

ABSTRACT

Explanatory note 110 p.; 32 fig.; 29 tab.; 1 application; 49 references.

Object of study – ion exchange resins, phosphonate scaling inhibitors and solid state antiscalants derived from them.

Subject of the study – processes of production of the solid state antiscalants and water correction with obtained solid state antiscalant.

The method of research – experimental, including research of the processes of obtaining and using solid state antiscalants.

Purpose of study – investigation of physical and chemical basis of solid state antyscalants obtaining for reverse osmosis desalination processes and the development of technology of water correction with these materials.

Aim of research – to explore the characteristics of the processes of scaling inhibitors sorption and desorption from anion exchange resins; to establish optimal conditions for solid state antiscalants producing; to develop technology of using solid state antiscalants for water correction before reverse osmosis desalination.

The novelty of the work – the possibility of producing of the solid state antiscalants based on the low basic anion exchange resin and phosphonate scaling inhibitor and water correction with solid state antiscalant is established.

The results of research were published in theses of V International conference of students, aspirants and young scientists of chemistry and chemical technology (9-11 April 2014), II International scientific-practical conference “Chemical technology: Science, technology and production” (27-29 November 2014), Ukrainian-Polish Scientific Conference “Membrane and Sorption Processes and Technologies” (1-3 December 2014), VII International scientific-technical conference of students, aspirants and young scientists “Chemistry and modern technology” (27-29 April 2015), forthcoming article in the scientific and technical journal «Water and water purification technologies. Scientific and technical news»..

REVERSE OSMOSIS, SCALING, INHIBITOR, SOLID STATE ANTISCALANT, PHOSPHONATES, WATER CORRECTION

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 110 с.; 32 рис.; 29 табл.; 1 приложение; 49 ссылок.

Объект исследования – ионообменные смолы, фосфонатные ингибиторы скейлинга и твердофазные антискаланты, полученные на их основе.

Предмет исследования – процессы получения твердофазных антискалантов и коррекционной обработки воды с использованием таких антискалантов.

Метод исследования – экспериментальный, включающий исследования процессов получения и использования твердофазных антискалантов.

Цель работы – изучение физико-химических основ получения твердофазных антискалантов для процессов обратноосмотического обессоливания и разработка технологии коррекционной обработки воды с использованием этих материалов.

Задачи исследования – исследовать особенности процессов сорбции и десорбции ингибиторов скейлинга анионообменными смолами; установить оптимальные условия получения твердофазных антискалантов; разработать технологию коррекционной обработки воды для обратноосмотического обессоливания воды с помощью ТФА.

Новизна работы – установлена возможность получения твердофазного антискаланта на основе низкоосновной анионообменной смолы и фосфонатного ингибитора скейлинга и обработки воды с его помощью.

По результатам проведенных исследований подготовлены тезисы на V Международную конференцию студентов, аспирантов и молодых ученых с химии и химической технологии (9-11 апреля 2014 г.), II Международную научно-практическую конференцию «Чистая вода. Фундаментальные, прикладные и промышленные аспекты» (8-11 октября 2014 г.), Украинско-польскую научную конференцию “Membrane and Sorption Processes and Technologies” (1-3 декабря 2014 г.), VII Международную научно-техническую конференцию студентов, аспирантов и молодых ученых “Химия и современные технологии” (27-29 апреля 2015 г.), готовится к печати статья в научно-техническом журнале “Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті”.

ОБРАТНЫЙ ОСМОС, СКЕЙЛИНГ, ИНГИБИТОР, ТВЕРДОФАЗНЫЙ АНТИСКАЛАНТ, ФОСФОНАТЫ, КОРРЕКЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 110 стор.; 32 рис.; 29 табл.; 1 додаток; 49 посилань.

Об'єкт дослідження – йонообмінні смоли, фосфонатні інгібітори скейлінгу та твердофазні антискаланти, одержані на їхній основі.

Предмет дослідження – процеси одержання твердофазних антискалантів та корекційної обробки води з використанням таких антискалантів.

Метод дослідження – експериментальний, що включає дослідження процесів одержання і застосування твердофазних антискалантів.

Мета роботи – вивчення фізико-хімічних засад одержання твердофазних антискалантів для процесів зворотноосмотичного знесолення і розробка технології корекційної обробки води з використанням цих матеріалів.

Задачі дослідження – дослідити особливості процесів сорбції та десорбції інгібіторів скейлінгу аніонообмінними смолами; встановити оптимальні умови одержання твердофазних антискалантів; розробити технологію колекційної обробки води для зворотноосмотичного знесолення води за допомогою ТФА.

Новизна роботи – встановлена можливість одержання твердофазного антискаланта на основі низькоосновної аніонообмінної смоли та фосфонатного інгібітора скейлінгу і обробки води з його допомогою.

За результатами проведених досліджень підготовлено тези на V Міжнародну конференцію студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії і хімічної технології (9-11 квітня 2014 р.), II Міжнародну науково-практичну конференцію «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (8-11 жовтня 2014 р.), Українсько-польську наукову конференцію “Membrane and Sorption Processes and Technologies” (1-3 грудня 2014 р.), VII Міжнародну науково-технічну конференцію студентів, аспірантів і молодих вчених “Хімія і сучасні технології” (27-29 квітня 2015 р.), готується до друку стаття в науково-технічному журналі “Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті”.

ЗВОРОТНИЙ ОСМОС, СКЕЙЛІНГ, ІНГІБІТОР, ТВЕРДОФАЗНИЙ АНТИСКАЛАНТ, ФОСФОНАТИ, КОРЕКЦІЙНА ОБРОБКА ВОДИ

ЗМІСТ

	стор.
Перелік скорочень	9
Вступ.....	10
1 Критичний огляд літератури.....	11
1.1 Фізико-хімічні засади утворення фоулінгу	11
1.2 Фізико-хімічні засади запобігання скейлінгу.....	16
1.2.1 Пороговий ефект	16
1.2.2 Деформація кристалів.....	19
1.2.3 Диспергування.....	21
1.3 Огляд основних класів інгібіторів скейлінгу	22
1.3.1 Поліфосфатні інгібітори.....	23
1.3.2 Фосфонатні інгібітори	23
1.3.3 Полімерні інгібітори	27
1.4 Форми та способи застосування інгібіторів скейлінгу.....	28
2 Постановка мети та задач дослідження	33
3 Характеристика об'єктів дослідження.....	34
3.1 Аніонообмінні смоли	34
3.2 Інгібітори скейлінгу	40
4 Методики дослідження.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.1 Методика оцінки сорбційних властивостей аніонітів щодо фосфонатних інгібіторів скейлінгу.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.2 Методи вивчення механізмів взаємодії інгібіторів скейлінгу з аніонообмінними смолами	Ошибка! Закладка не определена.
4.2.1 Методика встановлення еквівалентності обміну та визначення числа еквівалентності	Ошибка! Закладка не определена.
4.2.2 Визначення кінетичних та рівноважних характеристик процесу сорбції.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.2.3 Визначення кінетичних та рівноважних характеристик процесу десорбції.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.3 Методика планування і проведення повного факторного експерименту першого порядку	Ошибка! Закладка не определена.
4.4 Методики дослідження корекційної обробки води твердофазними антискалантами в динамічних умовах	Ошибка! Закладка не определена.
4.5 Методики проведення пілотних досліджень запропонованих технологій.....	Ошибка! Закладка не определена.
5 Результати та їх обговорення.....	Ошибка! Закладка не определена.

5.1	Порівняльні дослідження та вибір оптимальних сорбентів для сорбції ФІС	Ошибка! Закладка не определена.
5.2	Вивчення механізму взаємодії фосфонатних інгібіторів з аніонітом	Ошибка! Закладка не определена.
5.2.1	Встановлення еквівалентності обміну та визначення числа еквівалентності	Ошибка! Закладка не определена.
5.2.2	Визначення кінетичних характеристик процесу сорбції ФІС	Ошибка! Закладка не определена.
5.2.3	Визначення рівноважних характеристик процесу сорбції ФІС	Ошибка! Закладка не определена.
5.3	Визначення особливостей перебігу процесу десорбції	Ошибка! Закладка не определена.
5.3.1	Визначення кінетичних характеристик процесу десорбції	Ошибка! Закладка не определена.
5.3.2	Дослідження процесу десорбції в динамічному режимі	Ошибка! Закладка не определена.
5.3.3	Математичне моделювання процесу десорбції	Ошибка! Закладка не определена.
5.4	Умови одержання твердофазних антискалантів	Ошибка! Закладка не определена.
5.5	Дослідження запобігання скейлінгу зворотноосмотичних мембранних елементів за допомогою твердофазного антискаланта	Ошибка! Закладка не определена.
6	Розробка технології застосування твердофазних антискалантів	Ошибка! Закладка не определена.
7	Охорона праці та безпека у надзвичайних ситуаціях	41
7.1	Охорона праці	41
7.1.1	Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних факторів. Заходи охорони праці	41
7.2	Безпека у надзвичайних ситуаціях	97
7.2.1	Атестація робочих місць	97
7.2.2	Пожежна безпека.....	98
7.2.3	Безпека експериментальної частини	100
7.2.4	Аналіз небезпеки об'єкту	101
	Висновки	104
	Перелік посилань.....	105
	Додаток А.....	Ошибка! Закладка не определена.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ФІС – фосфонатний інгібітор скейлінгу

ТФА – твердофазний антискалант

НОА – низькоосновний аніоніт

НТФ – нітрилотриметиленфосфонова кислота

ОЕДФ – оксиетилідендифосфонова кислота

ЗО – зворотний осмос

ЗСВ – загальний солевміст

ВСТУП

Стрімкий розвиток і широке розповсюдження мембранних технологій водопідготовки, і в тому числі зворотного осмосу, обумовлене нестачею якісної води для забезпечення потреб людства при постійному зростанні вимог щодо якості води різного призначення. Також зворотний осмос має суттєві переваги перед традиційними технологіями, в тому числі і з екологічної та економічної точок зору. В той же час суттєвою перешкодою використання цієї технології є утворення відкладень на поверхнях мембран, що значно знижує ефективність її застосування.

Серед методів профілактики появи таких відкладень найбільш зручним є використання інгібіторів кристалоутворення — речовин, що запобігають кристалізації малорозчинних сполук із перенасичених розчинів.

Однак, тип та доза таких інгібіторів повинні визначатись в залежності від складу очищуваної води та параметрів процесу знесолення, що ускладнює їх застосування. До того ж, їх використання вимагає спеціального дозувального обладнання. Доза інгібіторів потребує корекції при зміні складу води, а недостатнє чи завищене дозування таких реагентів може призвести до інтенсифікації утворення відкладень.

В рамках даної роботи пропонується новий перспективний метод обробки води, позбавлений вказаних вище недоліків, — застосування твердофазних антискалантів, які забезпечують поступове виділення інгібіторів у воду в міру її проходження через шар такого носія.

Очевидними перевагами останнього є відмова від дорогого дозувального обладнання, спрощення процедури запуску та експлуатації установки зворотного осмосу та уникнення потреби постійного контролю дозування та його корекції у разі зміни складу води.

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічних засад одержання та застосування новітніх твердофазних антискалантів і розробка технології корекційної обробки води з використанням цих матеріалів.

1 КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Фізико-хімічні засади утворення фоулінгу

Неухильне посилення норм та вимог до якості води для пиття і промисловості та стрімке зростання потреб у ній при обмеженості джерел у вигляді річок, озер і підземних вод, подорожчання підготовки питної і технічної води внаслідок техногенного забруднення цих джерел вимагають створення та використання нових ефективних технологій підготовки води.

Одною з таких технологій є зворотний осмос – метод очищення води, що набуває все більшого поширення. Це пов'язано із рядом переваг зворотного осмосу перед іншими технологіями очищення води, а саме – високою ефективністю, значною універсальністю, низькою ресурсозатратністю, простотою обслуговування та високим рівнем автоматизації, порівняно невеликими екологічними збитками.

В той же час рівень ефективності застосування зворотного осмосу для очищення води обмежується високим ризиком утворення так званого фоулінгу. У загальному випадку під фоулінгом розуміють накопичення та адсорбцію речовин на поверхні та/або у порах мембрани, що з часом призводить до зменшення величини об'ємного потоку очищеної води, погіршення її якісних характеристик та зростання необхідних робочих тисків.

