембрана розглядається як пористий матеріал. Основні параметри моделі включають кількість пор, розмір та їх розподіл.	[28]
Розширена модель Нернста-Планка	Описує перенесення іонів крізь мембрани шляхом врахування конвекції, дифузії, електромігрування, концентрації іонів та їх рухливості. Дифузія іонів через мембрану відбувається за градієнтом концентрації, під впливом електричного поля іони переносяться крізь мембрану з потоком розчину.	[29]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3
Стрибко-подібний механізм	Через кінетичні ефекти внаслідок взаємодії мембрани з водою та іншими молекулами або через локальні перебудови полімерних ланцюгів мембрани, вода проходить стрибкоподібно через мережу безперервних водневих зв'язків в мембрані, та переміщується між сусідніми низькоенергетичними нанопорами.	[30]
Транспорт іонів	Заряджені іони, взаємодіють з полімерними ланцюгами мембрани та водою, що ускладнює або полегшує їх транспортування крізь мембрану шляхом дифузії через градієнт концентрації. Для проходження крізь мембрану іони повинні повністю або частково втратити гідратаційну оболонку, шляхом руйнування водневих зв'язків, що вимагає значної кількості енергії. Також іони можуть пересуватись крізь низькоенергетичні нанопори стрибками та стикатися з електростатичними бар'єрами.	[31]

На жаль на сьогодні не існує загально прийнятої моделі, яка адекватно описує процеси розділення компонентів на зворотноосмотичних мембранах. Це суттєво ускладнює можливості оптимізації процесів очищення води зворотноосмотичним методом, створення нових мембранних елементів з покращеними властивостями, а також відновлення характеристик відпрацьованих. Проте роботи в цьому напрямку активно проводяться в найпрестижніших наукових центрах, і цікавість вчених різних спеціальностей до проблеми продовжує зростати.

1.2.3. Класифікація зворотноосмотичних мембранних елементів

Різні виробники випускають 3О мембранні елементи однакових розмірів та класифікують свої продукти за довжиною та діаметром і, відповідно, за призначенням та продуктивністю (таблиця 1.2) [14].

Таблиця 1.2 – Класифікація мембранних елементів за типорозмірами

Призначення	Довжина, дюйми (мм)	Діаметр, дюйми (мм)	Продуктивність, GPD (м³/доб.)
Промислова водопідготовка	40 (1016)	8,0 (201)	6000 – 14700 (22,68 – 55,57)
Комерційна водопідготовка	40 (1016)	4,0 (99)	2000 – 3000 (7,56 – 11,34)
	21 (533)	4,0 (99)	800 – 1200 (3,02 – 4,54)
	14 (356)	4,0 (99)	350 – 800 (1,32 – 3,02)
	12 (305)	3,0 (76)	200 – 600 (0,76 – 2,27)
Побутові системи очищення води	12 (305)	2,0 (50)	50 – 250 (0,19 – 0,95)
	12 (305)	1,8 (45)	24 – 150 (0,09 – 0,57)

Щорічно в світі випускається близько 3,8 млн. різних 3О мембранних елементів, з яких 380 тис. шт – діаметром 1,8 - 2 дюйми (побутові), 380 тис. шт. – елементів діаметром 4 - 3 дюйми (комерційні), 3,0 млн. шт. 8- дюймових елементів (промислові) [32]. Через певний час роботи зворотноосмотичних мембранних елементів спостерігається зниження їхньої ефективності через забруднення поверхні мембран, що викликає необхідність їх заміни. Це призводить до утворення близько 50 тис. тон пластикових відходів на рік.

Для елементів, які використовуються в промислових системах водопідготовки, існують технології регенерації, які дозволяють забезпечити їх термін служби до 5-8 років [33, 34]. Для мембранних елементів діаметром 1,8 – 4 дюйми, які використовуються у побутових та комерційних системах, типовим є одноразове використання з терміном служби близько 6-12 місяців.

1.3. Методи поводження з відпрацьованими зворотноосмотичними мембранними елементами

На кінець 2023 року об'єм ринку мембранних зворотноосмотичних елементів складав 3,5 млрд. доларів (рисунок 1.4) [32]. За прогнозами очікується, що темп його росту в найближчому десятиріччі складатиме 10 % щорічно [35]. Останнє, в свою чергу, означає пропорційне зростання кількості використаних мембранних елементів, які практично не утилізуються і перетворюються на пластикові відходи, що відправляються на сміттєзвалища [17].



Рисунок 1.4 – Динаміка зростання ринку зворотноосмотичних мембран [32]

Проте згідно з цілями сталого розвитку по поводженню з відходами існують більш доцільні варіанти поводження з відходами, які наведені на рисунку 1.5 [18].

Загальноприйнято, що варіанти утилізації відходів і вичерпаних продуктів йдуть у порядку переваги з вершини перевернутої піраміди: запобігання утворення відходів, повторне використання, переробка, відновлення енергії, а потім утилізація [36].

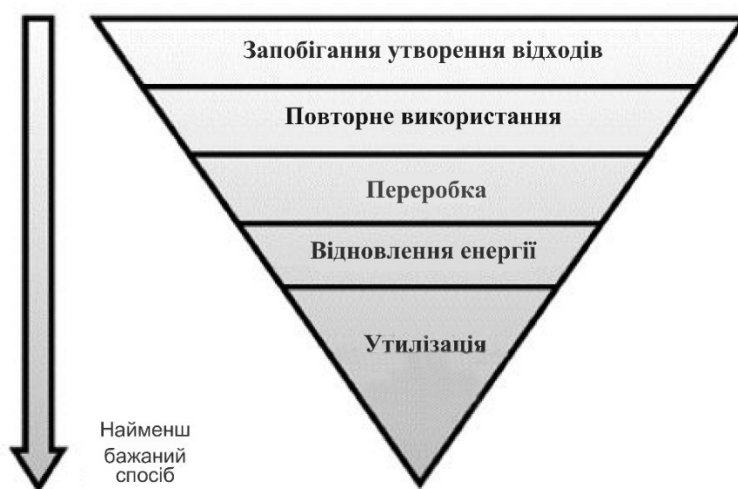


Рисунок 1.5 – Ієрархія управління відходами [18]

На даний час у світі найбільш розповсюдженими методами поводження з відходами зворотноосмотичних мембранних елементів є два останні – відновлення енергії та утилізація на сміттєзвалищах. Якщо останній метод взагалі не бажано використовувати, то в якості методу відновлення енергії найбільш ефективним є піроліз. Порівнюючи з традиційним спалюванням, піроліз має ряд переваг, що включають менші викиди у атмосферу та отримання паливного продукту з високим вмістом енергії [37]. Проте найбільш доцільними методами які необхідно розвивати та впроваджувати є перші три (рисунок 1.5) – запобігання утворенню відходів, повторне використання та переробка.

1.3.1. Запобігання утворенню відходів

Під час роботи ЗО мембранних елементів з часом спостерігається зменшення потоку пермеату та зростання трансмембранного тиску, а також падіння

селективності внаслідок утворення фоулінгу – шару забруднень, що блокує пори мембрани [19-20]. Таким чином, забруднення мембранних елементів є однією з основних причин, що викликають необхідність їхньої заміни (рисунок 1.6) [38], тобто приводить до утворення відходів. Іншими причинами являються хімічне пошкодження мембранного полотна, найчастіше внаслідок окислення, та фізичне пошкодження полотна або елемента в цілому.

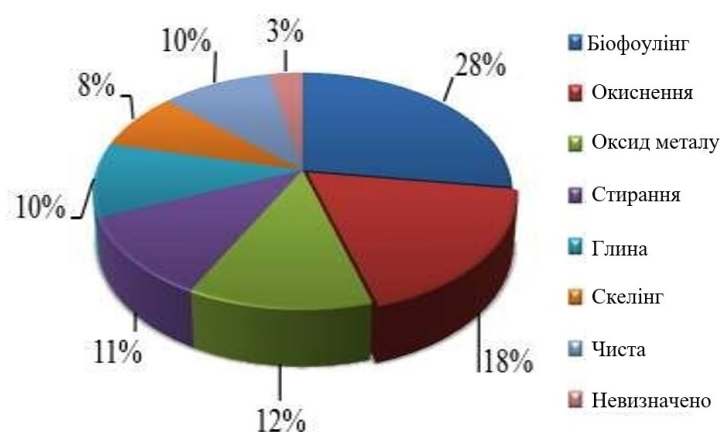


Рисунок 1.6 – Причини виходу мембран з ладу [39]

Забруднення мембранного елемента є складним явищем, оскільки на його формування впливає багато факторів таких як: склад води, методи її очищення перед мембранним елементом, робочі параметри мембранного процесу та інше.

Розрізають наступні типи фоулінгу: органічний, неорганічний (скейлінг), колоїдний та біологічний. На рисунку 1.7 наведено отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопу зображення різних типів забруднень 30 мембрани [40].

Колоїдні забруднювачі охоплюють неорганічні речовини, такі як мул, глина, каолін, осажені кристали, кремнезем, латекс, оксиди металів і органічні та біологічні речовини, включаючи водорості чи інші мікроорганізми [41]. Колоїдні речовини можуть викликати блокування пор, якщо розмір частинок подібний до їх розміру, що перешкоджає транспортуванню розчину через мембрану. Однак, якщо частинки перевищують розмір пор мембрани, відбувається їхнє накопичення,

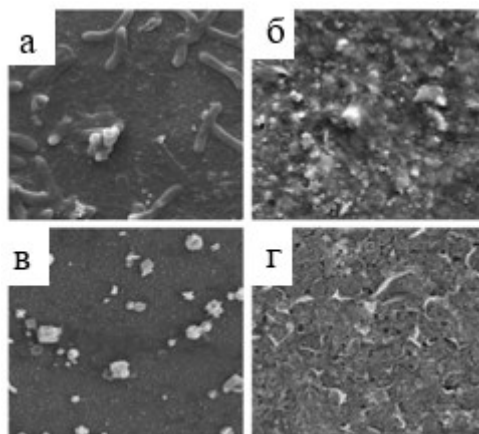


Рисунок 1.7 – Зображення забруднень на ЗО мембранах, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа: а) – біофоулінг; б) – органічний фоулінг; в) – скейлінг; г) – колоїдний фоулінг [40]

що також призводить до утворення шару, який забиває пори [42].

Утворення скейлінгу на мембранах відбувається, коли концентрація неорганічних солей у прикордонному мембранному шарі перевищує межі їх розчинності [43]. Під час процесу зворотного осмосу концентрація неорганічних солей у воді збільшується, і в певний час перевищує рівноважний добуток їх розчинності, вода стає перенасиченою, що призводить до осадження та кристалізації цих солей, тим самим утворюючи шар неорганічного забруднення на поверхні мембрани.

Органічні забруднення на поверхні мембрани можуть виникати через присутність у воді природних органічних речовин, які є сумішшю гумінових і фульвокислот, а також інші природні органічні сполуки, що походять від розпаду рослин, водоростей, бактерій, і вірусів [44]. Органічне забруднення неможливо відокремити від біологічного. Органічні речовини сприяють утворенню біофоулінгу, який, в свою чергу, сприяє утворенню органічних забруднень. [45]. Природні органічні речовини можуть адсорбуватись в порах або на поверхні мембрани, таким чином блокуючи проходи для води. Було зроблено висновок, що органічне забруднення є найшкідливішим забрудненням, оскільки розчинені органічні сполуки, служать поживними речовинами для мікроорганізмів [46].

Процес біологічного обростання відбувається завдяки живим бактеріям, які утворюють біоплівки. Коли бактерії прикріплюються, вони ростуть, розмножуються та сприяють утворенню біоплівки на поверхні мембрани, викликаючи збільшення перепаду тиску на елементах мембрани та зниження проникності мембрани. Біологічне забруднення вважається «ахіллесовою п'ятою» мембранних процесів, оскільки це майже незворотне забруднення [47]. Навіть при 99 % видаленні мікроорганізмів, ті що залишилися, можуть рости в присутності розчинених органічних сполук і призводити до біообростання мембрани [48].

Також на інтенсифікацію утворення фоулінгу на поверхні мембран впливає явище концентраційної поляризації. Даний процес є наслідком утворення прикордонного шару на поверхні мембранного полотна у якому концентрація розчинених речовин вища ніж в вихідній воді. Дане явище особливо підвищує утворення колоїдного фоулінгу, осідання двовалентних іонів та важкорозчинних солей на поверхні мембранного полотна. Збільшення шару фоулінгу на поверхні мембрани призводить до підсилення явища концентраційної поляризації [49, 50].

Існує два принципово різних підходи до запобігання забруднення ЗО мембранних елементів. Перший підхід спрямований на видалення з води перед подачею на зворотний осмос домішок, здатних утворити відкладення на мембрані, наприклад, за допомогою механічної фільтрації, сорбційних методів пом'якшення води, видалення заліза і марганцю та ін. Вочевидь, що така підготовка води є хоч і ефективним, але вкрай витратним рішенням проблеми забруднення ЗО мембранних елементів і суттєво знижує як економічні, так і екологічні переваги зворотноосмотичної демінералізації. Внаслідок цього, для забезпечення безперебійної ефективної роботи мембранних установок – насамперед систем зворотного осмосу – все частіше застосовують інший спосіб запобігання забруднень – дозування в воду, що подається на очищення, реагентів-інгібіторів утворення відкладень, а саме антискалантів [51].

Ці методи дозволяють суттєво подовжити термін використання зворотноосмотичних елементів, проте повністю уникнути утворення фоулінгу на

поверхні мембран неможливо, що унеможлиблює і повне запобігання утворення відходів.

1.3.2. Повторне використання

Згідно з Директивою 2008/98/ЄС повторне використання відходів означає очищення, ремонт або відновлення матеріалів для їх багаторазового використання [36]. Відновлення продуктивності мембранних елементів можливе при застосуванні процесів очищення. Дані процеси зазвичай застосовуються для промислових мембранних елементів, що подовжує їх життєвий цикл до 5-7 років. Існує два основні методи очищення мембранних елементів - фізичний та хімічний.

Методи фізичного очищення

Фізичне очищення застосовується переважно після не тривалого терміну роботи мембрани. Ефективність фізичного очищення зазвичай знижується зі старінням забруднювачів, оскільки деякі з них незворотно прикріплюються до матеріалу мембрани. Даний процес очищення полягає в застосуванні механічних сил, вищих за сили, що зв'язують забруднення з ЗО мембраною, таким чином дозволяючи видалити їх з поверхні мембрани. Найпоширеніші фізичні методи очищення включають пряме, зворотне промивання та барботування повітрям, а також нетрадиційні методи, такі як ультразвукова обробка та осмотичне зворотне промивання [52].

Під час прямого промивання пермеат або живильна вода перекачується з високою швидкістю перехресного потоку через сторону подачі, та через виникнення турбулентності адсорбовані на поверхні мембрани забруднення, вивільняються та скидаються на лінії концентрату, як показано на рисунок 1.8 (а). [53].

При зворотному промиванні (рисунок 1.8 (б)) пермеат спочатку промивається протягом декількох секунд у прямому напрямку, після чого протягом кількох секунд у зворотному напрямку, щоб забруднюючі речовини вивільнилися з поверхні мембранного полотна [53].

Метод барботування повітрям – зазвичай використовується при прямому промиванні, при чому в потік води вводяться дрібні бульбашки повітря [54]. Бульбашки повітря сприяють очищенню, спричиняючи агрегації окремих частинок забруднення, даний процес порушує концентраційно-поляризаційний шар забруднення [55, 56]. Крім того, пульсації тиску, що є результатом руху бульбашок повітря поблизу поверхні мембрани, створюють подібний пульсуючий потік всередині мембранних каналів для видалення внутрішнього забруднення [55].

Варто зазначити, що забруднення, які прилипають до пор мембрани, не видаляються під час прямого та зворотного промивання, однак їх можна видалити зворотним осмотичним відмиванням або хімічним очищенням [57]. Під час зворотного осмотичного відмивання очищена вода подається через пермеатну трубку та змивається з сторони подачі вихідної води або через вихід концентрату (рисунок 1.8 (в)), однак даний метод зазвичай не використовується для 30 мембранних елементів, оскільки для цього потрібен високий протигідравлічний тиск, який може пошкодити мембрану.

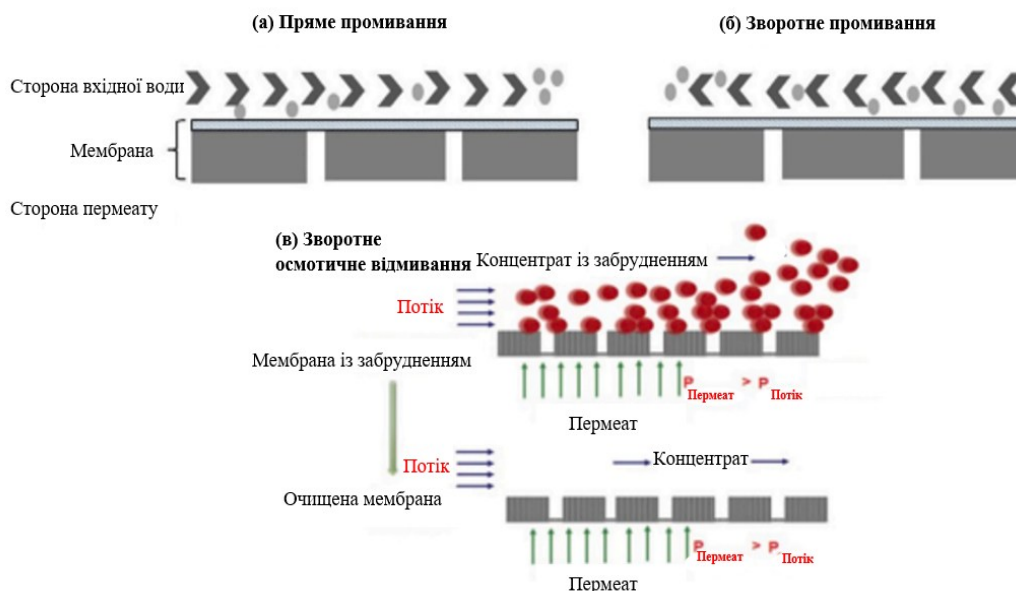


Рисунок 1.8 – Напрямки потоку при: (а) прямому промиванні, (б) зворотному промиванні та (в) зворотному осмотичному відмиванні [59]

Ультразвукові хвилі високої частоти застосовуються для вібрації водного середовища та розщеплення адсорбованих забруднень на поверхні мембрани [58]. Цей метод має кілька переваг, зокрема можливість очищення мембранних забруднень в самій системі та відсутність побічних продуктів [54].

Методи хімічного очищення

Для хімічного очищення важливий вибір складу реагенту відповідно до типу забруднення. Окрім спроможності до ефективного видалення фоулінгу обов'язковою вимогою до хімічних реагентів є те, що вони не повинні пошкоджувати селективний шар мембрани. Внаслідок дії хімічних реагентів на забруднення відбуваються хімічні реакції направлені на зменшення сили когезії між забрудниками та їх адгезії до поверхні мембрани. Внаслідок цих процесів полегшується видалення забруднень [60].

У якості хімічних реагентів зазвичай використовуються основи, кислоти, хелатоутворювачі та поверхнево активні речовини. Концентрація миючого засобу в мийному розчині зазвичай знаходиться в межах 0,03-2,0 % [50]. Після вибору відповідного хімічного агента слід налаштувати та контролювати кілька параметрів під час операції очищення, включаючи температуру, швидкість перехресного потоку, час очищення, рН та концентрацію реагенту. Використання жорстких параметрів очищення, таких як висока температура, концентрація та рН можуть спричинити «хімічну атаку» на мембрани та знизити загальну ефективність роботи мембран [61].

Для видалення біологічного обростання та органічних забруднень використовують лужні розчини, найпоширенішим з яких є натрію гідроксид. Такі кислоти, як хлоридна, ортофосфорна, сульфатна та лимонна використовуються для видалення неорганічних забруднень (скейлінгу) [62]. Ферменти – це нетоксичні матеріали, які нещодавно використовувалися в процесах хімічного очищення для видалення біозабруднювачів з мембран ЗО. Також для видалення біофоулінгу можуть бути ефективні розчини натрію гіпохлориту, озону або перекису водню [63, 64]. У якості хелатоутворюючого реагенту часто використовується розчин

етилендіамінтетраоцтової кислоти [60]. Загалом, правильний вибір технологій очищення дозволяє подовжити термін експлуатації зворотноосмотичних елементів промислового призначення до 5-8 років, що сприяє суттєвому зменшенню утворення відходів.

Проте при спробах очищення аналогічним чином побутових та комерційних ЗО мембранних елементів може відбутися значне погіршення їх стартових характеристик, тому такий процес вважається не ефективним і на сьогодні не використовується. Однією з причин такого становища є те, що регенерація елементів в промисловості відбувається при зниженні ефективності роботи елементу на 20-30 %, тобто коли забруднення можуть бути відносно легко видалені [19]. В той же час побутові та комерційні елементи спрацьовуються практично на 100 %, коли забруднення уже утворюють міцний шар на поверхні мембрани та інших складових частинах елементу, що унеможлиблює подальше пропускання води. Видалення забрудників в цьому випадку є значно складнішою задачею, для вирішення якої необхідні інші методи.

Промислові мембранні елементи зазвичай використовують для очищення прісної та демінералізації солонуватої і морської води в установках високої продуктивності. Вони експлуатуються строго у відповідності до регламентних вимог в автоматичному режимі з високим рівнем цифровізації під управлінням висококваліфікованого персоналу. Це дозволяє ефективно проводити процеси регенерації мембранних елементів та використовувати їх багаторазово.

Елементи комерційного ряду використовують найчастіше в установках доочищення водопровідної води колективного користування – вендингових водних автоматах, пристроях для приготування кави, фільтрувальних установках для закладів громадського харчування, шкіл, медичних закладів, лабораторій та інше. Обслуговуються ці установки сервісними службами за певними графіками, які далеко не завжди корелюють з реальною обстановкою. Умови їх експлуатації суттєво відрізняються від промислових зниженими рівнем автоматизації, контролю і можливістю керування процесом. Ці обставини слугували перешкодою для організації процесу регенерації відпрацьованих елементів та їх повторного

використання. Проте в останній час суттєвого розвитку набула цифровізація процесів комерційної водопідготовки [65], що має спростити та полегшити реалізацію процесу регенерації відпрацьованих мембранних елементів.

Побутові елементи використовують в системах для домашнього користування, де сервіс зводиться до заміни елементів через певний строк експлуатації, не залежно від ступеню їх відпрацьованості. Очевидним є те, що регенерація елементів має проводитись централізовано, що пов'язано з певними організаційними та логістичними труднощами.

Існуючі технології, що використовуються для регенерації елементів промислового призначення, не можуть бути скальковані для регенерації комерційних та побутових елементів в зв'язку з їх конструктивними та хімічними відмінностями, а також різними умовами експлуатації. Тому розробка методів відновлення властивостей відпрацьованих зворотноосмотичних елементів комерційного призначення є вельми актуальною.

Підсумовуючи розглянуті методи очищення зворотноосмотичних мембранних елементів, можна дійти висновку, що для очищення побутових та комерційних ЗО елементів слід використовувати комбінацію фізичних та хімічних методів. Найбільш доцільним фізичним методом для поєднання з хімічним очищенням є пряме промивання. Такі методи як зворотне промивання та зворотне осмотичне відмивання технічно важко реалізувати через складність поєднання з хімічною регенерацією та більшу енергозатратність.

1.3.3. Переробка

Відповідно до рамкової Директиви ЄС «переробка» це процес, під час якого відходи переробляються у продукти і матеріали для оригінальних або інших цілей [36]. Якщо говорити про переробку мембранних елементів то даний процес можна розділити на 2 види, а саме пряму переробку з збереженням структури елемента, та непряму.

1.3.3.1. Пряма переробка

Під процесом прямого перероблення відпрацьованих ЗО мембранних елементів мається на увазі процес одержання фільтруючих елементів з новими властивостями в результаті часткової або повної деградації активного шару поліаміду під дією різних хімічних речовин. Цей процес досить докладно досліджувався у ході вивчення явища старіння зворотноосмотичних мембран [66] або впливу на полотно різних окиснювачів, а саме сполук хлору (натрію гіпохлориту, діоксиду хлору, хлорамінів та ін.), пероксиду водню, озону та калію перманганату [63, 64, 67-72]. Як було показано рядом авторів в останньому випадку поліамідний шар змінює свою структуру, внаслідок чого змінюється його селективність [18, 73, 74]. Завдяки такому впливу можна, дотримуючись певних технологічних настанов, проводити модифікацію поверхні відпрацьованих поліамідних мембран з отриманням нано-, ультрафільтраційних та зворотноосмотичних мембран з заданою селективністю [17, 18, 63, 67].

Застосування сполук хлору

Зараз загальноновизнано, що селективність ПА мембран може зменшуватись при впливі на них певної дози хлору, що обумовлено чутливістю амідного азоту.

З метою порівняння здатності активного хлору, діоксиду хлору та монохлораміну змінювати характеристики ЗО поліамідних мембран, було проведено порівняння даних з літературних джерел. На рисунку 1.9 показано час, необхідний для досягнення такого ж збільшення проходження солі за аналогічних умов експлуатації. Концентрації всіх окиснювачів становили близько 500 мг/дм³. Результати показують, що монохлорамін має здатність певною мірою зменшувати селективність поліамідних мембран, але його вплив менш інтенсивний, ніж у вільного хлору та діоксиду хлору [75, 76].

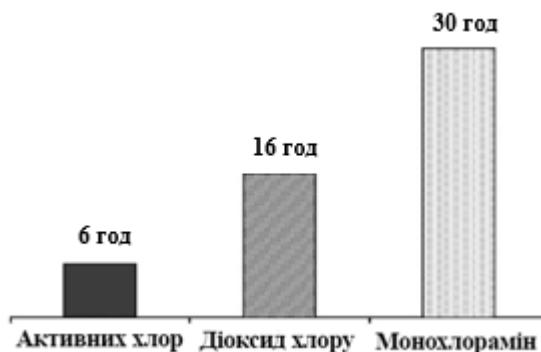


Рисунок 1.9 – Час, необхідний для збільшення проходження солі на 100 % при використанні різних розчинів окиснювача [75]

Застосування пероксиду водню

Ще одним можливим окисником поліамідних мембран є пероксид водню. Проте у порівнянні з хлорвмісними речовинами такими як хлорнуватиста кислота або монохлорамін він є набагато слабкішим окисником. Наприклад, мембрана ESPA2 була толерантна до впливу як мінімум $744\,000\text{ мг/дм}^3 \cdot \text{год}$ [63] без збільшення продуктивності або зменшення селективності. Інші дослідники повідомляли, що при впливі на поліамідну мембрану ВЕ дози пероксиду водню $31\,000\,000\text{ мг/дм}^3 \cdot \text{год}$ спостерігалось збільшення потоку пермеату та пропускання іонів натрію [77]. В чистих системах поліамідні мембрани досить толерантні до дії пероксиду водню. Проте даний процес каталізується вмістом перехідних металів наприклад вмістом заліза у воді або на поверхні мембрани [77]. Проте при застосуванні пероксиду водню для отримання мембранних елементів з заданою зниженою селективністю, в будь якому випадку, необхідно застосовувати великі концентрації з доволі тривалим часом, особливо порівнюючи даний процес з процесом застосування сполук вільного хлору.

Застосування перманганату калію

У роботі [67] використовували розчин перманганату калію для окиснення поліамідного шару та переробки мембран в мікрофільтраційні. Проте при використанні такого методу модифікації важко контролювати ступінь впливу

окисника для отримання модифікованих мембранних елементів з заданою селективністю.

Застосування озону

Різні дослідження були присвячені поєднанню процесів озонування та мембранних технологій, включаючи озонування як етап попередньої обробки чи очищення поліамідної мембрани [64, 78]. У роботі [64] проводили дослідження впливу 10 мг/дм^3 озону за різних рН протягом години та порівнювали дану поліамідну мембрану з початковими характеристиками. Після впливу озону спостерігалось часткове видалення активного шару мембрани, внаслідок окислення поліаміду та появу полісульфонового підшару на поверхні. Вимірювання проникності підтверджують це твердження, оскільки спостерігалось збільшення потоку (при рН 7 на 500 %, а при рН 3 на 300 %). В цілому, деградація мембран була дещо більшою при рН 7, ніж при рН 3 через більш швидке розкладання озону при рН 7, що призводить до утворення більшої кількості вільних радикалів [64]. Схожий результат також отримали у дослідженні [78] де проводили окиснення поліамідної мембрани озоном з концентрацією $0,3 \text{ мг/дм}^3$ протягом 90 год. Вони також виявили, що поліамідні мембрани надзвичайно чутливі до озону і встановили деградацію мембрани вже через 15 год впливу.

Проте використання озону для окислення поліамідних мембран та модифікації їх поверхні для зниження селективності є доволі енергозатратним процесом. Ще одним недоліком застосування озону є необхідність створення спеціальних умов для проведення процесу окиснення, та підтримання постійної необхідної концентрації озону. Для цього необхідна циркуляція розчину окисника, адже озон є досить нестійкою сполукою, яка швидко вивільняється з розчину.

Порівняння дії різних сполук

У дослідженні [79] проводили порівняння дії різних сполук за однакових доз впливу, що можуть модифікувати поверхню зворотноосмотичних поліамідних мембран, таких як NaOCl , KMnO_4 та NaOH (рисунки 1.10, 1.11). Результати показують, що вплив NaOCl призводить до найшвидшого збільшення продуктивності зі збільшенням інтенсивності впливу. KMnO_4 та обробка NaOH

призвела до значного зменшення відторгнення солі, що вказує на помітне пошкодження поверхні мембрани. Однак потік зростав в значно меншій мірі після обробки даними сполуками, ніж після обробки NaOCl.

