

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

На правах рукопису

ПТАШНИК Вадим Вікторович

УДК 504.4.062.2:621.35

**ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ
ОДЕРЖАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ
З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ**

21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація
на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник –
кандидат фізико-
математичних наук,
доцент Бордун І. М.

Львів 2014

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1	
АНАЛІЗ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРОМИСЛОВИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ	14
1.1 Електрохімічна активація як екологічно безпечна та ресурсозберігаюча технологія.....	14
1.2 Електрохімічна активація як метод регулювання властивостей води та водних розчинів	20
1.3 Класифікація конструкцій електролізерів та методів контролю електрохімічної активації.....	22
1.4 Багатофункціональність електрохімічно активованих водних розчинів.....	31
Постановка задач дослідження	38
РОЗДІЛ 2	
ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	40
2.1 Метод електрохімічної активації води і водних розчинів та обладнання для його реалізації.....	40
2.2 Умови зберігання експериментальних зразків активованих розчинів	43
2.3 Методи та засоби вимірювання сили струму у електролізері під час електрохімічної активації.....	44
2.4 Термографічний аналіз теплових потоків у стаціонарному діафрагмовому електролізері	45
2.5 Методи та засоби вимірювання водневого показника та окисно-відновного потенціалу	46
2.6 Методи та засоби кондуктометричних вимірювань	48

2.7	Методи та засоби вимірювання оптичних спектрів пропускання та люмінесценції електрохімічно активованих водних розчинів.....	50
2.8	Методика визначення дезінфікуючих властивостей та екологічної безпеки електрохімічно активованих розчинів	52
2.8.1	Клиновидна дегідратація та метод приготування фацій модельних біологічних розчинів.....	52
2.8.2	Методика визначення дезінфікуючих властивостей електрохімічно активованих розчинів	54
2.9	Методика використання модифікованого активованого вугілля для екологізації виробництва суперконденсаторів	55
2.9.1	Метод модифікації активованого вугілля та виготовлення суперконденсаторів подвійного електричного шару.....	56
2.9.2	Метод визначення гідрофільних/гідрофобних властивостей поверхні активованого вугілля	56
2.9.3	Методи та засоби проведення хронопотенціометричних досліджень	58
2.10	Методика формування експериментальних зразків гіпсового каменю та визначення їх фізико-механічних характеристик.....	59
	Висновки до розділу 2.....	61

РОЗДІЛ 3

	ОБҐРУНТУВАННЯ НАУКОВИХ ЗАСАД ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ	63
3.1	Уніфікований метод контролю процесу електрохімічної активації для одержання технологічних водних розчинів	63
3.1.1	Апробація методу для дистильованої та водопровідної вод	64
3.1.2	Апробація методу для розчинів з контрольованим хімічним складом	71
3.2	Дослідження метастабільних продуктів електрохімічної активації люмінесцентним методом	77
3.3	Особливості спектрів оптичного пропускання електрохімічно активованих розчинів.....	88

	4
3.4 Релаксаційні процеси у електрохімічно активованих розчинах	93
Висновки до розділу 3	100
РОЗДІЛ 4	
ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО АКТИВОВАНИХ РОЗЧИНІВ	102
4.1 Екологічно безпечні технології модифікації поверхні активованих вугільних матеріалів	102
4.2 Використання електрохімічно активованих водних розчинів як води замішування будівельного гіпсу	107
4.3 Екологічна безпека біологічної дії електрохімічно активованих водних розчинів	114
Висновки до розділу 4	127
ВИСНОВКИ	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132
Додаток А	155
Додаток Б	157

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ЕКБ – екологічна безпека
- НС – навколишнє середовище
- ЕХА – електрохімічна активація;
- ОВП – окисно-відновний потенціал;
- pH – водневий показник;
- ХСЕ – хлорсрібний електрод;
- АВ – активоване вугілля;
- ПЕШ – подвійний електричний шар;
- ГВ – гіпсове в'язуче.