За походженням фоулінг поділяють на [1]:

- біофоулінг – відкладення біологічного походження, бактерії, водорості, найпростіші тощо та продукти їхньої життєдіяльності;
- колоїдний фоулінг – відкладення завислих частинок та колоїдних домішок, що присутні у водному середовищі;
- органічний фоулінг – відкладення органічних речовин природного та штучного походження;
- неорганічний фоулінг (скейлінг) – відкладення переважно кристалічної структури, утворені умовно нерозчинними та малорозчинними за

даних умов неорганічними сполуками – карбонатом, сульфатом та фторидом кальцію, силікатом магнію, а також малорозчинними сполуками заліза, марганцю, кремнію внаслідок їх інтенсивного концентрування у тонкому примембранному шарі води.

Колоїдний, органічний та біофоулінг є досить розповсюдженими проблемами при експлуатації систем зворотного осмосу, але у більшості випадків прояви цих видів фоулінгу можна звести до мінімуму за допомогою ефективної попередньої підготовки води, а саме – пом'якшення води, знезалізнення, деманганації, сорбційної очистки від органічних речовин тощо. В той же час використання спеціальних технологій для уникнення неорганічного фоулінгу шляхом очищення води, що подається на зворотноосмотичні мембрани, може звести нанівець усі економічні та технологічні переваги мембранних методів. Так, пом'якшення води шляхом Na-катіонування перед подачею на зворотний осмос призводить до підвищення капітальних витрат на 15–20%, експлуатаційних – на 10–15% та утворення високомінералізованих стічних вод у кількості 0,05–0,1 м³/м³ очищеної води.

Процес утворення скейлінгу залежить від ряду чинників [2], а саме:

- умов проведення баромембранного процесу та конструктивних особливостей мембранних елементів — швидкостей потоків, виходу по пермеату тощо;
- концентраційної поляризації та перенасичення концентрату по малорозчинних сполуках;
- наявності умов для утворення зародків кристалів;
- кінетики росту кристалів;
- агрегаційних явищ.

Всі ці аспекти взаємопов'язані та по-різному впливають на утворення відкладень на мембрані. Схематичне зображення взаємозв'язків між наведеними вище чинниками та їх впливом на утворення фоулінгу показане на рисунку 1.1.

Рушійною силою процесу росту кристала з розчину є різниця хімічних потенціалів речовини, що кристалізується, у розчині та у кристалі, причому

Таким чином, процес утворення твердої фази малорозчинної солі можливий за умови досягнення $R_{A,B} \geq 1$ та включає декілька послідовних стадій. У загальному випадку процес кристалізації твердої фази з розчину складається із стадії утворення зародків нової кристалічної фази в розчині (нуклеація) та стадії власне росту кристалів.

На стадії утворення зародків молекули розчиненої речовини збираються у кластери (протозародки) нанометрових розмірів, які є стабільними за даних умов перебігу процесу. Такі стабільні кластери утворюють ядра (зародки) майбутніх кристалів. Однак, якщо такі ядра стають нестабільними, вони швидко розчиняються. Таким чином, для того, щоби утворити стабільний зародок майбутнього кристала, кластерам треба досягнути певного критичного розміру. Значення цього критичного розміру для конкретних умов залежить від ряду параметрів – температури, концентрації речовини, що кристалізується, тощо.

Утворення зародків є наслідком локальних флуктуацій на молекулярному рівні у гомогенній фазі – розчині, що перебуває у стані метастабільної рівноваги. Стадія утворення зародків включає у себе дві стадії – первинну та вторинну (контактну) нуклеацію [4].

Суть первинної нуклеації полягає у формуванні кристалічної фази у розчині, де така фаза відсутня або, якщо така фаза наявна, то вона не впливає на перебіг утворення нової кристалічної фази. Відповідно, на даному етапі можливо два варіанти перебігу процесу. Перший – гомогенна нуклеація, коли утворення зародків майбутніх кристалів відбувається без впливу жодних сторонніх твердих фаз або поверхонь – інших кристалів, стінок трубопроводів тощо.

У другому випадку інтенсивне утворення зародків нової фази має місце внаслідок впливу вже присутніх в об'ємі рідини центрів кристалізації. Такий процес носить назву гетерогенної нуклеації та вимагає значно меншої енергії для перебігу і тому може призводити до появи кристалічних зародків навіть тоді, коли їх самочинна поява є неможливою з енергетичних позицій.

У випадку вторинної нуклеації процес перебігає за участі вже наявних у розчині зародків іншої твердої фази або твердих поверхонь. Такий процес вимагає значно менших енергетичних затрат і тому відбувається значно легше. У будь-якому випадку наслідком процесу нуклеації є утворення значної кількості зародків кристалів.

Стадія власне росту кристалу полягає у наростанні все нових шарів твердої фази на утвореному на першій стадії зародку. При цьому з позицій розгляду утворення фоулінгу існують два механізми утворення кристалічних відкладень на поверхні мембран – власне ріст кристалу на поверхні мембрани або прикріплення на цій поверхні кристалів, що утворилися при масовій кристалізації в об'ємі перенасиченого розчину. Слід зазначити, що в реальних умовах співіснують обидва механізми.

На практиці зручним показником міри кристалоутворення, який напряду залежить від швидкості нуклеації, є час індукції – час від початку процесу кристалізації до утворення кристалів, які визначаються даним аналітичним методом [5]:

$$\tau_{ind} = \frac{1}{A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}} \cdot \frac{1}{(R_{A_x B_y} - 1)^{P-1}}, \quad (1.2)$$

де τ_{ind} – час індукції, с;

E_a – енергія активації процесу утворення кристалу, Дж/моль;

$R_{A_x B_y}$ – ступінь перенасичення даного розчину за сіллю $A_x B_y$;

A – передекспоненційний коефіцієнт;

R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);

T – температура перебігу процесу, К;

P – критична кількість йонів у кластері, яка відповідає фазовому переходу у кристалічний стан.

Окрім важливості часу індукції для експериментального дослідження явищ кристалоутворення, цей показник також може застосовуватися з метою оцінки інтенсивності утворення скейлінгу мембранних елементів при розділенні тих чи інших розчинів.

1.2 Фізико-хімічні засади запобігання скейлінгу

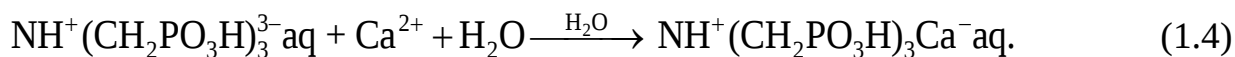
В основі дії різних типів інгібіторів фоулінгу на поверхні мембран зворотного осмосу лежать наступні механізми:

- пороговий ефект;
- деформація кристалів;
- диспергування.

1.2.1 Пороговий ефект

Інгібування росту кристалів за механізмом порогового ефекту найбільш характерне для фосфонатних інгібіторів. Суть цього явища полягає в наступному.

Передусім при введенні у воду із значною концентрацією йонів Ca^{2+} фосфонатних інгібіторів має місце утворення стійких комплексів фосфонатів із цими йонами за наступною схемою (на прикладі широко розповсюдженого інгібітора НТФ) [5]:



За рахунок дипольного моменту фосфонатний комплекс адсорбується на поверхні кристалу CaCO_3 , $(\text{CaMg})\text{CO}_3$, CaSO_4 , BaSO_4 та дегідратується, а йон металу у складі комплексу займає у поверхневому шарі кристалу положення, близьке до положення, яке зайняв би вільний (гідратований) йон. Експериментальні дані показують, що в інтервалі концентрацій інгібіторів, який

має практичне значення для їх застосування (до 10^{-2} моль/м³), їх адсорбція на поверхні кристалу описується лінійною залежністю Генрі [7]:

$$\lambda = K_A C, \quad (1.5)$$

де λ – поверхнева концентрація інгібітора, м⁻²;

K_A – константа адсорбції, м;

C – концентрація інгібітора в розчині, м⁻³.

Константа K_A у рівнянні (1.6) визначається енергією взаємодії "інгібітор – кристал" і становить у випадку взаємодії кальцієвого комплексу НТФ із поверхнею кальциту $2,7 \cdot 10^{-4}$ м. При цьому ступінь заповнення поверхні молекулами інгібітора описується також лінійною залежністю:

$$\Theta = K_A C \cdot f, \quad (1.6)$$

де Θ – ступінь заповнення поверхні кристала;

f – площа, зайнята однією молекулою інгібітора, м².

Внаслідок перебігу такого процесу адсорбції над поверхнею кристалу розташовується значна кількість міцно закріплених розгалужених молекул інгібітора. За літературними даними ступінь заповнення поверхні має порядок 10^{-1} [7]. Молекула інгібітора не є ізоструктурною щодо солі, яка кристалізується, що, у свою чергу, унеможливорює подальший повноцінний ріст кристалу за рахунок включення йонів із розчину в зоні адсорбції молекули інгібітора – щоправда, на даний момент точно невідомо, на якому саме фрагменті кристалу – сходинці чи терасі.

Таким чином, у разі, якщо на поверхні зародку кристалу адсорбовано достатню кількість молекул інгібітора, ріст такого зародка стає неможливим і у випадку термодинамічної нестійкості такого зародка за даних умов він руйнується та розчиняється.

У процесі розчинення зародка адсорбовані кристалічною поверхнею молекули інгібітора вивільняються в об'єм розчину та можуть адсорбуватися на інші утворювані зародки. Таким чином процес запобігання формуванню зародків набуває повторюваного характеру.

Явище порогового ефекту схематично проілюстроване на рисунку 1.2.

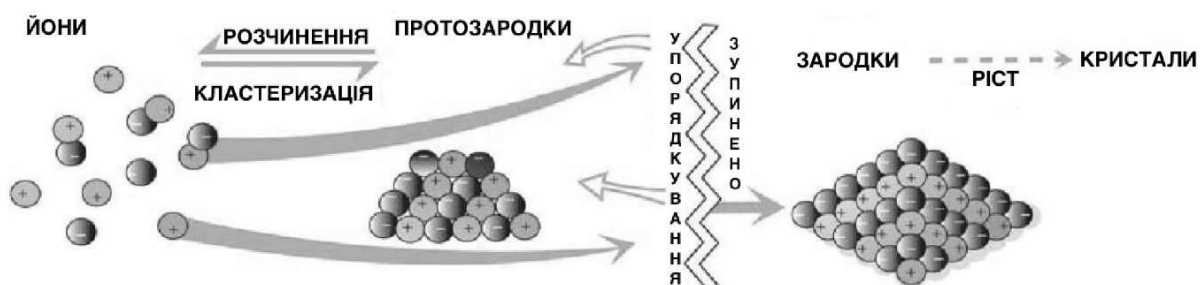


Рисунок 1.2 – Ілюстрація до явища порогового ефекту.

Очевидно, що для успішного прояву порогового ефекту необхідною умовою є достатньо ефективна адсорбція фосфонатних комплексів на поверхні термодинамічно нестабільних зародків кристалів.

Слід зазначити, що вплив інгібіторів, які проявляють пороговий ефект, залежить від концентрації цих інгібіторів неоднозначно. Приклад такої залежності для НТФ наведено на рисунку 1.3, де зображено три типові інтервали співвідношення «інгібітор – кальцій» [8].

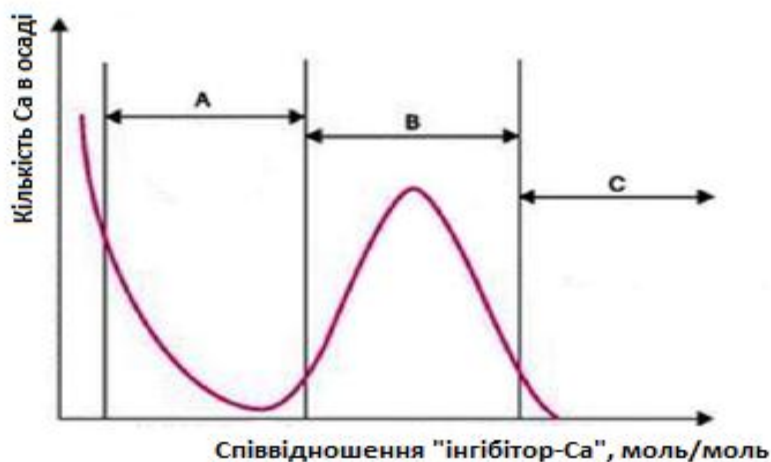


Рисунок 1.3 – Залежність кількості осаду сполук кальцію від мольного співвідношення «інгібітор – кальцій».

