

Выводы

1. Разработана технологическая схема опытно-промышленной установки для получения высокотемпературных технологических смазок на основе полимерных фосфатов, модифицированных неорганическими добавками, улучшающих коррозионную стойкость внутренней поверхности труб, снижающих гистероскопичность и слеживаемость смазок.

2. Представлены результаты промышленных испытаний разработанных технологических смазок.

3. Проведен сравнительный анализ коррозионной стойкости поверхностей труб, прошедших промышленные испытания со смазками ВТС и NaCl. Установлено, что смазки ВТС обеспечивают защиту внутренней поверхности труб от коррозионного поражения, обладают антифрикционными свойствами и повышают стойкость прокатного инструмента.

Литература

1. Иванов К.А., Чуев А.В., Панасенко С.А., Корольков С.И., Стеба В.К. Новые технологические смазки для горячей деформации бесшовных труб // Металл клуб. – 2008. - №2. – С. 18-20.
2. Кузнецов В.И. Решение трибологических проблем при горячей деформации – эффективный путь повышения качества и снижения стоимости производства. – М.: Черная металлургия, 2007.-№ 2.- С.53-57.
3. Черемисинова А.А., Сорока П.И., Стеба В.К., Степневская Я.В. Кинетика изотермического процесса получения полимерных фосфатов из однозамещенного ортофосфата натрия // Вопросы Химии и химической технологии. – 2011. - №2. – С. 100-104.
4. Пат. 50819 Україна, МПК G01N 30/00. Спосіб кількісного визначення суміші орто-, піро-, триполі та метафосфатів // Панасенко С.П., Степневська Я.В., Черемисинова А.О., Стеба В.К., Сорока П.І.; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ», - Н. у 2009 13306 заявл. 21.12.2009; опубл. 25.06.2010. Бюл. №12

УДК 66.081.63

ФІЗИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ

Корнієнко Я.М., д.т.н, проф., Заграй Я.М., д.х.н., проф., Гулієнко С.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ
Державний інженерно-екологічний комплекс Київського університету будівництва та архітектури,
м Київ.

Наведено короткий огляд проблем забезпечення питною водою та шляхів її вирішення. Обґрунтовано механізм переносу речовини через асиметричну зворотноосмотичну мембрану та запропонована фізична модель процесу з врахуванням сучасних уявлень про воду як структуру водних розчинів. Наведена робоча гіпотеза щодо розробки математичної моделі.

The brief review of drinking water supply problems and methods of its solving are represented. The mechanism of matters transport across asymmetric reverse osmosis membrane is proved and physical model of process which takes into account the modern concepts of water structure is proposed. The working hypothesis of mathematical model development is represented.

Ключові слова: питна вода, зворотній осмос, мембрана, перенос, вільна енергія.

Водні розчини - вода відіграють вирішальну роль в багатьох процесах, що протікають в природі, особливо у вирішенні найгострішою проблеми сучасності – екобезпеки життєдіяльності та здоров'я людини. Загальна кількість природної води на Землі за даними UNESCO на 1999 була оцінена в 1386 млн. км³. Понад 97,5 відсотків припадає на солоні води. Кількість прісної води – 35 млн. км³. Крім того, значна частина прісної води є важкодоступною, оскільки вона в основному знаходиться в полярних льодовиках і водоносних шарах під землею. Загальний об'єм споживання питної води в світі оцінюється в 3900 млрд. м³/рік [1].

Забруднення річок, озер та підземних вод промисловими та побутовими відходами, кліматичні зміни та інші фактори призвели до того, що кількість джерел питної води постійно зменшується. Міжнародним інститутом водокористування був даний аналіз глобальної нестачі води на 2025 рік, згідно якого незначна нестача питної води прогнозується навіть в найрозвиненіших країнах Західної Європи, Північної Америки, Центральної Азії та декількох інших. В решті держав прогнозується нестача обумовлена економіч-

ними факторами, а в ряді регіонів і природними [1]. Незважаючи на такий прогноз проблеми з забезпеченням питною водою є і в Україні. Наприклад місто Київ забезпечується питною водою з трьох незалежних джерел: річок Дніпра, Десни та підземних водоносних горизонтів, частка яких становить 14% загального обсягу. Для Дніпра, який має каскад штучних водосховищ, характерне «цвітіння» синьо-зелених, діатомових водоростей та розвиток зоопланктону, які значно погіршують умови підготовки питної води у літній період. Річка Прип'ять, одна з найбільших приток Дніпра, є джерелом надходження органічних речовин гумусової природи. Додаткову проблему для Дніпровської станції водоочищення створює надмірне надходження навесні солей мангану під час розкриття боліт. Характерною ознакою р. Десна є високий ступінь бактеріологічної забрудненості. Кліматичні чинники призводять до різкого зниження вмісту розчинного кисню, що негативно впливає на органолептичні властивості [2].