ВСТУП

Актуальність теми. Діяльність людини, пов'язана з одержанням, використанням, та утилізацією промислових водних розчинів призводить до забруднення, виснаження та деградації світових запасів води. Щорічні обсяги промислового водоспоживання сягають 440 мільярдів кубометрів, що значно перевищує споживання інших сировинних та енергетичних ресурсів. Водночас, запаси та доступність прісної води невпинно зменшуються: зростає концентрація розчинених пестицидів, поверхнево активних речовин, іонів важких металів тощо. Внаслідок термодинамічних обмежень очисні системи не здатні повернути воду у вихідний стан. Тому значні обсяги промислового водоспоживання та скидів відпрацьованих вод є вагомими чинниками антропогенного навантаження на гідросферу.

Для зменшення негативного впливу на довкілля стратегія раціонального водокористування повинна забезпечити мінімальне залучення у виробничо-господарську діяльність людини природних мінеральних ресурсів, які, поширюючись у вигляді розчинених у воді сполук, створюють реальну загрозу довкіллю. Одним з запозичених у природи технологічних процесів, що відповідає цим вимогам, є електрохімічне перетворення речовин. Роботи, проведені науковими колективами під керівництвом акад. В. В. Гончарука та проф. В. М. Бахіра показали, що потенціал електрохімічного очищення води значно переважає над традиційними методами за екологічними, економічними та якісними показниками.

Також електрохімічна активація (ЕХА) дозволяє без додаткового залучення хімічних реагентів та з мінімальними затратами енергії перетворити прісну або слабомінералізовану природну воду у високоактивний промисловий розчин з різноманітними функціональними властивостями. Тому розроблення екологічно безпечних (ЕКБ) технологій одержання промислових водних розчинів з використанням електрохімічної активації є актуальною та важливою задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно до напрямку наукової діяльності кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України – «Розробка фізико-хімічних методів водопідготовки для технологічних процесів та модифікації матеріалів на основі електрохімічного та ультразвукового впливу на воду та водні розчини» (номер державної реєстрації 0113U005278). Наукові положення та висновки дисертації пов'язані також з виконанням робіт за держбюджетною науково-дослідною темою Міністерства освіти та науки України: «Інтеркаляційна кристалонаноінженерія екологічно безпечних мінералів для створення пристроїв надвисокоємкого генерування і накопичення електричної енергії» (номер державної реєстрації № 0112U001203).

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є підвищення рівня екологічної безпеки шляхом розроблення та наукового обґрунтування технологій одержання промислових водних розчинів методом електрохімічної активації, що забезпечить раціональне використання водних, мінеральних і енергоресурсів та зменшить техногенне навантаження на навколишнє середовище (НС). Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- забезпечити раціональне використання енергоресурсів за рахунок розроблення нового методу контролю процесу електрохімічної активації водних розчинів у діафрагмових електролізерах;
- оцінити ефективність відомих та розробити нові методи збереження метастабільних властивостей аноліту та католіту;
- визначити характеристики процесів, що відбуваються на різних етапах електрохімічної активації водних розчинів, для наукового обґрунтування ефективного способу заміни ними екологічно небезпечних промислових водних розчинів для екологізації виробництв зі збереженням економічних та технологічних показників;

- розробити екологічно безпечну технологію модифікації поверхні активованого вугілля (АВ) для електродів суперконденсаторів подвійного електричного шару з водним електролітом;
- розробити екологічно безпечну технологію одержання води замішування для зменшення споживання хімічних модифікаторів зі збереженням високих фізико-механічних характеристик гіпсового каменю;
- розробити технологію одержання екологічно безпечного дезінфектанта барометричної води у цукровому виробництві.

Об’єктом дослідження є процес створення екологічно безпечних технологій одержання промислових водних розчинів.

Предметом дослідження є промислові електрохімічно активовані водні розчини.