Інтервал концентрацій А відповідає зоні прояву порогового ефекту, який має місце при відносно низькому співвідношенні «інгібітор – кальцій». При зростанні цього співвідношення спостерігається утворення осаду — найімовірніше малорозчинних комплексів кальцію із інгібіторами, хоча задовільне пояснення на даний момент відсутнє. При збільшенні концентрації інгібітора спостерігається стехіометричне комплексоутворення із йонами кальцію, яке запобігає утворення кристалів, але вимагає значно вищих концентрацій інгібітора. Одним із недоліків інгібіторів, що діють за механізмом порогового ефекту, є обмеженість часу дії.

Окрім здатності зупиняти ріст кристалічних структур на етапі переходу від зародків до власне кристалів, інгібітори, які діють за механізмом порогового ефекту, здатні також впливати на ріст кристалів, призводячи до утворення деформованих структур, які є нездатними міцно закріплюватися на різноманітних поверхнях, в тому числі і поверхнях мембран. Очевидно, що усунення таких кристалів при проведенні відмивки мембранних елементів відбувається значно легше. Також існують відомості про зміну кристалічної структури малорозчинних солей під впливом інгібітора.

Таким чином, з вищенаведеного можна зробити наступні висновки. Явище порогового ефекту проявляється при дуже низьких мольних співвідношеннях «інгібітор – кальцій», що робить економічно виправданим застосування інгібіторів, які діють за подібним механізмом. Також, низьке дозування таких інгібіторів знижує їх вміст у стічних водах, що утворюються із концентрату зворотного осмосу.

1.2.2 Деформація кристалів

Явище деформації кристалів властиве для полімерних інгібіторів і відбувається наступним чином.

Початково процес перебігає за механізмом, схожим на механізм порогового ефекту — на початковому етапі має місце адсорбція активних центрів

функціональних груп полімерного ланцюга поверхнею кристала. В подальшому внаслідок адсорбції процес росту кристалу змінюється. Включення у кристалічну ґратку нових йонів із об'єму розчину призводить до спотвореного росту кристала, але, на відміну від порогового ефекту, в даному випадку велике значення мають також стеричні перепони, створювані полімерним ланцюгом. Внаслідок впливу цього ланцюга на ріст кристала відбувається накопичення надлишкової енергії, яка проявляється у вигляді деформації кристалічної ґратки. Врешті-решт сили деформації досягають критичного значення і це призводить до того, що кристал руйнується з утворенням великої кількості дрібних уламків.

Явище деформації кристалів проілюстроване на рисунку 1.4.



Рисунок 1.4 – Ілюстрація до явища деформації кристалів.

Аналогічний ефект руйнування вже утворених кристалічних відкладень — передусім карбонату кальцію — відомий також і для фосфонатів, які не мають полімерної структури. Виникнення такого ефекту пов'язане із двома процесами. У першу чергу, вплив сорбованих на поверхні кристала фосфонатних комплексів кальцію спричиняє процес перебудови кристалічної ґратки карбонату кальцію — із найрозповсюдженішої тригональної (кальцит) у ромбічну (арагоніт), що призводить до руйнування кристалів. Окрім цього, як для полімерів, так і для фосфонатів значний вплив має ефект Ребіндера — розклинюючий вплив молекул фосфонатів, що адсорбувалися в мікро- та мезопористих порах кальцитних структур [9].

Дія деформаційного ефекту проявляється не лише у запобіганні кристалізації як такої, а і у формуванні кристалічних відкладень неправильної,

спотвореної структури, що, як уже було сказано вище, полегшує їхнє видалення з мембранної поверхні.

1.2.3 Диспергування

Суть явища диспергування полягає в тому, що адсорбовані на поверхні кристалічної частинки диспергатори – в основному це гетерополімерні макромолекули – запобігають укрупненню дрібних частинок за рахунок електростатичного відштовхування заряджених функціональних груп (COO^- та SO_3^{2-}), а також за рахунок створення просторових перепон для агломерації (у випадку дії нейонних груп полімерних ланцюгів).

Явище диспергування проілюстроване на рисунку 1.5.

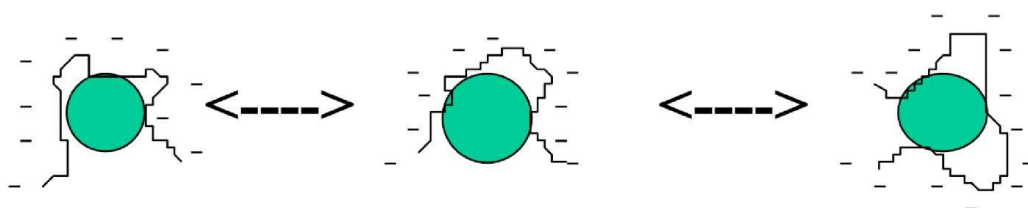


Рисунок 1.5 – Ілюстрація до явища диспергування.

Ефект диспергування проявляють передусім полімерні реагенти.

Слід зазначити, що для запобігання фоулінгу сполуками кремнію, заліза та марганцю інгібітори, що демонструють пороговий ефект, та реагенти із деформаційними властивостями переважно не є ефективним.

Це пов'язано із тим, що такі речовини у першу чергу запобігають процесам утворення та росту кристалів, а відкладення сполук кремнію мають аморфну будову. Виключення складають деякі фосфонатні інгібітори, механізм дії яких спрямований на запобігання осадження сполук кремнію, але їх активність різко знижується у разі присутності у воді порівняно високих концентрацій йонів кальцію та карбонат-іонів [10].

З іншого боку, утворення відкладень сполук кремнію включає стадію агломерації та прикріплення частинок SiO_2 на поверхні мембрани. Ефективними

інгібіторами цих процесів є власне молекули-диспергатори, які також ефективно запобігають утворенню відкладень сполук заліза та марганцю на поверхні мембран.

1.3 Огляд основних класів інгібіторів скейлінгу

Антискаланти зазвичай поділяють на такі чотири категорії:

- Поліфосфати
- Фосфонати
- Синтетичні полімери
- Фірмові формульовані суміші — склад таких сумішей на основі трьох попередніх груп інгібіторів є, як правило, комерційною таємницею та інтелектуальною власністю компанії–виробника.

Найпоширеніші інгібітори солевідкладень представлені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Часто використовувані інгібітори утворення скейлінгу

Інгібітор	Типове позначення	Формула
Триполіфосфат натрію	STPP	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
Гексаметафосфат натрію	SHMP	$(\text{NaPO}_3)_6$
Амінотриметилфосфонова кислота	ATMP, НТФ	$\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$
1-Оксиетиліден-1,1-дифосфонова кислота	HEDP, ОЕДФ	$\text{CHON}_3\text{C}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$
Етилендіамінтетраметилфосфонова кислота	EDTMP	$(\text{PO}_3\text{H}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$
Гексаметилендіамінтетраетилфосфонова кислота	HMTMP	$(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$
Діетилентриамінпентаметилфосфонова кислота	DETMP	$\text{N}(\text{CH}_2)\text{PO}_3\text{H}_2[(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2]_2$
2-Фосфонобутан-1,2,4-трикарбоксиліова кислота	PBTC	$\text{CH}_2\text{COONHC}(\text{PO}_3\text{HCOOH}_2)\text{COOH}(\text{CH}_2)_2$
Поліакрилова кислота	PAA	$(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_n$
Поліметакрилова кислота	PMAA	$(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH})_n$
Полімалеїнова кислота	PMA	$(\text{CHCOONHCCHCOOH})_n$

1.3.1 Поліфосфатні інгібітори

Відомо, що низькі рівні поліфосфату запобігають осадженню карбонату кальцію з водного розчину. Так, при обробці гексаметафосфатом натрію (ГМФН) в діапазоні від 1 до 5 мг/дм³ спостерігається пороговий ефект, це використовується в запобіганні утворенню відкладень карбонату кальцію в багатьох промислових програмах [9].

Застосування поліфосфатів, як агентів контролю скейлінгу має кілька переваг, включаючи високу розчинність у воді, рентабельність і низьку токсичність. Тим не менш, основною проблемою використання поліфосфатів є гідроліз зв'язку фосфор-кисень (P-O), що призводить до утворення ортофосфату, неефективного інгібітора скейлінгу. Крім того, ортофосфат може вступати в реакцію з іоном кальцію з утворенням відносно нерозчинного скейлінгу фосфату кальцію. Крім того, поліфосфати при переході в ортофосфат, стають потенційною поживною речовиною для водоростей. На перетворення поліфосфату впливають кілька факторів, включаючи температуру, рН, концентрацію та склад води.

1.3.2 Фосфонатні інгібітори

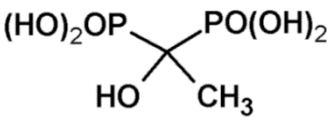
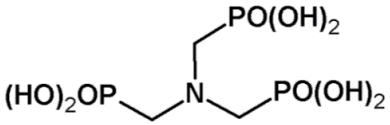
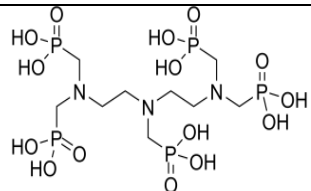
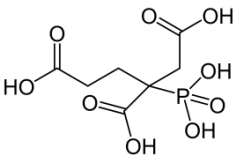
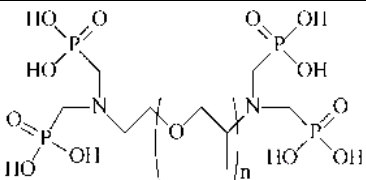
Фосфонатні інгібітори утворення відкладень малорозчинних солей набули значного поширення для корекційної обробки води як для мембранних технологій, так і для різноманітних оборотних циклів та інших застосувань води в якості теплоносія.

Фосфонати – це солі і складні ефіри фосфонової кислоти, і є добре розчинними у воді. Фосфонатні антискаланти забезпечують одну або більше фосфонові групи, які приєднані до органічної основи C-P зв'язками. C-P зв'язки більш стабільні при вищих температурах, ніж полімерний зв'язок O-P-O, притаманний поліфосфатам. Стабільність фосфонатних комплексів прямопропорційно залежить від кількості груп фосфонової кислоти. Фосфонати

показують вищу активність, ніж поліфосфати, особливо для інгібування відкладень CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і BaSO_4 .

Фосфонати застосовують як у вигляді індивідуальних хімічних сполук, так і у вигляді сумішей із синтетичними полімерами, які будуть розглянуті далі, та іншими реагентами. Основним механізмом дії фосфонатних інгібіторів є пороговий ефект. Формули та сфери застосування основних фосфонатних інгібіторів наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Найбільш розповсюджені інгібітори скейлінгу та продукти на їх основі

Назва	Формула	Призначення
1-Оксиетиліден-1,1-дифосфонова кислота		Захист від корозії (сполуки із Zn), запобігання накипоутворення та скейлінгу
Нітрилотриметил-фосфонова кислота		Захист від корозії (сполуки із Zn), запобігання скейлінгу та накипоутворення, реагенти для хімічних промивок мембранних елементів
Діетилентриамін-пентаметил-фосфонова кислота		Запобігання накипоутворення та скейлінгу
2-Фосфонобутан-1,2,4-трикарбоксилова кислота		Запобігання накипоутворення та скейлінгу
Поліефіраміно-поліметил фосфонова кислота		Запобігання накипоутворення та скейлінгу, утворенню відкладень сполук кремнію та колоїдних частинок

Найбільш широкого застосування в якості інгібіторів утворення кристалічних відкладень набули НТФ та ОЕДФ. Більш обмежене застосування отримали препарати на основі ДЕТАПМФ (фосфонатний аналог ЕДТА) та ФБТК.