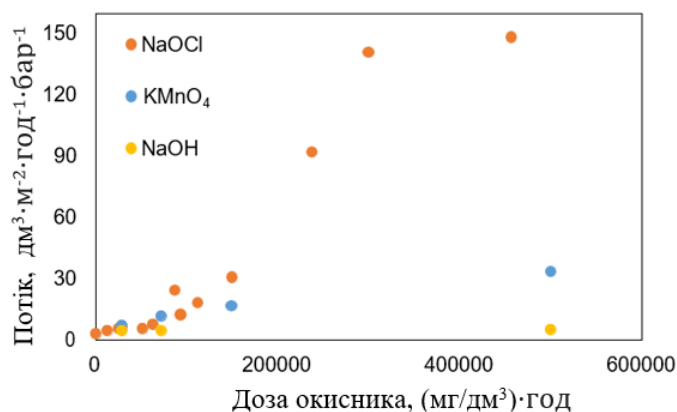


Рисунок 1.10 – Вплив різних окисників, на потік мембран BW30 [79]

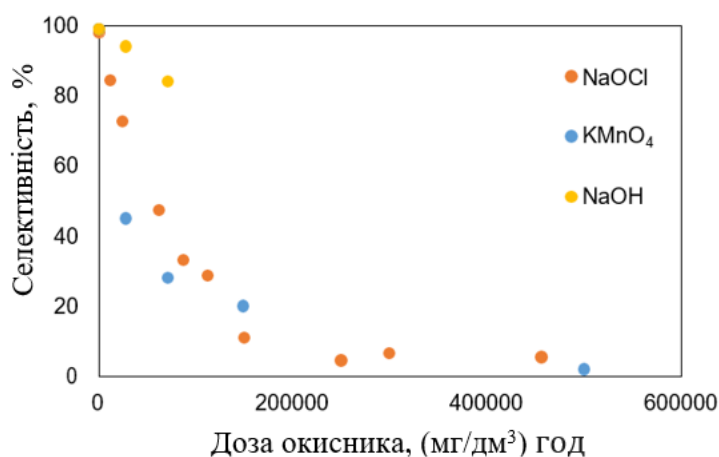


Рисунок 1.11 – Вплив різних окисників на селективність (за NaCl) мембранами BW30 [79]

Підсумовуючи вищенаведені дані застосування окисників для зниження селективності поліамідних мембранних елементів, можна зробити висновок, що найдоцільніше для процесу переробки використовувати сполуки активного хлору. Даний спосіб є найбільш ефективним та контрольованим.

Механізм процесу модифікації поліамідних мембран активним хлором

Ортон та Кан [68, 80] досліджували процес впливу активного хлору на поліамідні мембрани та запропонували механізм, що наведено на рисунку 1.12 [81].

Згідно з цим механізмом процес хлорування може проходити різними шляхами, що залежить від рН розчину активного хлору.

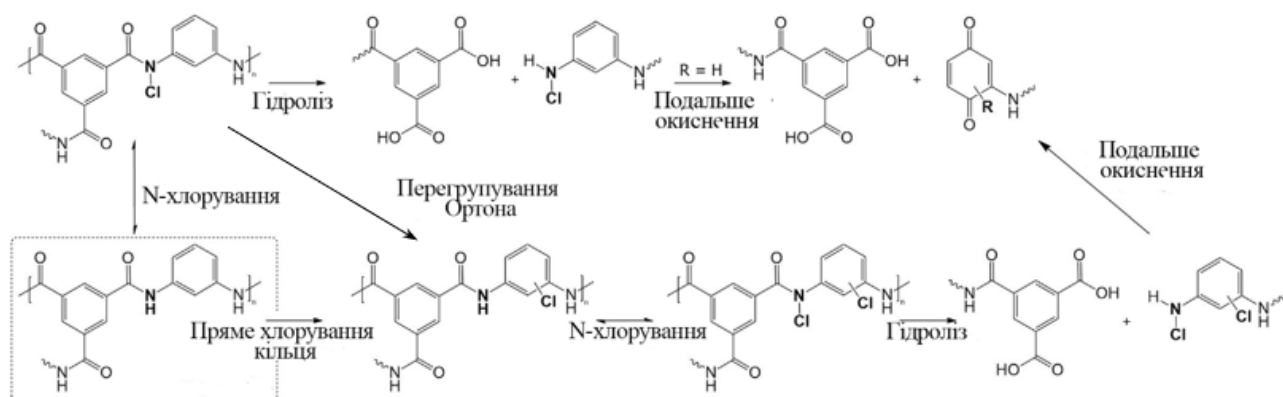


Рисунок 1.12 – Механізм атаки хлором на ПА-мембрани [81]

В кислих умовах N-хлорування з перебудовою Ортона є основним механізмом поглинання хлору. Окиснювальні речовини (HOCl) атакують амідний азот через оборотну реакцію N-хлорування. Спочатку хлоруються кінцеві амініні групи, потім внутрішні амідні зв'язки, внаслідок чого утворюється N-хлорований продукт. Нестабільна N-хлорована сполука піддається незворотній перебудові Ортона (рисунок 1.13), утворюючи кільцево-хлорований продукт [82]. Внутрішньомолекулярна перебудова включає елімінацію N-зв'язаного хлору, утворюючи Cl_2 , який атакує ароматичне кільце, прилегле до амиду, через електрофільне ароматичне заміщення, переважно в парапозиції ароматичних кілець, пов'язаних з NH -групами [81]. Ортопозиція менш вразлива через стеричні перешкоди. Включення хлору у шар ПА збільшує гідрофобність мембрани (N-хлорування), ускладнюючи змочування і зменшуючи водопроникність при кислих умовах та невеликій дозі хлору. Одночасно збільшується щільність поверхневого заряду і, як наслідок, відторгнення заряджених частинок зростатиме [83]. У лужних умовах хлорування ароматичного кільця малоімовірно [81]. Кількість вбудованого хлору зменшується зі збільшенням рН для постійної загальної концентрації хлору.

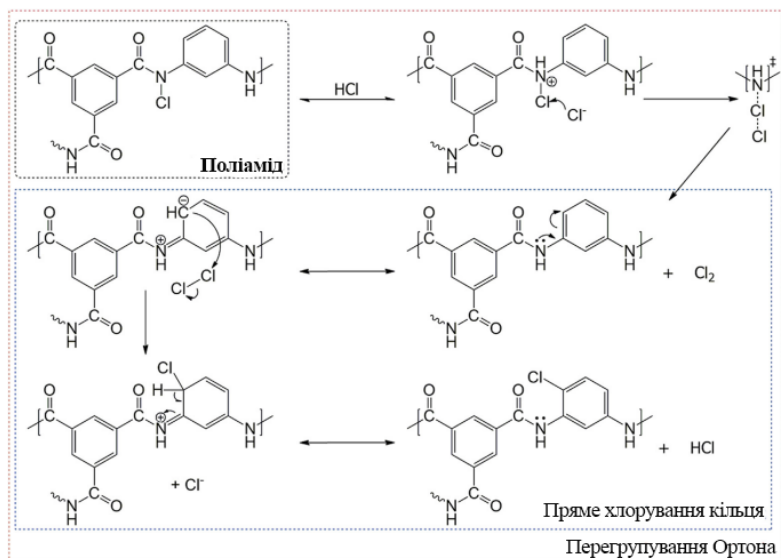


Рисунок 1.13 – Механізм перегрупування Ортона та прямого хлорування ПА кільця в кислих умовах [81]

При лужних умовах переважає інший, конкурентний механізм – гідроліз, стимульований хлоруванням (рисунок 1.12). При цьому хлор поляризує амідний вуглець, полегшуючи гідроліз зв'язку C-N нуклеофілом OH^- , що призводить до утворення карбонових груп, сприяє подальшому поглинанню хлору і може призвести до утворення карбонових та хінонових груп [84-86]. При цьому мембрана стає більш гідрофільною через збільшення кількості карбонових груп. Коли гідроліз, що викликаний хлоруванням, є надто суворим (при високих дозах активного хлору), поліамідний шар розчиняється або відокремлюється від носія, що призводить до повної втрати селективності [81]. Гідроліз є функцією концентрації хлору та іонів гідроксиду.

Також слід додати, що при зануренні хлорованої мембрани в чисту воду або лужний розчин NaOH, можна провести зворотній процес до N-хлорування: амідні групи N-Cl перетворюються на групи N-H [87]. Даний процес не може повністю відновити мембрану, що свідчить про наявність як оборотного, так і необоротного хлорування. Незворотне хлорування домінує при високій концентрації хлору [88].

Вплив активного хлору руйнує міжмолекулярні водневі зв'язки та симетрію полімеру, збільшуючи вільний об'єм, свободу обертання та гнучкість. Це

призводить до збільшення потоку і зменшення селективності, оскільки буде доступно більше шляхів потоку [87].

Також при впливі невеликої дози активного хлору на поверхню поліамідної мембрани може виникати так званий ефект підтягування – додаткове зв'язування ланцюгів поліаміду. При цьому вільні ароматичні аміногрупи на кінці полімерних ланцюгів та непрореаговані аміномономери, що утворюються внаслідок додавання аміну у надлишку під час міжфазної полімеризації, частіше піддаються хлоруванню ніж амід, утворюючи азосполуки. Зшивання цих сполук з поліамідом генерує ефект підтягування, внаслідок чого може зростати селективність ЗО мембран [68, 89].

Характер впливу рН та концентрації активного хлору на властивості мембран узагальнено в таблиці 1.3 [90].

Таблиця 1.3 – Основний вплив рН і загальної концентрації активного хлору на характеристики мембрани

Характеристика розчину		Зміна характеристики мембрани ЗО	
рН	Концентрація активного хлору	Гідрофільність	Селективність
Низький	Низька	Зменшується	Зростає
Низький	Висока	Зменшується	Знижується
Високий	Низька	Зростає	Зростає
Високий	Висока	Зростає	Знижується

1.3.3.2. Непряма переробка

Проте пряма переробка з застосуванням окисників або повторне використання мембранного елемента не завжди є можливими через високе забруднення або його хімічне чи фізичне пошкодження. Тому наступним кроком у ієрархії управління відходами є непряма стратегія переробки, що передбачає

деконструкцію мембранного елемента [36]. Дана стратегія передбачає переробку всього об'єкту чи окремих його частин у промислові продукти іншого призначення.

Як відзначалось раніше мембранні елементи складаються з різних полімерних матеріалів. Окрім самої мембрани в ньому присутні спейсери живлення та пермеату, які виготовляються з поліпропілену та поліетилентетрафтолату. Пермеатні ж трубки виготовляються з акрилонітрил-бутадієн стиролу [91]. Кожен з цих елементів можливо відокремити та переробити за допомогою механічних або хімічних методів.

Непряма переробка мембранних модулів включає різні методи, від найбільш практичних, таких, як виготовлення наповнювачів для композитних бетонів або для каркасних будівельних матеріалів, зокрема сендвіч-панелей, до екзотичних методів, наприклад у якості декору для одягу [37].

Найбільш простим матеріалом для переробки є пермеатний спейсер та пермеатні трубки, оскільки дані матеріали контактують переважно з чистою водою, та їх не потрібно попередньо очищувати. Наприклад поліетилентетрафтолат широко переробляється в ємності для напоїв [91]. Головною ж проблемою для переробки поліпропілену є його забруднення, яке попередньо необхідно видалити. Але це нескладні і відомі технології вторинної переробки пластмас.

Також відомі методи використання частин мембранних елементів у сільському господарстві. Наприклад мембранні листи перероблялись у геотекстиль, який використовували під шаром ґравію для зменшення росту бур'янів та збереження положення декоративних каменів. Спейсери використовувались у якості сіток для захисту газону [91].

Проте ці рішення є актуальними для промислових мембранних елементів, та нажаль не для побутових та комерційних, розміри складових частин яких є занадто малими для більшості вище зазначених шляхів непрямої переробки.

Висновки розділу 1

На основі літературного огляду наукових публікацій розглянуто шляхи зменшення відходів зворотноосмотичних мембранних елементів, та методи отримання фізіологічно повноцінної води з демінералізованої. Одним з найефективніших шляхів часткового вирішення першої проблеми, згідно з останніми даними, є повторне використання внаслідок відновлення властивостей шляхом регенерації мембранних елементів та/або пряма переробка з модифікацією шляхом обробки розчином активного хлору, для перетворення на ЗО елементи з заданою зменшеною селективністю. Дані методи сприятимуть зменшенню кількості потенціальних відходів відпрацьованих мембранних елементів. Також при використанні модифікованих зворотноосмотичних мембранних елементів з заданою селективністю теоретично можливо отримувати фізіологічно повноцінну воду в один етап, не застосовуючи додаткові стадії домінералізації.

Показано доцільність та актуальність проведення досліджень з визначення шляхів подовження життєвого циклу комерційних мембранних елементів, що пов'язані з встановленням раціонального методу регенерації комерційних ЗО мембранних елементів, а також їх модифікації шляхом обробки розчинами активного хлору для впливу на їхню селективність з метою подальшого використання в процесі одержання фізіологічно повноцінної води.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти досліджень

Об'єктами досліджень в даній роботі виступали нові та відпрацьовані в ході експлуатації спірально намотані поліамідні мембранні елементи виробництва ТОВ «НВО «Екософт» (Україна) [92]. Основні характеристики нових елементів наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристики нових зворотноосмотичних мембранних елементів CSV3012-500 GPD.

Мембранний елемент	Діаметр, дюйми (мм)	Довжина, дюйми (мм)	Стартова продуктивність, дм ³ /год	Стартова селективність, %
CSV 3012 500 GPD	3 (76)	12 (305)	63,0-94,6	94-96

Відпрацьовані елементи використовувались в водних автоматах вендингу [65] для одержання води питної якості з водопровідної мережі дніпровського водозабору у м. Києві (Україна). Перед надходженням на мембранні елементи, вода повністю очищувалась від каламутності та сполук активного хлору. Усереднені показники якості води, що надходила на мембранні елементи наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Усереднені значення індикаторних показників якості водопровідної води дніпровського водозабору у м. Київ за 2023 рік [5]

Показник	Усереднені значення	Максимальне значення	Мінімальне значення
Солевміст, мг/дм ³	297,5	255,0	340,0
Жорсткість, мг-екв/дм ³	4,2	4,6	3,8
Залізо загальне, мг/дм ³	0,2	0,3	0,1
Перманганатна окиснюваність, мгО ₂ /дм ³	5,9	6,1	5,7
Забарвленість, градуси	35,0	38,0	32,0
Загальне мікробне число, КУО/см ³	3	6	0

Відпрацьовані мембранні елементи для досліджень були надані сервісною компанією ТОВ «НВО «Екософт» (Україна), що обслуговує мережу водних вендингових автоматів в м. Києві. Характеристики відпрацьованих мембранних елементів наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристики наданих для досліджень відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів CSV3012-500 GPD

Об'єм одержаного пермеату, дм ³	Продуктивність, дм ³ /год	Селективність, %
14248-60979	9,3-49,3	81,2-96,8

Визначення змін характеристик нових та модифікованих мембранних елементів проводили з використанням модельних розчинів з різним солевмістом (таблиця 2.4).

Таблиця 2.4 – Склад модельних розчинів для визначення залежності роботи нових та модифікованих мембранних елементів від солевмісту води

Модельний розчин	Солевміст, мг/дм ³	Жорсткість, мг-екв/дм ³	Ca, мг-екв/дм ³	Mg, мг-екв/дм ³	Лужність, мг-екв/дм ³	Забарвленість, градуси
1	255	4,1	3,4	0,7	3,5	37
2	500	4,1	3,3	0,8	3,3	37
3	739	4,1	3,4	0,7	3,5	37
4	1020	4,1	3,4	0,7	3,5	37
5	1488	4,3	3,5	0,8	3,5	37

2.2. Методи досліджень

2.2.1. Стенд дослідження характеристик мембранних елементів

Визначення стартових характеристик нових, відпрацьованих, регенованих та модифікованих зворотноосмотичних мембранних елементів проводили на спеціальній установці, яка зображена на рисунку 2.1.

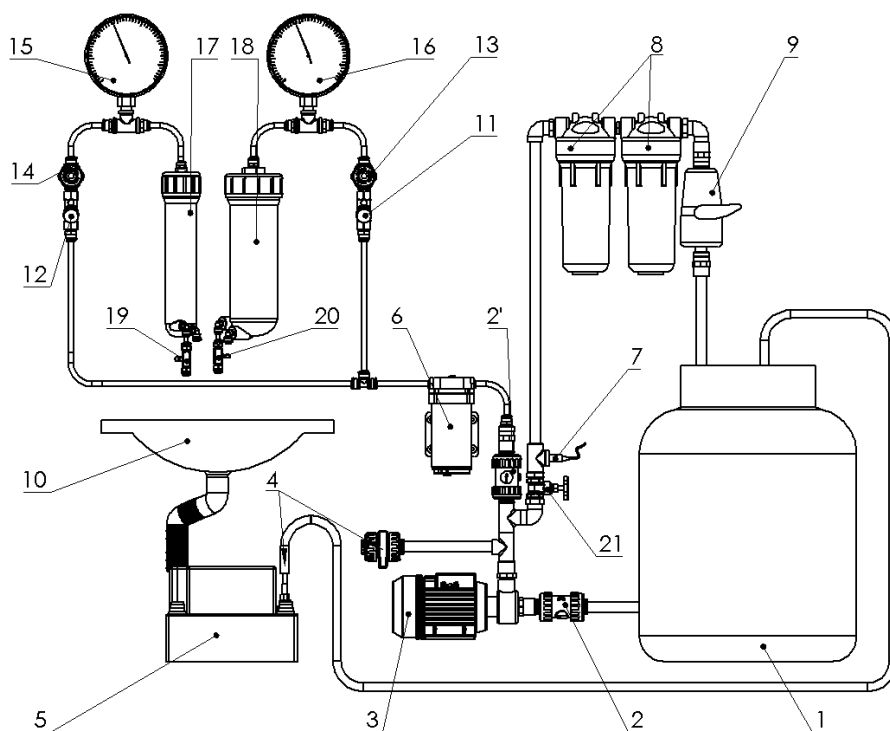


Рисунок 2.1 – Принципова схема установки для тестування мембранних елементів: 1 – бак з розчином; 2, 2' – зворотний клапан; 3 – насос вихровий; 4 – вентиль скидання; 5 – насос перекачування Conlift; 6 – бустерний насос; 7 – датчик температури; 8 – фільтри; 9 – проточний нагрівач; 10 – проточний збірник розчину; 11, 12 – регулятор тиску; 13, 14 – регулювальний вентиль; 15, 16 – манометр; 17, 18 – мембранотримач 1812 та/або 3012; 19, 20 – обмежувач потоку; 21 – регулювальний вентиль

Розчин, що міститься в баці 1, через зворотний клапан 2 подається на вихровий насос 3. Далі розчин може рухатись трьома контурами:

- контур скидання розчину – при відкритому вентилі скидання 4, розчин зливається в каналізацію;
- контур регулювання температури – при відкритому регулювальному вентилі 21, розчин проходить через датчик температури 7, механічні фільтри 8 на проточний нагрівач 9 та повертається до баку 1;
- контур випробування – розчин проходить через зворотний клапан 2', бустерний насос 6 та через регулятори тиску та регулювальні вентиля 11 – 14 подається на мембранотримач необхідного типорозміру (3012), в якому встановлено мембранний елемент. Пермеат та концентрат після обмежувачів потоку скидається в проточний збірник розчину 10 та за допомогою насоса Conlift 5 повертається назад до баку 1. Внаслідок цього не змінюється температура та вміст забруднюючих речовин у баці 1.

На даній установці можливо підтримувати заданий тиск та температуру протягом тривалого часу. Також на даному стенді є можливість використовувати різні модельні розчини (характеристика розчинів, що використовувались у дослідженні наведена у підрозділі 2.1), що містяться в баці 1, для визначення стартових характеристик мембранних елементів.

На даному стенді можливо підтримувати температуру розчину з 5 до 35 °С, змінювати тиск від 0,5 до 7 бар (відповідним регулюванням вентилів 11-14), а також змінювати потік концентрату, використовуючи різні обмежувачі потоку.

Характеристики мембранних елементів визначались після 30 хвилин роботи мембранного елемента на даній установці.

Стандартні стартові характеристики визначались з використанням водопровідної води м. Київ, очищеної від каламутності та сполук активного хлору, за температури 25 °С та тиску 4,8 бар [93, 94]. Усереднений склад води наведено в таблиці 2.2.

2.2.2. Установка регенерації мембранних елементів

Процес регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів проводився на установці, що наведена на рисунку 2.2.

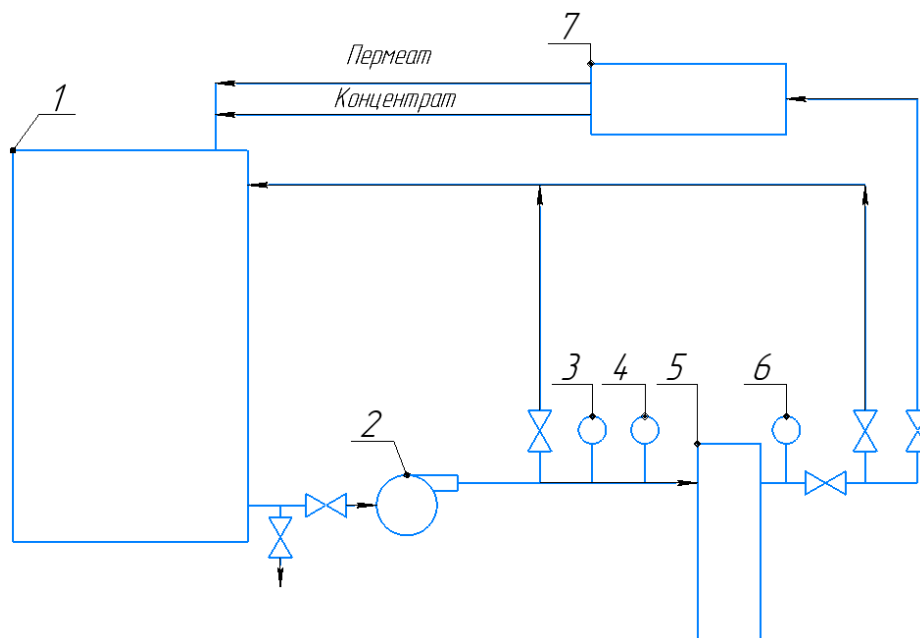


Рисунок 2.2 – Принципова схема установки регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів

1 – бак; 2 – насос низького тиску; 3, 6 – манометр; 4 – температурний датчик;
5 – механічний фільтр (рейтинг фільтрації 5 мкм); 7 – мембранотримач

Регенераційний розчин, що міститься в баці 1 подається на насос низького тиску 2, після чого розчин прямує через манометр 3 (для контролю тиску перед фільтром) та температурний датчик 4 на механічний фільтр 5, з рейтингом фільтрації 5 мкм. Далі регенераційний розчин проходить через манометр 6 за яким і налаштовується необхідний тиск для регенерації та прямує на мембранотримач 7, в якому встановлений відпрацьований зворотноосмотичний мембранний елемент. Пермеат та концентрат після відпрацьованого зворотноосмотичного мембранного елементу повертаються у бак 1.

2.2.3. Методи регенерації мембранних елементів

В ході проведення регенерації використовувались такі стадії:

- Замочування елементу в регенераційному розчині при температурі 25 °С без рециркуляції для розмочування забруднень на поверхні мембрани.
- Повільне промивання, яке дозволяє пришвидшити та поглибити просочення регенераційного розчину в мембрану та посилити розмочування забруднень. Проводиться при температурі 25 °С та тиску 0,5 бар.
- Високопоточне промивання – забезпечує видалення забруднень з поверхні мембрани після замочування та повільного промивання (тиск – 3 бари).

Процес регенерації проводився в три послідовні етапи: лужний, кислотний та окисний. Характеристики розчинів, використаних на кожному з цих етапів, подано у таблиці 2.5. Концентрації реагентів були обрані згідно з рекомендаціями виробника [95-97]. Після кожного етапу регенерації визначались характеристики мембранних елементів.

Таблиця 2.5 – Склад розчинів, що використовувались для регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів

Методи регенерації	Компоненти та умови	Виробник
Лужна	Есосієан 211, 2 %	Екософт, Україна
	рН 10,5-11,5	
Кислотна	Есосієан 203, 2 %	
	рН 2-3	
Окисна	Розчин натрію гіпохлориту	Мілам, Україна
	Концентрація активного хлору 1650 мг/дм ³ , рН 10-11	

Для приготування розчину для лужної регенерації використовували розчин Есосієан 211 та демінералізовану воду з солевмістом <10 мг/дм³. Для приготування кислотного розчину використовували Есосієан 203 та демінералізовану воду. Для

приготування розчину активного хлору заданої концентрації використовували розчин натрію гіпохлориту (Мілам, Україна) та демінералізовану воду. Для корекції рН розчину активного хлору використовували HCl (Honywell, Німеччина) або NaOH (Merck, Німеччина).

Варто зазначити що в даній роботі використовувались **цикли** повільного та високопоточного промивання. 1 цикл включає в себе 1 год повільного промивання та 1 год високопоточного.

Експериментально визначений раціональний режим регенерації, що використовувався представлений на рисунку 2.3.

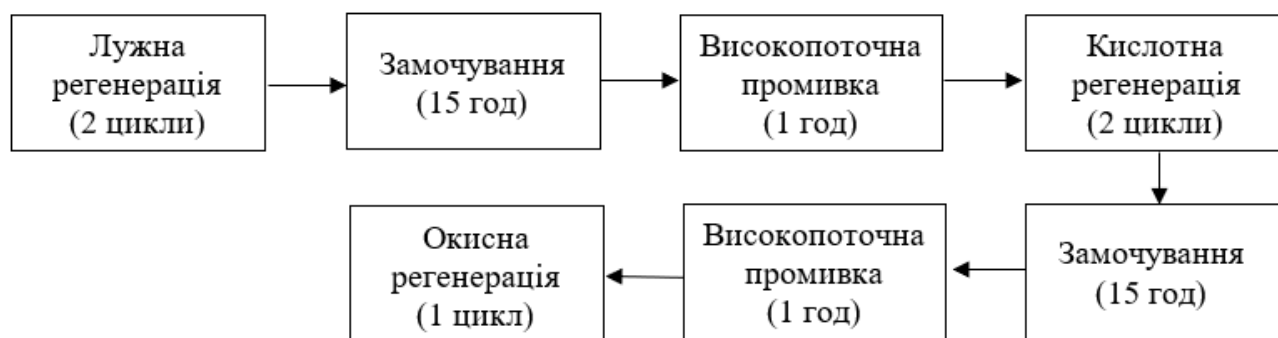


Рисунок 2.3 – Блок-схема раціонального режиму регенерації відпрацьованих комерційних мембранних елементів

2.2.4. Візуальна оцінка фоулінгу та знімки на мікроскоп

Для візуальної оцінки ефективності процесу регенерації проводилась автопсія відпрацьованих та регенованих мембранних елементів. Фотографії поверхні мембран були отримані з застосуванням камери Nikon D70S (Японія), мікрофотографії були отримані з використанням камери Trek DCM510 з кільцевим діодним освітлювачем РЛ05-48 на оптичний мікроскоп (PZO, Польща).

2.2.5. Методи визначення хімічного складу фоулінгу

Для визначення хімічного складу фоулінгу, після автопсії відпрацьованих та регенованих мембранних елементів, вирізали сегменти мембранних полотен заданих розмірів, з відповідних мембранних елементів, замочували їх окремо у

розчині 5 % NaOH (Merck, Німеччина), та 5 % HCl (Honywell, Німеччина) на 1 добу. У лужних розчинах визначали вміст силікатів та органічних речовин, а в кислих розчинах - вміст загального заліза та іонів жорсткості [98-100]. Згідно отриманих даних розраховували вміст забруднення на одиницю площі поверхні ε (формула 2.8) та ступені видалення забруднень.

2.2.6. Методи модифікації мембранного елементу

Для модифікації ЗО елемента використовували розчин натрію гіпохлориту з певною концентрацією активного хлору та рН 10, який готували шляхом розведення товарного NaClO (Мілам, Україна) до досягнення необхідної концентрації. Контроль рН здійснювався додаванням HCl (Honywell, Німеччина) або NaOH (Merck, Німеччина).

Процес модифікації проводили в пасивних або активних умовах [101] для отримання мембранного елементу заданої селективності.

Процес активної модифікації передбачає постійне пропускання через мембранний елемент розчину активного хлору під тиском 1 бар.

Процес пасивної модифікації передбачає занурення на певний час мембранного елементу в герметичну ємність з розчином активного хлору, до досягнення мембранным елементом заданої селективності. Перед зануренням елемента у герметичну ємність з розчином активного хлору, проводили просочення мембранного елемента в активному режимі протягом 5 хв, для видалення повітря з мембранного елемента.

При активних умовах використовували концентрацію активного хлору 1260 мг/дм³. В пасивних умовах проводили порівняння двох режимів модифікації (за температури 25 °C):

- постійний час контакту – 24 год та різна концентрація активного хлору – 1255 - 2060 мг/дм³;
- постійна концентрація активного хлору – 1260 мг/дм³ та різний час контакту – 21 – 38 год.

Концентрація активного хлору у розчинах для модифікації постійно контролювалась за методикою [102] та коригувалась для утримання на постійному рівні.

В пасивних умовах визначали вплив температури проведення модифікації ЗО мембранних елементів. Для цього використовували температури розчину активного хлору 14, 18 та 25 °C.

Після проведення модифікації мембранні елементи відмивали від розчину активного хлору шляхом пропускання зворотноосмотичної води через мембранні елементи протягом не менше 30 хв, до досягнення відсутності реакції на активний хлор у пермеаті та концентраті. Після відмивання елементи оброблялись стабілізаційним розчином, що містив 1 % натрію метабісульфіту (CHEMICO GROUP, Китай) та 5 % гліцерину (Міранда-С, Україна) [103].

2.2.7. Тестування модифікованих мембранних елементів

Визначення стартових характеристик нових та модифікованих мембранних елементів проводилось за методикою описаною в підрозділі 2.2.1, характеристики розчину, для визначення стартових характеристик наведені в таблиці 2.2.

Для визначення зміни характеристик нових та модифікованих мембранних елементів на воді з різним солевмістом використовували стенд, що наведено на рисунку 2.1 та модельні розчини, характеристика яких наведена в таблиці 2.4. У якості основного розчину використовували водопровідну воду м. Київ, для підвищення солевмісту, використовували таблетовану сіль NaCl (ТОВ «НВО «Екософт», Україна). Дослідження проводили за стандартних значень температури (25 ± 1 °C) та тиску (4,8 бар).

Визначення залежностей селективності, продуктивності та ККД модифікованих мембранних елементів від температури вихідної води проводились на установці, що наведена на рисунку 2.1. Дослідження проводили в діапазоні температур 5 – 26 °C, тиск завжди підтримувався на рівні 4,8 бар.

Аналогічно проводились визначення залежностей селективності, продуктивності та ККД модифікованих мембранних елементів від тиску. Дослідження проводили в діапазоні тисків 4,0 – 6,5 бар, температура підтримувалась в межах 25 ± 1 °C. Характеристики розчину, що використовувався наведені в таблиці 2.2.