Для досягнення поставленої мети було використано такі **методи дослідження**: іонометричне (потенціометричне) визначення водневого показника (рН) та окисно-відновного потенціалу (ОВП) – для відслідковування фізико-хімічних перетворень у водному розчині під час ЕХА та релаксації водного розчину; пряму кондуктометрію – для визначення зміни питомої електропровідності активованих розчинів; спектрофотометрію та люмінесцентний аналіз – для аналізу фізико-хімічних перетворень та процесів самоорганізації у водному середовищі під час ЕХА та подальшої релаксації; термографію та термометрію – для контролю супутніх теплових потоків процесу ЕХА; клиновидну дегідратацію – для дослідження взаємодії активованих розчинів з білковими молекулами; визначення межі міцності при стиску та згині гіпсового каменю та термінів тужавіння гіпсового тіста – для вивчення впливу стабільних та метастабільних складових ЕХА розчинів на процес кристалізації будівельного гіпсу; мікробіологічний аналіз – для встановлення біологічної активності ЕХА розчинів; дослідження суперконденсаторів у гальваностатичному режимі заряду-розряду – для

визначення зміни питомої ємності вуглецевих матеріалів в результаті їх обробки ЕХА водними розчинами.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що:

1. Вперше здійснено модифікування поверхні активованого вугілля електрохімічно активованими низькомінералізованими розчинами хлориду калію, який забезпечує збільшення питомої ємності матеріалу електродів суперконденсаторів на 15-25 %, що є альтернативою існуючим екологічно небезпечним промисловим технологіям.

2. Вперше використано електрохімічно активовану воду замішування будівельного гіпсу, яка дала змогу покращити фізико-механічні властивості гіпсового каменю, зокрема збільшити міцність при згині на 31 %, а при стиску – на 29 %, що дозволило зменшити обсяги використання хімічних модифікаторів, а, відтак, і негативний вплив на довкілля відходів їх виробництва.

3. Вперше встановлено механізми взаємодії активованих водних розчинів з білковими молекулами за допомогою методу клиновидної дегідратації та показано ефективність використання дезінфікуючих засобів на основі електрохімічно активованих розчинів хлориду натрію на прикладі різних мікроорганізмів, що сприяє впровадженню екологічно безпечного обладнання для дезінфекції.

4. Удосконалено фізико-хімічну модель процесу електрохімічної активації у стаціонарних діафрагмових електролізерах з постійною напругою на електродах, що дало змогу пов'язати зміну властивостей одержуваних водних розчинів з різною глибиною активації та обґрунтувати необхідність її контролю для одержання екологічно безпечних промислових водних розчинів та зменшення енергозатратності процесу їх отримання.

5. Дістало подальшого розвитку дослідження релаксаційних процесів у електрохімічно активованих розчинах, яке показало, що величина релаксаційних змін залежить від умов одержання та зберігання розчинів, однак їхні параметри релаксують до квазістабільного стану впродовж 50 год, що

дозволяє після цього терміну використати їх повторно, або повернути у природні водойми без додаткового очищення та шкоди для довкілля.

Практичне значення одержаних результатів. На основі результатів проведених досліджень:

- запропоновано використати контроль сили струму, який протікає крізь електролізер за постійної напруги на електродах, як оперативний метод контролю процесу електрохімічної активації водних розчинів з концентраціями до 0,01 М та широкою областю вихідних температур, що дозволяє оптимізувати процес електрохімічної активації та зменшити енергозатратність одержання промислових водних розчинів, підвищивши при цьому їх ефективність (патент України на корисну модель № 73616);
- створено нову технологію модифікації складу поверхневих груп АВ у електрохімічно активованих водних розчинах, яка дозволяє забезпечити високий рівень ресурсо- та енергозбереження за рахунок ощадного використання доступних матеріалів та невисоких енергетичних затрат на її реалізацію. Запропонована технологія підвищує екологічну безпеку процесу виготовлення суперконденсаторів, зменшуючи утворення небезпечних технологічних відходів (патент України на корисну модель № 78472);
- розроблено нову технологію покращення фізико-механічних властивостей гіпсового каменю з використанням для замішування католіту електрохімічно активованої води, що дозволяє відмовитись від використання традиційних хімічних модифікаторів для збільшення міцності гіпсового каменю при стиску та при згині;
- розроблено технологію одержання екологічно безпечного дезінфектанту на основі аноліту електрохімічно активованого розчину хлориду натрію для дезінфекції у промислових умовах, що характеризується низькою собівартістю обладнання та самих розчинів і простотою впровадження в існуючі виробничі схеми. Розроблений

дезінфектант апробовано на Чортківському цукровому заводі ТзОВ «Радехівський цукор» (Тернопільська обл., Чортківський район, с. Заводське);

- науково-методичні рекомендації щодо фізико-хімічного дослідження об'єктів водного середовища, особливості використання методу клиновидної дегідратації для діагностування стану біологічних об'єктів та людини, пояснення механізмів поглинання, збудження та люмінесценції, які застосовуються для екологічного моніторингу водного середовища, використовуються в навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка» та застосовуються під час викладання дисциплін «Екологічний контроль», «Фізика рідкого стану» та «Сучасні методи фізичних досліджень» (акт впровадження від 23.01.2014 року).

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи, подані та опубліковані у співавторстві, отримані за безпосередньої участі автора на всіх етапах роботи. Автор здійснив підбір, систематизацію та аналіз літературних джерел [125, 133, 136, 138, 163, 164, 173, 175, 184, 185, 194], самостійно провів патентний пошук [126, 171]; дослідив вплив умов активації і зберігання на процеси релаксації у активованому розчині [157, 163, 164]; здійснив апробацію методу контролю глибини електрохімічної активації за зміною сили струму у діафрагмовому електролізері [125, 126, 128, 133, 137, 138, 144, 164, 173, 175, 184]; дослідив супутні теплотоки процесу електрохімічної активації [125, 161]; провів вимірювання оптичних спектрів пропускання, збудження та люмінесценції електрохімічно активованих водних розчинів в залежності від вихідного хімічного складу та на різних етапах активації і релаксації розчину [144, 146, 156, 171]; показав можливість використання активованих водних розчинів для модифікації поверхні вуглецевих пористих матеріалів [171, 172], під час замішування будівельного гіпсу [173, 175] та у технології виробництва цукру [194].

Вибір об'єктів дослідження, постановка завдань, обговорення та аналіз одержаних результатів здійснено разом з науковим керівником к.ф.-м.н., доц. Бордуном І. М. Спільно з д.т.н. Прохоренко С. В. та д.ф.-м.н. Мудрим С. І. проведено аналіз термограм, отриманих у процесі електрохімічної активації у діафрагмовому електролізері [125]. Роботи з вивчення впливу активації води замішування на фізико-механічні властивості будівельного гіпсу проведено спільно з к.т.н. Новосадам П. В [175].

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи було представлено та обговорено на: II Міжнародній конференції «Фізичні методи в екології, біології та медицині» (Львів-Ворохта, 2009), Міжнародній науково-технічній конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 2010), III Міжнародній конференції «Фізичні методи в екології, біології та медицині» (Львів-Шацьк, 2010), IX відкритій науковій конференції професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (Львів, 2010), X та XI Міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод карпатського регіону» (Львів, 2011, 2012), II Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (Львів, 2012), Міжнародній науково-практичній конференції «Вода і довкілля» (Київ, 2012), Міжнародному науково-технічному семінарі «Системи контролю навколишнього середовища» (Севастопіль, 2012), Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості» (Львів-Варшава, 2013), XVI відкритій науково-технічній конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем (Львів, 2013), Міжнародній міждисциплінарній науковій конференції «Біологічно активні речовини і матеріали: фундаментальні та прикладні питання отримання та застосування» (Новий Світ, 2013).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 21 наукову працю, зокрема 2 статті у наукових виданнях, включених до міжнародних