Серед похідних фосфонової кислоти НТФ – перший широкоживаний економічно ефективний фосфонатний антискалант. НТФ помітно уповільнює швидкість кристалізації і створює умови для сповільнення нуклеації, тривалість якої зростає зі збільшенням концентрації. Це пояснюється з точки зору двох ефектів: пряме комплексоутворення з іонами кристалічної решітки та адсорбція на поверхні кристалу взагалі або по конкретних гранях чи ділянках кристалу. Процес адсорбції більш реально характеризує інгібуючий ефект, тому що домішкові іони зазвичай присутні в набагато нижчій, ніж у кристалічного іона, концентрації. Крім того, додавання НТФ змінює морфологію кристалів від звичайної голкоподібної форми до менш подовженої. Так, на рисунку 1.6 представлені зображення кристалів сульфату кальцію, утворених при однакових ступенях насичення, без додавання інгібітору (а) та з введенням розчину НТФ з концентрацією $0,1 \text{ г/дм}^3$ (б) [11]. Зокрема, повідомляється [12], що НТФ в значній мірі адсорбується на CaSO_4 , утворюючи зв'язки між іонами Ca і фосфонатними групами, що супроводжуються водневим зв'язком між іншим атомом кисню з тієї ж групи і молекулами води, ближчих до іонів Ca . Покриття поверхні, необхідне для інгібування росту кристалів, в присутності фосфонатів становить близько 4-5%, і процес адсорбції стає незворотним.

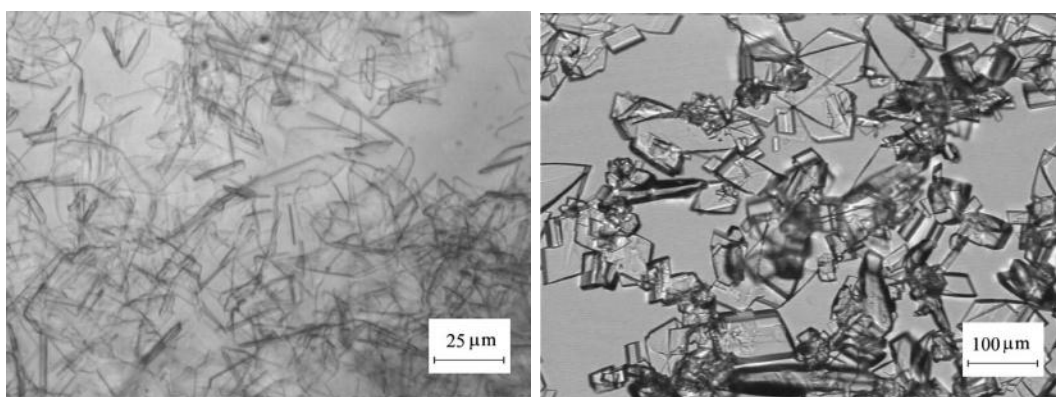


Рисунок 1.6 – Мікроскопічне зображення кристалів сульфату кальцію без додавання антискаланта (а) та з введенням $0,1 \text{ г/дм}^3$ НТМФ (б).

НТФ застосовується аналогічно до ОЕДФ, при цьому за літературними даними демонструє вищу активність, тому потребує менших доз; застосовується

також у складі розчинів для хімічної промивки мембранних елементів. Вища активність НТФ має пояснюватися більшою площею молекули, що при однакових концентраціях забезпечує більший ступінь заповнення поверхні кристала [13].

ОЕДФ знайшла широке застосування в якості інгібітора утворення відкладень малорозчинних солей у різноманітних оборотних циклах у промисловості. Найбільшу інгібіторну активність ОЕДФ демонструє щодо карбонату кальцію, в тому числі за присутності йонів заліза [14].

Значно меншу ефективність ОЕДФ має проти утворення відкладень сульфатів лужноземельних металів; не демонструє активності проти силікатів, проте є ефективним інгібітором відкладень фосфату кальцію. Іншою важливою властивістю ОЕДФ є те, що її цинкові аквакомплекси є ефективними інгібіторами корозії металів.

Завдяки високій здатності до комплексоутворення з Са, ФБТК також широко використовується для запобігання утворення карбонатних і сульфатних відкладень в котлах та охолоджувальних контурах і в якості інгібітора корозії.

Дослідження показують, що хоча ФБТК сповільнює кінетику нуклеації проте практично не змінює морфологію кристалів, на відміну від вищезгаданих антискалантів. Крім того, дані показують, що пороговий ефект не проявляється при концентрації ФБТК вище $0,10 \text{ г/дм}^3$ [15].

Високу ефективність порівняно із іншими вищезгаданими фосфонатами демонструє фосфонатна кислота, відома під аббревіатурою ПАПЕМФ.

Оскільки ПАПЕМФ є відносно новим інгібітором, існує мало відомостей про його застосування, але наявні дані вказують на дуже високу ефективність цього фосфонатного реагента як інгібітора утворення кристалів сульфатів та карбонатів лужноземельних металів, сполук заліза, марганцю та цинку. Також ПАПЕМФ демонструє ефективність як дисперсант та інгібітор утворення силікатного фоулінгу.

З наведених вище даних можна зробити наступні висновки. Для більшості фосфонатних реагентів основним механізмом дії на процес кристалоутворення є пороговий ефект. Окрім цього, ефективність інгібування кристалоутворення

різними фосфонатами залежить від розмірів молекул, що забезпечує більший ступінь покриття площі поверхні кристала при однакових концентраціях.

1.3.3 Полімерні інгібітори

Основним представником цього класу є ПАК (англ. *polyacrylic acid*, PAA) та інші похідні акрилової кислоти. Для цієї групи інгібіторів властиві у певній мірі пороговий ефект та ефект диспергування, а також внаслідок полімерної будови ці реагенти проявляють інтенсивний деформаційний ефект.

Структурні формули основних мономерів, які використовуються для одержання полімерних інгібіторів фоулінгу, наведено на рисунку 1.7.

Серед похідних акрилової кислоти знайшли застосування співполімери акрилової кислоти із такими мономерами:

- естери акрилової кислоти;
- інші карбоксильні кислоти;
- мономери на основі сульфонованого етилену;
- нейонні етиленові мономери.

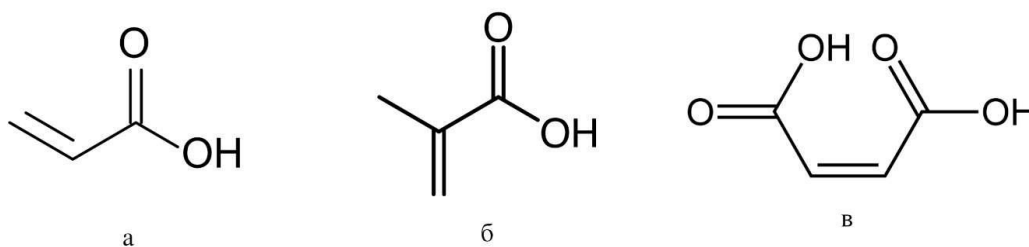


Рисунок 1.7 – Структурні формули акрилової (а), метакрилової (б) та малеїнової (в) кислот.

Відповідно, основними групами інгібіторів фоулінгу на основі акрилатних мономерів є наступні:

- акрилові гомополімери – власне ПАК різного ступеня полімеризації (з відносною молекулярною масою від 1000 до 10000);

- акрилові співполімери з метакрилатною або малеїноювою кислотою з карбоксильними ($-\text{COOH}$) та сульфонатними ($-\text{SO}_2\text{OH}$) групами, також різного ступеня полімеризації;
- акрилові сульфоновані гомополімери з функціональними групами $-\text{SO}_2\text{OH}$;
- акрилові сульфоновані нейонні співполімери.

Для реагентів першої та другої груп властиві пороговий ефект та деформаційний вплив на кристали, у той час як реагенти із третьої та четвертої груп діють передусім за механізмом диспергування, що дозволяє застосовувати їх у якості інгібіторів колоїдного та частково органічного фоулінгу. Так, існують дані про запобігання осадження частинок каоліну за допомогою похідних акрилової кислоти [11].

Похідні акрилової кислоти застосовуються в якості самостійних товарних форм інгібіторів утворення відкладень. Прикладом таких продуктів є лінійка реагентів Asumer виробництва компанії Dow Chemical (США), в якій представлені як власне поліакрилові кислоти різної молекулярної маси, так і різноманітні співполімери акрилової кислоти. Окрім лінійки Asumer, поліакрилатні інгібітори входять до складу антискалантів провідних виробників, зокрема реагентів Avista (Великобританія). Окрім цих виробників, поліакрилова кислота входить до складу антискалантів PuroTech RO компанії «Технохімреагент» (Україна), антискалантів Genesys Genesol (Великобританія) та Jurbysoft (Великобританія), «Екософт» (Україна).

1.4 Форми та способи застосування інгібіторів скейлінгу

Наявність широкого спектру реагентів — представників різних класів, що діють за різними механізмами, робить можливою оптимізацію складу композицій за економічними та екологічними чинниками. В той же час для зворотного осмосу найімовірнішим є одночасне утворення усіх видів фоулінгу з переважанням того

чи іншого виду залежно від розглянутих вище умов — складу води, параметрів проведення процесу тощо.

Очевидно, що в такому разі доцільним є застосування не окремих реагентів, а багатокомпонентних композицій цих реагентів — як фосфонатних, так і полімерних. Важливим свідченням на користь такого підходу є також і наявність в літературі даних про синергізм дії різних реагентів при використанні їх у вигляді суміші [16], а також той факт, що полімерні реагенти у складі таких сумішей здатні запобігати утворенню відкладень фосфонатів кальцію у разі перевищення необхідної концентрації реагента.

Загальноприйнятою практикою на даний момент є саме створення багатокомпонентних композицій антискалантів, до складу яких включають інгібітори, що діють за механізмом порогового ефекту, та диспергатори полімерної природи. Наявність у складі антискаланта декількох реагентів, що діють за різними механізмами, не лише дозволяє мінімізувати прояви різних видів фоулінгу, а й значно підвищити ефективність запобігання утворенню скейлінгу. Цей ефект пов'язаний, найімовірніше, із інгібуванням росту кристалів за різними механізмами та із забезпеченням диспергування кристалічних часток, які врешті-решт утворюються навіть за присутності порогових інгібіторів.

Окрім поєднання різних інгібіторів, до складу антискалантів часто включають також ряд допоміжних реагентів. Серед допоміжних реагентів основне значення мають реагенти для корекції рН товарної форми антискаланта — їхнє застосування пов'язане із тим, що окремі інгібітори є стійкими в певних діапазонах рН їх розчинів. Іншими важливими компонентами часто виступають також біоциди, які захищають розведені робочі розчини антискалантів від розвитку мікроорганізмів.

Основною сучасною товарною формою антискалантів є концентрований розчин, а способом застосування, відповідно, — дозування в потік води, яка надходить до системи зворотного осмосу, за допомогою насоса-дозатора. Теоретичні основи та аспекти застосування такого методу дозування описані в літературі [5,16].

Недоліком цих реагентів та такого способу застосування є передусім той факт, що тип та доза антискаланту залежать від складу очищуваної води та параметрів процесу знесолення, що ускладнює застосування антискалантів. До того ж, їхнє використання вимагає складного дозувального обладнання. При цьому у випадку коливань складу оброблюваної води часто виникає потреба в корекції дози антискаланта або навіть його марки.

У випадку суттєвої зміни складу води можливим є недостатнє дозування антискаланта для поточного вмісту йонів, що утворюють осади, і в цьому разі ефективність антискейлінгової обробки різко знижується — спостерігається інтенсивний скейлінг.

З іншого боку, суттєве передозування антискалантів, обумовлене покращенням якості оброблюваної води або втручанням людського чинника, призводить до такого ж ефекту — утворення відкладень малорозчинних сполук компонентів антискаланта.

Таким чином, застосування товарних розчинів антискалантних композицій, незважаючи на широке розповсюдження, має ряд суттєвих недоліків та особливостей.

Іншим перспективним методом внесення в очищувану воду реагентів, позбавлених вказаних вище недоліків, є застосування твердих носіїв, які забезпечують повільне виділення інгібіторів у воду в міру її проходження через шар такого носія. В якості носія можуть застосовуватися малорозчинні солі або різні адсорбенти — цеоліти, силікагель тощо, але найбільш перспективним бачиться застосування в якості твердого носія іонообмінних смол, які мають значну спорідненість до інгібіторів фоулінгу — як фосфонатних, так і полімерних [17] та поступово вивільняють інгібітори у воду внаслідок процесів десорбції та йонного обміну.

Очевидними перевагами застосування такої форми — твердофазних антискалантів (ТФА) — є відмова від дорогого дозувального обладнання, замість якого може застосовуватися широко розповсюджене доступне фільтрувальне обладнання. Окрім цього, значно спрощується процедура запуску установки

зворотного осмосу, для якої непотрібно визначати розведення рідкого антискалantu та об'ємну витрату його дозування, а також відпадає потреба постійного контролю дозування та його корекції у разі зміни складу води.