2.2.8. Характеризація змін поверхні зворотноосмотичних мембранних полотен

Характеризація зміни хімії поверхні, структурних змін, зміни гідрофільності та поверхневого заряду мембранних полотен проводились за допомогою інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR), скануючого електронного мікроскопа (SEM), зміни кута контакту з водою та електрокінетичному аналізатору відповідно.

Зразки мембранних полотен були отримані після автопсії відповідних нових, відпрацьованих та модифікованих мембранних елементів, після чого проводилось їх сушіння в умовах кімнатної температури (25 °C) протягом двох днів.

Спектр FTIR був отриманий в діапазоні сканування хвильового числа $400 - 4000$ cm^{-1} з використанням спектрофотометра Shimadzu IRAffinity - 1S з приставкою з алмазним кристалом QATR10 ATR . Проводився збір 32 сканів для кожного вимірювання з роздільною здатністю 2 cm^{-1} . Кожний зразок вимірювали у трьох різних положеннях, щоб врахувати зміни у зразках, та розраховували середнє значення за допомогою програмного забезпечення SpectraGryph.

Аналіз поверхні поліефірсульфонового та поліамідного шару нових та модифікованих мембранних полотен, для визначення зміни їх морфології проводили з використанням методу скануючої електронної мікроскопії. Електронні фотографії зразків покритих напиленням золота (5 нм Au) були зроблені, за допомогою приладу SEM FEI Inspect (США).

Характеристика зміни кута контакту проводилась за допомогою гоніометра Biolin Scientific (Швеція). Об'єм краплі води становив 3 mm^3 з величиною

поверхневого натягу води $72,7 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ за кімнатної температури. Кожне вимірювання повторювали не менше 10 разів, та розраховували середні значення.

Вимірювання дзета-потенціалу поверхні поліамідних мембран проводились за допомогою аналізатора Anton Paar Surpass3 (Австрія). Дослідження проводилось за різних значень рН, який змінювався за допомогою автоматичної установки дозування.

2.2.9. Методика визначення розміру пор нових та модифікованих мембранних полотен

Визначення розміру пор нових та модифікованих мембранних полотен проводилось за методикою Сарболукі [104]. Згідно з даним способом, використовується модель щілинного сита, де відторгнення (селективність) розчиненої речовини на понад 80 %, використовується для розрахунку середнього радіусу пор. Однак, оскільки певними зарядами володіє як поверхня мембранного полотна та більшість розчинених речовин, можуть проходити взаємодії між розчиненою речовиною та поверхнею мембранного полотна, що внесуть похибки у вимірюваннях. Тому необхідно використовувати певні розчинні у воді електронейтральні речовини. Для даного експерименту в якості таких електронейтральних водорозчинних речовин було обрано гліцерин, глюкозу та сахарозу (таблиця 2.6).

Таблиця 2.6 – Значення радіусу електронейтральної речовини

Речовина	Радіус Стокса, Å	Посилання
Гліцерин	2,6	[105]
Глюкоза	3,6	[106]
Сахароза	4,3	[107]

Для визначення середнього радіусу пор полотна нових та модифікованих мембранних елементів проводилась їх автопсія. З мембранних елементів вирізали

зразки полотна заданих розмірів, з площею 42 см² та поміщали їх у комірку перехресного потоку Sterlitech CF042 (США).

У ході роботи було розроблено установку для тестування мембранних полотен, що використовувалась для визначення середнього радіусу пор мембранного полотна, та наведена на рисунку 2.4.

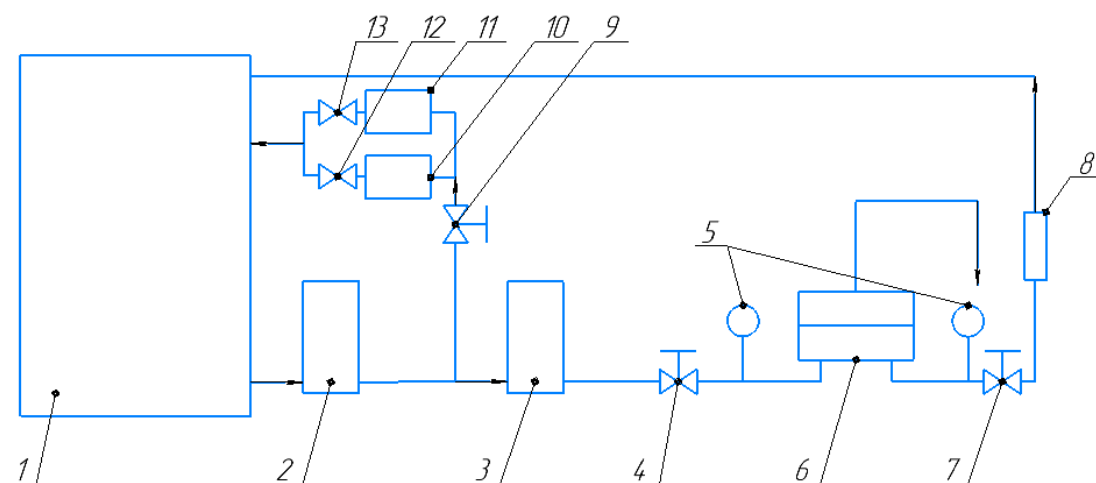


Рисунок 2.4 – Принципова схема установки для тестування мембранних полотен
 1 – бак з розчином; 2 – pompa; 3 – підвищуюча pompa; 4, 7, 9 – голчастий вентиль;
 5 – манометри; 6 – комірка тестування мембранних полотен; 8 – ротаметр;
 10 – проточний нагрівач; 11 – проточний охолоджувач з датчиком температури;
 12, 13 – кульовий кран

Розчин з певною розчиненою речовиною з баку 1 направлявся на насос 2 звідки розчин може йти двома контурами:

- контур контролю та регулювання температури – розчин через голчастий вентиль подається або на проточний нагрівач 10 або на проточний охолоджувач 11 з датчиком контролю температури, що знаходиться в баці 1 (нагрів або охолодження регулюється кранами 12, 13). Температура за якої проводиться тестування, повинна бути в діапазоні 25 ± 1 °C;
- контур випробувань – розчин подається на підвищуючу помпу 3, та через голчастий вентиль 4, направляється на комірку тестування мембранного полотна Sterlitech CF042 6. Тиск контролюється манометрами 5, та регулюється

вентилем 4. Після комірки концентрат проходить через регулюючий вентиль 7, ротаметр контролю швидкості потоку 8, та повертається у бак.

Необхідний тиск для тестування 8 бар. Пермеат, що виходить з верхньої частини комірки 6 збирається та аналізується після 1 години роботи установки.

Концентрація розчинених речовин визначалась рефрактометричним методом, за допомогою рефрактометра АББЕ 2WAI (Optika Srl, Італія). Калібрувальні графіки для визначення концентрацій речовин представлені на рисунках 2.5 (а-в). Вихідна концентрація розчинів гліцерину, глюкози та сахарози становили $5,0 \pm 0,5 \%$. Визначення вихідної концентрації проводилось безпосередньо перед відбором проби пермеату.

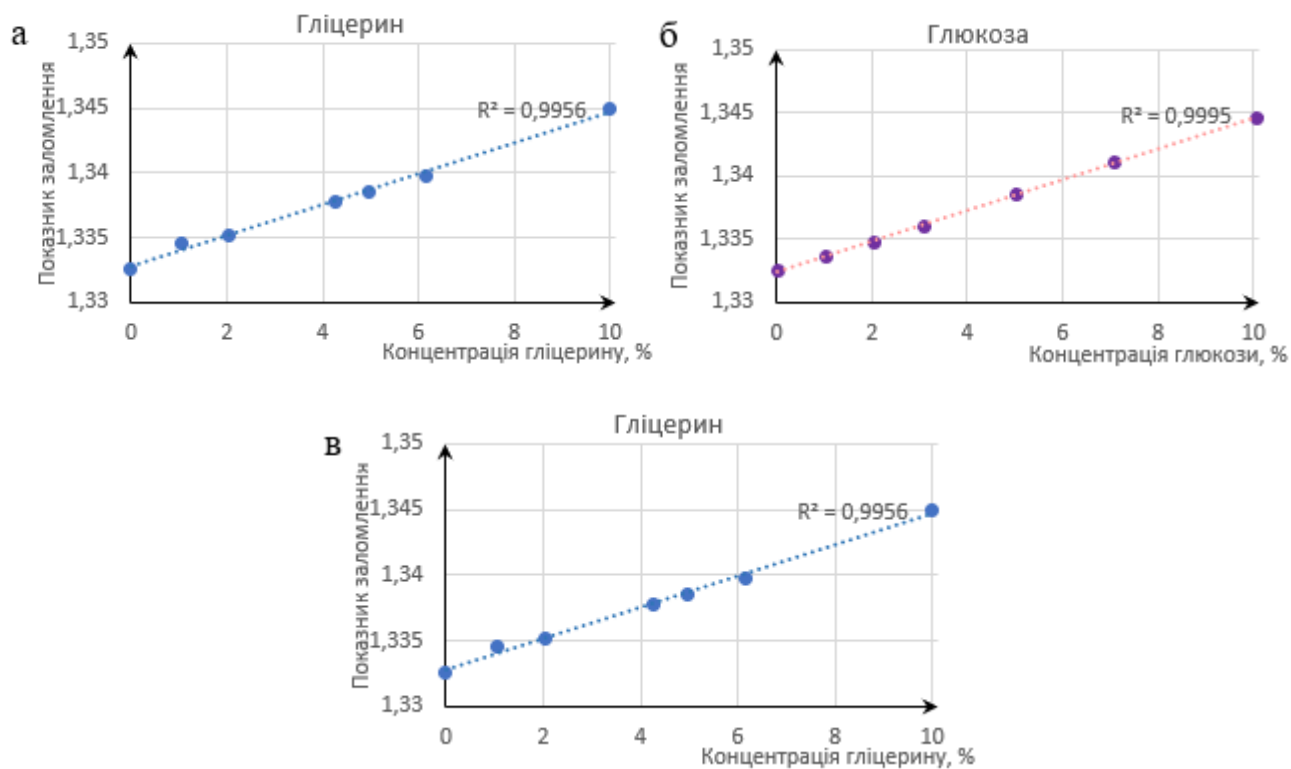


Рисунок 2.5 – Калібрувальні графіки рефрактометричного визначення концентрації: а – гліцерину; б – глюкози; в – сахарози

2.2.10. Методи аналізу води

В даній роботі використовували методи аналізу води та розчинів, що наведені в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – Методики визначення речовин у розчинах.

Показник	Розмірність	Прилад	Посилання
Солевміст	мг/дм ³	Солемір/ Кондуктометр COM- 100 (HM Digital)	-
pH	-	pH-метр Ezodo 6011A	ДСТУ 4077-2001
Жорсткість	мг-екв/дм ³	-	ДСТУ ISO 6059:2003
Лужність	мг-екв/дм ³	-	ДСТУ ISO 9963-2:2007
Кальцій	мг-екв/дм ³	-	ДСТУ ISO 6059:2003
Магній	мг-екв/дм ³	-	ДСТУ ISO 6059:2003
Забарвленість	градуси	Спектрофотометр Ulab 101 (Shanghai Metash Instruments Co., ltd, Китай)	ДСТУ ISO 7887:2003
Загальне залізо	мг/дм ³	-	ДСТУ ISO 6332:2003
Перманганатна окиснюваність	мгО ₂ /дм ³	-	ДСТУ ISO 8467:2021
Силікати	мг/дм ³	-	ДСТУ ISO 8467:2021

2.3. Пілотні випробування

Пілотні випробування всіх мембранних елементів (нового, нового модифікованого, регенерованого та регенерованого модифікованого) проводились з використанням комерційної системи підготовки питної води Robust 1500 (ТОВ «НВО «Екософт», Україна) [108]. Випробування проводились на водопровідній воді м. Києва, характеристики, якої в таблиці 2.2. Принципова гідравлічна схема системи зображена на рисунку 2.6.

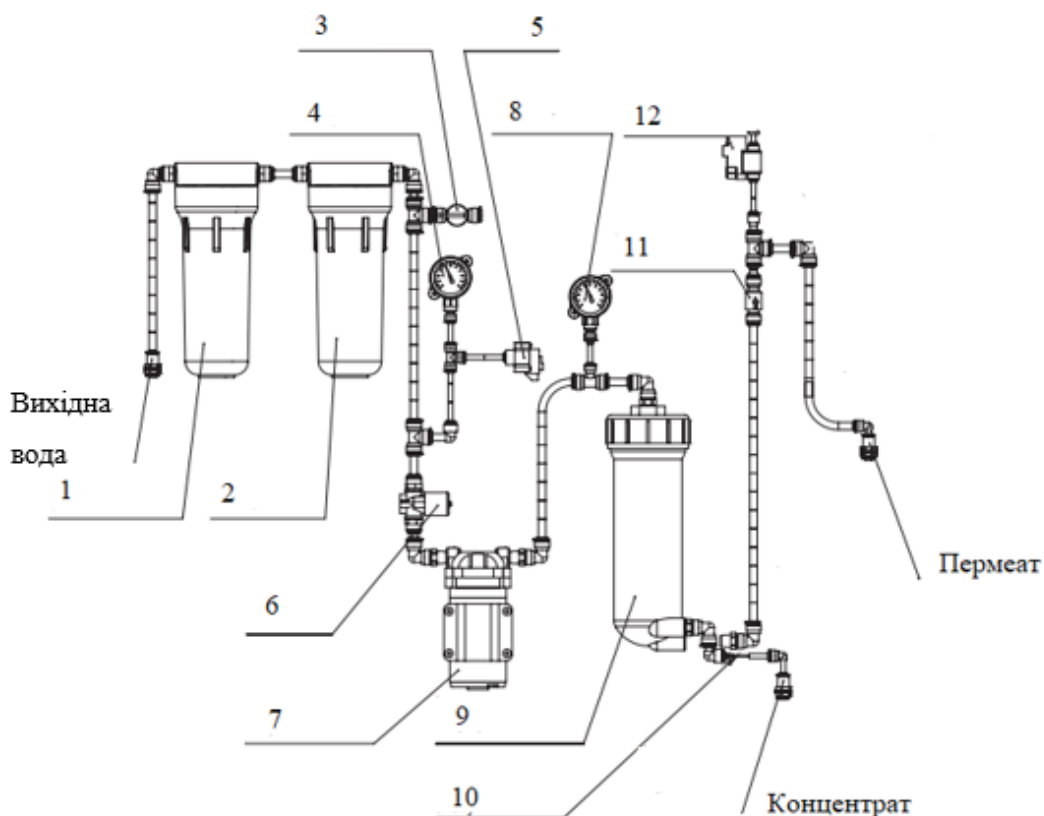


Рисунок 2.6 – Схема системи Robust 1500 без постфільтра

1 – фільтр механічного очищення; 2 – вугільний фільтр; 3 – кран промивки фільтрів; 4 – манометр вихідного тиску; 5 – реле низького тиску; 6 – вихідний клапан; 7 – помпа підвищення тиску; 8 – манометр тиску на мембранному елементі; 9 – мембранотримач з мембранним елементом; 10 – обмежувач потоку 100 G; 11 – зворотний клапан; 12 – реле високого тиску

Вихідна водопровідна вода спочатку проходить стадію предфільтрації від завислих речовин та сполук активного хлору на фільтрах 1 та 2. Далі проходячи вихідний клапан 6, направляється на помпу підвищення тиску 7 та мембранотримач 9 з встановленим у ньому необхідним мембранним елементом. На мембранному елементі вода розділяється на пермеат та концентрат, концентрат через обмежувач потоку 10 скидається до каналізації, а пермеат проходячи зворотний клапан 11 направляється до споживача. Тиск на мембранному елементі визначається за манометром 8. Під час випробувань тиск коливався в інтервалі 5 - 6 бар, а температура 5 - 25 °С. Температурна нормалізація значень

продуктивності нових та регенованих зворотноосмотичних мембранних елементів проводилась з використанням стандартних температурних коефіцієнтів [95]. Нормалізація значень продуктивності нових модифікованих та регенованих модифікованих зворотноосмотичних мембранних елементів проводилась з використанням встановлених під час випробувань емпіричних температурних коефіцієнтів.

2.4. Обробка результатів досліджень

Розрахунок продуктивності, ККД та селективності проводили за формулами 2.1-2.3.

$$Q_{\Pi} = \frac{3600 \cdot V_{\tau}}{\tau}; \quad (2.1)$$

$$R = \frac{TDS_{\text{вх}} - TDS_{\text{оч}}}{TDS_{\text{вх}}} \cdot 100; \quad (2.2)$$

$$\text{ККД} = \frac{Q_{\Pi}}{Q_{\Pi} + Q_{\text{с}}} \cdot 100; \quad (2.3)$$

де, Q_{Π} – продуктивність мембранного елемента за пермеатом, $\text{дм}^3/\text{год}$;

V_{τ} – об'єм пермеату, дм^3 ;

τ – час за який набирається об'єм V_{τ} , с;

3600 – коефіцієнт переводу часу в години;

R – селективність мембранного елемента, %;

$TDS_{\text{вх}}$ – солесміст вихідної води, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

$TDS_{\text{оч}}$ – солесміст очищеної води, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

100 – коефіцієнт переводу у %;

ККД – відношення кількості отриманого пермеату до загальної кількості вихідної води, %;

$Q_{\text{с}}$ – продуктивність за концентратом, $\text{дм}^3/\text{год}$

Як критерій порівняння зміни продуктивності відпрацьованих та регенованих елементів по відношенню до стартових характеристик нових елементів, використовуються показники α та β , що розраховуються за емпіричними

рівняннями 2.4 та 2.5. Як критерії порівняння зміни селективності відпрацьованих та регенерованих елементів по відношенню до стартових характеристик нових елементів, наведених в таблиці 2.1, використовується показники γ та δ , що розраховуються за емпіричними рівняннями 2.6 та 2.7, відповідно.

$$\alpha = \frac{Q_B}{78,8} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

$$\beta = \frac{Q_P}{78,8} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

$$\gamma = \frac{R_B}{95} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

$$\delta = \frac{R_P}{95} \cdot 100\%, \quad (2.7)$$

де, α – відносна продуктивність відпрацьованого елементу, як частка стартової продуктивності нового елементу, %;

β – відносна продуктивність регенерованого елементу, як частка стартової продуктивності нового елементу, %;

γ – відносна селективність відпрацьованого мембранного елементу, як частка стартової селективності нового елементу, %;

δ – відносна селективність регенерованого мембранного елементу, як частка стартової селективності нового елементу, %;

Q_B – продуктивність відпрацьованого мембранного елементу, $\text{дм}^3/\text{год}$;

Q_P – продуктивність регенерованого мембранного елементу, $\text{дм}^3/\text{год}$;

R_B – селективність відпрацьованого мембранного елементу, %;

R_P – селективність регенерованого мембранного елементу, %.

78,8 – середня стартова продуктивність нового мембранного елементу CSV3012-500 GPD, $\text{дм}^3/\text{год}$;

95 – середня стартова селективність нового мембранного елементу CSV3012-500 GPD, %.

Вміст забруднення на одиницю площі поверхні мембранного елемента розраховували за формулою 2.8.

$$\varepsilon = \frac{C_e \cdot V_s}{S_p}; \quad (2.8)$$

де, ε – вміст забруднюючого компонента на одиницю площі поверхні, мг/м² (мг-екв/м²);

C_e – концентрація забруднюючого компонента в розчині лугу чи кислоти, мг/дм³ (мг-екв/дм³);

V_s – об'єм розчину лугу або кислоти, дм³;

S_p – площа досліджуваного зразка мембранного полотна, м².

Задана селективність мембранного елемента розраховується за формулою 2.9:

$$R_{mod} = \frac{TDS_{BX} - 100}{TDS_{BX}} \cdot R_{RO} \quad (2.9)$$

де, R_{mod} – задана селективність модифікованого ЗО мембранного елемента, %;

R_{RO} – селективність ЗО мембранного елемента, %;

TDS_{BX} – солевміст вихідної води, мг/дм³;

100 – солевміст пермеату, що відповідає вимогам до фізіологічно повноцінної води, мг/дм³.

Доза активного хлору, діюча на мембранний елемент, визначалась за формулою (2.10):

$$N = C_{Cl} \cdot \tau, \quad (2.10)$$

де, N – доза активного хлору, (мг/дм³)·год;

C_{Cl} – концентрація активного хлору, мг/дм³;

τ – час контакту, год.

Розрахунок середнього радіусу пор мембранного полотна проводився за формулою 2.11.

$$\bar{r}_p = \frac{100 \cdot r_s}{R}, \quad (2.11)$$

де, \bar{r}_p – середній радіус пор мембранного полотна, Å;

r_s – радіус розчиненої речовини, Å;

100 – коефіцієнт перерахунку;

R – фактичне відторгнення розчиненої речовини, %.

Висновки розділу 2

Описано методики визначення стартових характеристик мембранних елементів. Наведено методику проведення процесу регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів. Описано методики проведення модифікації мембранних елементів з використанням розчинів активного хлору. Визначені критерії для порівняння змін характеристик модифікованих мембранних елементів, а саме солевміст вихідної води, температура та робочий тиск.

Описані методи досліджень, що використовувались в роботі: інфрачервона спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, вимірювання контактного кута з водою, вимірювання дзета-потенціалу, вимірювання розміру пор мембрани. Для методики вимірювання розміру пор розроблена та описана спеціальна установка.

Описано пілотні випробування мембранних елементів та комерційна установка для їх проведення. Наведені формули та критерії порівняння, що використовувались в роботі.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Дослідження процесу регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів комерційного ряду

3.1.1 Встановлення залежності для відпрацьованих мембранних елементів

Перед проведенням процесу регенерації, було встановлено відносні значення продуктивності (α) та селективності (γ) всіх наданих відпрацьованих ЗО мембранних елементів. Встановлено залежність впливу об'єму пермеату, що був отриманий під час експлуатації елементів у вендингових автоматах розливу води, на відносні показники α та γ (рисунк 3.1)

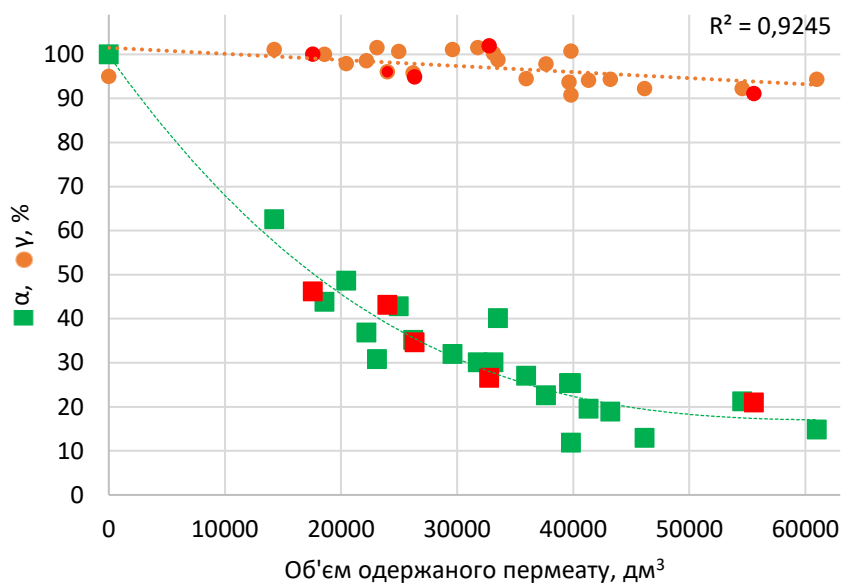


Рисунок 3.1 – Залежність впливу об'єму пермеату, що був отриманий під час експлуатації елементів у вендингових автоматах розливу води, на відносні показники продуктивності (α) та селективності (γ) відпрацьованих мембранних елементів

Як видно з рисунка 3.1 при збільшенні об'єму одержаного пермеату від 0 до 60000 дм³ відносна продуктивність елементу, що характеризується показником α , значно зменшується – від 100 до 15 %, відповідно. Це відбувається внаслідок збільшення шару забруднення на поверхні мембранного полотна, що впливає на падіння продуктивності мембранного елемента. Селективність елементів (відносний показник γ) при цьому майже не зазнає змін.

Для дослідження обраного режиму регенерації обрано відпрацьовані зворотноосмотичні мембранні елементи з різним значенням стартового відносного показника продуктивності (на рисунку 3.1 червоним кольором). Детальні характеристики обраних мембранних елементів наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Характеристики обраних відпрацьованих ЗО мембранних елементів

№	Об'єм одержаного пермеату, дм ³	Продуктивність, дм ³ /год	Відносна продуктивність α , %	Селективність, %	Відносна селективність γ , %
1	17590	36,4	46,1	91,2	95,8
2	23995	33,9	43,1	95,0	100
3	26363	27,27	34,6	90,1	94,9
4	32763	20,9	26,6	95,0	100
5	55561	16,5	20,9	87,6	91

3.1.2. Дослідження процесу регенерації

На рисунку 3.2 та 3.3 [109] представлені зміни відносної продуктивності та селективності елементів відповідно, після послідовного проведення кожного ступеню регенерації (лужного, кислотного та окисного) у порівнянні з відотною продуктивністю та селективністю відпрацьованих елементів.

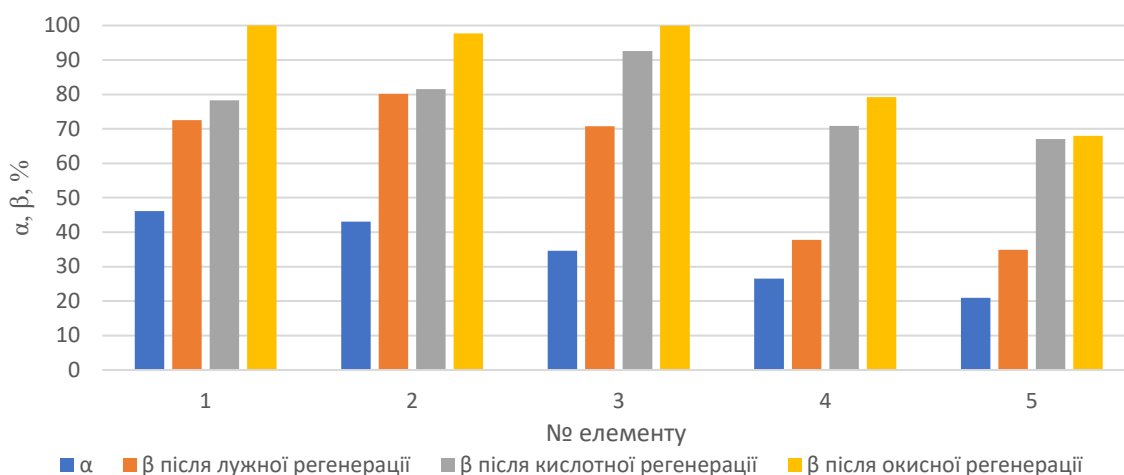


Рисунок 3.2 – Зміна показника β після кожного ступеню регенерації у порівнянні зі значеннями показника α відпрацьованих елементів [109]

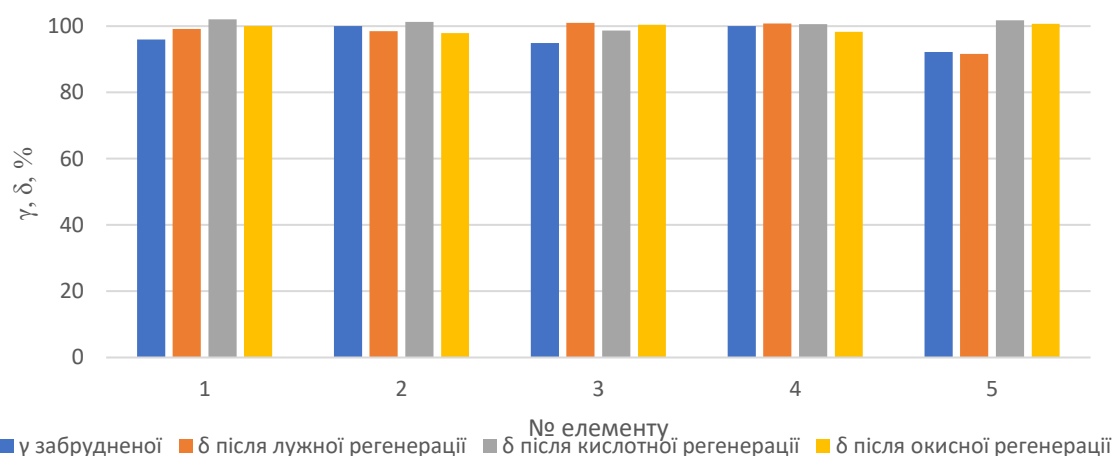


Рисунок 3.3 – Зміна показника δ після кожного ступеню регенерації у порівнянні зі значеннями показника γ відпрацьованих елементів

Аналізуючи рисунок 3.2 можна зробити висновки, що продуктивність відпрацьованих мембранних елементів збільшується після послідовного проведення кожного зі ступенів регенерації, про що свідчить зростання значення показника β . Процес регенерації вважається успішним при досягненні значення β 80-120 % (відповідає заявленій стартовій продуктивності нового елемента 63-94,6 дм³/год). Як можна побачити з наведених даних, умова успішної регенерації мембранних елементів ($\beta > 80$ %) виконується для елементів № 1-3, для яких показник β складає 90-100 %, а показник α - перевищує значення 26 %.

З рисунку 3.3 можна побачити, що кардинальних змін відносного значення селективності δ не відбулось, і значення δ після проведення всіх стадій регенерації коливається в межах декількох відсотків в порівнянні зі стартовим значенням γ . Данні результати свідчать, що процес модифікації мембранного поліамідного шару під впливом активного хлору не відбувся. Збільшення продуктивності після окисної стадії свідчить про ефективність видалення забруднень з поверхні мембран (рисунок 3.2).

3.1.3. Оцінка ефективності регенерації

Для більш наглядної оцінки ефективності процесу регенерації, проведено автопсію мембранних елементів № 2 та 4, до та після регенерації (для кожного мембранного елементу був аналогічний дублюючий зразок забрудненого елементу). Фотографії та мікрофотографії поверхні мембран наведені на рисунках 3.4 (а, б, в), ІЧ-спектри нової, відпрацьованої (№ 2) та регенованих (№ 2 та 4) на рисунках 3.5 (а, б, в), а хімічний склад фоулінгу - в таблиці 3.2.