Хвороби, що пов'язані з зараженням природної питної води, являють одним з основних причин захворювань людини, тому розробка систем і технологій для підготовки екобезпечної питної води є нагальним завданням, особливо в контексті концепції сталого розвитку. При цьому під екобезпечною водою слід розбавлені водні розчини, з якісним і кількісним складом природних компонентів, характерних для природних питних вод і які людина безпечно може споживати протягом всього життя [3]. В природі хімічно чистої води не існує, а отримана в лабораторних умовах не може зберігатися через високу розчинну здатність та сорбційні властивості.

Згідно з останніми поглядами в джерелах літератури все частіше розглядають природну питну воду, а точніше природний водний розчин, який формується без впливу антропогенного фактору і забезпечує, по суті, якщо не зародження таких біологічних об'єктів, як людський організм, то їх повноцінний розвиток та існування. Як висновок, необхідно вважати, що еталоном питної води повинен бути природний розбавлений розчин, який формується в окремих природних джерелах і відповідає строго заданому кількісному і якісному складу природних компонентів і при їх використанні має гарантуватися недопущення потрапляння до них техногенних компонентів. Існуючі джерела водопостачання в природі тим чи іншим чином взаємно зв'язані, і являють собою відкриті, складні за фізико-хімічним складом системи, які забезпечують організму нормальні умови існування. Така система є дуже чутлива до зовнішніх факторів. Звідси випливає необхідність розроблення заходів щодо усунення їхнього негативного впливу і доведення питної води до природного стану. Тому існуючі технології очищення води не відповідають по суті принципам підготовки питної води, яка забезпечує екобезпеку життєдіяльності і здоров'я людини.

При цьому слід переглянути роль технологічних процесів в системах підготовки води, в тому числі і зворотного осмосу, який дозволяє корегувати мінеральний склад розчину. Враховуючи існуючі проблеми, які не дозволяють максимально повно використовувати можливості цього процесу, зокрема складність прогнозування продуктивності апаратів та якості отримуваної очищеної води (пермеату), зменшення продуктивності з часом, забруднення поверхні мембран, дослідження в цьому напрямку залишаються актуальними. Крім того, механізм переносу речовини через мембрану залишається остаточно не встановленим [4].

Метою роботи є розробка фізичної та математичної моделі переносу речовини через мембрану з урахуванням сучасних уявлень про структуру водних розчинів.

Висока енергія водневих зв'язків (15,5 кДж/кмоль) обумовлює аномальні властивості води. В роботі [5] встановлено, що енергія водневого зв'язку залежить від взаємного положення диполів води. На основі аналізу спектрів була запропонована ідеалізована модель води, яка включала множинну молекул води, з'єднаних водневими зв'язками, а також нез'єднаних або вільних диполів. Така система знаходиться в динамічній рівновазі. При цьому було встановлено, що основну роль при розчиненні відіграють саме вільні диполі. На основі цього була запропонована модель розчину солі.

В джерелах літератури [6, 5] були розвинені теорії структури води, які припускали наявність в рідкій воді стійких полімерних структур, які отримали назву кластерів. В роботі [6] було запропонована дещо відмінна модель молекули води – атоми водню розташовуються на одній прямій з атомом кисню, а не від кутом 104,9°, як у класичній моделі, – та моделі кластерів. Також в [6] наведені дані про енергію зв'язку в кластерах води, що може бути використане при енергетичному аналізі процесів, що протікають в системі. Наявні гіпотези і моделі на сучасному рівні не дозволяють вирішити і науково обґрунтувати саму структуру розбавлених водних розчинів і процесів, які в них протікають. Виходячи з цього для подальшого розвитку цих проблем прийнята модель водних розчинів, які включають кластери і вільні диполі, а розчинну здатність в таких розбавлених розчинах пов'язують з наявністю вільних диполів [5,6].