Отже, для антискалантів характерні три механізми інгібуючої дії. Так, фосфонатні реагенти та полімерні сполуки низької молекулярної маси діють за пороговим та деформаційним механізмом, здатні виступати ефективними інгібіторами кристалоутворення, в той час як реагенти, що проявляють ефект диспергування, запобігають появі відкладень сполук кремнію, заліза, марганцю та колоїдних частинок. Широкий спектр реагентів, що діють за різними механізмами, дозволяє створювати багатofункціональні антискалантні композиції для ефективної дії на різні види фoулінгу.

Окрім цього, перспективним напрямком є розробка антискалантних матеріалів на основі йонообмінних смол, які забезпечують поступове рівномірне вивільнення інгібіторів у потік оброблюваної води. Можна сформулювати наступні вимоги до таких твердофазних антискалантів:

1. Для одержання ТФА необхідно застосовувати ефективні та безпечні інгібітори скейлінгу, що не потребують великих дозувань — наприклад, фосфонати;
2. Твердофазний носій має насичуватися максимально можливим вмістом інгібіторів скейлінгу задля досягнення максимально можливого ресурсу ТФА;
3. Вивільнення інгібіторів із фази ТФА при контакті з оброблюваною водою має відбуватися із раціональною швидкістю — достатньою для забезпечення необхідних концентрацій інгібіторів у воді, але досить низькою, щоби уникнути передозування інгібіторів та надлишкового використання ресурсу ТФА;
4. Найбільш доцільним механізмом взаємодії інгібіторів із твердофазним носієм є йонний обмін, оскільки таким чином можливе створення ТФА, що

вивільнятиме у воду інгібітори пропорційно вмісту у воді йонів, а отже – потенціалу утворення скейлінгу (авторегульоване дозування);

5. Обробка води за допомогою ТФА має передбачати малі значення часу контакту, що дозволить значно зменшити матеріалоємність методу за рахунок використання компактного фільтрувального обладнання.

2 ПОСТАНОВКА МЕТИ ТА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічних засад одержання новітніх сорбційних матеріалів — твердофазних антискалантів — для процесів зворотноосмотичного знесолення і розробка технології корекційної обробки води з використанням цих матеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Здійснити порівняльні дослідження сорбційної здатності різних типів іонообмінних матеріалів по відношенню до фосфонатних інгібіторів скейлінгу і обрати найбільш ефективний для отримання твердофазних антискалантів.

2. Вивчити механізми та дослідити перебіг процесу сорбції інгібіторів скейлінгу обраним іонообмінним матеріалом для встановлення оптимальних умов їх взаємодії.

3. Дослідити і обґрунтувати оптимальні умови отримання твердофазних антискалантів для корекційної обробки води.

4. Дослідити процес корекційної обробки води одержаними твердофазними антискалантами і встановити раціональні умови його проведення.

5. Запропонувати технологію корекційної обробки води для зворотноосмотичного знесолення за допомогою твердофазних антискалантів.

Об'єктами даного дослідження є іонообмінні смоли, фосфонатні інгібітори скейлінгу та твердофазні антискаланти, одержані на їх основі.

Предметом дослідження є процеси одержання твердофазних антискалантів та корекційної обробки води з використанням таких антискалантів.

Методи дослідження включають хімічні, фізичні, фізико-хімічні та інструментальні.

3 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1 Аніонообмінні смоли

Індивідуальним компонентом, що є основою твердофазних антискалантів, які становлять інтерес для цього дослідження, є аніоніти. Це полімерні йонообмінні матеріали з аніоногенними групами, що мають позитивний заряд фіксованих на полімерній матриці функціональних груп [14].

Властивості аніонітів визначаються двома основними факторами:

- хімічною будовою макромолекул, що складають зерно аніоніту;
- фізичною структурою, що забезпечує проникність зерна.

Крім того, для процесів водопідготовки важливу роль відіграють експлуатаційні характеристики аніонітів: розміри зерен та їх гранулометричний тип, осмотична стабільність, фізична стійкість, хімічна чистота та інші.

Хімічна будова аніонітів визначається типом полімерів, що складають тривимірну полімерну матрицю, та функціональними групами, які до неї прикріплені. Найбільш широке застосування в практиці водопідготовки отримали аніоніти з матрицями на основі стиролу або акрилових співполімерів, зшиті крос-агентом – дивінілбензолом [18]. Перші прийнято називати стиролдивінілбензольними (СДВБ), а другі – акрилдивінілбензольними (АДВБ) (рисунок 3.1).

Аніоногенні групи, що закріплені на полімерній матриці аніонітів, визначають здатність останніх до йонного обміну. Аніоніти, які містять функціональні групи сильних електролітів, що дисоціюють в розчинах майже повністю, прийнято називати високоосновними (ВОА), а ті, які містять групи слабких електролітів – низькоосновними (НОА). Зокрема, до НОА належать смоли з диметиламінними функціональними групами, а до ВОА – з триметиламінними (рисунок 3.2).

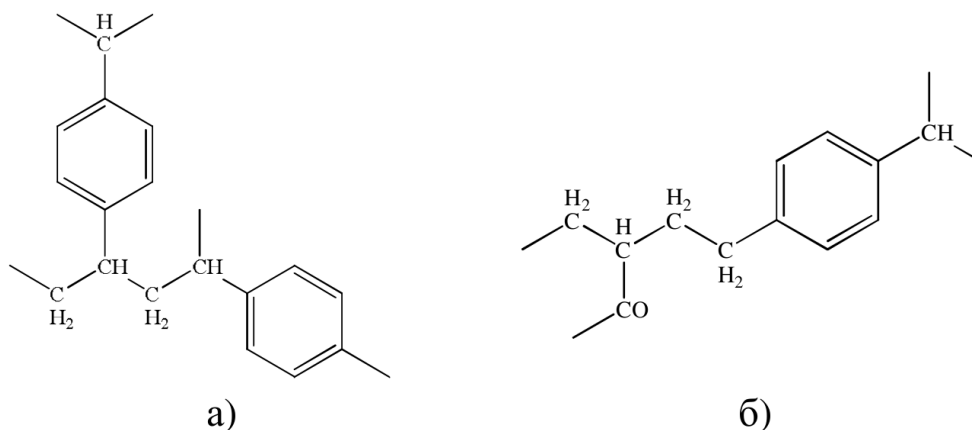


Рисунок 3.1 – Будова полімерної матриці досліджуваних аніонітів: стиролдивінілбензольний (а) співполімер та акрилдивінілбензольний співполімер (б).

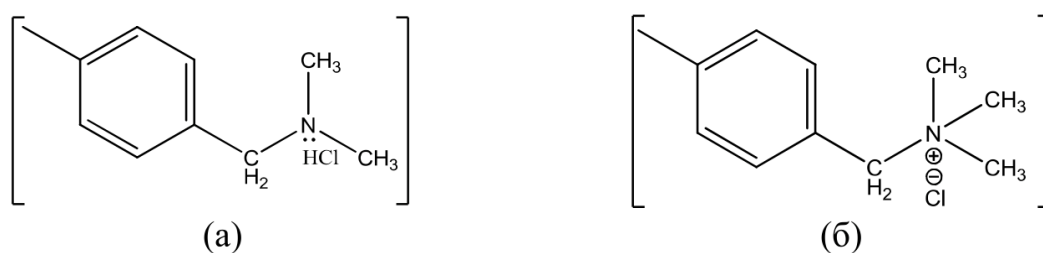


Рисунок 3.2 – Диметиламінні функціональні групи НОА (а) і триметиламінні функціональні групи ВОА (б).

Фізична структура зерен аніонітів визначається такими факторами, як тип крос-агента і ступінь зшивання (вміст крос-агента в аніоніті), розміри і тип пор, розміри гранул і гранулометричний склад аніоніту. Ці фактори впливають на просторову об'ємну структуру гранул, величину набухання і перенесення води між фазами, а також на кінетичні та динамічні характеристики аніоніту в процесах сорбції та десорбції.

Розрізняють непористі іонообмінні матриці – гелеві, та матриці, які містять істинні пори в сухому вигляді – макропористі. Гелеві матриці (рисунок 2.3 а, б) неоднорідні і в сухому стані не містять пор в явному вигляді. Їх полімерні ланцюги утворюють сітчасту структуру, а внутрішній об'єм зерен стає доступним

для дифузії іонів тільки в набряклому стані. Середній розмір комірок такої сітки залежить від ступеня зшивання аніоніту. За грубою оцінкою середній розмір комірок гелевої матриці становить від 5 до 20 Å. Стеричні ефекти разом з неоднорідністю гелевої матриці ускладнюють сорбцію такими смолами великих органічних іонів. Десорбція з гелевої матриці великих іонів також ускладнюється.

Матриця макропористих аніонітів (рисунок 3.3 в, г) характеризується явною пористою структурою, яка існує в сухому стані. Макропористі матриці являють собою агрегати глобул гелевої фази і безперервну мережу пустот – пор і каналів. Розміри деяких пор таких матриць можуть становити від 20 до 2000 Å, проте розмір більшої частини пор – 150–250 Å. Наявність макропор надає аніонітам здатність сорбувати великі органічні іони. Крім того, такі смоли характеризуються підвищеною механічною стійкістю зерен. Наявність пор та каналів обумовлює високі кінетичні характеристики макропористих смол, передусім швидкий розподіл йонів у фазі йоніту.

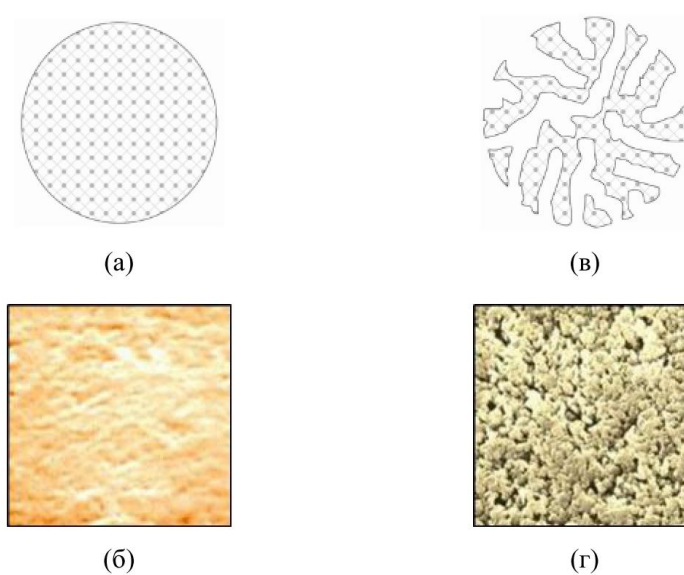
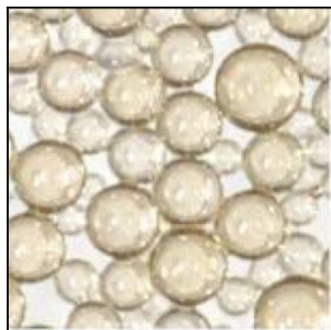


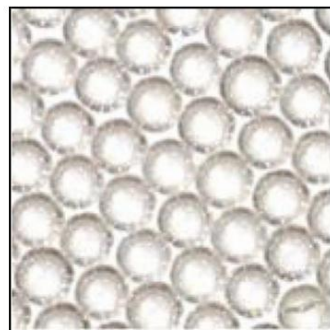
Рисунок 3.3 – Схематичне зображення структур та мікрофотографії поверхонь гелевого (а, б) та макропористого (в, г) аніоніту [20].

Залежно від умов одержання, аніоніти характеризуються різним гранулометричним складом, за яким їх класифікують на полідисперсні і монодисперсні.

Гранулометричний склад полідисперсних смол має вигляд нормального розподілу, в той час як у моносферних (монодисперсних) смол переважають гранули одного розміру (рисунок 3.4).



(a)



(б)

Рисунок 3.4 – Аніоніти полідисперсного (а) і монодисперсного (б) гранулометричного складу.