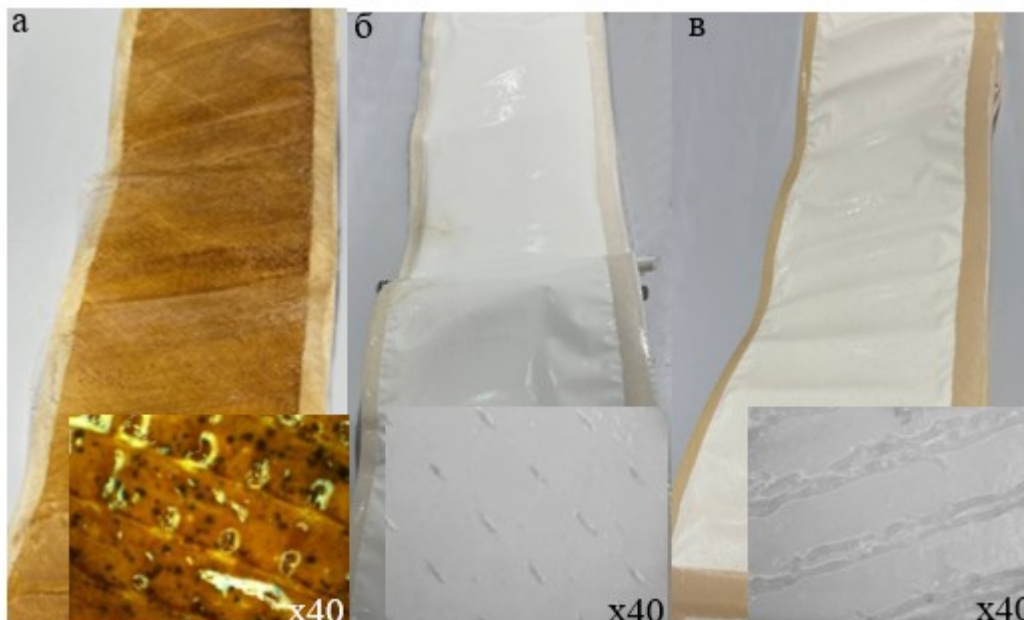


Рисунок 3.4 – Фотографії та мікрофотографії мембранного полотна елементів: а) – відпрацьованого (α - 26,6 %) №4; б) – регенованого № 2 (β - 97,8 %);
в) – регенованого №4 (β - 79,2 %) [109]

На рисунку 3.4 (а), спостерігається наявність щільного шару фоулінгу на відпрацьованому мембранному елементі. З рисунку 3.4 (б) видно, що мембранне полотно регенованого елементу № 2 виглядає практично чистим, без ознак забруднення, що корелює з даними про практично повне відновлення його характеристик після регенерації ($\beta = 98,0 \%$). В той же час, наявність невеликого шару забруднення на поверхні мембранного полотна елементу №4 (рисунки 3.4 (в)) підтверджує те, що регенерація цього елементу пройшла менш успішно ($\beta = 79,2 \%$). Це логічно пов'язати з різницею в значеннях показника α для цих елементів 26,6 та 43,1 %, що характеризує ступінь їх відпрацьованості.

Інформація щодо хімічного складу фоулінгу на поверхні мембранних полотен відпрацьованих та регенованих елементів наведена в таблиці 3.2.

Таблиця №3.2 – Хімічний склад фоулінгу на поверхні мембранних полотен відпрацьованих та регенованих елементів [109]

Забруднюючий компонент	Елемент №2			Елемент №4		
	Відпрацьований $\alpha = 43,1 \%$	Регенований $\beta = 98,0 \%$		Відпрацьований $\alpha = 26,6 \%$	Регенований $\beta = 79,2 \%$	
	Вміст забрудника	Вміст забрудника	Ступінь видалення забрудника, %	Вміст забрудника	Вміст забрудника	Ступінь видалення забрудника, %
Силікати, мг/м ²	2986,4	131,0	95,6	3981,9	235,3	93,6
Органічні речовини, мг/м ²	443,2	63,6	85,6	599,5	150	75
Залізо загальне, мг/м ²	919,9	5,2	99,4	1210,4	9,7	99,2
Жорсткість, мг·екв/м ²	51,2	3,4	93,4	67,8	6,8	90,0

Як видно з наведених даних в таблиці 3.2, на поверхні відпрацьованого елементу №4 міститься суттєво більша кількість всіх типів забруднень ніж на

поверхні відпрацьованого елементу №2, що пояснюється різним об'ємом пермеату, який був з них отриманий під час експлуатації (таблиця 3.1) та відповідно різним значенням показника α . Втім, як можна побачити, регенерація пройшла з високим відсотком видалення основних забруднюючих компонентів з поверхні мембран обох елементів, проте з явною перевагою для елементу №2 по всіх забрудниках.

Для визначення ймовірних структурних змін поверхні поліамідних мембран, а також оцінки якості проведення регенерації було знято ІЧ-спектр мембранних полотен вирізаних з нової, регенованих № 2 та 4, та забрудненої №4 мембранних елементів. Результати наведені на рисунку 3.5 (а, б, в).

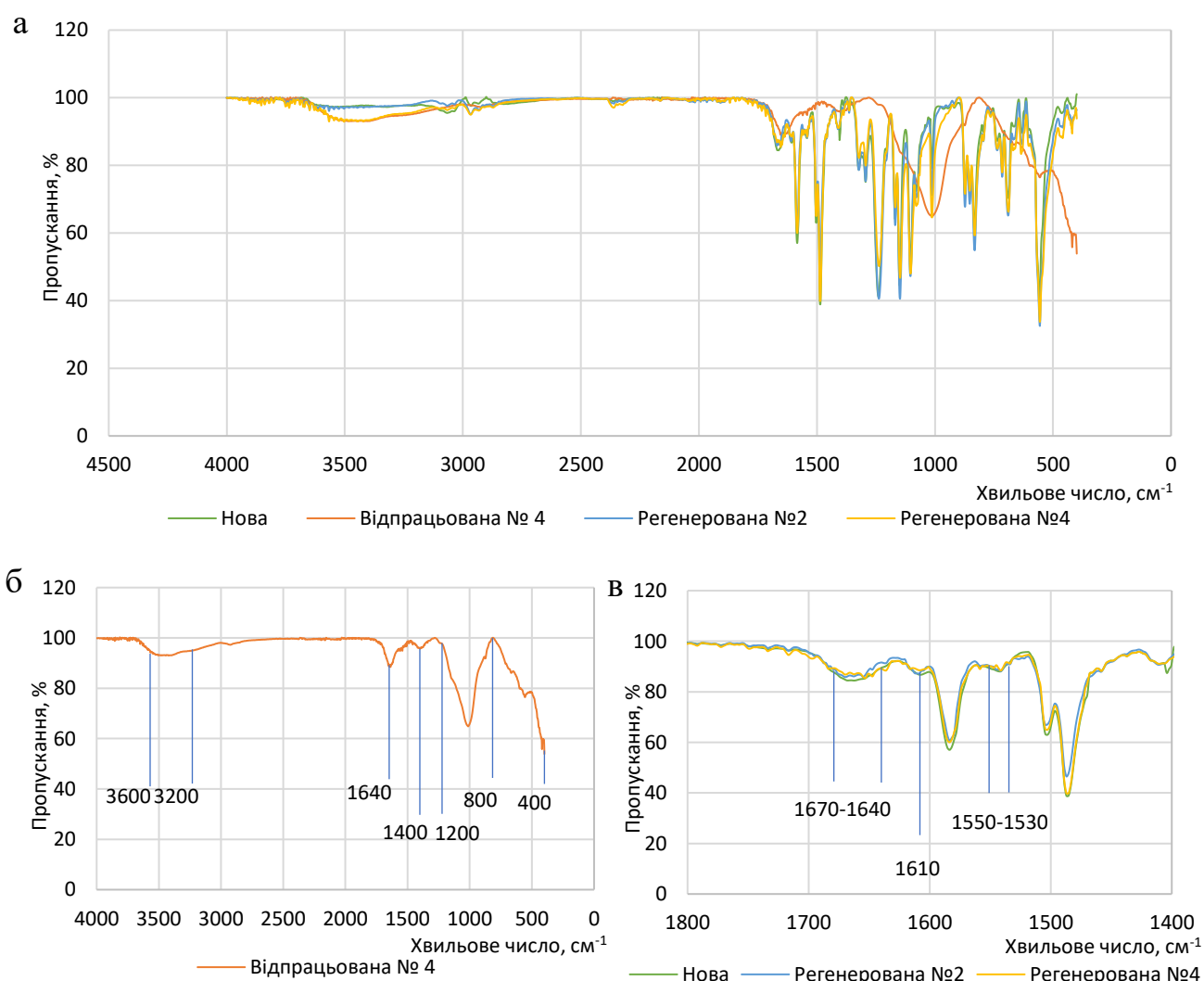


Рисунок 3.5 – ІЧ-спектри а) – нової, відпрацьованої №4, регенованої № 2, регенованої №4 мембран; б) – відпрацьованої мембрани № 4; в) – нової, регенованої № 2 та №4 мембран у характерній зоні поліаміду

Аналізуючи ІЧ-спектр, що виокремлений на рисунку 3.5 (б), для полотна з відпрацьованого мембранного елементу №4 можна побачити основні піки за хвильових чисел 3200-3600, 1640, 1400, 800-1200, 400-800 см^{-1} , які відповідають певним забрудникам, що осіли на мембранному полотні [110].

Область за хвильового числа 3200-3600 см^{-1} зазвичай відповідає валентним коливанням О-Н груп, що може свідчити про наявність води або гідроксильних сполук, які можуть бути присутні через органічні або неорганічні забруднювачі.

Пік за хвильового числа 1640 см^{-1} найімовірніше пов'язаний коливанням С=О, що може свідчити про наявність карбоксильних кислот. Присутність даного піку може підтверджувати забруднення мембранного полотна органічними сполуками.

Пік за хвильового числа 1400 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням С-Н зв'язків або асиметричним коливанням COO^- , що також свідчить про утворення на поверхні полотна забруднюючих органічних сполук.

Широкі піки за хвильових чисел 800-1200 та 400-800 см^{-1} може вказувати на присутність декількох речовин, таких як силікати, карбонати, оксид заліза, сульфати, фосфати, гідроксид алюмінію. Розглянемо дані піки більш детально:

- Силікати – відбуваються асиметричні валентні коливання зв'язків Si-O-Si за хвильових чисел 900-1100 см^{-1} , а також в області 450-500 см^{-1} деформаційні коливання зв'язків Si-O, що може свідчити про наявність силікатів.

- Карбонати – симетричні валентні коливання С-О в області 1060-1100 см^{-1} та деформаційні коливання О-С-О з піком за хвильових чисел 800-880 см^{-1} свідчить про присутність карбонатів. А асиметричні валентні коливання С-О (CO_3^{2-}), що спостерігаються в області 1380-1410 см^{-1} підтверджують наявність карбонатних іонів.

- Оксид заліза – піки в області 570-590 см^{-1} вказують на коливання Fe-O.

- Сульфати – асиметричні валентні коливання S-O спостерігаються в області 1080-1130 см^{-1} , симетричні валентні коливання S-O в області 610-680 см^{-1} підтверджують наявність сульфатів.

- Фосфати – асиметричні валентні коливання P-O спостерігаються в області 950-1100 cm^{-1} , а симетричні валентні коливання P-O – 900-950 cm^{-1} .
- Гідроксид алюмінію – коливання пов'язані з групами Al-OH можна спостерігати в області 1000-1100 cm^{-1} , пік в області 500-600 cm^{-1} сигналізує про коливання Al-O. Також гідроксильні групи, що спостерігаються при 3200-3600 cm^{-1} підтверджують наявність Al(OH)₃.

Підбивши підсумки зображеного на рисунку 3.5 (б) ІЧ-спектру можна підтвердити наявність на мембранному полотні органічних забруднень, присутність алюмінію гідроксиду, заліза (III) оксиду, а також карбонатів, сульфатів, фосфатів та силікатів.

На рисунку 3.5 (а), можна побачити чітку різницю спектрів між мембраною з відпрацьованого елемента № 4 та регенованих елементів №2 та 4, що свідчить про високий ступінь проведення регенерації для обох елементів.

Для більш детального розгляду, чи не відбулась зміна характеристик поліаміду після всіх стадій регенерації, та чи не повипливала окисна стадія з регенерацією активним хлором на мембранне полотно елементів № 2 та 4, розглянемо рисунок 3.5 (в). Як можна побачити, змін за характерних піків амідів I (складається з розтягування C=N та деформації C-N-N, але переважно з розтягуванням C=O за хвильових чисел 1640-1670 cm^{-1}), амідів II (пов'язаний із згинанням N-H у площині та згином N-H у карбонільній групі за хвильових чисел 1530-1550 cm^{-1}) та водневого карбаміламіду (за хвильового числа 1610 cm^{-1}) не відбулось, що свідчить про те, що процес впливу хлору на поліамідний шар після проведення регенерації не відбувся.

3.1.4. Встановлення вимог до відпрацьованих мембранних елементів

На рисунку 3.6 показано залежності показників відносної продуктивності β та селективності δ після застосування запропонованого режиму регенерації від відносного показника продуктивності відпрацьованого елемента α .

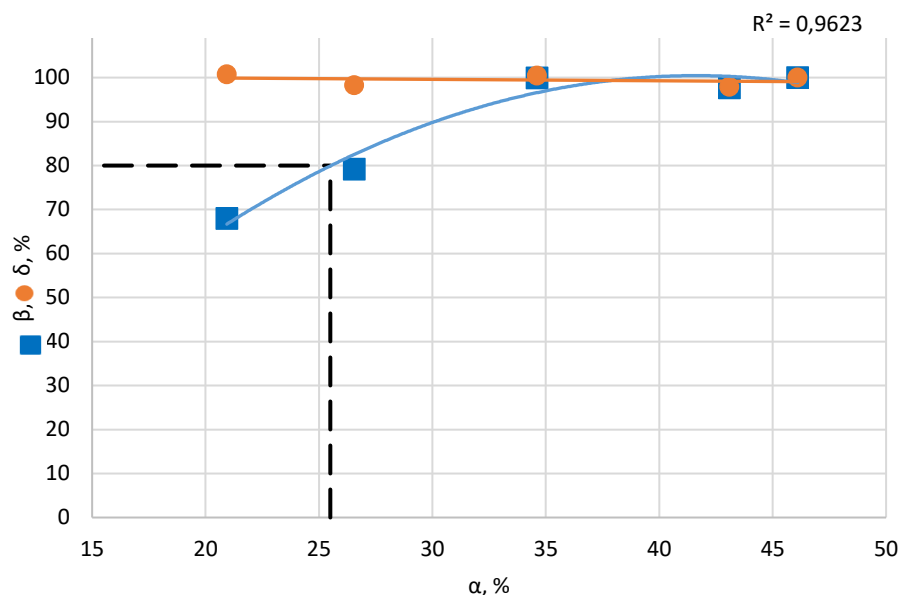


Рисунок 3.6 – Вплив відносного показника продуктивності відпрацьованого елемента (α) на відносні показники продуктивності (β) та селективності (δ) регенерованого

З рисунку 3.6 видно, що умовою достатнього відновлення характеристик відпрацьованих ЗО елементів ($\beta > 80\%$), є не перевищення значення параметра α граничної величини 26% . При співставленні даної інформації з рисунком 3.1, можна встановити, що для водопровідної води дніпровського водозабору у м. Києві, значення $\alpha < 26\%$ відповідає максимальному об'єму пермеату $32\,000\text{ дм}^3$. Для проведення подальших досліджень були вибрані регенеровані елементи № 1-3, які відповідають цим умовам.

3.1.5. Встановлення стартових характеристик відпрацьованих елементів у порівнянні з новим, проведення пілотних досліджень

Порівняно значення величин продуктивності та селективності регенерованих мембранних елементів № 1-3 і стартових характеристик нового мембранного елементу CSV3012-500 GPD, їх було досліджено в однакових умовах на водопровідній воді м. Києва з використанням системи Robust 1500. Результати випробувань наведені на рисунку 3.7, а більш детальна інформація стосовно якості очищеної води в таблиці 3.3.

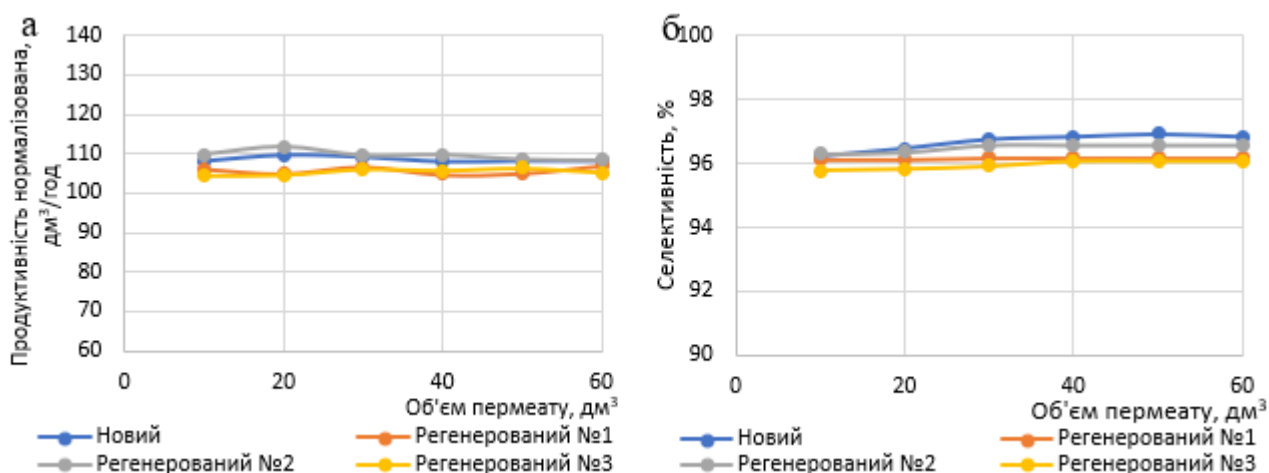


Рисунок 3.7 – Характеристики нового та регенованих мембранних елементів, одержані при їх тестуванні на водопровідній воді дніпровського водозабору у м. Києві: а) – продуктивність; б) – селективність

Як показали результати експерименту (рисунок 3.7), значення продуктивності та селективності всіх регенованих мембранних елементів були ідентичні відповідним стартовим характеристикам нового елемента. Нормалізована продуктивність елементів складала 104-112 $\text{dm}^3/\text{год}$, за тиску 5,7 бар, а селективність 96 – 97 %

В таблиці 3.3 наведений склад пермеату, отриманого з використанням регенованих мембранних елементів № 1, 2, 3 та нового мембранного елемента.

Таблиця 3.3 – Склад пермеату, одержаного з регенованих мембранних елементів № 24, 25, 26 та нового мембранного елемента

Характеристика	Регеновані елементи			Новий мембранний елемент
	№1	№2	№3	
Солевміст, $\text{мг}/\text{дм}^3$	9,1	8,0	9,0	7,2
pH	6,16	6,05	6,35	5,91
Жорсткість, $\text{мг-екв}/\text{дм}^3$	0,25	0,25	0,25	0,25
Забарвленість, град.	0	0	0	0
Вміст тригалоген-метанів (ТГМ), $\text{мкг}/\text{дм}^3$	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
Загальне мікробне число, КУО/ см^3	1	0	0	0

Аналіз наведених в таблиці 3.3 даних показує, що склад пермеату, який був одержаний з використанням регенованих і нового мембранних елементів, є практично ідентичним, і в усіх випадках відповідає вимогам до безпечної, але не фізіологічно повноцінної води. Для досягнення встановлених норм необхідно проводити або домінералізацію отриманого пермеату, або використовувати модифіковані мембранні елементи.

Для подальших пілотних досліджень на системі Robust 1500 та водопровідній воді дніпровського забору м. Київ було обрано регенований мембранний елемент №1 та для порівняння його роботи новий мембранний елемент. Отримані результати пілотних випробувань наведені на рисунках 3.8 та 3.9.

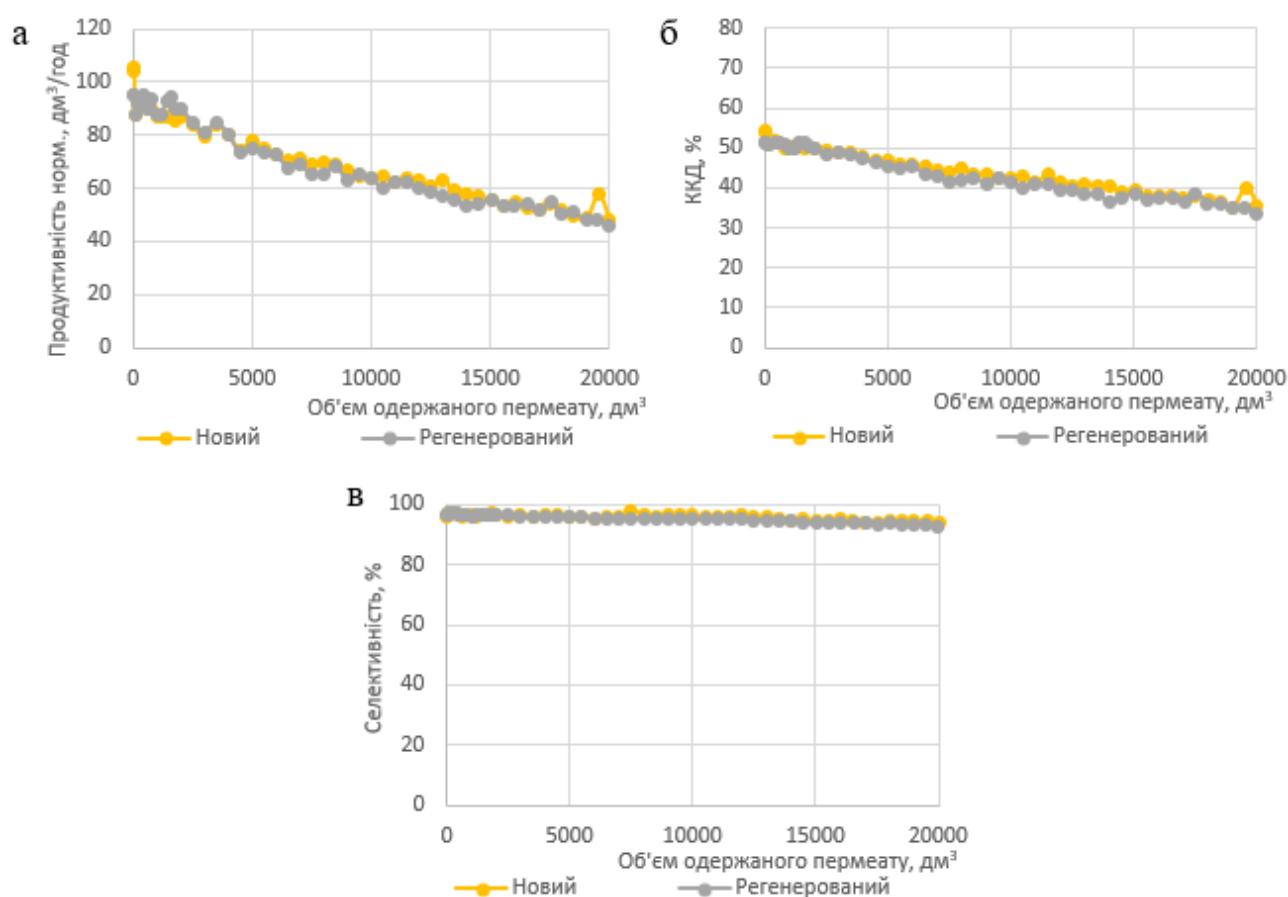


Рисунок 3.8 – Робочі характеристики нового та регенованого мембранних елементів при пілотних випробуваннях на водопровідній воді дніпровського водозабору м. Києва: а) – нормалізована продуктивність; б) – ККД; в) – селективність

Як можна побачити з рисунку 3.8 (а та б) різниці в продуктивності та ККД нового та регеноерованого мембранних елементів не виявлено. Падіння нормалізованої продуктивності на $>50\%$ (з 95 до 45 $\text{дм}^3/\text{год}$) відбулось після одержання 20000 дм^3 пермеату. Також відповідно до падіння продуктивності знижувався і ККД з 51 до 34 %. Падіння продуктивності, а відповідно і ККД пов'язано з утворенням шару фоулінгу на поверхні мембранного полотна. Стосовно селективності (рисунок 3.8 (в)), відмінностей майже не було помічено. Обидва елементи працювали ідентично.

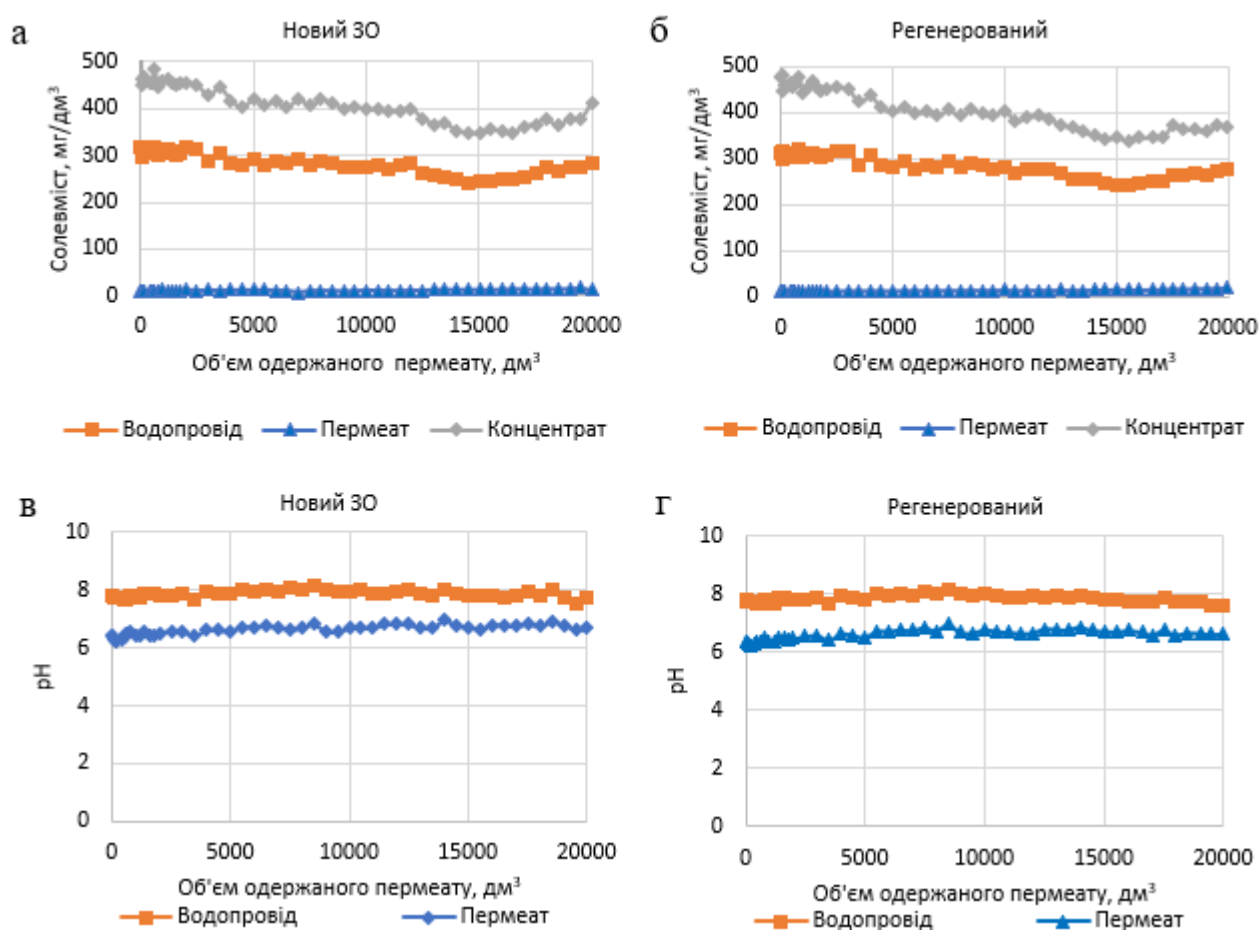


Рисунок 3.9 – Значення солесмісту пермеату, концентрату та вихідної води отриманих на а) – новому 3О мембранному елементі; б) – регеноерованому 3О мембранному елементі, та значення рН вихідної води та пермеату в) – нового 3О мембранного елемента; г) – регеноерованого 3О мембранного елемента

Як можна побачити з рисунку 3.9 (а та б), солевміст у пермеаті та вихідній воді був майже ідентичний для обох мембранних елементів (солевміст пермеату складав у середньому 11,8 та 13,0 мг/дм³ для нового та регенованого мембранних елементів, вихідна вода 283 мг/дм³), відповідно і майже не було різниці між солевмістом концентратів (405 та 412 мг/дм³ для нового та модифікованого мембранних елементів). Стосовно зміни рН (рисунок 3.9 (в та г)) на обох елементах падіння відбувалось на значення 1,3 від показання у вихідній воді. Вміст іонів жорсткості та значення забарвленості пермеату під час випробувань завжди було однаковим, <0,05 мг-екв/дм³ та 0 градусів відповідно для обох мембранних елементів. Значення загального мікробного числа (ЗМЧ) пермеату коливалось в інтервалі 0-2 КУО/см³ для обох мембранних елементів.

Висновки підрозділу 3.1

Досліджено обраний режим регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів з різними стартовими характеристиками. Підтверджено доцільність використання лужної, кислотної та окисної стадії регенерації при яких зростає показник відносної продуктивності регенованих мембранних елементів β , а значення відносної селективності майже не зазнає змін.

Доведено, що під час регенерації не відбувається процес модифікації поліамідного полотна внаслідок дії розчину активного хлору, що підтверджено за допомогою FTIR.

Ефективність регенерації підтверджена за допомогою фотографій, мікрофотографій та хімічного складу фоулінгу на поверхні відпрацьованих та регенованих мембранних елементів.

Умовою достатнього відновлення характеристик відпрацьованих зворотноосмотичних елементів ($\beta > 80\%$), є не перевищення значення параметра α граничної величини 26 %, що для водопровідної води дніпровського водозабору у м. Києві відповідає об'єму 32 000 дм³ пермеату.

Відпрацьовані мембранні елементи, які були регенеровані із застосуванням обраного режиму та відповідають встановленим вимогам до мінімального значення відносної продуктивності, мають ідентичні властивості до нових ЗО мембранних елементів, що підтверджують випробування на стартові характеристики та пілотні дослідження. Отриманий пермеат з регенерованих мембранних елементів відповідає вимогам до абсолютно безпечної води проте не до фізіологічно повноцінної.