В джерелах літератури [4] наявні механізми видалення солі із розбавлених і концентрованих водних розчинів з використанням барометричних процесів, до яких відноситься процес зворотного осмосу і основна його складова – мембрана. При цьому широка практика використання зворотного осмосу показує, що універсальні мембрани уже не вирішують задачі, які стоять перед зворотнім осмосом і найважливішою задачею на найближчий час є створення мембран, селективних до того чи іншого природного чи

техногенного компонента. До основних механізмів належать – ситовий механізм, механізм змоченої поверхні, дифузійно-розчинний механізм та механізм вибіркової сорбції і капілярного потоку. Розроблена в даній роботі фізична модель ґрунтується на останньому механізмі. Відповідно до нього активний шар вважається мікропористим і гетерогенним, а процес розділення обумовлений поверхневими явищами і переносом рідини під тиском в капілярах пор. Завдяки властивостям активного шару, що контактує з розчином, відбувається вибіркова сорбція і відштовхування компонентів розчину. Полімерні мембрани з невисоким значенням діелектричної константи відштовхують іони в пограничний шар розчину біля мембрани, що призводить до переважної сорбції води (рис. 1).

При наданні системі енергії у вигляді тиску і взаємодії розчину з мембраною відбувається руйнування зв'язків між молекулами води і іонами в об'ємній фазі і їх перенос до зв'язаного шару на поверхні мембрани. Внаслідок цього молекули води за естафетним механізмом переносяться в пори активного шару і далі відбувається процес переносу речовини через структурні пори під дією градієнта тиску. Відштовхування чи сорбція залежить від енергетичних параметрів компонентів системи. В класичній моделі розглядалася лише енергія гідратації іонів розчиненої речовини. В запропонованій моделі також враховується енергія водневих зв'язків між молекулами води (водневі зв'язки та зв'язки в кластерах).

Вільна енергія взаємодії іонів з поверхнею мембрани може бути розрахована за формулою [4]:

$$\Delta\Delta G = \Delta G_I - \Delta G_B \tag{1}$$

де ΔG_I - енергія взаємодії іонів солі з розчинником на поверхні мембрани;

ΔG_B - енергія взаємодії іонів з розчинником в об'ємній фазі.