Монодисперсний гранулометричний склад обумовлює більш низький гідравлічний опір шару смоли в порівнянні з опором стандартної полідисперсної, яка характеризується тим же ефективним діаметром зерна. До того ж, середній ефективний діаметр зерна для стандартних смол полідисперсного гранулометричного складу знаходиться в межах 700-800 мкм, в той час як Dow Chemical випускає більшість монодисперсних іонітів з діаметром зерна 500-650 мкм. Завдяки цьому при здійсненні йонного обміну значно збільшується площа поверхні міжфазного контакту і значно поліпшується його кінетика, що обумовлено різким зростанням швидкості процесів дифузії, яка обернено пропорційно залежить від діаметра зерна [21].

При цьому три типи аніонітів становлять понад 80% від всіх використовуваних [22]:

- СДВБ НОА;
- АДВБ НОА;
- СДВБ ВОА.

Таким чином, з метою вибору аніоніту для подальших досліджень було визначено максимальну сорбцію ФІС у статичних умовах різними аніонітами,

характеристики яких (за товарними формами) наведені в таблиці 3.1. Кожна марка аніоніту досліджувалася у 2 формах: в гідроксидній та хлоридній.

З таблиці 3.1 очевидно, що обрані аніоніти відрізняються також своїми наступними характеристиками:

- будовою полімерної матриці;
- типом пористості;
- функціональним типом;
- значеннями повної статичної обмінної ємності, що відповідає повному числу функціональних груп, які містяться в одиниці об'єму смоли;
- ефективним розміром зерен та гранулометричним складом.

Досліджені аніоніти є продуктами провідних світових виробників йонообмінних смол – компаній Dow Chemical (США), Lanxess (Німеччина), Purolite (США), Pure Resin (Китай) та вітчизняного виробника ТОВ «Хімімпекс». Вибір аніонообмінних смол саме цих виробників обумовлений високою якістю продукції і внаслідок цього мінімізацією впливу різноманітних неконтрольованих чинників на результати даного дослідження.

Перед визначенням фізико-хімічних властивостей аніонообмінні смоли готували до випробувань за методикою згідно ГОСТ 10896–78, що передбачає обробку аніонітів розчином NaOH для видалення органічних та мінеральних домішок, що були внесені при виробництві і могли залишатися у фазі смол та переведення функціональних груп аніонітів в OH-форму. Переведення товарних OH-форм у хлоридні для досліджень проводилося за допомогою приведення у контакт у статичному режимі із 5% розчином NaCl на час понад 24 години для БОА та розчином хлоридної кислоти тої ж концентрації і за тих же умов для зразків НОА.

Вміст вологи в аніонітах визначали за методикою згідно ГОСТ 10898.1–84, що передбачає визначення втрати маси при висушуванні аніонообмінної смоли за умов, які виключають його деструкцію.

Таблиця 3.1 – Основні характеристики досліджуваних аніонітів

Зразок	Функціональний тип	Природа матриці	Тип пористої структури	ПОЄ, г-екв/дм ³	Ефективний розмір гранул, мм	Коефіцієнт однорідності	Гранулометричний склад, мм	
A1	НОА	АДВБ	Гелевий	1,6	0,54	1,5	0,5 – 0,75	
A2		СДВБ	Макропористий	1,2	0,62	1,4	0,3 – 1,2	
A3				1,35	0,64	1,55	0,315-1,0	
A4				1,34	0,65	1,6	0,25 - 1,5	
A5				1,3	0,4	1,2	0,315 - 1,25	
A6				1,63	0,61	1,23	0,315 - 1,25	
A7				1,1	0,6	1,57	0,315 - 1,25	
A8	ВОА I типу			СДВБ	Макропористий	1,1	0,68	1,1
A9		Гелевий	1,2			0,6	1,45	0,3 - 1,2
A10			1,2			0,52	1,15	0,575 ± 0,05
A11			1,15			0,63	1,42	0,315 - 1,25
A12	ВОА II типу		1,3			0,49	1,1	0,575 ± 0,05

Питомий об'єм аніонітів визначали за методикою відповідно до ГОСТ 10898.4-84, яка передбачає визначення об'єму, що займає одиниця маси сухого аніоніта після його набрякання у водному середовищі.

Осмотичну стабільність аніонітів визначали за методикою відповідно до ГОСТ 17338–88, яка передбачає визначення здатності зерен аніоніта не зазнавати руйнування при багатократних змінах їхнього об'єму внаслідок зміни йонної форми при переведенні з робочої форми в відпрацьовану за лабораторних умов.

Статичну обмінну ємність аніонітів визначали за методикою згідно ГОСТ 20255.1–89, яка передбачає визначення кількості йонів, що поглинаються з постійного об'єму робочого розчину одиницею об'єму аніоніта.

3.2 Інгібітори скейлінгу

В якості інгібіторів скейлінгу в даній роботі було досліджено два найбільш розповсюджені фосфонатні реагенти. Властивості, механізм дії та області застосування фосфонатних інгібіторів скейлінгу детально розглянуто в розділі 1.3.2. В даному розділі приводимо лише основні характеристики використовуваних реагентів (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2 – Характеристики інгібіторів скейлінгу

Параметр	ФІС 1	ФІС 2
Молекулярний об'єм, Å ³	209,2	142,75
Розчинність у воді (при 20 °С), г/дм ³	610	600
Густина (при 20 °С), г/см ³	1,28-1,38	1,39-1,49
Зв'язування Са, мг СаСО ₃ /г	≥400	≥500
Дозування, мг/дм ³	1-20	1-10
Форма випуску	Білий або зеленуватий порошок	Білий або сіруватий порошок

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА У НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

У лабораторії присутні шкідливі, подразнюючі, пожежо- і вибухонебезпечні речовини та матеріали, використовується теплова, електрична енергія та енергія хімічних реакцій. Науково-дослідна робота виконувалася з врахуванням вимог охорони праці. На основі аналізу шкідливих і небезпечних факторів розроблено заходи охорони праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях.

4.1 Охорона праці

4.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних факторів. Заходи охорони праці

4.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 визначено категорію робіт як II б (середньої важкості), що виконуються в лабораторії, і наведена характеристика санітарних норм параметрів мікроклімату для хіміко-технологічної лабораторії у таблиці 7.1.

До категорії II б належать роботи, що виконуються стоячи, пов'язані з ходінням, переміщенням невеликих (до 10 кг) вантажів та супроводжуються помірним фізичним напруженням.

Температура внутрішніх поверхонь робочої зони (стіни, підлога, стеля), технологічного обладнання (екрани і т. ін.), зовнішніх поверхонь технологічного устаткування, огорожуючих конструкцій не повинна виходити більш ніж на 2 °С за межі оптимальних величин температури повітря для даної категорії робіт, вказаних в таблиці 7.1. Перепад температури повітря по висоті робочої зони при забезпеченні допустимих умов мікроклімату не повинен бути більше 3 °С для всіх категорій робіт. У холодний період року фактичні значення параметрів мікроклімату підтримуються за рахунок використання системи центрального водяного опалення.

Таблиця 7.1 – Санітарні норми параметрів мікроклімату в лабораторії

Категорія роботи	Період року	Параметр мікроклімату	Нормовані значення мікроклімату	
			Оптимальні	Фактичні
<i>II б</i>	Холодний	Температура, °С	17 – 19	18
		Відносна вологість повітря, %	40 – 60	50
		Швидкість руху повітря, м/с	0,2	0,1
	Теплий	Температура, °С	20 – 22	21
		Відносна вологість повітря, %	40 – 60	55
		Швидкість руху повітря, м/с	0,3	0,2

Провівши виявлення та аналіз шкідливих та небезпечних виробничих факторів (ШНВФ) в хімічній лабораторії, де проводиться науково-дослідна робота, було встановлено, що основними ШНВФ є водні розчини фосфонатів та реагенти для аналітичних досліджень.

У таблиці 7.2 наведена коротка санітарна характеристика приміщення лабораторії.

4.1.1.2 Освітлення робочої зони

Згідно з ДБН В.2.5-28-2006 було визначено, що в лабораторії виконуються зорові роботи IVa розряду. Використовується система природного бокового освітлення, що здійснюється через світлові отвори (вікна) в зовнішній стіні та система штучного загального рівномірного освітлення. Санітарні норми параметрів освітлення наведені в таблиці 7.3.

Фактичне значення освітленості при використанні штучного освітлення становить 400 лк, що відповідає нормі. В якості джерел штучного освітлення використовуються люмінесцентні світильники ВОД з лампами ЛБ, які розміщені у верхній зоні приміщення для здійснення загального рівномірного та загального локалізованого освітлення. Дані світильники за своєю будовою є захищеними від пилу, вологи і хімічно активного середовища.

Таблиця 7.2 – Коротка санітарна характеристика приміщення хіміко-технологічної лабораторії

Назва лабораторії	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливого впливу	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, стандарт	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони	Клас лабораторії згідно з СН 245-71	Санітарна група лабораторного процесу згідно зі СНиП 2.09.04-87
Хіміко-технологічна лабораторія	Фосфонати, внаслідок не закриття упаковки	Подразнюючі, подразнює слизові оболонки очей і дихальних шляхів.	2	III	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85	Промивання місця ураження водою	Періодичний контроль за допомогою індикаторних методів хімічного аналізу	V	1a
	NH ₄ OH 1:1, внаслідок незакриття ємності	Подразнюючі, викликає хімічні опіки, запалення верхніх та глибоких органів дихання	20	IV		Промивання місця ураження водою і 2 %-вим розчином оцтової кислоти			
	H ₂ SO ₄ 34%, внаслідок незакриття ємності	Подразнюючі, викликає опіки, подразнює слизові оболонки	1	II		Промивання місця ураження водою і 2% розчином NaHCO ₃			
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , внаслідок незакриття упаковки	Подразнюючі, речовина подразнює очі, шкіру і дихальні шляхи	0,1	III		Промивання місця ураження водою			
	(NH ₄) ₂ MoO ₄ , внаслідок незакриття ємності	Подразнюючі, речовина подразнює дихальні шляхи	6	III		Промивання місця ураження водою			

Таблиця 7.3 – Санітарні норми і фактичні значення параметрів освітлення

Характеристика зорової роботи	Розряд зорової роботи	Штучне освітлення				Природне освітлення		Суміщене освітлення	
		Освітленість, лк				КПО, e_n , %			
		При системі комбінованого освітлення			При системі загального освітлення	При верхньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні	При верхньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні
		всього	у т. ч. від загального	Фактичне значення					
Середньої точності	IVa	750	200	400	300	4	1,5	2,4	0,9

Контроль освітленості проводиться один раз на півроку та після кожного ремонту системи освітлення за допомогою люксметра Ю 116.

4.1.1.3 Захист від виробничого шуму та вібрації

Допустимий рівень звуку при виконанні висококваліфікованої роботи, вимірювальної та аналітичної роботи складає 60 дБА (ДСН 3.3.6.037-99).

Джерелами шуму та вібрації при виконанні НДР у лабораторії була витяжна шафа. Загальний рівень шуму складав 32 дБА і не перевищував допустимі норми, а отже не впливав негативно на організм людини, тому немає необхідності розробляти додаткові заходи.

4.1.1.4 Електробезпека

Ураження людей електричним струмом можливе при порушенні електроізоляції, коли під напругою можуть опинитися струмопровідні елементи обладнання. У цьому випадку заходом запобігання ураження людей електричним струмом є ізоляція струмопровідних частин. Струмопровідною також є підлога.

Для захисту від ураження струмом використовується керамічна плитка. У лабораторії використовується електрообладнання, яке живиться від трьохфазної чотирьохпровідної електромережі змінного струму з частотою 50 Гц та напругою 380/220 В з глухозаземленою нейтраллю.

Ураження людини електричним струмом в умовах робочої зони може виникнути з умов дотику до металевих корпусів обладнання та незаземлених металевих предметів, які опинилися під напругою.

Джерелами ураження електричним струмом є випрямлячі, струмопровідники, а також металевий корпус лінії. Причиною ураження може бути перехід напруги мережі 220 В в ланцюг живлення лінії в результаті порушення цілісності ізоляції.

Розраховуємо силу струму, що проходить крізь тіло людини при одно- і двофазному дотику до струмопровідних елементів, що перебувають під напругою:

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\phi} \cdot 10^3}{R_{\text{л}} + R_o}, \text{мА}, \quad (7.1)$$

де $R_{\text{л}} = 2 \dots 4 \text{ кОм}$ – опір тіла людини;

$R_o = 4 \text{ Ом}$ – опір нейтралі заземлення;

$U_{\phi} = 220 \text{ В}$ – фазова напруга.