3.2. Дослідження процесу модифікації зворотноосмотичних мембранних елементів та встановлення раціональних умов його проведення

Для модифікації відпрацьованих регенерованих зворотноосмотичних мембранних елементів, вирішено дослідити та відпрацювати процес модифікації нових ЗО мембранних елементів.

Процес модифікації мембранних елементів з використанням різних режимів описаний у підрозділі 2.2.6.

3.2.1. Дослідження різниці режимів модифікації зворотноосмотичних елементів з різною концентрацією активного хлору та однаковим часом контакту та з однаковим часом та різною концентрацією активного хлору

У деяких дослідженнях вказується, що існує різниця проведення модифікації зворотноосмотичних мембранних елементів при застосуванні режимів впливу розчину активного хлору з різною концентрацією та однаковим часом та навпаки з однаковим часом та різною концентрацією активного хлору [111, 112]. Тобто при впливі однакової дози хлору різними режимами на ЗО мембранний елемент, модифікація теоретично може проходити з невеликою різницею, внаслідок чого, селективність та продуктивність мембранних елементів буде відрізнятись. Результати даного дослідження зображені на рисунку 3.10 (а, б).

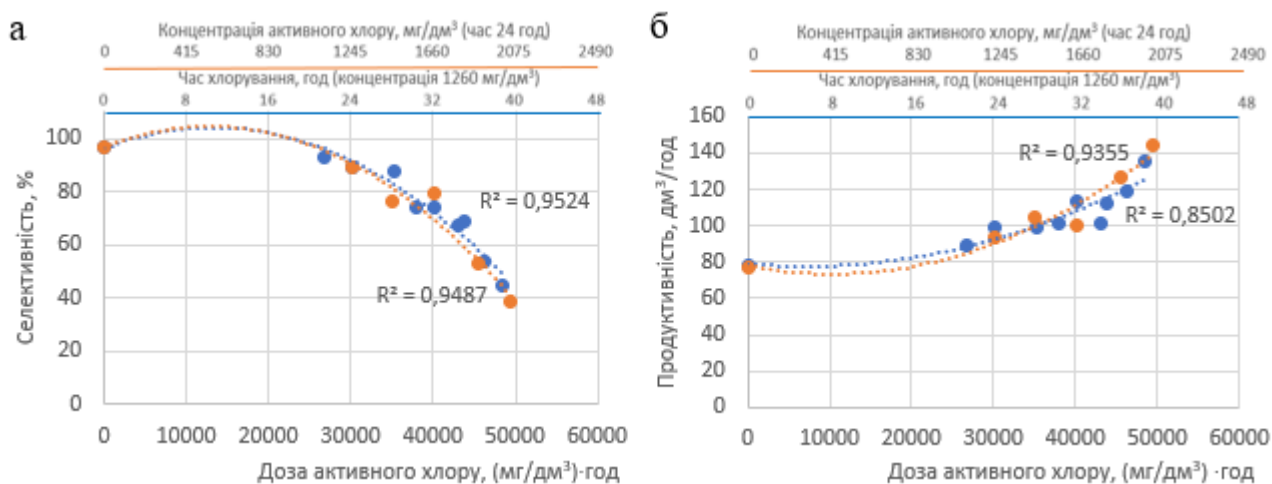


Рисунок 3.10 – Вплив дози активного хлору при проведенні модифікації з

- постійною концентрацією активного хлору – різним часом контакту та
 - постійним часом контакту – різною концентрацією активного хлору на:
- а) – селективність мембранного елементу; б) – продуктивність мембранного елементу

Аналізуючи дані представлені на рисунку 3.10 (а та б), можна зробити висновок, що різниця між застосуванням режимів з постійною концентрацією активного хлору – різним часом контакту та постійним часом контакту – різною концентрацією активного хлору майже відсутня. На селективність та продуктивність впливає лише доза активного хлору, та при її збільшенні відбувається падіння селективності та зростання продуктивності модифікованих мембранних елементів. Ці зміни відбуваються за рахунок процесу гідролізу каталізованого хлоруванням через вплив активного хлору на поліамідний селективний шар. Внаслідок цього збільшується вільний об'єм полімеру та розмір пор, що є наслідком часткового руйнування шару поліаміду [81]. Також деякі автори пояснюють такі зміни порушення міжмолекулярних водневих зв'язків і симетрії ПА, що, в свою чергу, призводить до трансформації кристалічних ділянок в аморфний стан [101].

3.2.2. Дослідження процесу модифікації зворотноосмотичних елементів за різних температур

У ході роботи вперше досліджено залежності впливу температури на процес проведення модифікації за допомогою розчину активного хлору, що зображено на рисунку 3.11.

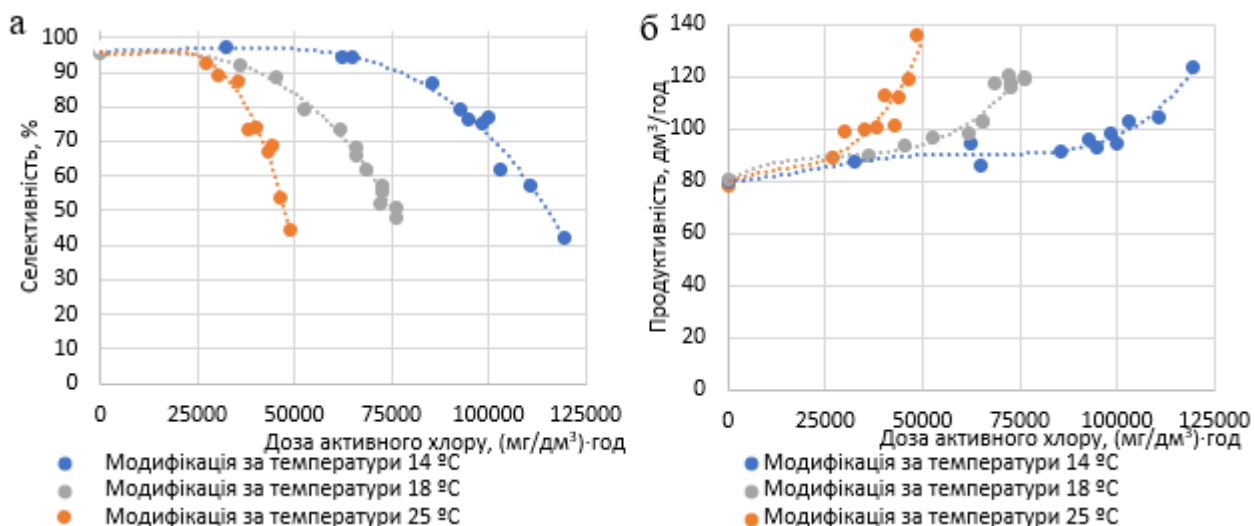


Рисунок 3.11 – Вплив температури проведення модифікації активним хлором на зміну: а) – селективності; б) – продуктивності

Як можна побачити з даних, що наведені на рисунку 3.11, при збільшенні температури проведення модифікації доза активного хлору, яку необхідно використати для досягнення однакової селективності зменшується. Наприклад для досягнення селективності модифікованого мембранного елементу 50 % за температури 25, 18 та 14 °C необхідно використати дозу хлору 47500, 75000 та 115000 (mg/dm³)·год відповідно. Такі зміни пов'язані із зміною швидкості розкладання натрію гіпохлориту. Як відомо за значення pH >10 натрій гіпохлорит існує у розчині переважно у формі OCl⁻. Підвищення температури призводить до збільшення швидкості розкладання натрію гіпохлориту [113]. Оскільки процес гідролізу поліамідного шару є ендотермічним (для розриву міцних ковалентних зв'язків, таких як амідні зв'язки (-CONH-), що утворюються між ароматичними кільцями, необхідно витратити значну кількість енергії), зі збільшенням

температури швидкість реакції гідролізу каталізованого хлоруванням також зростає [114].

Для подальших досліджень найбільш раціональним рішенням є проведення модифікації за температури 25 °С. Дане рішення суттєво скоротить час, що необхідний для модифікації мембранних елементів для досягнення певної селективності.

3.2.3. Дослідження різниці проведення модифікації зворотноосмотичних елементів активним та пасивним методами

Проведено дослідження процесу модифікації ЗО мембранних елементів з використанням активного та пасивного методів. Результати наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Стартові характеристики стандартного ЗО та модифікованих мембранних елементів активним та пасивним методами

Мембранний елемент	ЗО	Мод.	Мод.	Мод.	Мод.
Спосіб модифікації	-	Пасивна	Пасивна	Активна	Активна
Доза активного хлору, (дм ³ /год) · год	0	43560	48120	24800	27900
Продуктивність, дм ³ /год	75,0	101,0	118,0	93,5	112,1
ККД, %	50	54,4	63,1	55,6	61,2
Селективність, %	97,1	58,0	43,3	59,2	42,8
Солевміст пермеату, мг/дм ³	7,1	103	127	100	140
Жорсткість пермеату, мг-екв/дм ³	<0,05	1,84	2,50	1,84	2,54
pH	6,4	7,1	7,3	7,2	7,3

Аналіз даних, наведених в таблиці 3.4, показує, що пермеат після стандартного ЗО мембранного елементу із селективністю 97,1 %, характеризується занадто низькими солевмістом і концентрацією іонів жорсткості та зависокою

кислотністю. Селективність досліджених модифікованих мембранних елементів не перевищувала 60 %. При цьому варто зазначити, що для одержання однакової селективності активним та пасивним методом необхідно застосовувати різні дози активного хлору. Так, для одержання селективності $58,6 \pm 0,6 \%$ та $43,0 \pm 0,3 \%$ для пасивного методу необхідно використати дози хлору 43560 та 48120 (мг/дм³)·год, а для активного 24800 та 27900 (мг/дм³)·год відповідно. При активному методі необхідно застосовувати значно меншу дозу активного хлору, що пов'язано з постійною циркуляцією розчину та відсутністю процесу дифузії розчину активного хлору у середину поліамідного спірального рулонного ЗО мембранного елементу, що проходить під час пасивного замочування. Проте, застосування активного методу потребує значно більших енерговитрат та наявності спеціального насосу, що захищений від впливу агресивних середовищ. Даний метод скорочує час необхідний для модифікації, однак при цьому значно здорожує процес. Тому для подальших досліджень використовували процес пасивної модифікації.

3.2.4. Порівняння процесу модифікації нових ЗО мембранних елементів та регенерованих

На наступному етапі роботи було проведено модифікацію регенерованих мембранних елементів за аналогічною методикою, що використовувалась для нових мембранних елементів, з використанням пасивного методу модифікації, за температури 25 °C та постійним часом контакту (24 год) та різною концентрацією активного хлору, з метою їх використання в процесі отримання безпечної фізіологічно повноцінної води. Залежність зміни селективності нових та регенерованих мембранних елементів від дози активного хлору, що використовувалась в ході їх модифікації, продемонстровано на рисунку 3.12.

Аналіз наведених даних на рисунку 3.12, дозволяє припустити, що режим, який був запропонований для модифікації нових мембранних елементів, може бути використаний і для модифікації регенерованих.

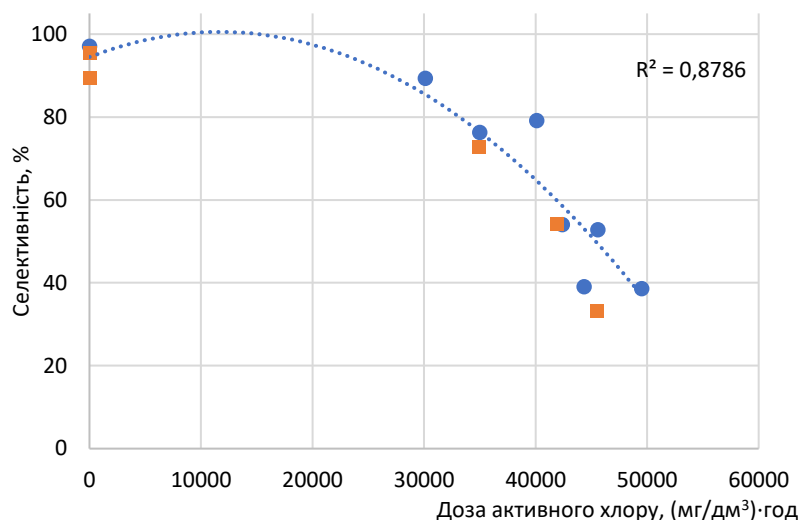


Рисунок 3.12 – Залежність зміни селективності • нових та ■ регенованих мембранних елементів від дози активного хлору під час проведення їх модифікації

3.2.5. Пілотні дослідження роботи нових модифікованих мембранних елементів з регенованими модифікованими

Проведені пілотні випробування нового модифікованого (НМ) та регенованого модифікованого (РМ) мембранних елементів з метою визначення чи існує різниця між залежностями змін робочих характеристик обох мембранних елементів при тривалій роботі в реальних умовах. На рисунку 3.13 (а, б, в) наведені характери зміни продуктивності, ККД та селективності мембранних елементів.

При аналізі рисунків 3.13 можна побачити що обидва мембранні елементи працюють ідентично. З рисунку 3.13 (а) спостерігається стрімке падіння нормалізованого за температурою значення продуктивності з 137 до 58 дм³/год до отримання 7000 дм³ пермеату. При цьому, подальше падіння є значно меншим, а саме з 58 до 42 дм³/год до отриманого 20000 дм³ пермеату. Це пояснюється тим, що під час модифікації теоретично зростає розмір пор, і таке падіння продуктивності може бути пов'язане з утворенням невеликого шару фоулінгу, що значно звужує їх розмір, або навіть призводить до їх блокування. Після початкового утворення шару фоулінгу, швидкість падіння продуктивності менш інтенсивна. Такі відмінності

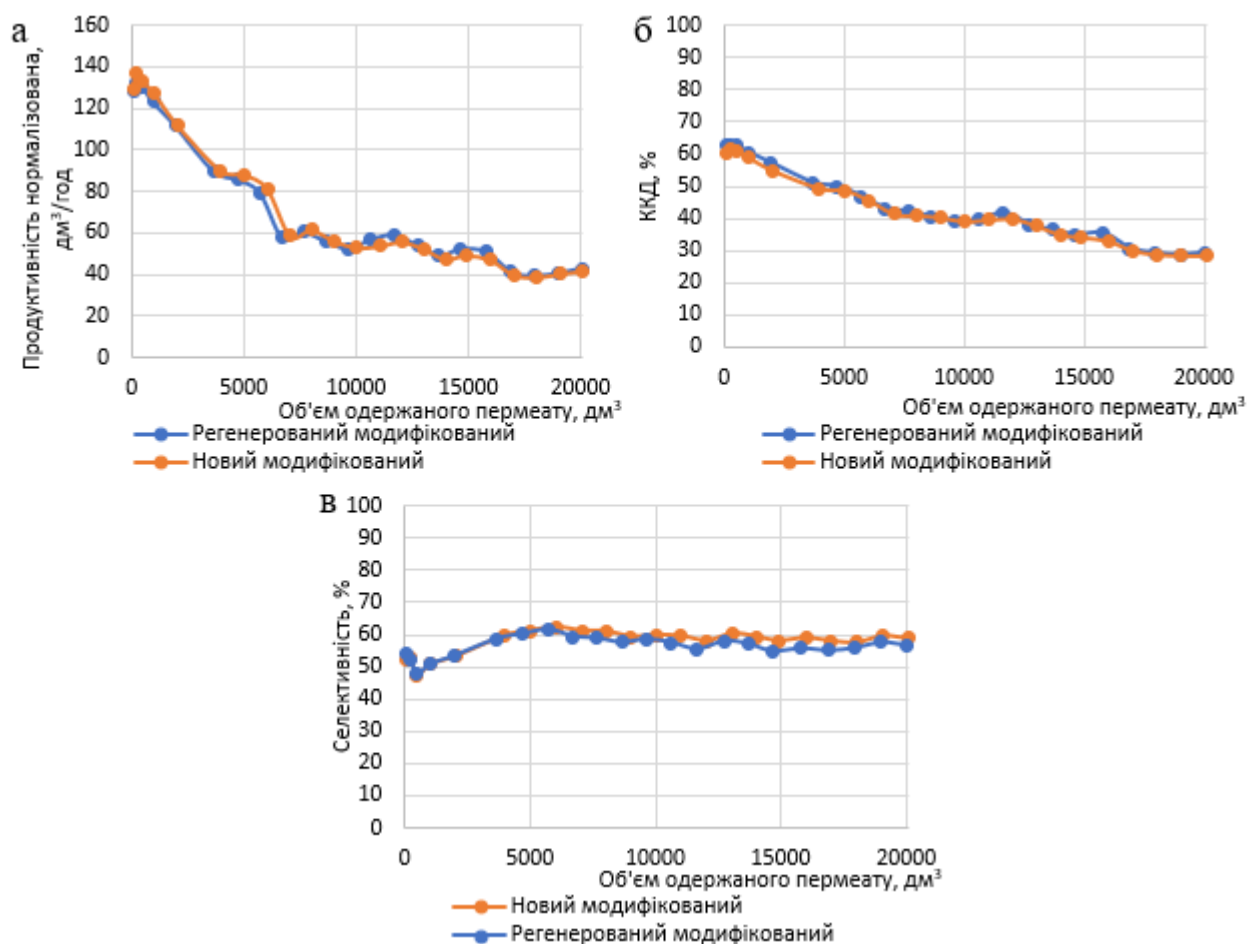


Рисунок 3.13 – Робочі характеристики нового модифікованого та регенованого модифікованого мембранних елементів при пілотних випробуваннях на водопровідній воді дніпровського водозабору м. Києва: а) – нормалізована продуктивність; б) – ККД; в) – селективність

пояснюються повільнішим процесом накопиченням забруднення [115]. Аналогічно до продуктивності зменшується і ККД (рисунок 3.13 (б)), що пов'язане зі стабільним значенням продуктивності за концентратом та змінним значенням за пермеатом. Селективність модифікованих мембранних елементів (рисунок 3.13 (в)), зростала на 8 % (в середньому з 52 до 60 %), що можна пояснити утворенням шару флуїлінгу та блокуванням пор.

На рисунку 3.14 (а, б) наведені ступені видалення забарвленості та іонів жорсткості при пілотних випробуваннях НМ та РМ мембранних елементів.

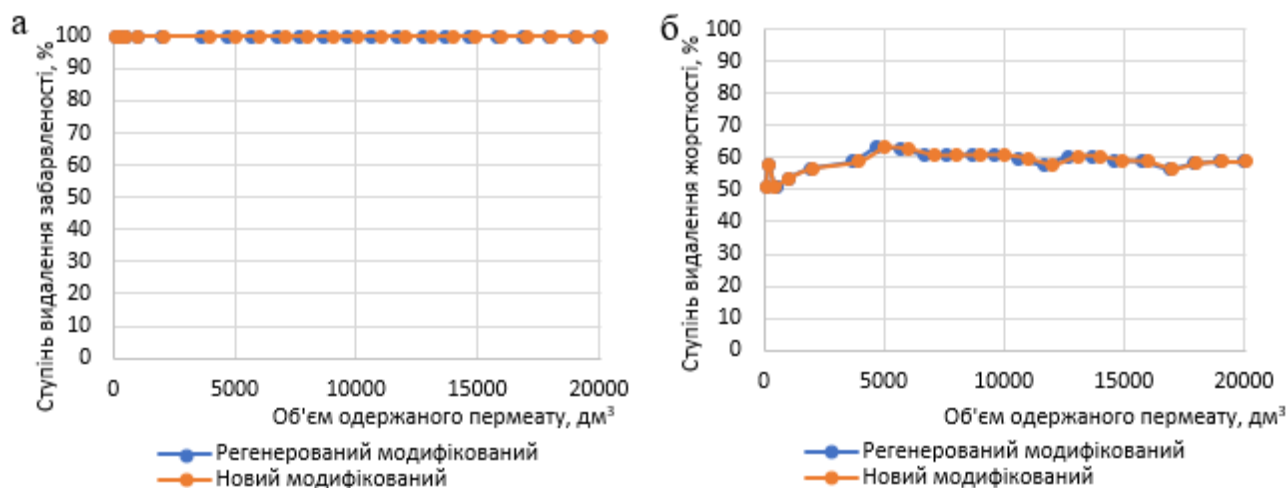


Рисунок 3.14 – Ступені видалення а) – забарвленості; б) – жорсткості, при пілотних випробуваннях нового модифікованого та регенерованого модифікованого мембранних елементів на водопровідній воді дніпровського водозабору м. Києва

Ступінь видалення забарвленості (рисунок 3.14 (а)) під час пілотних випробувань НМ та РМ мембранних елементів складав 100 %. Це може свідчити, про те, що в очищеній воді будуть відсутні органічні речовини. Значення ступеню видалення жорсткості (рисунок 3.14 (б)) були майже ідентичні до значень селективності мембранних елементів (рисунок 3.13 (в)). Такий діапазон селективності (50-60 %) та відповідно ступеню видалення жорсткості дозволяє отримувати збалансовану та абсолютно безпечну питну воду.

В таблиці 3.5 наведені показники якості пермеату, одержаного після НМ та РМ мембранних елементів

Результати наведені в таблиці 3.5, показали принципову можливість отримання пермеату, показники якості якого відповідають вимогам до безпечної фізіологічно повноцінної води, за використання як НМ, так і РМ мембранних елементів.

Таблиця 3.5 – Показники якості пермеату, одержаного при пілотних випробуваннях нового модифікованого та регенерованого модифікованого мембранних елементів на водопровідній воді дніпровського водозабору м. Києва

ЗО елемент	Отриманий об'єм пермеату, дм ³	Склад пермеату			
		Солевміст, мг/дм ³	Жорсткість, мг-екв/дм ³	Забарвленість, градуси	ЗМЧ, КУО/см ³
Новий модифікований (селективність 54 %)	100	150	2,1	0	0
	4000	131	1,8		0
	8000	125	1,7		1
	12000	133	1,8		2
	16000	136	1,7		0
	20000	139	1,8		1
Регенерований модифікований (селективність 52 %)	100	144	2,1	0	0
	4000	134	1,9		1
	8000	132	1,8		0
	12000	141	1,9		2
	16000	147	1,9		1
	20000	145	2		0
Норми до безпечної та фізіологічно повноцінної води		100-500	1-7	<20 (30)	<50

3.2.6. Вимоги до заданої селективності модифікованих мембранних елементів в залежності від солевмісту вихідної води

На рисунку 3.15 наведена залежність вимог до величини селективності модифікованих ЗО елементів, призначених для отримання фізіологічно повноцінної води, від солевмісту вихідної води.

Значення селективності ($R_{\text{мод}}$) розраховано за формулою 2.9.

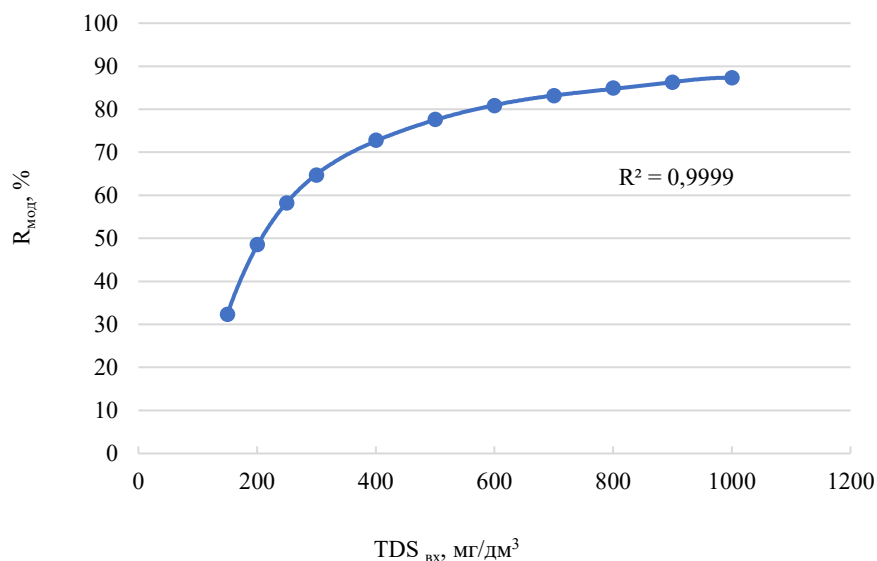


Рисунок 3.15 – Залежність від солевмісту вихідної води ($\text{TDS}_{\text{вх}}$, мг/дм³) вимог до селективності модифікованих зворотноосмотичних елементів ($R_{\text{мод}}$, %), призначених для отримання фізіологічно повноцінної води (за температури 25 °С та селективності вихідного мембранного елемента (R_{RO}) 96 %)

Аналіз даних, наведених на рисунку 3.15, показує, що для отримання фізіологічно повноцінної води з водопровідної води дніпровського водозабору у м. Києві, солевміст якої складає – 250 – 300 мг/дм³, необхідно використовувати мембранний елемент з селективністю не більше 60 % за температури 25 °С.

Висновки підрозділу 3.2

З наведених досліджень можна зробити висновки, що найдоцільніше використовувати пасивний процес модифікації через менші енергозатрати та відсутність необхідності додаткового обладнання. Рациональною температурою модифікації є 25 °С, що дозволить скоротити час модифікації або використовувати менші концентрації активного хлору. При порівнянні режимів модифікації ЗО елементів з різною концентрацією активного хлору та однаковим часом контакту та з однаковим часом та різною концентрацією активного хлору різниця відсутня, що дозволяє проводити модифікацію будь яким з цих режимів. Проте все ж більш

доцільно проводити модифікацію зі стабільним часом, через більш чітке планування процесу виробництва модифікованих мембранних елементів.

Порівнюючи результати процесу модифікації регенерованих та нових мембранних елементів, можна вважати, що процес проходить ідентично.

Пілотні дослідження нової модифікованої та регенерованої модифікованої підтверджують, що модифікація пройшла ідентично, та мембранні елементи продемонстрували аналогічні характеристики. Продemonстровано, що при використанні модифікованих мембранних елементів можливо отримувати абсолютно безпечну та фізіологічно повноцінну питну воду.

Встановлені вимоги до заданої селективності мембранних елементів.

3.3. Дослідження зміни робочих характеристик мембранних елементів зі зміною робочих параметрів

3.3.1. Дослідження впливу солевмісту

Досліджено вплив солевмісту вихідної води на зміну характеристик модифікованих мембранних елементів (з селективністю 68, 54, 44 %) та нового 3О мембранного елемента (з селективністю 97 %). Методика проведення досліджень описана в підрозділі 2.2.7. На рисунку 3.16 (а, б) представлені зміни продуктивності та ККД мембранних елементів.

Як можна побачити з рисунку 3.16 (а) зі збільшенням солевмісту у вихідній воді значно знижується продуктивність як модифікованих, так і нової 3О мембранних елементів, при чому на новому 3О мембранному елементі відбувається більш стрімке падіння продуктивності ніж на модифікованих. Падіння продуктивності пов'язане зі зростанням осмотичного тиску при збільшенні солевмісту. Таким чином для підтримання однакової продуктивності необхідно застосовувати більший робочий тиск для компенсації зростання осмотичного. Зменшення показника ККД (рисунок 3.16 (б)) пов'язане зі зниженням продуктивності мембранного елемента за пермеатом, при чому за концентратом продуктивність не змінюється.

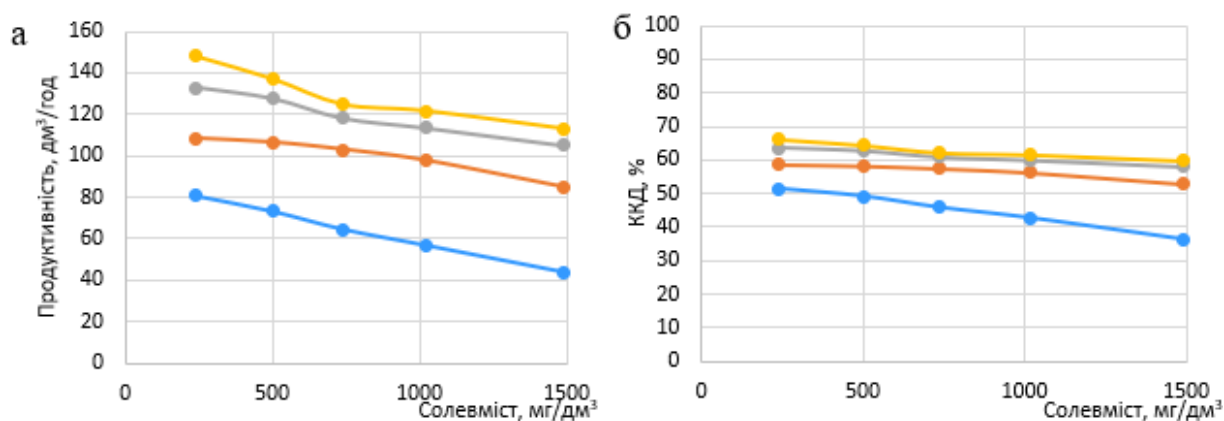


Рисунок 3.16 – Залежність зміни а) – продуктивності; б) – ККД модифікованих мембранних елементів з різною селективністю у порівнянні з новим ●30 мембранним елементом від зміни солевмісту у вихідній воді (селективність модифікованих мембранних елементів складала ●44, ●54 та ●68 % за температури 25 °C та тиску 4,8 бар)

В таблиці 3.6 наведені значення відсоткового зменшення продуктивності всіх досліджуваних зразків при збільшенні солевмісту. За нульову точку обрано значення за солевмісту 250 мг/дм³.

Таблиця 3.6 – Значення відсоткового зменшення продуктивності модифікованих мембранних елементів з різною селективністю у порівнянні з 30 елементом при збільшенні солевмісту

Селективність елемента, %	Солевміст, мг/дм³				
	250	500	750	1000	1500
Відносна зміна продуктивності, %					
97	0	9,2	19,9	29,5	45,5
68	0	1,7	4,9	9,7	21,5
54	0	3,9	11,0	14,5	20,8
44	0	7,3	15,8	17,9	23,7

Дані в таблиці 3.6 свідчать про те, що на модифікованих мембранних елементах падіння продуктивності відбувається з меншою інтенсивністю, на що

вказує значно менша відсоткова зміна продуктивності. Така відмінність між ЗО та модифікованими елементами відбувається через менші значення осмотичного тиску, оскільки деякі розчинні солі проходять через поверхню модифікованого мембранного полотна.

Зміна селективності за загальним солевмістом, а також зміна ступеню видалення іонів жорсткості, лужності та забарвленості води зі зміною солевмісту продемонстровані на рисунку 3.17 (а, б, в, г).