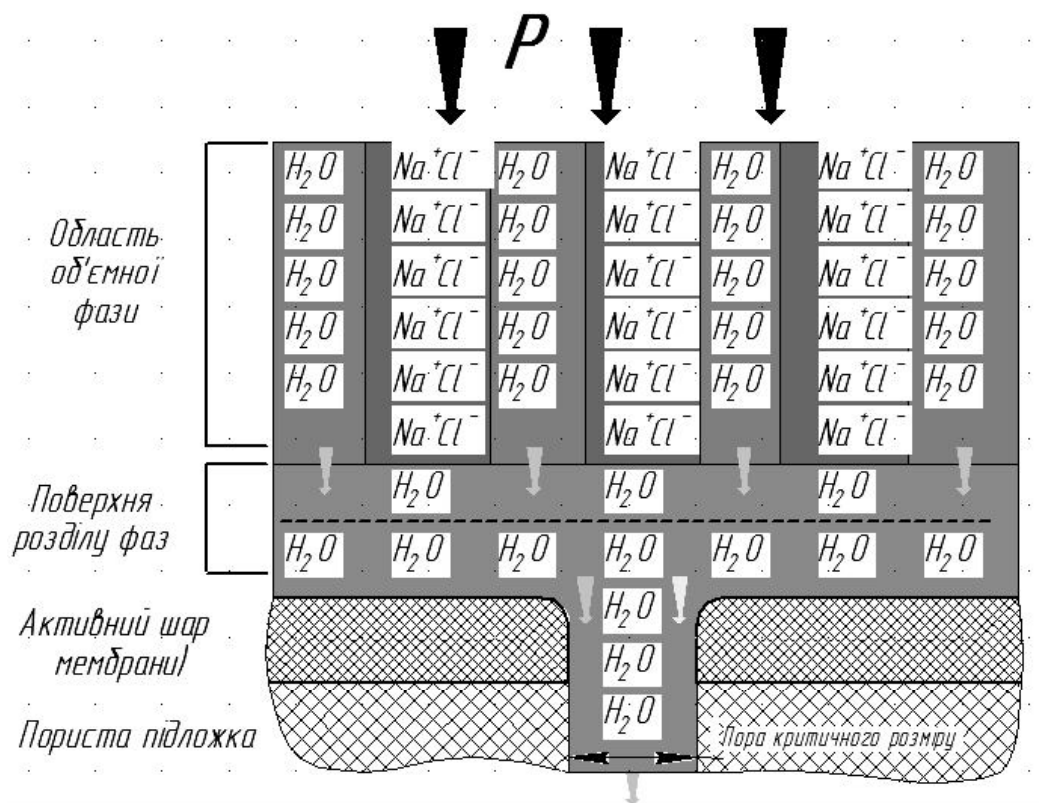


Рис. 1 – Схема переносу речовини через мембрану згідно механізму вибіркової сорбції та капілярного потоку

Енергія взаємодії іонів з розчинником як у випадку поверхні мембрани, так і у випадку об'ємної фази може бути розраховане за рівнянням Борна [4]:

$$\frac{1}{\Delta G} = \frac{1}{E} r_i - \frac{\Delta}{E} \tag{2}$$

де E - енергія зв'язку іонів в кристалічній решітці солі;

r_i - кристалографічний радіус іона;

Δ - поправка до радіусу іона.

Підставляючи в рівняння (1) енергії взаємодії іонів в поверхневій (I) та об'ємній (B) фазі згідно рівняння (2) і розділивши обидві частини на RT , отримаємо:

$$-\left(\frac{\Delta\Delta G}{RT}\right)_i = \frac{1}{RT} \left[\left(\frac{E_I}{r_i + \Delta_I}\right) - \left(\frac{E_B}{r_i + \Delta_B}\right) \right] \quad (3)$$

Величина $\frac{\Delta\Delta G}{RT}$ має назву «параметр вільної енергії» і визначає напрям взаємодії іонів з мембраною.

Знак даного параметру вказує напрям взаємодії іонів з поверхнею мембрани. Якщо ця величина додатна, то іони відштовхуються матеріалом поверхні мембрани, оскільки існує потреба в внесенні енергії для перенесення іонів з об'ємної фази до пограничного шару розчину біля мембрани. Відповідно, якщо параметр є від'ємним, іон притягується до мембрани.

Для опису проникнення компонентів розчину крізь мембрану в традиційних моделях використовують поняття потоку. Потік води описується залежністю виду [4]:

$$N_w = A \left[\Delta p - (p(c_{s2}) - p(c_{s3})) \right] \quad (4)$$

де A - константа проникності мембрани;

Δp - робочий перепад тиску;

$p(c_{s2})$, $p(c_{s3})$ - осмотичний тиск з боку пермеату і початкової суміші в пограничному шарі від-

повідно.

Потік розчиненої речовини [4]:

$$N_s = \frac{ck_s D_{sm}}{d} (c_{s2} - c_{s3}) \quad (5)$$

де c - молярна концентрація солей в розчині;

k_s - коефіцієнт розподілення;

D_{sm} - коефіцієнт дифузії розчиненої речовини в мембрані;

d - товщина мембрани;

c_{s2} , c_{s3} - концентрація в пермеаті і пограничному шарі з боку початкової суміші відповідно.

Спільний розв'язок рівнянь (4) та (5) з урахуванням рівняння (3) дозволяє отримати залежність для визначення коефіцієнта розділення, який характеризує селективність процесу і дозволяє розраховувати концентрацію розчиненої речовини в пермеаті [4]:

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_R} \right) \quad (6)$$

де c_p - концентрація розчиненої речовини в пермеаті (продукті);

c_R - концентрація розчиненої речовини в ретанті (відходах).