Відповідно до ГОСТ 12.1.038-84 в нормальному режимі роботи електрообладнання $I = 0.3 \text{ мА}$, $U = 2 \text{ В}$, а при аварійному режимі - $I = 6 \text{ мА}$, $U = 36 \text{ В}$.

$$I_{\text{л}} = \frac{220 \cdot 10^3}{2000 + 4} = 0,11 \text{ А}.$$

Напруга дотику:

$$U_o = I_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}} \cdot 10^3 = 0,11 \cdot 2000 = 220 \text{ В}. \quad (7.2)$$

Отже, як бачимо розраховані значення I_l і U_d значно перевищують наведені вище нормативні значення. Це свідчить про те, що при порушенні вимог правил будови електрообладнання (ПБЕ) у приміщенні лабораторії можливі електротравми з тяжкими наслідками. Приміщення лабораторії відноситься до приміщення без підвищеної небезпеки згідно з ПБЕ, оскільки характеризується відсутністю умов, які створюють підвищену або особливу небезпеку.

Оскільки, в умовах лабораторій небезпечною є дія на людину будь-якого відчутного струму, захисту від випадкового дотику піддаються всі струмоведучі частини обладнання незалежно від напруги. В особливо тяжких умовах знаходиться ізоляція електрообладнання, яке знаходиться у витяжній шафі. Тому мережеві шнури з поліхлорвініловою ізоляцією по всій довжині захищені резиновим шлангом.

Для забезпечення електробезпеки використовуються окремо чи у поєднанні один з одним такі способи та засоби:

- електроізоляція струмоведучих частин;
- електрозахисті засоби: діелектричний коврик, діелектричні рукавиці, діелектричне взуття, ізолювальні підставки, плакати та знаки безпеки;
- захисне заземлення;
- захисне відключення електроустановок при виникненні в них небезпеки ураження струмом.

Так, під час виконання науково-дослідної роботи використовується апаратура з заземленням I класу, тобто заземлення відбувається автоматично при включенні вилки в розетку.

4.2 Безпека у надзвичайних ситуаціях

4.2.1 Атестація робочих місць

Оцінка фактичного стану праці на робочому місці проводяться за даними атестації робочого місця й спеціальних інструментальних вимірів рівнів факторів виробничого середовища. Дані представлені в таблиці 7.4.

Сумарна фактична шкідливість становить 1,8 бали. Розмір доплати до тарифної ставки буде становити 4 %.

Згідно з даними карти умов праці на робочому місці інженера воно підлягає раціоналізації. У відповідних підрозділах наведені засоби і заходи для забезпечення здорових і безпечних умов праці та їх покращення.

4.2.2 Пожежна безпека

Причинами виникнення загоряння і вибуху в приміщенні лабораторії можуть бути:

- 1) коротке замикання при пошкодженні електроізоляції електрообладнання;
- 2) занесення в приміщення високих потенціалів блискавки через видовжені елементи конструкцій;
- 3) прямий удар блискавки в об'єкт;
- 4) накопичення зарядів статичної електрики.

Для усунення причин виникнення загоряння і вибуху у лабораторії вживаються наступні заходи і засоби:

- 1) застосовуються первинні засоби гасіння пожеж – вогнегасників;
- 2) встановлений блискавкозахист за допомогою стрижньового блискавковідводу;
- 3) передбачено аварійне відключення установок у випадку виникнення загоряння;
- 4) використовуються засоби колективного захисту від статичної електрики згідно з ГОСТ 12.4.124-83, а саме використовується відвід зарядів за допомогою заземлення.

Таблиця 7.4 – Карта умов праці на робочому місці в лабораторії

№	Фактори виробничого середовища	Норматив ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактора, бали	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична, бали
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ : Фосфонати NH ₄ OH 1:1 H ₂ SO ₄ 34% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Молибдат амонію	2 20 1 0,1 6	5 25 0,35 0,01 1	1 1 - - -	1 0,6 0,2 0,1 0,1	1 0,6
2	Пил, мг/м ³	відсутній				
3	Вібрація, дБ	відсутня				
4	Шум, дБА	60	32	-	1	
5	Інфразвук, дБ					
6	Іонізуюче випромінювання: Радіочастотний діапазон, В/м, А/м, Вт/м ² Діапазон промислової частоти, В/м, А/м Оптичний діапазон (лазерне випромінювання), Дж/см ²	не викор. не викор. не викор.				
7	Ультразвук, дБ	відсутній		-	-	
8	Мікроклімат у приміщенні: Температура повітря, °С Швидкість повітря, м/с Відносна вологість повітря, %	17-19 0,2 60-40	18 0,2 50	- - -	1 1 1	
9	Інфрачервоне випромінювання	не викор.				
10	Температура зовнішнього повітря при роботі на відкритому повітрі, °С	робота проходить в приміщенні				
11	Біологічні фактори	відсутні				
12	Напруженість праці: Увага (% часу зміни) Час спостереження за ходом лабораторного процесу без активних дій, % тривалості зміни	70 20	70 20	- -	0,7 0,4	

Всі хімічні реактиви, що використовуються у науково-дослідній роботі, зберігаються безпосередньо в приміщенні лабораторії. Концентровані хімічно чисті реактиви зберігаються в скляній тарі у витяжній шафі. Хімічні реактиви, що піддаються дії світла, зберігаються в склянках, виготовлених з темного скла або обгорнутих чорним папером, в затемненій частині лабораторії. Хімікати в дрібній тарі зберігаються на стелажах відкритого типу. Хімічні реактиви зберігаються в щільно закритих банках та інших сосудах з наклеєними на них етикетками, на яких вказані точна назва речовини та її характеристика (вогнебезпека, концентрація).

З метою зменшення пожежної небезпеки всі конструкції виконані на 90 % з негорючих матеріалів. Світильник у витяжній шафі передбачений у вибухозахищеній будові. Електропроводка проведена ззовні витяжної шафи, вимикачі та розетки також знаходяться поза витяжною шафою.

Показники пожежної та вибухово небезпечних речовин та матеріалів, що знаходяться в лабораторії, наведено в таблиці 7.5.

4.2.3 Безпека експериментальної частини

В експериментах використовувався скляний лабораторний посуд. При порушенні правил роботи з ним можливі механічні порізи шкіри.

З метою забезпечення безпеки працівника при проведенні експериментів передбачені наступні дії:

- 1) всі роботи проводяться в спеціальному халаті;
- 2) всі дослід з концентрованими реагентами проводяться в витяжній шафі при наявності спеціального одягу і захисних окулярів, перед початком роботи перевіряється наявність руху повітря у витяжній шафі;
- 3) реактиви та хімічний посуд зберігаються в окремих шафах;
- 4) в кінці робочого дня вимикають електроенергію і воду;
- 5) обов'язково передбачені медичні аптечки.

Таблиця 7.5 - Показники пожежної та вибухової небезпечності речовин та матеріалів. Класифікація виробництва пожежо- та вибухонебезпечності

Назва дільниць, приміщень зовнішніх установок	Речовини, що мають обіг у виробництві	Агрегатний стан речовини в нормальних умовах	Горючість, займистість, вибухонебезпечність	Показники пожежо- і вибухо небезпечності			Вогнегасячі засоби	Категорія приміщення за ОНТП 34-86	Клас приміщення (зони) і зовнішніх установок згідно з ПУЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисту по влаштуванню грозозахисту згідно з БН 305-77
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання				
Хімічна лабораторія	Деревина	тв.	гор	225			Вогнегасники типу ОХП - 10	В	В-1 б	II-б
	Папір	тв.	гор	233			Вогнегасники типу ОХП - 10	В	В-1 б	II-б
	Аміак	р	Вибухо-небезпечний	450			Пісок, ковдра ОХП-10, ОУ-5	В	В-ІІа	II-б

Технологічні процеси та обладнання, що використовуються у лабораторії, мають високий рівень безпеки.

Робочі параметри дослідної установки зворотноосмотичного розділення води: продуктивність близько 0,5 дм³/хв, робочий тиск насосу становить 1 – 4 атм, небезпечні моменти при його зупинці та пуску відсутні.

4.2.4 Аналіз безпеки об'єкту

У лабораторії, згідно Плану ліквідації аварійних ситуацій, можливе виникнення аварій рівня «А». Такий висновок можна зробити, тому що під час

роботи не використовуються вибухо- та пожежонебезпечні речовини. Використання шкідливих речовин мінімізоване та виконується з суворим дотриманням усіх необхідних вимог безпеки. Імовірні такі види надзвичайних ситуацій – викид шкідливих речовин та руйнування обладнання.

Аварійні ситуації можуть виникнути в разі: ураження електричним струмом, виходу з ладу водопостачання, витікання газу з балонів, вибух балонів з киснем, підвищена загазованість приміщення, розлив розчинів концентрованих реагентів, вихід з ладу механічного та електричного обладнання, займання або самозаймання речовин, вихід з ладу вентиляції та інше.

В разі аварійної ситуації забороняється допускати сторонніх осіб в небезпечну зону, повідомити про те, що сталося керівника робіт. Особи, які зайняті ліквідацією аварій, повинні бути забезпечені індивідуальними засобами захисту. При виникненні пожежі викликати пожежну частину та приступити до гасіння підручними засобами пожежогасіння. Якщо є потерпілі надавати їм першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу. Виконувати всі вказівки керівника робіт по ліквідації небезпеки.

Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю

1. Розраховуємо кількість місць $M_{\text{пр}}$ за площею приміщення для укриття людей, виходячи з норми на одну людину: $S_1=0,5 \text{ м}^2$ при висоті $h=2,1-2,9 \text{ м}$, яка дозволяє встановити двоярусні нари.

$$M_{\text{пру}} = \frac{S_{\text{пр}}}{S_1} = \frac{40}{0,5} = 80 \text{ осіб}; \quad (7.3)$$

$$M_8 = \frac{S_{\text{пр}}}{S_1} = \frac{220}{0,5} = 440 \text{ осіб}; \quad (7.4)$$

$$M_{12} = \frac{S_{\text{пр}}}{S_1} = \frac{220}{0,5} = 440 \text{ осіб}. \quad (7.5)$$

2. Розраховуємо кількість місць за об'ємом приміщень M_0 . Ця кількість повітря передбачається для забезпечення життєдіяльності людей протягом 3-4 годин на випадок, коли буде порушено повітропостачання. Для цього визначимо об'єм всіх приміщень в зоні герметизації основних і допоміжних.

$$M_{\text{оппр}} = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(40 + 7) \cdot 2,1}{1,5} = 66 \text{ осіб}; \quad (7.6)$$

$$M_{08} = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(220 + 78 + 10) \cdot 2,2}{1,5} = 451 \text{ осіб}; \quad (7.7)$$

$$M_{012} = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(220 + 78 + 10) \cdot 2,2}{1,5} = 451 \text{ осіб}. \quad (7.8)$$

3. Порівнюємо кількість місць з площею та за об'ємом і визначаємо фактичну місткість сховищ (менша за значенням):

$$M_{\text{пру}} = \min\{80; 66\} = 66 \text{ осіб}; \quad (7.9)$$

$$M_8 = \min\{451; 440\} = 440 \text{ осіб}; \quad (7.10)$$

$$M_{12} = \min\{451; 440\} = 440 \text{ осіб} \quad (7.11)$$

4. Розраховуємо загальну місткість усіх захисних споруд об'єкта:

$$M_3 = M_{\text{пру}} + M_8 + M_{12} = 66 + 440 + 440 = 946 \text{ осіб} \quad (7.12)$$

5. Визначаємо коефіцієнт місткості захисних споруд об'єкта:

$$K_M = \frac{M_3}{N} = \frac{946}{800} = 1,18. \quad (7.13)$$

6. Визначаємо необхідну кількість нар в кожній захисній споруді. Висота 2,3 м дозволяє встановити двоюрисні нари (одні нари на 5 чоловік).

$$H_{\text{пру}} = \frac{M_{\text{пру}}}{5} = \frac{66}{5} = 14 \text{ нар}; \quad (7.14)$$

$$H_8 = \frac{M_8}{5} = \frac{440}{5} = 88 \text{ нар}. \quad (7.15)$$

ВИСНОВКИ

Проведене вивчення фізико-хімічних засад одержання та застосування новітніх твердофазних антискалантів дозволяє стверджувати наступне.