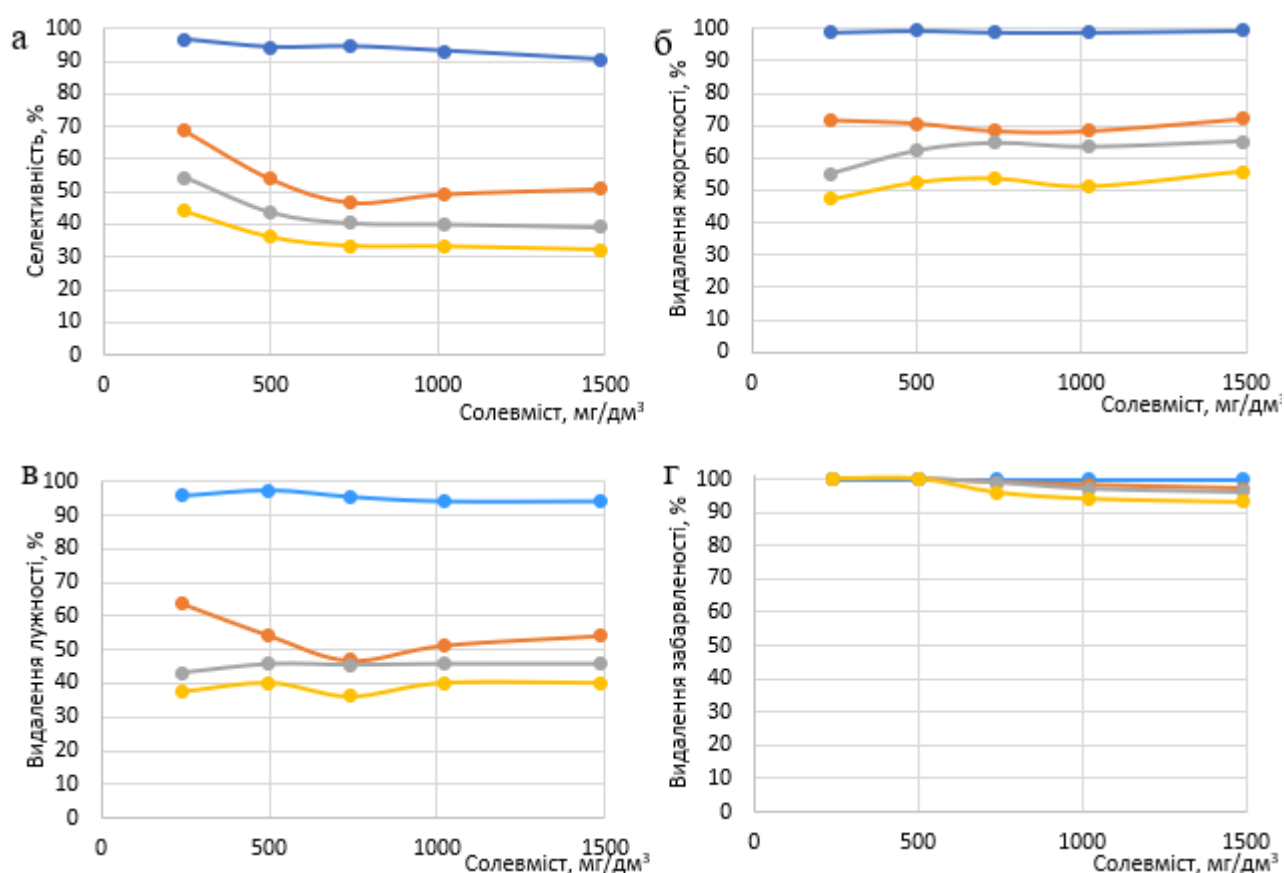


Рисунок 3.17 – Залежності зміни а) – селективності; б) – ступеня видалення жорсткості; в) – ступеня видалення лужності; г) – ступеня видалення забарвленості модифікованих мембранних елементів з різною селективністю у порівнянні з новим ●ЗО мембранним елементом від зміни солевмісту у вихідній воді (селективність модифікованих мембранних елементів складала ●44, ●54 та ●68 % за температури 25 °C та тиску 4,8 бар)

Як можна побачити з рисунку 3.17 (а) зі збільшенням солевмісту, селективність як ЗО, так і модифікованих мембранних елементів зменшується на 11-18 % по відношенню до значення за солевмісту 250 мг/дм³. Такі зміни відбуваються внаслідок збільшення концентраційного градієнта, який підвищує потік іонів у напрямку меншої концентрації. Це може бути пов'язане зі збільшенням концентраційної поляризації, що призводить до зменшення селективності. Великою відмінністю отриманих результатів є те, що при дослідженні ЗО мембранного елементу спостерігалось лінійне зменшення селективності, а при використанні модифікованих зафіксовано інший характер зміни. Така різниця може бути пов'язана з частковим пропусканням солей крізь мембрану на модифікованих елементах.

Стосовно видалення жорсткості та лужності (рисунок 3.17 (б, в)), які у вихідній воді є константою (таблиця 2.4), зі зростанням солевмісту дані показники майже не змінюються. Ступінь видалення забарвленості (рисунок 3.17 (г)), зменшується на декілька відсотків при дослідженні модифікованих мембранних елементів та зростанні солевмісту більше 500 мг/дм³. Такі зміни можуть бути пов'язані з збільшенням концентраційного градієнта, який підвищує потік іонів у напрямку меншої концентрації.

3.3.2. Дослідження впливу температури

Досліджено вплив температури вихідної води на продуктивність, ККД та селективність модифікованих мембранних елементів з різною стартовою селективністю, що наведено на рисунках 3.18 (а, б, в). Діапазон температур складав 5 – 26 °С, що відповідає температурі водопровідної води у м. Києві в залежності від пори року. Залежності є лінійними з високими ступенями достовірності ($R^2 \approx 0,996$).

З рисунку 3.18 (а) можна побачити, що при збільшенні температури зростає продуктивність як модифікованих, так і нового ЗО мембранних елементів. При цьому кути нахилу кривих для досліджуваних елементів майже однакові. Відповідно до зростання продуктивності також зростає й ККД мембранних

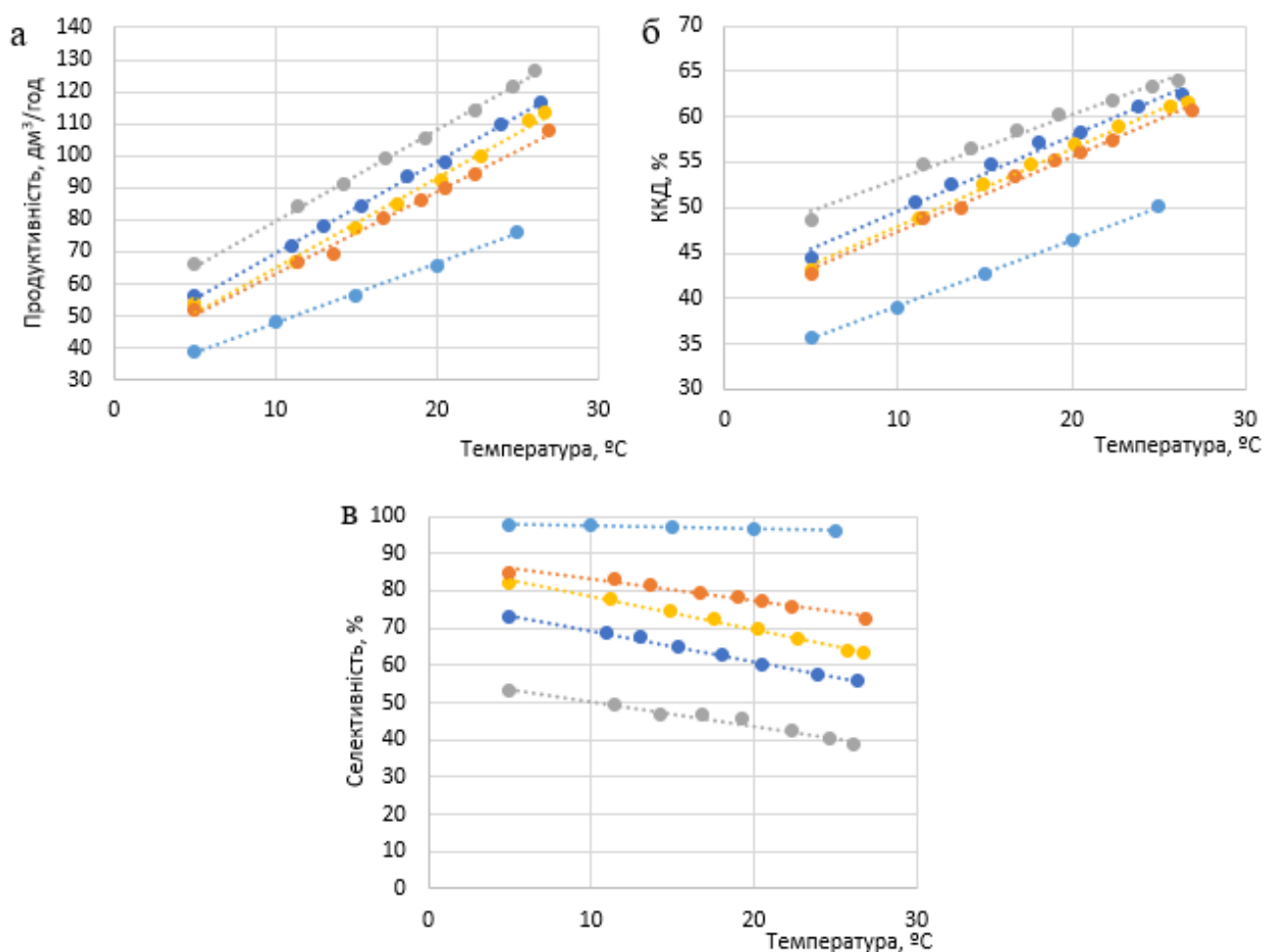


Рисунок 3.18 – Залежність зміни а) – продуктивності; б) – ККД; в) – селективності модифікованих мембранних елементів у порівнянні з новим та 30 мембранним елементом при зміні температури (селективність модифікованих мембранних елементів складала 40, 55, 65 та 75 % за температури 25 °C та тиску 4,8 бар)

елементів (рис. 3.18 (б)). Аналізуючи рисунок 3.18 (в) помітно, що зі збільшенням температури зменшується селективність, проте тенденція її зміни для модифікованих мембранних елементів в порівнянні з новим 30 елементом дуже різниться. Зміна селективності та продуктивності представлених мембранних елементів зі збільшенням температури, пов'язана зі зменшенням в'язкості води підвищення кінетичної енергії молекул, а також зі зміною пластичності та внаслідок цього розміру пор поліамідного шару.

В таблиці 3.7 наведені значення відсоткового зміни продуктивності всіх досліджуваних зразків при зменшенні температури. За нульову точку обрано значення за температури 25 °C.

Таблиця 3.7 – Значення відсоткової зміни продуктивності модифікованих мембранних елементів з різною селективністю у порівнянні з ЗО елементом при зменшенні температури

Селективність	Температура, °C				
	25	20	15	10	5
Відносна зміна продуктивності, %					
96	0	14,0	26,0	37,0	49,0
75	0	12,6	25,3	37,9	50,6
65	0	13,1	26,4	39,2	52,3
55	0	12,7	25,3	38,0	50,6
40	0	11,6	23,2	34,9	46,5

При аналізі даних наведених в таблиці 3.7 простежується, що при зменшенні температури вихідної води, продуктивність всіх мембранних елементів зменшується приблизно на однакове значення. З цього випливає що значення селективності мембранного елемента не впливає на характер зміни продуктивності при зміні температури.

Різниця зміни продуктивності та селективності зі зміною температури між новим ЗО та модифікованими мембранними елементами означає, що існуючі коефіцієнти нормалізації продуктивності та селективності будуть різними для ЗО та модифікованих елементів. Дані коефіцієнти нормалізації для модифікованих мембранних елементів можна розрахувати з експериментальних значень за формулами 3.1 та 3.2 відповідно.

$$K_Q = \frac{Q_p}{Q_{p25}}; \quad (3.1)$$

$$K_S = \frac{R}{R_{25}}; \quad (3.2)$$

де, K_Q – температурний коефіцієнт нормалізації продуктивності;

K_S – температурний коефіцієнт нормалізації селективності;

Q_p – продуктивність за пермеатом при заданій температурі, $\text{дм}^3/\text{год}$;

Q_{p25} – продуктивність за пермеатом за температури 25°C ;

R – селективність мембранного елемента при заданій температурі, $\text{дм}^3/\text{год}$;

R_{25} – селективність мембранного елемента за температури 25°C .

3.3.3. Дослідження впливу тиску

Досліджено процес впливу тиску на зміну продуктивності, ККД та селективності модифікованого мембранного елемента зі стартовою селективністю 53 %. Дані зображені на рисунку 3.19 (а, б).

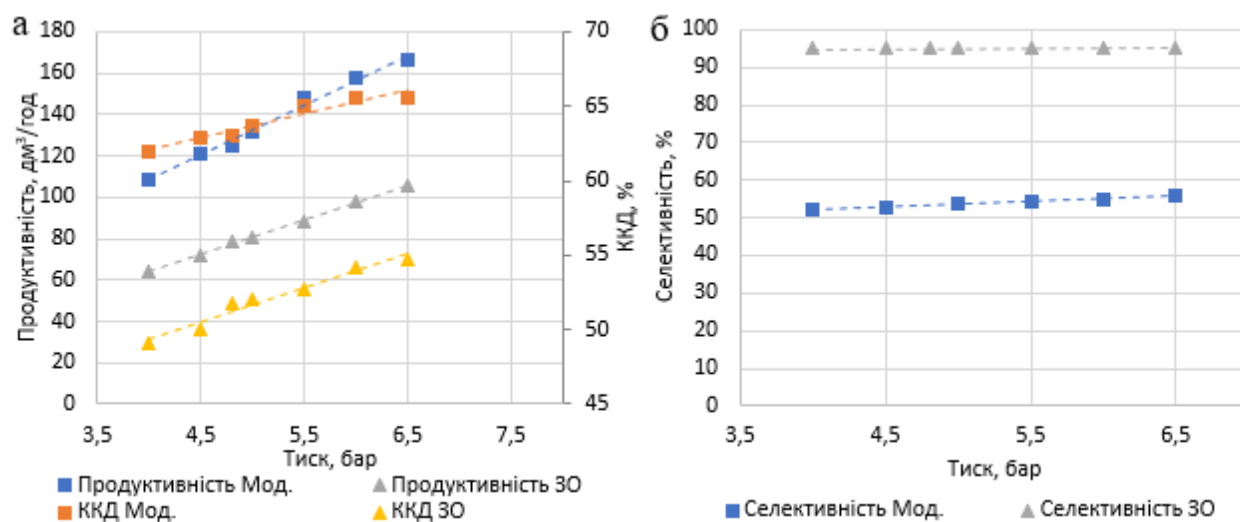


Рисунок 3.19 – Залежність зміни значень: а) – продуктивності та ККД; б) – селективності, нового ЗО та модифікованого мембранних елементів при зміні тиску

Як можна побачити із залежностей, що наведені на рисунку 3.19 (а), при збільшенні тиску, зростає продуктивність та ККД як модифікованого, так і зворотноосмотичного мембранного елементу. Такі зміни пов'язані зі збільшенням рушійної сили процесу зворотного осмосу, тобто різниці прикладеного тиску з осмотичним. Більш інтенсивне зростання продуктивності для модифікованого мембранного елементу можна пояснити здатністю пропускати деякі розчинні солі, внаслідок чого, значення осмотичного тиску, що виникає між очищеною та вихідною водою є значно менше. Залежність наведена на рисунку 3.19 (б), демонструє зростання селективності модифікованого мембранного елементу зі зростанням тиску, та невелике зростання для ЗО елементу. Така зміна відбувається через збільшення щільності упакування полімерних ланцюгів поліамідного шару, що збільшує її бар'єрні властивості.

Висновки підрозділу 3.3

Досліджено вплив солевмісту вихідної води на робочі характеристики модифікованих та ЗО мембранних елементів. Встановлено, що зі зростанням солевмісту відбувається зменшення продуктивності та селективності як нового ЗО, так і модифікованих мембранних елементів. Такі зміни пов'язуються зі зростанням осмотичного тиску, збільшенням концентраційного градієнта та концентраційної поляризації.

Досліджено вплив температури на робочі характеристики модифікованих мембранних елементів у порівнянні зі ЗО елементом. Встановлено, що зі зменшенням температури з 26 до 5 °C селективність елементів зростає, а продуктивність знижується. При чому для модифікованих мембранних елементів вплив температури на селективність та продуктивність є значним. Такі зміни пов'язані зі зменшенням в'язкості води підвищенням кінетичної енергії молекул, а також зі зміною пластичності та внаслідок цього розміру пор поліамідного шару.

Досліджено вплив тиску на робочі характеристики модифікованих мембранних елементів у порівнянні зі ЗО елементами. Зі зростанням тиску

збільшується продуктивність та селективність модифікованих мембранних елементів, що не суперечить загальноприйнятим механізмам. Проте, для модифікованих елементів продуктивність та селективність зростає більш інтенсивно, що може бути пов'язане з меншими значеннями осмотичного тиску, за рахунок проходження частини солей крізь мембранний елемент.

3.4. Дослідження характеру змін властивостей мембранного полотна внаслідок модифікації

Для подальших досліджень використовувались модифіковані мембранні елементи із селективністю 50 ± 4 %. Для цього після модифікації мембранних елементів проводили їх автопсію та досліджували зміни мембранного полотна.

3.4.1. Дослідження структурних змін поверхні поліамідного шару

Спектроскопія FTIR є ефективним інструментом для виявлення модифікацій/змін, що відбулися на поверхні мембрани з поліамідним активним шаром. Спектри FTIR, отримані для нових та модифікованих мембранних полотен, опис яких наведений в таблиці 3.8. Отримані спектри наведені на рисунку 3.20 (а, б).

Таблиця 3.8 – Опис мембранних полотен для проведення FTIR

Полотно	Опис мембранного полотна
Нова	Полотно з нового ЗО елемента
Модифікована СІ	Полотно з модифікованого елемента селективністю 53 %, не оброблений стабілізаційним розчином
Модифікована СІ+МТБС+Г	Полотно з модифікованого елемента селективністю 53 %, що оброблено стабілізаційним розчином
Модифікована СІ+МТБС+Г відмита	Полотно з модифікованого елемента селективністю 53 %, що оброблено стабілізаційним розчином відмито демінералізованою водою

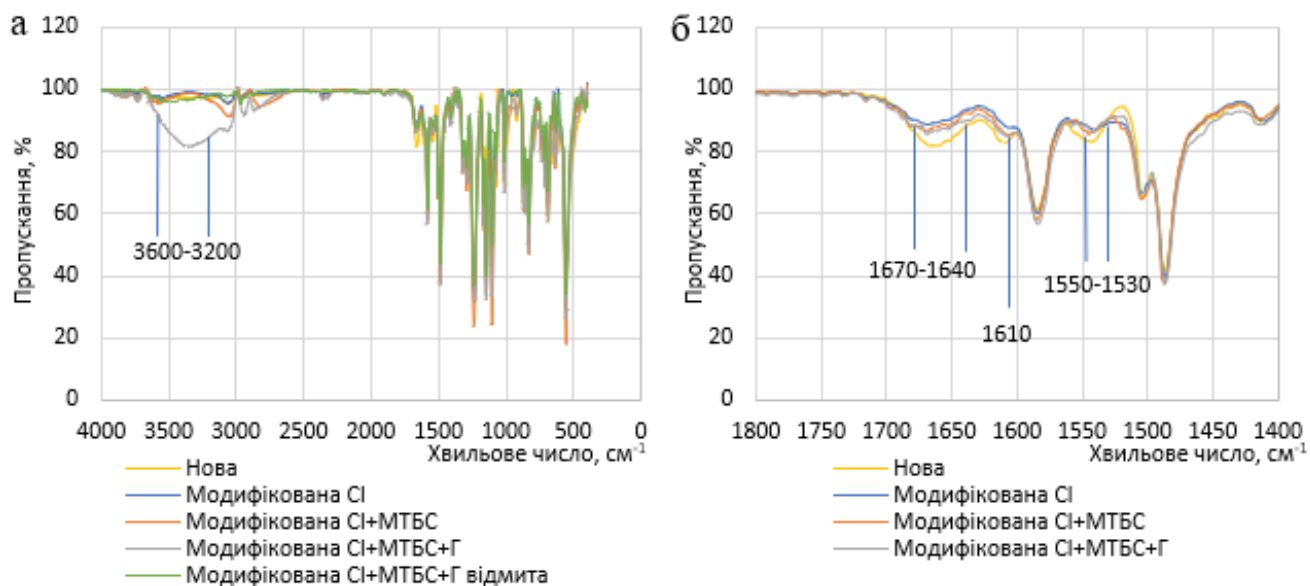


Рисунок 3.20 – Інфрачервоні спектри для нових та модифікованих мембранних полотен: а) – порівняння у широкому діапазоні ($400 - 4000 \text{ см}^{-1}$); б) – порівняння в діапазоні характеристичних піків поліаміду ($1400-1800 \text{ см}^{-1}$)

З рисунку 3.20 (а), видно, що після відмивання модифікованої активним хлором обробленої розчином натрію метабісульфіту та гліцерину мембрани відбулось падіння піку смуги поглинань при валентних коливаннях О-Н груп за хвильових чисел $3200-3600 \text{ см}^{-1}$, що пояснюється вимиванням стабілізаційного розчину, що містив велику кількість OH^- груп.

При аналізі рисунку 3.20 (б) простежується зміна характерних піків/смуг для поліамідного шару після модифікації, при хвильових числах [116]:

- 1664 см^{-1} пік віднесений до смуги амідів I, що обумовлений переважно розтягуванням $\text{C}=\text{O}$, а також розтягуванням $\text{C}-\text{N}$ та вібрацією деформації $\text{C}-\text{N}-\text{N}$;
- 1609 см^{-1} пік є представником вібрації розтягування кільця $\text{C}=\text{C}$;
- 1542 см^{-1} пік відноситься до смуги амідів II пов'язаний із згинанням $\text{N}-\text{H}$ у площині та згином $\text{N}-\text{H}$ у карбонільній групі.

При подальшому аналізі піків з рисунку 3.20 (б), спостерігається, що після модифікації пік амідів II зміщений на нижчу частоту та менш інтенсивний. Це відбувається через розрив водневих зв'язків, що викликаний хлоруванням та

перетворенням N–H в N–Cl, та призводить до «придушення» характерного піку. Зменшення інтенсивності піку розтягування C=C відбувається, внаслідок хлорування ароматичних кілець за механізмом Ортона, так і через гідроліз, що призводить до розкладання поліаміду та утворення карбонових та хінонових груп. Також помічено, що інтенсивність смуги амідів I зменшилась, із зміщенням до більш високого хвильового числа. Оскільки C=O розтягнення бензойної кислоти знаходиться на 1680 см^{-1} , можна припустити, що розрив водневих зв'язків між групами C=O і N–H і утворення додаткових карбоксильних груп шляхом гідролізу сприяли цьому зсуву.

3.4.2. Визначення морфологічних змін модифікованих поліамідних мембранних елементів

Проведено порівняння зміни морфології полієфірсульфонового шару нової зворотноосмотичної, модифікованої та модифікованої обробленої натрієм метабісульфітом та гліцерином мембранних полотен за допомогою скануючої електронної мікроскопії, отримані знімки яких наведені на рисунках 3.21 (а, б, в).

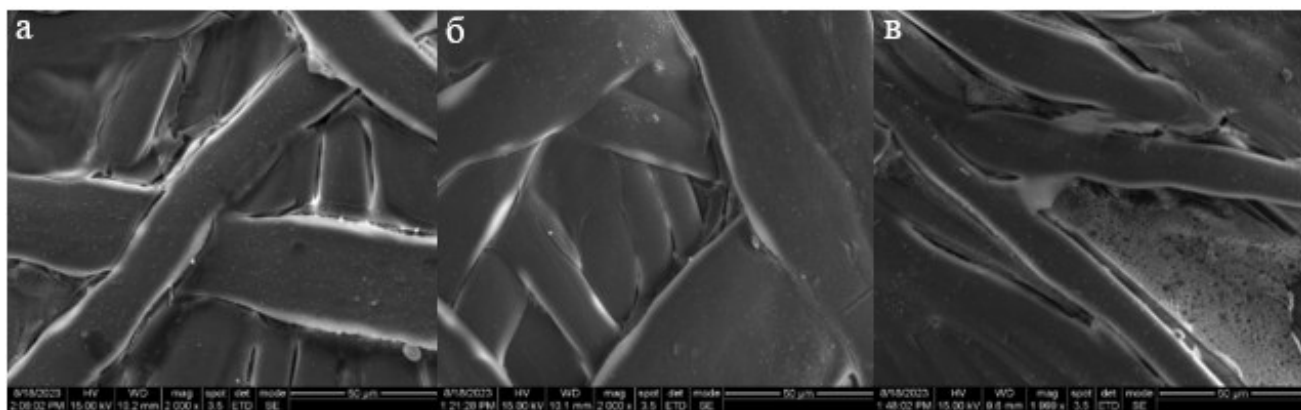


Рисунок 3.21 – SEM-зображення полієфірсульфонового шару мембранних полотен: а) – нового ЗО; б) – модифікованого; в) – модифікованого обробленого натрієм метабісульфітом та гліцерином (селективність модифікованого елементу 54 %)

Розглядаючи детальніше знімки поліефірсульфонового шару з поліамідної мембрани, на новому мембранному полоті (рисунок 3.21 (а)) є невеликі вкраплення, що може свідчити про присутність консерванту. Після впливу розчину активного хлору (рисунок 3.21 (б)) структура поліефірсульфону стала більш рівномірною. Це може свідчити про вимивання консервуючого розчину та те, що активний хлор не повипливав на структуру поліефірсульфону, тобто можна зробити висновок, що механічні властивості мембранного полотна залишились незмінними. Після впливу стабілізаційного розчину (рисунок 3.21 (в)) структура поліефірсульфонового шару не змінилась, проте в його порах помітні білі плями, що може свідчити про присутність суміші натрію метабісульфіту та гліцерину, які запобігають злипанню пор поліефірсульфонового шару та перешкоджають повному висиханню мембранного полотна. Наявність стабілізаційного розчину в порах також підтверджується даними FTIR (рис. 3.20), де спостерігається суттєва кількість гідроксильних груп.

Також досліджено зміну морфології поверхні поліамідного шару за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Результати представлені на рисунках 3.22 (а, б, в).

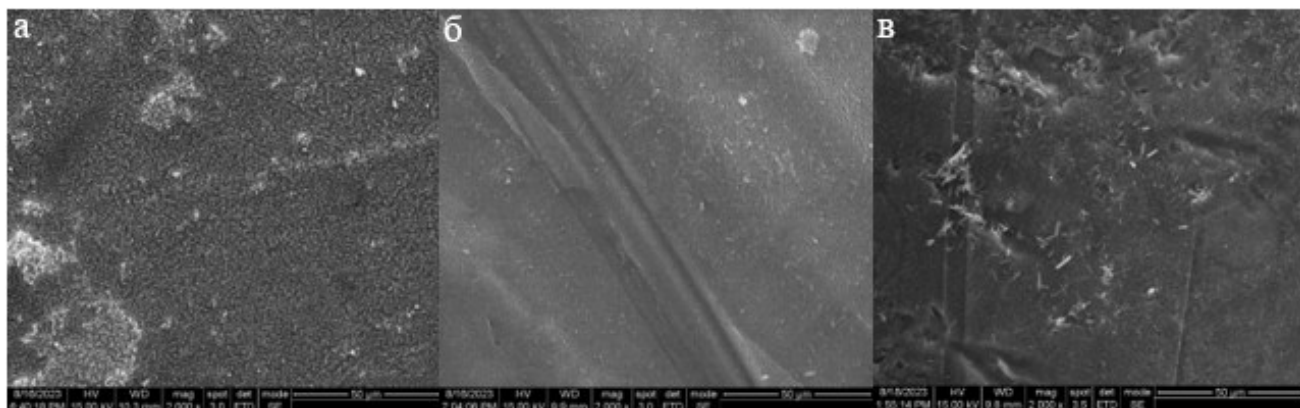


Рисунок 3.22 – SEM-зображення поліамідного шару мембранного полотна:

- а) – нового ЗО; б) – модифікованого активним хлором; в) – модифікованого обробленого натрієм метабісульфітом та гліцерином (селективність модифікованого елементу 54 %)

При аналізі рисунку рисунку 3.22 (а) можна відзначити, що морфологія поверхні поліамідного шару з нової ЗО мембрани має шорстку структуру «хребтів та долин», що є типовим для ароматичних поліамідних мембран. У модифікованій мембрани (рисунок 3.22 (б)) поліамідний шар став на багато гладкішим, що спричинено гідролізом каталізованим хлоруванням. Зменшення шорсткості поверхні підвищує стійкість активного шару проти утворення забруднень, оскільки забрудники менше осідають на більш гладких мембранах. Більш шорстка поверхня збільшує площу поверхні мембранного полотна та створює більше місця для прикріплення мікроорганізмів та інших забруднюючих речовин [117]. Спостережувані зміни в морфології поверхні мембран, ймовірно, можна пояснити конформаційними деформаціями поліамідних ланцюгів. Появи полісульфонового шару, або пор не було виявлено. Після використання стабілізаційного розчину метабісульфіту та гліцерину (рисунок 3.22 (в)) помітне нерівномірне утворення кристалічних залишків на поверхні мембранного полотна. Дані кристали утворюються при висиханні розчину натрію метабісульфіту та гліцерину, та свідчать саме про кристалізацію натрію метабісульфіту. Даний процес не наносить шкоди поліамідному шару та після встановлення мембранного елементу та його запуску у роботу змивається водою з поверхні поліамідного полотна.

Результати SEM та FTIR підтвердили, що попри зниження селективності повна деградація ПА шару не відбулась.

3. 4.3. Вимірювання гідрофільності поверхні мембранних полотен

Досліджено зміну гідрофільності поверхні поліамідного шару ЗО та модифікованих мембранних полотен, опис яких наведений в таблиці 3.9. На рисунку 3.23 наведені результати вимірювання гідрофільності досліджуваних зразків.

Таблиця 3.9 – Опис досліджуваних зразків для визначення гідрофільності та дзета-потенціалу.