наукометричних баз, 7 статей у наукових фахових виданнях України, 2 патенти України на корисну модель та 10 публікацій у збірниках тез доповідей і матеріалах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Основний зміст роботи викладено на 131 сторінці. Робота містить 55 рисунків, 7 таблиць і 194 бібліографічних найменування. Її загальний обсяг складає 159 сторінок.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРОМИСЛОВИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ

1.1 Електрохімічна активація як екологічно безпечна та ресурсозберігаюча технологія

Екологічні проблеми в останні роки спричинили небезпеку для існування людства. Причому ця небезпека проявляється на всіх рівнях – від локального до глобального. Наша держава не є винятком – в Україні є місця значної концентрації небезпечних виробництв, суттєво трансформовані ландшафти, неефективно використовуються природні ресурси [1]. Оскільки життєдіяльність людини побудована на технологіях, які потребують воду, а у середньому за 1 добу світове споживання води досягає об'ємів, що дорівнюють річному видобутку всіх видів корисних копалин, то проблема використання водних ресурсів є однією з найважливіших задач ЕКБ. За даними ЮНЕСКО вже сьогодні у посушливих районах проживає більше 1 млрд. чоловік (близько 1/6 частини населення планети), а дефіцит води відчуває третина населення Землі більш ніж у 50-ти країнах світу. Україна також малозабезпечена водою, оскільки значна частина населення споживає питну воду, якість якої не відповідає вимогам стандартів, а понад 1200 населених пунктів споживає привізну питну воду [2].

Вирішення проблем раціонального використання водних ресурсів і захист від потрапляння у водні об'єкти забруднювальних речовин вимагають сьогодні здійснення цілого ряду наукових, організаційних, економічних, технологічних та інших заходів. Розроблення ЕКБ технологій також може йти у кількох напрямках [3]:

- вдосконалення технологічних процесів і розроблення нового обладнання з найменшим рівнем викидів шкідливих домішок та відходів у НС;

- впровадження екологічної експертизи промислової продукції на всіх ділянках виробництва;
- заміна токсичних відходів та відходів, які не піддаються утилізації, на нетоксичні та придатні до утилізації;
- широке використання додаткових методів і засобів захисту НС.

Однак ресурсощадні технології, економія енергії та матеріалів, мініатюризація виробів – все це відсуває екологічні проблеми у майбутнє, але не запобігає їм [4]. Потрібна принципова зміна підходів як до особистих потреб людини та її життєдіяльності, так і до створюваних ЕКБ технологій. Одним із найперспективніших шляхів є використання різного типу фізичних впливів на технологічні водні розчини з метою їх активації [5].

Активовані водні розчини – це розчини, запас внутрішньої енергії яких впродовж певного часу не відповідає термодинамічним рівноважним значенням за даної температури та тиску [5]. Такий стан речовина набуває після впливу електричного та магнітного полів, механічних коливань, іонізуючого випромінювання, барботування газами тощо. Технологічне застосування цих впливів достатньо різноманітне – очищення та водопідготовка як питної води, так і промислових водних розчинів, очищення стічних вод тощо [6–11]. Однак оцінювання ефективності та екологічності багатьох впливів показало [12], що лише комплексне використання різних факторів впливу дозволяє отримати синергію цих впливів та одержати максимальний ефект від обробки водного розчину. Найширшим спектром дії, за оцінками [13], володіє ЕХА, де поєднуються як електрохімічні перетворення, так і структурна перебудова у розчині. З другого боку, серед усіх фізичних методів обробки розчинів найглибші зміни у ньому відбуваються саме після протікання через розчин електричного струму [5]. У роботі [13] показано, що найкращі результати у застосуванні ЕХА спостерігаються при оптимальному співвідношенні таких факторів як: раціональна конструкція електролізера, спеціальна технологічна схема його одержання для конкретних потреб та оптимальна технологія подальшого застосування ЕХА води або розчину.