Така модель дозволяє передбачати продуктивність мембранних апаратів та склад готового продукту [4]. Проте в запропонованих рівняннях наявні коефіцієнти, які в більшості випадків визначаються експериментально. Крім того, не враховується енергія взаємодії диполів води з мембраною, а також енергія водневих зв'язків у водному розчині. Для врахування цих факторів пропонується вдосконалити модель переносу речовин через зворотноосмотичну мембрану, шляхом введення в систему рівнянь додаткових складових. При цьому, рівняння (1) замінюється на систему рівнянь виду:

$$\begin{cases} \Delta\Delta G = \Delta G_I - \Delta G_B \\ \Delta\Delta G_W = \Delta G_{WM} - \Delta G_{WK} \\ \Delta\Delta G_{WI} = \Delta G_{WM} - \Delta G_B \end{cases} \quad (7)$$

де $\Delta\Delta G_W$ - енергія взаємодії молекул води, зв'язаної в кластерах, з іоногенними групами матеріалу мембрани;

$\Delta\Delta G_{WI}$ - енергія взаємодії молекул води, зв'язаної з іонами, з іоногенними групами матеріалу мембрани;

ΔG_{WM} - енергія взаємодії молекул води з іоногенними групами матеріалу мембрани;

ΔG_{WK} - енергія зв'язку молекул води в кластерах.

Така модель дозволить визначати продуктивність і селективність процесу зворотного осмосу, а також більш точно визначати енергетичні затрати на його проведення.

Висновки:

Розвинена фізична модель процесу зворотного осмосу на основі механізму вибіркової сорбції та капілярного потоку з врахуванням сучасних уявлень про структуру води та запропонована робоча гіпотеза, щодо вдосконалення математичної моделі процесу.

Література

1. Vrouwenvelder H. Biofouling of spiral wound membrane systems. PhD thesis Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2009.
2. Drinking water management [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. – режим доступу [http://portal.cemu.kiev.ua/drinking_water/water_supply_wastewater_ua.htm]
3. Руководство по обеспечению качества питьевой воды. Третье издание. Рекомендации. Всемирная организация здравоохранения. Женева. 2004.
4. Soltanieh M., Gill W. Review of reverse osmosis membranes and transport models // Chemical Engineering Communications. – 1981. – Vol. 12. – pp. 279-363.
5. Luck W. Contribution to the desalination membrane mechanism by studies interaction in aqueous solutions and in polymer hydration // Desalinations. – 1987 – Vol. 62. – pp.19-35.
6. Канарёв Ф.М. Начала физхимии микромира. Монография. 12-е издание. Том-II.

УДК 628.5.66.002.08

ПРОЦЕС ДИСПЕРГУВАННЯ АЗОТНО-КАЛЬЦІЄВО-ГУМІНОВОВМІСНИХ ДОБРИВ

Корнієнко Я.М. д-р техн. наук, професор, **Донець О.Є.** асистент, **Косянчук В.О.** магістрант
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ

Проведено дослідження процесу диспергування гетерогенних систем азотно – калійних-гумінових добрив з реальних розчинів підприємства ВАТ «Азот» м. Черкаси. Встановлені технологічні параметри проведення процесу, при яких розпилювана система перестає вести себе як гомогенна і починає працювати як гетерогенна.

A dispersion of nitrogen-calcium-humic-sulfur and nitrogen-calcium-sulfur fertilizers from the real ammonium sulfate solution of open joint-stock company "Azot" Cherkasy is studied. Technological parameters are set conducting of process, at which the sprayed system stops to behave as homogeneous and begins to work as heterogeneous.

Ключові слова: диспергування, гетерогенна фаза, концентрація, розподілення, суха речовина.

В комплексній системі утворення органо-мінеральних добрив введення і розподілення висококонцентрованих розчинів являється важливою складовою. Щоб отримати задану пошарову структуру продукції потрібно рівномірно нанести на центри гранулоутворення відповідну кількість колоїдних частинок, які подаються з рідкою фазою. Спосіб введення гетерогенних систем в апараті псевдозрідженого шару має відповідати таким вимогам:

- рівномірне розподілення рідкої системи в об'ємі псевдозрідженого шару, результатом чого стане рівномірне розподілення твердої фази на поверхні центра гранулоутворення;
- усунення зон перезволоження в апараті під час проведення процесу, що забезпечить контрольований процес гранулоутворення;
- забезпечення мінімальної дисперсії факела розподілення крапель.

Для вирішення поставленої задачі необхідно провести експериментальні дослідження, метою яких є:

- визначення геометричних розмірів факелу розпилю крапель гетерогенного середовища при використанні механічних диспергаторів різних типів;
- визначення розмірів крапель;
- визначення впливу змочуваності диспергатора на факел розпилювання;
- сформулювати фізичну і математичну модель процесу диспергування.

Для проведення досліджень створено пілотну установку, зображену на рисунку 1.