Полотно	Опис мембранного полотна
Нова	Полотно з нового ЗО елемента
Модифікована Cl	Полотно з модифікованого активним хлором (Cl) елементу селективністю 53 %, не оброблено стабілізаційним розчином
Модифікована Cl+Г	Полотно з модифікованого активним хлором елементу селективністю 53 %, що оброблено стабілізаційним розчином гліцерину (Г) 5%
Модифікована Cl+МТБС	Полотно з модифікованого активним хлором елементу селективністю 53 %, що оброблено стабілізаційним розчином натрію метабісульфіту (МТБС) 1%
Модифікована Cl+МТБС+Г	Полотно з модифікованого активним хлором елементу селективністю 53 %, що оброблено стабілізаційним розчином, що містить натрій метабісульфіт 1% та гліцерин 5%
Модифікована Cl+МТБС+Г відмита	Полотно з модифікованого активним хлором елементу селективністю 53 %, що оброблено стабілізаційним розчином, що містить натрій метабісульфіт 1% та гліцерин 5 %, відмито демінералізованою водою

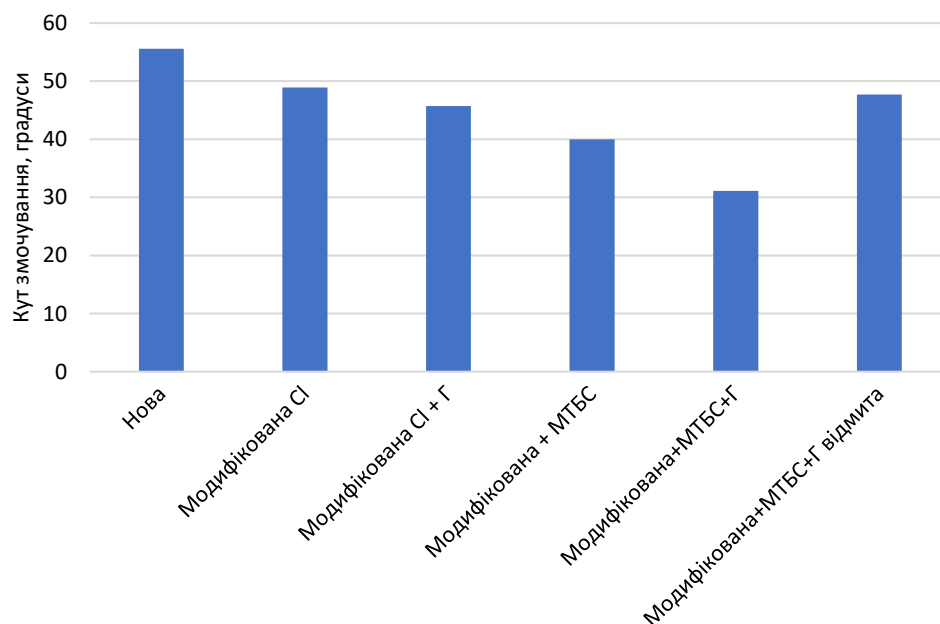


Рисунок 3.23 – Значення контактного кута змочуваності нової ЗО та модифікованих мембранних полотен

Дані вимірювання контактного кута, представлені на рисунку 3.23, показують невелике, але помітне збільшення гідрофільності на 14 % в результаті модифікації мембрани розчином активного хлору (Модифікована СІ). Зменшення значень контактного кута змочування пов'язане з хлоруванням поліамідного шару мембрани, що призвело до більшої гідрофільності поверхні мембрани внаслідок збільшення кількості карбонових груп. Крім того, розрив водневих зв'язків між карбонільними та амінними функціональними групами в полімерній матриці мембрани внаслідок дії хлору також призводить до більш гідрофільної поверхні мембрани [81]. При обробці мембрани розчином гліцерину (Модифікована СІ+Г), натрію метабісульфіту (Модифікована СІ+МТБС) та комбінації натрію метабісульфіту з гліцерином (Модифікована СІ+МТБС+Г), гідрофільність також зростає через те, що дані залишки стабілізаційного розчину сприяють змочуваності поверхні мембрани, оскільки гідроксильні групи гліцерину можуть утворювати водневі зв'язки з водою, а натрій метабісульфіт є гарно розчинною сполукою у воді, що може взаємодіяти з гідратаційним шаром, який утворюється на поверхні мембрани у водному середовищі. Проте вплив стабілізаційного розчину є короткотривалим та після відмивання мембранного елементу водою (Модифікована СІ+МТБС+Г відмита) значення контактного кута повертається до стартового значення модифікованого мембранного полотна розчином активного хлору.

Збільшення гідрофільності значно впливає на затримання на поверхні мембрани різних забрудників та утворення фоулінгу. Так, органічні речовини частіше адсорбуються на поверхні більш гідрофобних мембран. Зазвичай адгезія органічних забруднювачів часто базується на гідрофобних взаємодіях між гідрофобною поверхнею та гідрофобними забруднювачами. На гідрофільних поверхнях ці взаємодії значно слабші або взагалі відсутні. Аналогічним чином можна пояснити і зменшення утворення біофоулінгу на поверхні більш гідрофільної модифікованої мембрани. Також гідрофільні поверхні ускладнюють утворення біоплівки, що прикріплюється до поверхонь мембран [59]. Такі поверхні можуть демонструвати ефект самоочищення, при якому вода легко стікає,

змиваючи забрудники, перешкоджаючи їхньому прикріпленню. Таким чином більш гідрофільна поверхня може подовжити строк експлуатації модифікованих мембранних елементів.

Також збільшення гідрофільності мембран модифікованих елементів може частково пояснити зростання продуктивності за пермеатом.

3.4.4. Дослідження зміни поверхневого заряду поліамідного шару

Вплив процесу модифікації з обробкою стабілізаційним розчином та окремо його компонентів на зміну поверхневого заряду мембрани досліджували за допомогою вимірювання дзета-потенціалу, що наведено на рисунку 3.24. Опис зразків ЗО та модифікованих мембранних полотен, що використовувались у дослідженні наведений в таблиці 3.9.

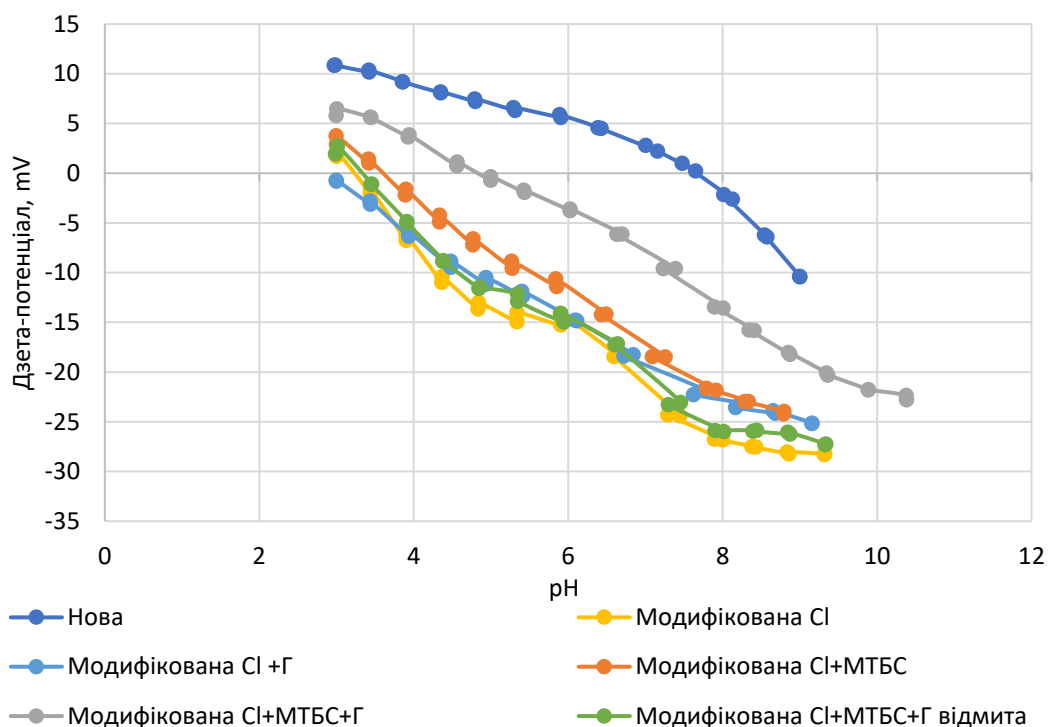


Рисунок 3.24 – Значення дзета-потенціалу нової ЗО та модифікованих мембранних полотен за різних значень pH

З рисунку 3.24 видно, що після модифікації мембрани, шляхом впливу розчину активного хлору, призвело до більш негативного заряду поверхні мембрани (Модифікована Cl). Нова 3О поліамідна мембрана має ізоелектричну точку за значення рН 7,6. При рН нижче ізоелектричної точки мембрана позитивно заряджена через протонування аміної функціональної групи. Навпаки, більш негативний дзета-потенціал при більш високих рН можна пояснити депротонуванням карбонової кислоти та функціональних груп мембран [118]. Після проведення модифікації шляхом обробки мембранного елемента розчином активного хлору, дзета-потенціал значно знизився (Модифікована Cl). Під дією хлору аміногрупа N-H перетворюється на групу N-Cl, що не має водневого зв'язку. Зменшення кількості функціональних груп аміну призводить до зниження ізоелектричної точки. З іншого боку, розщеплення поліамідного ланцюга під дією хлору призводить до збільшення кількості вільних карбонових груп, через що дзета-потенціал стає більш негативним. Зниження значення дзета потенціалу може посилити електростатичну взаємодію між мембраною та негативно зарядженими розчиненими речовинами і, таким чином, призвести до збільшення їх відштовхування від поверхні полотна. Так, негативно заряджена поверхня була визнана менш схильною до біообростання, ніж позитивно заряджена поверхня, оскільки багато бактерій у розчинах зазвичай несуть негативні електричні заряди. Крім того, зменшення електричного заряду призводить до більшого відштовхування органічних речовин, що володіють негативним зарядом [59]. При обробці як стабілізаційним розчином натрій метабісульфітом та гліцерином (Модифікована Cl+MTBC+Г), так і окремих розчинів гліцерину (Модифікована Cl+Г) та натрій метабісульфіту (Модифікована Cl+MTBC) дзета-потенціал зростає через утворення певного шару, що нівелює зменшення дзета-потенціалу, проте після відмивання від даних залишків цей ефект зникає (Модифікована Cl+MTBC+Г відмита). Відповідно цього, для модифікованої відмитої мембрани ізоелектрична точка змістилась до значення рН 3,4.

3.4.5. Дослідження середнього радіусу пор мембранних полотен

Для пояснення збільшення проходження солей через мембрану було досліджено середній радіус пор модифікованих мембранних полотен та порівняно його з радіусом пор ЗО мембранного полотна, що отримані з відповідних мембранних елементів. Визначення проводилось за методикою Сарболукі, що описано в розділі 2.2.9. Результати представлені в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 – Результати визначення середнього радіусу пор ЗО та модифікованого мембранного полотна

Тип мембранного полотна	Розчин	Радіус Стокса електронейтральної речовини, Å	Селективність, %	\bar{r}_p , Å
ЗО	Водопровідна вода	-	97,2	-
	Гліцерин	2,6	41,7	-
	Глюкоза	3,6	89,2	4,04
	Сахароза	4,3	99,2	-
Модифіковане	Водопровідна вода	-	54	-
	Гліцерин	2,6	39	-
	Глюкоза	3,6	80,0	4,5
	Сахароза	4,3	96,3	-

З даних наведених в таблиці 3.10 видно, що для визначення середнього радіусу пор як нового ЗО, так і модифікованого мембранного полотна використовували розчин глюкози. Визначення середнього радіусу пор по відношенню до гліцерину за даною методикою виявилось не можливим, через значення селективності <80 %, а по відношенню до сахарози через майже повне її відторгнення. Згідно з отриманих даних середній радіус пор мембранного полотна,

що отриманий з мембранних елементів збільшився з 4,04 для нового ЗО мембранного полотна до 4,5 Å, для модифікованого мембранного полотна, з селективністю 54 %. Дані значення пояснюють зменшення селективності та зростання продуктивності ЗО мембранних полотен. Водночас пояснюють незмінність відторгнення органічних речовин та сполук заліза.

Висновки підрозділу 3.4

Після проведення FTIR, доведено процес модифікації поверхні поліамідного мембранного полотна, що зазнає зменшення піків амідів I, амідів II та піку розтягування C=C. Такі зміни відбуваються внаслідок проведення впливу активного хлору на поліамідний шар.

Після модифікації мембранних елементів, поліамідний шар полотна стає більш гладким, при цьому зміни поліефірсульфонового шару не помічено, що підтверджено знімками SEM. Доведено за допомогою вимірювання кута змочуваності та дзета-потенціалу, що поліамідний шар модифікованого мембранного полотна стає більш гідрофільним, та негативно зарядженим.

Досліджено, що модифікація призводить до збільшення розміру пор мембранного полотна з 4,04 до 4,5 Å у порівнянні з новим ЗО.

3.5. Порівняння матеріальних балансів за основними забруднювачами при пілотних випробуваннях нового та модифікованого мембранних елементів

У ході пілотних випробувань додатково проводили порівняння ЗО та модифікованих мембранних елементів. Пілотні дослідження описані у розділі 2.3. З кожного елементу було отримано 10000 дм³ очищеної води, та зводили матеріальний баланс по основним забруднювачам (сухому залишку, іонам жорсткості, кальцію, магнію, карбонатам, забарвленості, силікатам та залізу), тобто які речовини проходить в пермеат, скидається разом з концентратом та речовини, що теоретично залишаються на поверхні мембранних елементів. Результати дослідження наведені в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11 – Розподілення домішок між пермеатом, концентратом та поверхнею мембранного полотна після отримання 10000 дм³ пермеату з водопровідної води м. Київ для ЗО та модифікованого мембранного елементу

Домішки	ЗО елемент (селективність 97 %)			Модифікований елемент (селективність 51%)		
	Пермеат	Концентрат	Фоулінг	Пермеат	Концентрат	Фоулінг
Сухий залишок, %	1,4	90,9	7,7	32,9	66,9	0,2
Жорсткість, %	0,5	97,0	2,5	29,7	70,3	0,1
Кальцій, %	0,4	97,2	2,4	28,4	71,5	0,1
Магній, %	0,9	96,6	2,5	35,1	64,7	0,3
Карбонати, %	1,4	91,9	6,7	33,0	66,2	0,8
Органічні речовини, %	0	85,0	15,0	0,6	88,2	11,2
Силікати, %	2,3	90,2	7,5	44,7	52,9	2,4
Залізо, %	0	73	27	0	86,1	13,9

З даних наведених в таблиці 3.11 видно чітку різницю між двома мембранними елементами. Так, на модифікованому елементі значна частка сухого залишку, жорсткості, іонів кальцію та магнію, карбонатів, а також силікатів проходять через мембранний елемент в очищену воду, внаслідок чого вода стає більш мінерально збалансованою, на відміну від ЗО мембранного елементу. Попри це органічні речовини, які визначались за забарвленістю води майже не проходять як через ЗО, так і через модифікований мембранні елементи. Внаслідок збільшення проходження солей через модифікований мембранний елемент їх кількість у концентраті зменшується на відміну від даних отриманих на ЗО елементі. Значна різниця між ЗО та модифікованим мембранним елементом спостерігається у кількості залишків на мембрані. Так, згідно отриманих розрахункових даних

залишків речовин на модифікованому мембранному елементі, теоретично осідає значно менша кількість солей, які відповідають за сухий залишок, що включають солі жорсткості, кальцію, магнію, силікати, залізо, карбонати та органічних речовин. Менша кількість забрудників, що осідає на модифікованому мембранному полотні пояснюється більш гладкою поверхнею поліамідного шару, більшою гідрофільністю, а також більш негативним дзета-потенціалом поверхні модифікованого мембранного полотна. Значно меншу кількість солей кальцію та магнію, що осідають на модифікованому полотні можна пояснити значно меншим значенням концентраційної поляризації, адже частина солей проходить в пермеат та не сконцентровується на прикордонному поліамідному шарі внаслідок чого і не осідає на поверхні мембранного полотна.

РОЗДІЛ 4

ЕКОЛОГІЧНА ТА ЕКОНОМІЧНА ДОЦІЛЬНІСТЬ ПРОВЕДЕННЯ ПРОЦЕСУ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МЕМБРАННИХ ЕЛЕМЕНТІВ

4.1 Екологічні розрахунки

На даний час популярним у галузі водоочищення став термін «екоефективність», що означає підвищення екологічної ефективності технологічного процесу за рахунок використання меншої кількості матеріалів та ресурсів у сукупності із зменшенням обсягу відходів. У випадку процесу зворотного осмосу це може означати зменшення забруднення навколишнього середовища шляхом повторного використання та прямої переробки відпрацьованих мембранних елементів. За рахунок проведення процесу регенерації та подовження життєвого циклу мембранних елементів можливо не лише зменшити кількість відходів, а і знизити навантаження на природні ресурси за рахунок зменшення використання сировини з якої виготовляється новий продукт. Тому при розрахунках екологічних переваг процесу регенерації та подовження життєвого циклу мембранних елементів слід враховувати не лише шкоду навколишньому середовищу від викидів відпрацьованих елементів, а і споживання ресурсів та вплив на навколишнє середовище при виробництві нових елементів. Зменшення кількості відходів та використання ресурсів за рахунок процесу регенерації, знижує тиск на навколишнє середовище, який створює новий продукт.

За даними щорічно лише в Україні продається та використовується близько 2000 зворотноосмотичних комерційних 500 GPD мембранних елементів. Згідно з характеристик даних мембранних елементів, їх термін використання становить від 6 до 12 місяців, або як було експериментально встановлено до падіння залишкової продуктивності до рівня 30 %, що відповідає отриманню 32000 дм³ пермеату. Після завершення зазначеного експлуатаційного циклу, дані мембрани викидаються на сміттєзвалища, що утворює близько 2 тон твердих відходів полімерного

походження. Через тривалий період розкладання, що перевищує кілька сотень років, це створює загрозу для навколишнього середовища.

Відповідно до літературних джерел, відомо, що лише близько 70 % [39] даних мембранних елементів є забруднені тим чи іншим видом фоулінгу, інші ж зазнають окислення або фізичного пошкодження поліамідного шару, і не підлягають регенерації. Відповідно до наведених даних, на рік в Україні можливо піддавати регенерації близько 1400 мембранних елементів. Кожний регенований мембранний елемент, означає меншу кількість відходів, що могли б потрапляти на сміттєзвалище, викликаючи екологічні проблеми забруднення ґрунтів та водних ресурсів, що можуть вивільнятися з полімерних матеріалів.

Вплив процесу регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів комерційного ряду на навколишнє середовище розраховано за методикою витрат матеріалів на одиницю продукції та коефіцієнтів інтенсивності маси [73], що висвітлені Вуппертальським інститутом у 2014 р [119]. Для розрахунку враховуються всі ресурси, що використовуються при виробництві мембранних елементів, серед яких абіотичні ресурси, вода та повітря. Абіотична сировина включає всі викопні матеріали, у тому числі і паливо, вилучені для виробництва продукту. Категорія води враховує використання всіх потоків води, у тому числі навіть воду для охолодження в промисловості. Категорія повітря враховує все повітря, що хімічно або фізично перероблене та пов'язана з викидами CO₂.

Для розрахунку екологічної ефективності як одиниця розглядався один мембранний елемент CSV 3012 500 GPD, масою 1 кг. Маси складових матеріалів мембранного елемента наведено в таблиці 4.1, а коефіцієнти інтенсивності маси згідно даних Вуппертальського інституту, для складових мембранного елемента, наведені в таблиці 4.2 [119].

Таблиця 4.1 – Маса складових матеріалів мембранного елемента CSV 3012 500 GPD

Компонент мембранного елемента	Складові	Маса складових, г
Вихідний спейсер	Поліпропілен	90,0
Клей	Поліуретан	110,0
Мембранне полотно (тонкошаровий композит)	Ароматичний поліамід	5,1
	Мікропористий полісульфон	114,5
	Поліефірсульфон	343,7
Зовнішня оболонка	Поліестер	13,3
Пермеатний спейсер	Поліетилен тетрафтолат	141,5
Пермеатна трубка	Акрилонітрил бутадієн стирол	165,2
Гумові ущільнюючі кільця	Гума	16,7
Загалом		1000

Таблиця 4.2 – Коефіцієнти інтенсивності маси матеріалів зворотньоосмотичних мембранних елементів [119]

Складові	Коефіцієнти інтенсивності маси на категорію		
	Абіотична	Водна	Повітряна
Акрилонітрил бутадієн стирол	3,97	206,89	3,75
Поліестер	1,84	296,25	2,01
Поліамід	5,51	921,03	4,61
Поліетилен тетрафтолат	6	205	3,5
Поліефірсульфон	4,32	166,96	2,43
Поліпропілен	2,09	35,8	1,48
Поліуретан	7,52	532,39	3,42
SBR – гума	5,7	146	1,65

Похибкою в розрахунках є те, що не враховуються екологічні переваги переробки полісульфону, оскільки Інститутом Вупперталя не було опубліковано коефіцієнти інтенсивності маси. Тому даний розрахунок є наближеним, без врахування екоефективності від переробки полісульфону. Однак цей факт не впливає на оцінку інших екологічних здобутків.

При розрахунках екологічних переваг враховано негативний вплив від регенерації через застосування миючих засобів. Очевидно що застосування миючих засобів має негативний вплив на навколишнє середовище. Оскільки для регенерації в даному дослідженні використовувались розчини Ecoclean 203 та 211, для проведення наближених розрахунків були застосовані відповідні значення коефіцієнтів інтенсивності маси для речовин NaOH та HCl. Також враховано вплив окисного режиму регенерації із застосуванням натрію гіпохлориту. Коефіцієнти інтенсивності маси хімічних речовин, що використовували для регенерації мембранних елементів наведені в таблиці 4.3 [119].

Таблиця 4.3 – Коефіцієнти інтенсивності маси хімічних продуктів, що використовували для регенерації мембранних елементів [119]

Відходи	Коефіцієнти інтенсивності маси на категорію		
	Абіотична	Водна	Повітряна
NaOH	2,76	90,31	106
HCl	3,03	40,66	0,38
Вода	0,01	1,3	0
NaClO*	3,12	93,84	1,07

*згідно з [73].

Для розрахунку витрат матеріалів на одиницю продукції слід використовувати формулу 4.1.

$$\theta = m \cdot \text{KIM}_{\text{аб}} + m \cdot \text{KIM}_{\text{вод}} + m \cdot \text{KIM}_{\text{пов}}, \quad (4.1)$$

де, θ – витрата матеріалів на одиницю продукції, кг;

m – маса матеріалу, кг;

$\text{KIM}_{\text{аб}}$, $\text{KIM}_{\text{вод}}$, $\text{KIM}_{\text{пов}}$ – коефіцієнти інтенсивності маси для кожної категорії (абіотичної, водної та повітряної відповідно).

У таблиці 4.4 представлені розраховані за формулою (4.1) екологічні переваги від регенерації одного мембранного елементу

Таблиця 4.4 – Екологічні переваги внаслідок переробки одного зворотноосмотичного мембранного елементу CSV 3012 500 GPD

Відходи	Перероблений матеріал, кг	Коефіцієнти інтенсивності маси на категорію			Витрата матеріалів на одиницю продукції (кг)
		Абіотична	Водна	Повітряна	
Акрилонітрил бутадієн стирол	0,1652	0,7	34,2	0,6	35,5
Поліуритан	0,11	0,8	58,6	0,4	59,8
Поліестер	0,0133	0,02	4,0	0,03	4,0
Поліамід	0,0051	0,03	4,7	0,02	4,7
Поліетилен тетрафтолат	0,1415	0,8	29,0	0,5	30,3
Поліефірсульфон	0,3437	1,5	57,4	0,8	59,7
Поліпропілен	0,09	0,18	3,2	0,1	3,5
Полісульфон	0,1145	-	-	-	0
SBR – гума	0,0167	0,1	2,4	0,03	2,6
Сума	1	4,2	193,4	2,5	200,1

Розрахунки за даною методикою із застосуванням коефіцієнтів інтенсивності маси свідчать, що при переробці одного мембранного елемента можливо уникнути виробництва 4,2 кг абіотичних матеріалів, забруднення 2,5 кг повітря та 193,4 кг води. Підсумовуючи наведені значення отримуємо 200,1 кг матеріалу, що не вилучається з навколишнього середовища та не забруднює його при переробці одного мембранного елемента.

Враховано несприятливий вплив, що спричинений процесом регенерації та застосуванням миючих засобів, розрахунки якого наведені в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Враховано несприятливий вплив, що спричинений процесом регенерації одного мембранного елемента CSV 3012 500 GPD

Відходи	Використаний матеріал, кг	Коефіцієнти інтенсивності маси на категорію			Витрата матеріалів на одиницю продукції (кг)
		Абіотична	Водна	Повітряна	
NaOH	0,11	0,3	9,9	11,7	21,9
HCl	0,19	0,6	7,7	0,1	8,4
Вода	49,05	0,5	63,8	0	64,3
NaClO	0,15	0,5	14,1	0,2	14,7
Сума	49,5	1,8	95,5	11,9	109,2

При регенерації одного мембранного елемента несприятливий вплив на навколишнє середовище оцінюється в 109,2 кг. Згідно розрахованих даних можна визначити перевагу для навколишнього середовища, що становить 90,9 кг на мембранний елемент. Тобто при заміні 1400 нових 3О мембранних елементів на регеновані, можна передбачити 127 260 кг речовин, що не вилучаються та не забруднюють навколишнє середовище. Також слід врахувати кількість матеріалу, що не відправляється на сміттєзвалище щорічно, що становить 1400 кг/рік в масштабах України.

4.2 Визначення економічної ефективності

Розраховано економічну ефективність від застосування регенованих мембранних елементів у порівнянні з новими. Для цього враховано вартість витратних матеріалів, що застосовувались при регенерації (таблиця 4.6).

Таблиця 4.6 – Кількість, ринкові ціни та вартість витратних матеріалів, що використовуються для регенерації одного елемента

Витрати	Кількість, кг (кВт)	Ціна, грн/кг (грн/кВт)	Вартість, грн
Есосclean 211	0,4	427,5	188,1
Есосclean 203	0,4	427,5	188,1
Вода	49,05	0,03	1,47
NaClO	0,15	150	22,5
Енергія, кВт	4,12	4,32	17,82
Загалом			417,99

З даних наведених в таблиці 4.6 видно, що для регенерації одного елемента слід витратити 417,99 грн. Додатково враховані капітальні та експлуатаційні витрати, що наведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 – Капітальні та експлуатаційні витрати

Витрати	Опис	Ціна, грн	Ціна грн/елемент
Загальні капітальні	Обладнання	79200	-
Експлуатаційні	Амортизація	-	11,31
	Вода і хімікати	-	417,99
	Праця	-	500,0
Загальні експлуатаційні		-	929,3

Капітальні витрати обґрунтовуються застосуванням системи регенерації та становлять 79200 грн. Загальні експлуатаційні витрати, що враховують амортизацію, воду та хімікати для регенерації, оплату праці та технічне обслуговування складають 929,3 грн/елемент. Припущено, що з урахуванням

транспортних витрат, що становлять додаткові 12 % [73], вартість одного регенованого мембранного елемента становитиме 1040,8 грн.

Ринкова вартість одного нового ЗО мембранного елемента складає 6300 грн [92]. При переробці одного відпрацьованого ЗО мембранного елемента витрати складають 1040,8 грн. Згідно до цього при використанні регенованих мембранних елементів можна уникнути вартості 5259,2 грн за один елемент у порівнянні з використанням нових, тобто економія складає 83,5 %. При одноразовій заміні 1400 таких мембранних елементів економічний ефект складатиме 7 362 880 грн.

Можливість багатократного проведення процесу регенерації комерційних зворотноосмотичних елементів та їх багаторазового використання у процесах очищення води в рамках даної роботи не вивчалась, і є предметом подальших досліджень.

Висновки розділу 4

Наведені результати підтверджують, що процес регенерації відпрацьованих ЗО мембранних елементів запропонованим методом, виправданий з точки зору екоефективності. Так, екологічні переваги від процесу застосування регенерації в масштабі 1400 мембранних елементів становлять 127 260 кг матеріалів, що не вилучаються та не забруднюють навколишнє середовище, та 1400 кг, що не викидаються на сміттєзвалища.

Використання регенованих комерційних мембранних елементів є економічно доцільним. Розраховано, що при заміні 1400 нових мембранних елементів на регеновані вдасться зекономити 7 362 852 грн.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що ефективність регенерації залежить від ступеню відпрацьованості комерційних елементів, яка обмежується значенням відносної продуктивності відпрацьованого елементу не менше 26 %. Результати пілотних досліджень процесу очищення київської водопровідної води показали, що характеристики регенованих елементів не відрізняються від нових, а їх використання дозволяє одержати питну воду, яка відповідає вимогам до безпечної, але не фізіологічно повноцінної.

2. Досліджено процес модифікації комерційних нових та регенованих зворотньоосмотичних мембранних елементів та встановлено раціональні умови його проведення. Встановлені дози хлору та час експозиції, що необхідні для одержання мембранних елементів із заданою селективністю. Показано, що властивості нових модифікованих та регенованих модифікованих елементів практично співпадають. Проведені пілотні випробування процесу очищення київської водопровідної води, результати яких доводять ефективність використання модифікованих мембранних елементів із заданою селективністю в установках комерційного призначення для виробництва безпечної та фізіологічно повноцінної питної води.

3. Досліджено характер змін властивостей поліамідного шару мембранного полотна в результаті модифікації та показано збільшення гладкості, гідрофільності (на 14 %), розміру пор (на 10 %) та зниження дзета-потенціалу. Вказані зміни приводять до зменшення утворення флулінгу на модифікованому мембранному елементі у порівнянні з новим.