1. Вперше встановлена можливість одержання твердофазного антискаланта на основі низькоосновної аніонообмінної смоли та фосфонатного інгібітора скейлінгу.

2. Виконано вибір найефективнішого носія для одержання твердофазного антискаланту на основі аналізу широкого спектру аніонообмінних смол з різними характеристиками, яким виявився низькоосновний СДВБ макропористий аніоніт в ОН-формі.

3. Досліджено взаємодію фосфонатних інгібіторів скейлінгу із низькоосновним аніонітом і показано, що взаємодія відбувається за механізмом йонного обміну із лімітуючою стадією внутрішньої дифузії.

4. Встановлено оптимальні умови одержання твердофазного антискаланта, а саме:

а) в якості носія використовується низькоосновний СДВБ макропористий аніоніт в ОН-формі;

б) в якості інгібітора скейлінгу найкраще підходить ФІС1;

в) сорбція проводиться у статичних умовах протягом 20-24 год з розчину, що містить 58-60 г/дм³ ФІС1 при $\text{pH} \leq 1,5$;

г) максимальне насичення носія ФІС1 на рівні 1,32 мг-екв/см³ досягається при рівноважній концентрації ФІС1 близько 20 мг-екв/дм³.

5. Показано, що вивільнення інгібіторів із твердофазного антискаланта відбувається за механізмом йонного обміну пропорційно до вмісту в оброблюваній воді аніонів, при цьому з обох ФІС для обраного ФІС1 вплив концентрації хлорид-йонів івražений меншою мірою. Визначено ресурс ТФА для гідрокарбонатної води, який становить $1,5 \cdot 10^5$ об/об.

6. Показано ефективність застосування твердофазного антискаланта для стабілізаційної обробки води при зворотноосмотичному знесоленні – пропускна здатність мембрани підвищується в 1,9 рази.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Орестов Є. О. Фізико-хімічні основи дії інгібіторів фоулінгу мембран зворотного осмосу та шляхи їх оптимального використання [Текст] / Є.О.Орестов, Т.Є. Мітченко // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. — 2013. — №2(12). — С. 3—17.
2. Gloede M. Physical aspects of membrane scaling [Text] / M. Gloede, T. Melin // Desalination. — 2008. — Vol. 224, № 1. — P. 71–75.
3. Багдасаров Х. С. Современная кристаллография [Текст]. Том 3. Образование кристаллов / Х. С. Багдасаров, Л. Н. Гиваргизов, Е. Демьянец, В. А. Кузнецов и др. — М. : Наука, 1980. — 401 с.
4. Kashchiev D. Nucleation: basic theory with applications [Text] / D. Kashchiev. — Butterworth-Heinemann, 2000. — 551 с. — ISBN 0 7506 46829.
5. Чаусов Ф. Ф. Ингибирование роста кристаллов солей щелочноземельных металлов в водных растворах. Теория и технические приложения: Дисс... канд. хим. наук: 02.00.04 [Текст] / Удмуртский государственный университет. — Ижевск, 2005. — 163 с.
6. Чаусов Ф. Ф. Модель влияния адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из слабо пересыщенных растворов [Текст] / Ф. Ф. Чаусов // Теоретические основы химической технологии. — 2008. — Т. 42, № 2. — С. 189–197.
7. Tomson M. B. Mechanisms of mineral scale inhibition [Text] / M. B. Tomson, G. Fu, M. A. Watson, A. T. Kan // International Symposium on Oilfield Scale. — 2002.
8. Рудакова Г. Я. Теория и практика применения комплексонов в энергетике [Текст] / Г. Я. Рудакова, В. Е. Ларченко, Н. В. Цирульникова // Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ГосНИИ «ИРЕА. — 2003. — С.11–19.

9. Warsinger D.M. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review [Text] / D.M. Warsinger, J. Swaminathan, E. Guillen-Burrieza, H.A. Arafat, J.H. Lienhard // *Desalination* – 2015. – Vol. 356. – P. 294-313.
10. Черкасов С. В. Обратный осмос. Теория и практика применения ингибиторов [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://wwtec.ru/index.php?id=235>, вільний. – Загол. з екрана. – Мова рос.
11. Prisciandaro M. Gypsum Precipitation from an Aqueous Solution in the Presence of Nitrilotrimethylenephosphonic Acid [Text] / M. Prisciandaro, E. Olivieri, A. Lancia, D. Musmarra // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2006. — Vol. 45, — P. 2070-2076.
12. Gill J. S. A novel inhibitor for scale control in water desalination [Text] / J.S. Gill // *Desalination*. — 1999 — Vol. 124, № 1–3. — P. 43–50.
13. Chemical structure search [Електронний ресурс] – Режим доступа: <http://www.chemicalize.org>, вільний. – Загол. з екрана. – Мова англ.
14. Федоренко В. И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса [Текст] / В. И. Федоренко // *Мембраны. Серия «Критические технологии»*. — 2003. — № 2 (18). — P. 23–30.
15. Prisciandaro M. PBTC as an Antiscalant for Gypsum Precipitation: Interfacial Tension and Activation Energy Estimation [Text] / M. Prisciandaro, E. Olivieri, A. Lancia, D. Musmarra // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2012. — Vol. 51. — P. 12844–12851.
16. Kelle Zeiher E. H. Novel antiscalant dosing control [Text] / E. H. Kelle Zeiher, B. Ho, K. D. Williams // *Desalination*. — 2003. — Vol. 157, № 1. — P. 209–216.
17. Orestov E. Novel method of stabilizing water pretreatment for reverse osmosis desalination [Text] / E.Orestov, T. Mitchenko // *Proceedings of 5th IWA Young Water Profecionals Conference*. — Kyiv, Ukraine. — 26–28 June 2013.
18. Dorfner K. Ion Exchangers [Text] / K. Dorfner. – [б.м.] : De Gruyter, Walter, Inc., 1990. – ISBN 9783110103410.

19. Кокотов Ю. Иониты и ионный обмен [Текст] / Ю. Кокотов. – Ленинград : Химия, 1980. – УДК 541.183.12. - 152 с.
20. Zagorodni A. Ion Exchange Materials. Properties and Applications [Text] / A. A. Zagorodni. – Amsterdam : Elsevier, 2007. – ISBN 978-0-08-044552-6.
21. Митченко Т. Е Сравнительная оценка отечественных и импортных ионообменных материалов [Текст] / Т. Е.Митченко, Н. В. Макарова // Вода і водоочисні технології — 2002. — №1, березень. — С. 32-36.
22. Мітченко Т. Є. Утилізація відпрацьованих аніонообмінних смол в процесах очистки вод від шкідливих домішок : Заключний звіт по договору №ДП / Т. Є. Мітченко, Н. В. Макарова / 160-2003 / НТУУ "КПІ". – Київ : НТУУ "КПІ", 2006.
23. ДСТУ ISO 6878:2008. Якість води. Визначення фосфору. Спектрометричний метод із застосуванням амонію молібдату [Текст] – К.: Держстандарт України, 1995. – 53 с. : іл.
24. Воюцкий С.С. Курс кодоидной химии [Текст] / С.С. Воюцкий // М.:Химия — 1976. — 512 с.
25. Пимнева Л. А. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4Пх2. [Текст] / Л. А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Фундаментальные исследования. Технические науки. — 2008. — №4. — С. 24–27.
26. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов [Текст] / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. — М.: Химия. — 1976. — 208 с.
27. Orestov E. Sorptive extraction of antiscalants from reverse osmosis waste and prospects of their reuse / E. Orestov, T. Mitchenko [Text] // Sixteenth International Water Technology Conference: Abstract Booklet. — Istanbul, Turkey: 2012. — P. 167—168.
28. Amathieu L. Improvement of the mechanical properties of set plasters by mean of four organic additives inducing {101} faces [Text] / Amathieu L., Boistelle R. // Journal of Crystal Growth — 1986. — Vol. 79, — P. 169-177.

29. Селеменев В. Ф. Практикум по ионному обмену [Текст] / В. Ф. Селеменев, В. Г. Славинская, В. Ю Хохлов и др. – Воронеж: Воронеж гос. ун-т, 2004 – 160с.
30. Amjad Z. Scale Inhibition in Desalination Applications: An Overview [Text] / Z. Amjad // NACE-96-230.
31. Antony A. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review [Text] / A. Antony, J. H. Low, S. Gray, A. E. Childress, P. Le-Clech, G. Leslie // Journal of Membrane Science. – 2011. – № 383 – P. 1– 16.
32. Malaeb L. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review [Text] / L. Malaeb, G. M. Ayoub. // Desalination – 2011. – № 267 – P. 1–8.
33. Lisdonk C.A.C. Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems [Text] / C.A.C. Lisdonk, J.A.M. van Paassen, J.C. Schippers // Desalination. – 2000. – № 132 – P. 101-108.
34. Oh H. Scale formation in reverse osmosis desalination: model development [Text] / H. Oh, Y. Choung, S. Lee, J. Choi, T. Hwang, J. Kim // Desalination. – 2009. – № 238 – P. 333–346.
35. Tang Y., Investigation of CaCO scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP [Text] / Y. Tang, W. Yang, X. Yin, Y. Liu, P. Yin, J. Wang // Desalination. – 2008. – № 228 – P. 55–60.
36. Al-Amoudi A. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency [Text] / A. Al-Amoudi, R. W. Lovitt // Journal of Membrane Science. – 2007. – № 303 – P. 4–28.
37. Duggirala P.Y. Formation of calcium carbonate scale and control strategies in continuous digesters [Text] / P.Y. Duggirala // CD del II Coloquio Internacional sobre Celulosa de Eucalipto, Concepcion, Chile, 2005, P. 1-34.
38. Fritzmann C. State-of-the-art of reverse osmosis desalination [Text] / C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, T. Melin // Desalination. – 2007. – № 216 – P. 1–76.
39. Ghafour E.A. Enhancing RO system performance utilizing antiscalants / E.A. Ghafour [Text] // Desalination. – 2002. – № 153 – P. 149-153.

40. Gloede M. Potentials and limitations of molecular modelling approaches for scaling and scale inhibiting mechanisms [Text] / M. Gloede, T. Melin // Desalination. – 2006. – № 199 – P. 26–28.
41. Chong T. H. Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation [Text] / T. H. Chong, R. Sheikholeslami // Chemical Engineering Science. – 2001. – № 56 – P. 5391–5400.
42. Greenlee L. F. The effect of antiscalant addition on calcium carbonate precipitation for a simplified synthetic brackish water reverse osmosis concentrate [Text] / L. F. Greenlee F. Testa, D. F. Lawler, B. D. Freeman, P. Moulin // Water Research. – 2010. – № 44 – P. 2957-2969.
43. Hasson D. State of the Art of Friendly “Green” Scale Control Inhibitors: A Review Article [Text] / D. Hasson, H. Shemer, A. Sher // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011. – № 50 – P. 7601–7607.
44. Lyster E. A method for evaluating antiscalant retardation of crystal nucleation and growth on RO membranes [Text] / E. Lyster M. Kim, J. Au, Y. Cohen // Journal of Membrane Science. – 2010. – № 364 – P. 122–131.
45. Amjad Z. Investigations on the evaluation of polymeric calcium sulfate dehydrate (gypsum) scale inhibitors in the presence of phosphonates [Text] / Z. Amjad // Desalination and Water Treatment. – 2012. – № 37 – P. 268–276.
46. Prisciandaro M. Retardant effect of different additives on gypsum nucleation [Text] / M. Prisciandaro, E. Olivieri, Amedeo L., Dino M. // Chemical Engineering Transactions – 2009. – №17. – P. 669-674.
47. Методичні вказівки до виконання розділу «Охорона праці» в дипломних проектах і роботах бакалаврів хіміко-технологічного і біотехнології та біотехніки ф-тів [Текст] / Уклад.: А.Т. Орленко, Н.А. Праховнік, Ю.О. Полукаров – К.: НТУУ «КПІ», 2011. - 33 с.
48. Макаров Г.В. Охрана труда в химической промышленности [Текст] / Г. В. Макаров, А. Я. Васин, Л. К. Маринина. – М.: Химия, 1989. – 497 с.
49. Ткачук К. Н. Основы охорони праці [Текст] / К. Н. Ткачук, М.О. Халімовський: Вид. 2. Доповнене та перероблене. – К.: «Основа», 2006. – 448 с.