4. Розраховані екологічні переваги від процесу застосування регенерації, що для України на сьогодні становить 127 260 кг матеріалів, що не вилучаються з навколишнього середовища та не забруднюють його, та 1400 кг, що не викидаються на сміттєзвалища, за умови регенерації 1400 елементів. Розраховано, що при використанні такої кількості регенованих елементів замість нових, економія буде складати 7 362 880 грн.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Про затвердження Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10) : Наказ МОЗ України від 12.05.2010 № 400 : станом на 22 берез. 2022 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text> (дата звернення: 15.05.2022).
2. Directive - 2020/2184 - EN - eur-lex. *EUR-Lex – Access to European Union law – choose your language*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj> (date of access: 17.03.2022).
3. National primary drinking water regulations. *US EPA*. URL: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations> (date of access: 01.02.2022).
4. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum. *World Health Organization (WHO)*. URL: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950> (date of access: 24.12.2021).
5. Дрікер Ю. Карта якості води: зміни в умовах війни. *Вода і водоочисні технології*. 2023. Т. 105-106, № 1-2. С. 48–57.
6. Фільтруючий матеріал Calcite 15,6 л. ➤ *Фільтри для води • Купити фільтр для очистки води ECOSOFT*. URL: <https://ecosoft.ua/ua/filtruyushchiy-material-calcite/> (дата звернення: 26.11.2022).
7. Фільтруючий матеріал Corosex 18,7 л. ➤ *Фільтри для води • Купити фільтр для очистки води ECOSOFT*. URL: <https://ecosoft.ua/ua/filtruyushchiy-material-corosex/> (дата звернення: 26.11.2022).
8. Application of magnesium oxide media for remineralization and removal of divalent metals in drinking water treatment: a review / L. Szymoniak et al. *Water*. 2022. Vol. 14, no. 4. P. 633. URL: <https://doi.org/10.3390/w14040633> (date of access: 23.12.2022).

9. Давидок А. О. Технологія домінералізації води для побутової системи зворотнього осмосу : Магістерська дисертація. Київ, 2017. 91 с.
10. Всередині аквабоксу чистої води. *BWT Aqua*. URL: <https://bwtaqua.com.ua/inside-bwt/> (дата звернення: 21.01.2023).
11. Серія видань Світ сучасної водоподготовки. Технологічні рішення: під ред. Мітченко Т.Є. — К.: ВУВТ WATERNET, 2021 — 80 с. — ISBN 978–966–97940–3–1
12. Lesimple A., Ahmed F. E., Hilal N. Remineralization of desalinated water: methods and environmental impact. *Desalination*. 2020. Vol. 496. P. 114692. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114692> (date of access: 11.03.2023).
13. Al-Naama A.-R. A., Simcock A. United Nations report. Chapter 28. Desalinization. *United Nations*. 2016. URL: https://www.un.org/depts/los/global_reporting/WOA_RPROC/Chapter_28.pdf (дата звернення: 28.03.2023).
14. Clinical autopsy of a reverse osmosis membrane module / G. Gonzalez-Gil et al. *Frontiers in chemical engineering*. 2021. Vol. 3. URL: <https://doi.org/10.3389/fceng.2021.683379> (date of access: 29.12.2021).
15. Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: a review / R. H. Hailemariam et al. *Advances in colloid and interface science*. 2020. Vol. 276. P. 102100. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102100> (date of access: 27.08.2023).
16. Controlled chlorination of polyamide reverse osmosis membranes at real scale for enhanced desalination performance / R. Verbeke et al. *Journal of membrane science*. 2020. Vol. 611. P. 118400. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118400> (date of access: 08.05.2022).
17. Recycled reverse osmosis membranes for forward osmosis technology / J. Contreras-Martínez et al. *Desalination*. 2021. Vol. 519. P. 115312. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115312> (date of access: 29.03.2024).

18. Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverse osmosis membranes / W. Lawler et al. *Desalination*. 2012. Vol. 299. P. 103–112. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.030> (date of access: 29.03.2024).
19. Characterization of fouling for a full-scale seawater reverse osmosis plant on the Mediterranean sea: membrane autopsy and chemical cleaning efficiency / M. Adel et al. *Groundwater for sustainable development*. 2022. Vol. 16. P. 100704. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100704> (date of access: 21.11.2024).
20. Reverse osmosis desalination: a state-of-the-art review / M. Qasim et al. *Desalination*. 2019. Vol. 459. P. 59–104. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.02.008> (date of access: 11.06.2022).
21. Asadollahi M., Bastani D., Musavi S. A. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: a review. *Desalination*. 2017. Vol. 420. P. 330–383. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.027> (date of access: 20.09.2024).
22. 4.14 End-of-Life Membranes: Challenges and Opportunities / R. García-Pacheco et al. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. 2017. P. 293–310. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.12254-1> (date of access: 24.01.2022).
23. Kedem O., Katchalsky A. Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes. *Biochimica et biophysica acta*. 1958. Vol. 27. P. 229–246. URL: [https://doi.org/10.1016/0006-3002\(58\)90330-5](https://doi.org/10.1016/0006-3002(58)90330-5) (date of access: 14.07.2024).
24. Spiegler K. S., Kedem O. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination*. 1966. Vol. 1, no. 4. P. 311–326. URL: [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(00\)80018-1](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)80018-1) (date of access: 15.07.2024).
25. Waniewski J. Osmotic and Gibbs–Donnan equilibrium for ions and neutral solutes. *Scientific reports*. 2023. Vol. 13, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-47592-w> (date of access: 15.07.2024).

26. A critical review of transport through osmotic membranes / J. Wang et al. *Journal of membrane science*. 2014. Vol. 454. P. 516–537. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.034> (date of access: 14.07.2024).
27. Mechanisms and models for water transport in reverse osmosis membranes: history, critical assessment, and recent developments / M. Heiranian et al. *Chemical society reviews*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1039/d3cs00395g> (date of access: 30.06.2024).
28. Hernandez A. Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method. *Journal of membrane science*. 1996. Vol. 112, no. 1. P. 1–12. URL: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00025-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00025-9) (date of access: 14.09.2023).
29. Nernst–Planck analysis of reverse-electrodialysis with the thin-composite pore-filling membranes and its upscaling potential / H. Kim et al. *Water research*. 2019. Vol. 165. P. 114970. URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114970> (date of access: 18.07.2024).
30. Kotelyanskii M. J., Wagner N. J., Paulaitis M. E. Molecular dynamics simulation study of the mechanisms of water diffusion in a hydrated, amorphous polyamide. *Computational and theoretical polymer science*. 1999. Vol. 9, no. 3-4. P. 301–306. URL: [https://doi.org/10.1016/s1089-3156\(99\)00020-3](https://doi.org/10.1016/s1089-3156(99)00020-3) (date of access: 21.06.2024).
31. Ridgway H. F., Orbell J., Gray S. Molecular simulations of polyamide membrane materials used in desalination and water reuse applications: recent developments and future prospects. *Journal of membrane science*. 2017. Vol. 524. P. 436–448. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.061> (date of access: 28.06.2024).
32. Reverse osmosis (RO) membrane market size global report, 2022 - 2030. *Polaris*. URL: <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/reverse-osmosis-membrane-market> (date of access: 28.01.2023).
33. Yang J.-Y., Li Y.-S., Huang B. Research on refurbishing of the used RO membrane through chemical cleaning and repairing with a new system. *Desalination*. 2013.

Vol. 320. P. 49–55. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.008> (date of access: 17.08.2024).

34. Efficacies and mechanisms of different cleaning strategies for NF and RO membranes in a full-scale zero liquid discharge system / H. Wang et al. *Journal of water process engineering*. 2023. Vol. 56. P. 104308. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104308> (date of access: 13.12.2023).

35. Grossi L. B., Lange L. C., Amaral M. C. S. Transition pathway towards more sustainable waste management practices for end-of-life reverse osmosis membranes: Challenges and opportunities in Brazil. *Journal of cleaner production*. 2024. P. 140571. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140571> (date of access: 24.10.2024).

36. Directive - 2008/98 - EN - Waste framework directive - EUR-Lex. *EUR-Lex – Access to European Union law – choose your language*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32008L0098> (date of access: 21.12.2021).

37. Al-Salem S. M., Lettieri P., Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. *Waste management*. 2009. Vol. 29, no. 10. P. 2625–2643. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004> (date of access: 28.08.2023).

38. Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies / P. S. Goh et al. *Desalination*. 2018. Vol. 425. P. 130–155. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.018> (date of access: 01.06.2022).

39. Gohil J. M., Suresh A. K. Chlorine attack on reverse osmosis membranes: Mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 541. P. 108–126. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.092> (date of access: 29.01.2023).

40. Jiang S., Li Y., Ladewig B. P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Science of the total environment*. 2017. Vol. 595. P. 567–583. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.235> (date of access: 14.06.2022).

41. Ju Y., Hong S. Nano-colloidal fouling mechanisms in seawater reverse osmosis process evaluated by cake resistance simulator-modified fouling index

- nanofiltration. *Desalination*. 2014. Vol. 343. P. 88–96.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.012> (date of access: 15.06.2022).
42. Hwang K.-J., Hsueh C.-L. Dynamic analysis of cake properties in microfiltration of soft colloids. *Journal of membrane science*. 2003. Vol. 214, no. 2. P. 259–273.
URL: [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(02\)00556-2](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(02)00556-2) (date of access: 21.06.2022).
43. Al-Amoudi A., Lovitt R. W. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of membrane science*. 2007. Vol. 303, no. 1-2. P. 4–28.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.002> (date of access: 16.06.2022).
44. Hong S., Elimelech M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of membrane science*. 1997. Vol. 132, no. 2. P. 159–181. URL: [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(97\)00060-4](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(97)00060-4) (date of access: 17.06.2022).
45. Hybrid electrocoagulation/electroflotation/electrodisinfection process as a pretreatment for seawater desalination / J. N. Hakizimana et al. *Chemical engineering science*. 2017. Vol. 170. P. 530–541.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.029> (date of access: 18.06.2022).
46. Huang S., Voutchkov N., Jiang S. C. Investigation of environmental influences on membrane biofouling in a Southern California desalination pilot plant. *Desalination*. 2013. Vol. 319. P. 1–9. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.016> (date of access: 26.11.2024).
47. Kwan S. E., Bar-Zeev E., Elimelech M. Biofouling in forward osmosis and reverse osmosis: measurements and mechanisms. *Journal of membrane science*. 2015. Vol. 493. P. 703–708. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.027> (date of access: 19.06.2022).
48. Biofouling—the Achilles heel of membrane processes / H. C. Flemming et al. *Desalination*. 1997. Vol. 113, no. 2-3. P. 215–225.
URL: [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(97\)00132-x](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(97)00132-x) (date of access: 20.06.2022).
49. Sutzkover I., Hasson D., Semiat R. Simple technique for measuring the concentration polarization level in a reverse osmosis system. *Desalination*. 2000.

Vol. 131, no. 1-3. P. 117–127. URL: [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(00\)90012-2](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)90012-2) (date of access: 26.10.2024).

50. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges / L. F. Greenlee et al. *Water research*. 2009. Vol. 43, no. 9. P. 2317–2348. URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010> (date of access: 08.12.2021).

51. Мітченко Т.Є., Пономарьов В.Л., Світлейша О.М., Макарова Н.В., Орестов Є.О., Малецький З.В., Василюк С.Л., Мудрик Р.Я., Сусь М.О., Гудим Н.В., Кульчий С.С. Серія видань. Світ сучасної водопідготовки. Методи і матеріали / К: ВУБТ WaterNet, 2019. — 132 с. — ISBN 978–966–97940–2–4.

52. Sagiv A., Semiat R. Backwash of RO spiral wound membranes. *Desalination*. 2005. Vol. 179, no. 1-3. P. 1–9. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.050> (date of access: 30.04.2023).

53. Fouling prevention, preparing for re-use and membrane recycling. Towards circular economy in RO desalination / J. Landaburu-Aguirre et al. *Desalination*. 2016. Vol. 393. P. 16–30. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.04.002> (date of access: 08.12.2024).

54. Qrenawi L. I., Abuhabib A. A. A review on sources, types, mechanisms, characteristics, impacts and control strategies of fouling in RO membrane systems. *Desalination and water treatment*. 2020. Vol. 208. P. 43–69. URL: <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26448> (date of access: 14.08.2024).

55. Unsteady-state shear strategies to enhance mass-transfer for the implementation of ultrapermeable membranes in reverse osmosis: a review / F. Zamani et al. *Desalination*. 2015. Vol. 356. P. 328–348. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.021> (date of access: 15.07.2024).

56. Handbook of Membrane Separations / ed. by A. K. Pabby, S. S. H. Rizvi, A. M. S. Requena. CRC Press, 2008. URL: <https://doi.org/10.1201/9781420009484> (date of access: 14.07.2024).

57. Peng H., Tremblay A. Y., Veinot D. E. The use of backflushed coalescing microfiltration as a pretreatment for the ultrafiltration of bilge water. *Desalination*. 2005.

Vol. 181, no. 1-3. P. 109–120. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.12.040> (date of access: 21.06.2024).

58. Ultrasound irradiation combined with hydraulic cleaning on fouled polyethersulfone and polyvinylidene fluoride membranes / M.-W. Wan et al. *Environmental technology*. 2013. Vol. 34, no. 21. P. 2929–2937. URL: <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.701235> (date of access: 22.06.2024).

59. Fouling control and modeling in reverse osmosis for seawater desalination: a review / N. Najid et al. *Computers & chemical engineering*. 2022. Vol. 162. P. 107794. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107794> (date of access: 08.10.2024).

60. Varin K. J., Lin N. H., Cohen Y. Biofouling and cleaning effectiveness of surface nanostructured reverse osmosis membranes. *Journal of membrane science*. 2013. Vol. 446. P. 472–481. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.064> (date of access: 25.05.2022).

61. Miguel J., Garcia-Fayos B., Sancho M. Membrane cleaning. *Expanding issues in desalination*. 2011. URL: <https://doi.org/10.5772/19760> (date of access: 26.05.2022).

62. Agnihotri B., Sharma A., Gupta A. B. Characterization and analysis of inorganic foulants in RO membranes for groundwater treatment. *Desalination*. 2020. Vol. 491. P. 114567. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114567> (date of access: 27.05.2022).

63. The tolerance of a thin-film composite polyamide reverse osmosis membrane to hydrogen peroxide exposure / R. Ling et al. *Journal of membrane science*. 2017. Vol. 524. P. 529–536. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.041> (date of access: 18.03.2023).

64. Ozone compatibility with polymer nanofiltration membranes / S. Ouali et al. *Journal of membrane science*. 2021. Vol. 618. P. 118656. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118656> (date of access: 27.05.2022).

65. Mudryk R., Mitchenko T. Shared automatic drinking water treatment and dispensing systems and methods of their optimization. *Water and water purification technologies. scientific and technical news*. 2023. Vol. 35, no. 1. P. 9–25. URL: <https://doi.org/10.20535/2218-930012023281111> (date of access: 27.01.2024).

66. Effect of pH on the ageing of reverse osmosis membranes upon exposure to hypochlorite / B. C. Donose et al. *Desalination*. 2013. Vol. 309. P. 97–105. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.09.027> (date of access: 17.06.2022).
67. Recycling of spent reverse osmosis membranes for second use in the clarification of wet-process phosphoric acid / K. Khaless et al. *Minerals*. 2021. Vol. 11, no. 6. P. 637. URL: <https://doi.org/10.3390/min11060637> (date of access: 25.02.2023).
68. Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane / G.-D. Kang et al. *Journal of membrane science*. 2007. Vol. 300, no. 1-2. P. 165–171. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.05.025> (date of access: 27.07.2022).
69. End-of-life RO membranes recycling: Reuse as NF membranes by polyelectrolyte layer-by-layer deposition / M. R. Moradi et al. *Journal of membrane science*. 2019. Vol. 584. P. 300–308. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.060> (date of access: 18.04.2023).
70. Cran M. J., Bigger S. W., Gray S. R. Degradation of polyamide reverse osmosis membranes in the presence of chloramine. *Desalination*. 2011. Vol. 283. P. 58–63. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.050> (date of access: 03.03.2023).
71. Iron catalyzed degradation of an aromatic polyamide reverse osmosis membrane by free chlorine / R. Ling et al. *Journal of membrane science*. 2019. Vol. 577. P. 205–211. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.010> (date of access: 04.03.2023).
72. Quantitative assessment of the iron-catalyzed degradation of a polyamide nanofiltration membrane by hydrogen peroxide / L. Yu et al. *Journal of membrane science*. 2019. Vol. 588. P. 117154. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.078> (date of access: 03.03.2023).
73. Coutinho de Paula E., Santos Amaral M. C. Environmental and economic evaluation of end-of-life reverse osmosis membranes recycling by means of chemical conversion. *Journal of cleaner production*. 2018. Vol. 194. P. 85–93. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.099> (date of access: 06.06.2023).
74. Recycling and energy recovery solutions of end-of-life reverse osmosis (RO) membrane materials: a sustainable approach / M. Pontié et al. *Desalination*. 2017.

Vol. 423. P. 30–40. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.012> (date of access: 07.06.2023).

75. Dasilva M., Tessaro I., Wada K. Investigation of oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes by monochloramine solutions. *Journal of membrane science*. 2006. Vol. 282, no. 1-2. P. 375–382. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.043> (date of access: 07.03.2022).

76. Tessaro I. C., da Silva J. B. A., Wada K. Investigation of some aspects related to the degradation of polyamide membranes: aqueous chlorine oxidation catalyzed by aluminum and sodium laurel sulfate oxidation during cleaning. *Desalination*. 2005. Vol. 181, no. 1-3. P. 275–282. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.008> (date of access: 08.03.2022).

77. Catalytic effect of iron on the tolerance of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes to hydrogen peroxide / R. Ling et al. *Journal of membrane science*. 2018. Vol. 548. P. 91–98. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.009> (date of access: 07.03.2022).

78. Reverse osmosis membrane sensitivity to ozone and halogen disinfectants / J. Glater et al. *Desalination*. 1983. Vol. 48, no. 1. P. 1–16. URL: [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(83\)80001-0](https://doi.org/10.1016/0011-9164(83)80001-0) (date of access: 08.12.2024).

79. Comparative life cycle assessment of end-of-life options for reverse osmosis membranes / W. Lawler et al. *Desalination*. 2015. Vol. 357. P. 45–54. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.013> (date of access: 24.05.2023).

80. Orton K. J. P., Soper F. G., Williams G. CXXXII.—The chlorination of anilides. Part III. N-chlorination and C-chlorination as simultaneous side reactions. *J. chem. soc.* 1928. P. 998–1005. URL: <https://doi.org/10.1039/jr9280000998> (date of access: 27.07.2024).

81. Verbeke R., Gómez V., Vankelecom I. F. J. Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes. *Progress in polymer science*. 2017. Vol. 72. P. 1–15. URL: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.05.003> (date of access: 24.11.2022).

82. Barassi G., Borrmann T. N-chlorination and orton rearrangement of aromatic polyamides, revisited. *Journal of membrane science & technology*. 2012. Vol. 02, no. 02. URL: <https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000115> (date of access: 28.07.2024).
83. Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite / A. Ettori et al. *Journal of membrane science*. 2011. Vol. 375, no. 1-2. P. 220–230. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.044> (date of access: 07.12.2024).
84. Shin D. H., Kim N., Lee Y. T. Modification to the polyamide TFC RO membranes for improvement of chlorine-resistance. *Journal of membrane science*. 2011. Vol. 376, no. 1-2. P. 302–311. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.045> (date of access: 28.05.2023).
85. Powell J., Luh J., Coronell O. Amide link scission in the polyamide active layers of thin-film composite membranes upon exposure to free chlorine: kinetics and mechanisms. *Environmental science & technology*. 2015. Vol. 49, no. 20. P. 12136–12144. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02110> (date of access: 09.08.2024).
86. Powell J., Luh J., Coronell O. Bulk chlorine uptake by polyamide active layers of thin-film composite membranes upon exposure to free chlorine—kinetics, mechanisms, and modeling. *Environmental science & technology*. 2014. Vol. 48, no. 5. P. 2741–2749. URL: <https://doi.org/10.1021/es4047632> (date of access: 08.09.2024).
87. The chlorination process of crosslinked aromatic polyamide reverse osmosis membrane: new insights from the study of self-made membrane / J. Xu et al. *Desalination*. 2013. Vol. 313. P. 145–155. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.020> (date of access: 27.03.2024).
88. The chlorination and chlorine resistance modification of composite polyamide membrane / H. Li et al. *Journal of applied polymer science*. 2014. Vol. 132, no. 10. P. n/a. URL: <https://doi.org/10.1002/app.41584> (date of access: 24.12.2022).
89. Oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes: studies of molecular model compounds and selected membranes / N. P. Soice et al. *Journal of applied polymer science*. 2003. Vol. 90, no. 5. P. 1173–1184. URL: <https://doi.org/10.1002/app.12774> (date of access: 14.11.2022).

90. Effects of chlorine exposure conditions on physiochemical properties and performance of a polyamide membrane—mechanisms and implications / V. T. Do et al. *Environmental science & technology*. 2012. Vol. 46, no. 24. P. 13184–13192. URL: <https://doi.org/10.1021/es302867f> (date of access: 07.12.2024).
91. Recycling of spent RO membranes: review of research status and progress / D. Dai et al. *Chemical industry and engineering progress*. 2021. Vol. 40, no. 4. P. 2290–2297. URL: <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0906> (date of access: 16.02.2023).
92. ➤ Фільтри для води • Купити фільтр для очистки води ECOSOFT. URL: https://ecosoft.ua/upload/iblock/089/tds_membranes-ecosoft.pdf (дата звернення: 27.10.2024).
93. NSF/ANSI 58. Reverse Osmosis Drinking Water Treatment Systems. Replaces 2019. Official edition. 2019.
94. ASTM 4194-03R14. Standard Test Methods for Operating Characteristics of Reverse Osmosis and Nanofiltration Devices. Effective from 2014. Official edition. 2014.
95. Reverse osmosis membranes technical manual. *FilmTec™*. URL: <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/RO-NF-FilmTec-Manual-45-D01504-en.pdf> (date of access: 18.02.2024).
96. Ecoclean 211. Системи очистки и фільтри для води від компанії Aquadar. URL: https://aquadar.com.ua/instructions/tds_shchelochnoy_reagent_ecoclean_211.pdf?srsId=AfmBOoqOm70Kq7dbIquflyD-vvVeoA3oWncEHJdqAETSNCye8j8Q81eE (date of access: 27.08.2023).
97. Ecosoft EcoClean 203 Кислотний реагент для промивки мембран 10 кг ECOCL20310. Інтернет магазин фільтрів для води Акво. URL: <https://akvo.com.ua/ua/2490-ecosoft-ecoclean-203-promyivochnyi-y-kislotnyi-y-reagent-10-kg#tab-description> (дата звернення: 27.08.2023).
98. ДСТУ ISO 6059:2003. Якість води. Визначення сумарного вмісту кальцію та магнію. Титриметричний метод з застосуванням етилендіамінтетраоцтової кислоти. Чинний від 2004-07-01. Вид. офіц. 2003.

99. ДСТУ ISO 8467:2021. Якість води. Визначення перманганатної окиснюваності. Чинний від 2021-07-13. Вид. офіц. 2021.
100. ДСТУ ISO 6332:2003. Якість води. Визначення заліза. Спектрометричний метод із використанням 1,10-фенантроліну. Чинний від 2004-07-01. Вид. офіц. 2004.
101. Assessing the oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membrane—Accelerated ageing with hypochlorite exposure / A. Antony et al. *Journal of membrane science*. 2010. Vol. 347, no. 1-2. P. 159–164. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.018> (date of access: 27.11.2022).
102. ДСТУ ISO 7393-3:2004. Якість води. Визначання незв'язаного та загального хлору. Частина 3. Метод йодометричного титрування для визначання загального хлору. Чинний від 2007-07-01. Вид. офіц. 2007.
103. Maeda Y. Roles of sulfites in reverse osmosis (RO) plants and adverse effects in RO operation. *Membranes*. 2022. Vol. 12, no. 2. P. 170. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes12020170> (date of access: 09.01.2023).
104. Sutariya B., Karan S. A realistic approach for determining the pore size distribution of nanofiltration membranes. *Separation and purification technology*. 2022. Vol. 293. P. 121096. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121096> (date of access: 27.01.2023).
105. Schultz S. G., Solomon A. K. Determination of the effective hydrodynamic radii of small molecules by viscometry. *Journal of general physiology*. 1961. Vol. 44, no. 6. P. 1189–1199. URL: <https://doi.org/10.1085/jgp.44.6.1189> (date of access: 01.11.2022).
106. Polyamide nanofiltration membrane with highly uniform sub-nanometre pores for sub-1 Å precision separation / Y. Liang et al. *Nature communications*. 2020. Vol. 11, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15771-2> (date of access: 27.08.2024).
107. Wang K., Chung T. Fabrication of polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes for removal of chromate. *Journal of membrane science*. 2006. Vol. 281, no. 1-2. P. 307–315. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.045> (date of access: 29.01.2024).

108. Фільтр зворотного осмосу Ecosoft ROburst 1500ECO. ► *Фільтри для води • Купити фільтр для очистки води ECOSOFT*. URL: https://ecosoft.ua/ua/filtr-obratnogo-osmosa-ecosoft-robust-1500eco/?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=IW|Search|B2C|Бренд|Модель_серія_артикул|MaxConv|Kyiv|04.10.2024&utm_content=715797624900&utm_term=ecosoft%20robust%201500&gclid=Cj0KCQiAo5u6BhDJARIsAAVoDWvuaga9YJeNlu-ne1IsQXUg7JJ2mm7LgUWsKpKLW9Xji1QHXLZLBfN0aAmt0EALw_wcB (дата звернення: 28.01.2024).
109. Recovery of the properties of spent commercial reverse osmosis membrane elements and ways of their reuse / A. Tyvonenko et al. *Journal of ecological engineering*. 2024. Vol. 25, no. 6. P. 322–333. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/187957> (date of access: 27.10.2024).
110. Interpreting infrared spectra. *Specac Ltd*. URL: <https://specac.com/theory-articles/interpreting-infra-red-spectroscopy/> (date of access: 28.08.2024).
111. Production of physiologically complete drinking water using modified reverse osmosis membrane elements / A. Tyvonenko et al. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2023. Vol. 2, no. 10 (122). P. 6–13. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.277491> (date of access: 26.08.2024).
112. Тивоненко А. В., Мітченко Т. Є., Василюк С. Л. Отримання модифікованих зворотноосмотичних мембранних елементів з заданою селективністю. *Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КІІ ім. Ігоря Сікорського* : Міжнар. конф., м. Київ, 29 верес. 2023 р. Київ, 2023. С. 227–229.
113. Adam L. C., Gordon G. Hypochlorite ion decomposition: effects of temperature, ionic strength, and chloride ion. *Inorganic chemistry*. 1999. Vol. 38, no. 6. P. 1299–1304. URL: <https://doi.org/10.1021/ic980020q> (date of access: 26.04.2023).

114. Pure hydrolysis of polyamides: a comparative study / M. M. Brette et al. *Chemistry*. 2023. Vol. 6, no. 1. P. 13–50. URL: <https://doi.org/10.3390/chemistry6010002> (date of access: 05.06.2024).
115. A comprehensive review on membrane fouling: mathematical modelling, prediction, diagnosis, and mitigation / N. AlSawaftah et al. *Water*. 2021. Vol. 13, no. 9. P. 1327. URL: <https://doi.org/10.3390/w13091327> (date of access: 07.05.2024).
116. Free chlorine exposure dose (ppm·h) and its impact on RO membranes ageing and recycling potential / R. García-Pacheco et al. *Desalination*. 2019. Vol. 457. P. 133–143. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.030> (date of access: 27.09.2024).
117. Hobbs C., Taylor J., Hong S. Effect of surface roughness on fouling of RO and NF membranes during filtration of a high organic surficial groundwater. *Journal of water supply: research and technology-aqua*. 2006. Vol. 55, no. 7-8. P. 559–570. URL: <https://doi.org/10.2166/aqua.2006.038> (date of access: 24.08.2024).
118. Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes / A. Simon et al. *Journal of membrane science*. 2009. Vol. 340, no. 1-2. P. 16–25. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.005> (date of access: 26.09.2024).
119. Material intensity of materials, fuels, transport services, food. *Home - Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie*. URL: https://wupperinst.org/uploads/tx_wupperinst/MIT_2014.pdf (date of access: 01.10.2024).

ДОДАТОК 1

Акт впровадження у промисловість

ecosoft THE WATER PROFESSIONALS

ECOSOFT – SWT GROUP
ТОВ «НВО «ЕКОСОФТ»
вул. Покровська, 8 м. Ірпів,
Київська обл., 06203,
Україна

Телефон: +38 044 493 34 54
+38 044 493 23 66
Сайт: ecosoft.com
E-mail: company@ecosoft.com
ЄАПДСВ 31749790

Вих. № 1-Н/24

від 15.11.2024р

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що одержані при виконанні магістерської дисертаційної роботи Іванової Тетяни Володимирівни на тему «Відновлення властивостей та пряма переробка відпрацьованих зворотноосмотичних мембранних елементів комерційного ряду» та дисертації здобувача вищої освіти рівня «PhD» Тивоненка Артема Вікторовича на тему «Екологізація процесів зворотного осмосу» результати та розроблені в рамках робіт технологічні рішення були застосовані ТОВ «НВО «Екософт» для здійснення входного контролю якості відпрацьованих, регенерованих та модифікованих зворотноосмотичних мембранних елементів комерційного ряду та впровадження процесів їх регенерації та модифікування.

Технічний директор

ТОВ «НВО «Екософт»



Всеволод ПОЛЯКОВ

ДОДАТОК 2

Акт впровадження до лабораторних робіт

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова методичної комісії ХТФ

Людмила ХРОКАЛО



09.12

2024 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Ольга ЛІНЮЧЕВА



Хіміко-технологічний факультет

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

ХТФ

2024 р.

АКТ

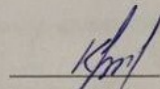
впровадження у навчальний процес лабораторної роботи
з освітньої компоненти «Сучасні методи водопідготовки та водоочищення»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що на кафедрі ТНРВ та ЗХТ доцентом Косогіною І.В. та здобувачем вищої освіти рівня «PhD» Тивоненком А.В. впроваджено у навчальний процес лабораторну роботу «Визначення показників якості мембранних елементів».

Лабораторна робота повністю забезпечена, як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторних занять освітньої компоненти «Сучасні методи водопідготовки та водоочищення» для магістрів ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія, освітньо-професійної програми «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення».

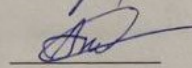
Розробники:

Доцент, к.т.н.

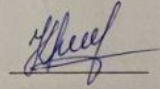


Ірина КОСОГІНА

Здобувач в.о. рівня «PhD»

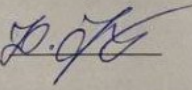


Артем ТИВОНЕНКО

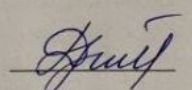
Відповідальна за методичну роботу
кафедри ТНРВ та ЗХТ

Христина ГУЦУЛ

Секретар кафедри ТНРВ та ЗХТ



Юрій ФЕДЕНКО

Завідувач кафедри ТНРВ та ЗХТ
професор, д.т.н.

Тетяна ДОНЦОВА