На практиці технологю ЕХА реалізовано у численних електрохімічних системах – від побутових пристроїв для виробництва аноліту та католіту до промислових установок, що працюють на різноманітних об'єктах у багатьох країнах світу та продукують ЕХА розчини для миття, дезінфекції, стерилізації, екстракції, деемульгації, консервації, відбілювання, лікування тощо [14]. Одним з чинників, що забезпечив стрімке поширення ЕХА розчинів є їх екологічність. Адже ЕХА – це не лише високоефективна технологія очищення, знезараження, перетворення води у технологічні розчини різноманітного призначення, але і нова філософія збереження природи та здоров'я людини, за принципом «чим менше хімічних агентів людина додає у воду, тим чистішою буде Земля» [14]. У сучасній науковій літературі відомо чимало робіт, присвячених екологічним аспектам отримання та використання ЕХА розчинів [13–18]. Загальна концепція екологічності ЕХА обумовлена можливістю повної відмови або значного скорочення типів та кількості хімічних реагентів у технологічних процесах з використанням води та водних розчинів різноманітного призначення, а також відсутнього скорочення операцій з очищення стічних вод, що зазвичай використовуються при роботі з традиційними хімічними реагентами. Втім, для детального аналізу екологічної складової ЕХА доцільно процеси одержання та використання активованих розчинів розглядати окремо.

Експерти ВООЗ офіційно констатують, що 80 % захворювань людей обумовлені несприятливим екологічним станом НС. За таких умов здоров'я людини вважається одним з основних екологічних критеріїв якості НС. Якість середовища – поняття динамічне: воно змінюється залежно від того, як людина з ним взаємодіє і яка при цьому його реакція [19]. Саме тому біологічна активність, як вагомий фактор впливу активованих розчинів на здоров'я людини, та самочинна релаксація метастабільних властивостей ЕХА розчинів, як важливий параметр їх взаємодії з НС, підлягають ґрунтовному та всебічному аналізу не лише з технологічної, але і з екологічної точок зору.

У роботі [15] показано, що активовані розчини володіють універсальним спектром дезінфікуючої дії та пошкоджують усі систематичні групи

мікроорганізмів (бактерії, мікобактерії, віруси, гриби, спори), водночас не завдаючи шкоди клітинам тканин людини та інших вищих організмів. Причина цього явища полягає у принципових відмінностях у будові та умовах життєдіяльності цих форм життя. Вищі організми продукують та активно використовують для свого функціонування ряд високоактивних антиоксидантів, тому їх соматичні клітини володіють потужною системою антиоксидантного захисту, непритаманною для мікроорганізмів. У працях [20, 21] наведено результати біотестування ЕХА католіту за допущеними для екологічного контролю токсичності поверхневих вод методиками на таких тест-об'єктах: планктонні ракоподібні *Daphnia magna Straus* і два види водоростей *Scenedesmus quadricauda (Turpin) Brebisson* та *Chlorella vulgaris Beijer*. Також показано, що католіт не спричиняє гострої токсичної дії на багатоклітинні організми незалежно від його концентрації, а при концентрації до 30 мас. % католіт є ЕКБ і для одноклітинних організмів. Значний досвід практичного використання ЕХА розчинів для дезінфекції та як лікарського засобу, наведено у [14, 22–27].

За фізико-хімічними показниками малі дози ЕХА розчинів є ефективнішими у порівнянні з їх хімічними еквівалентами, отриманими традиційним шляхом. Вищий, у порівнянні зі стандартними хімічними розчинами, рівень біоцидної сили дає змогу використовувати менш концентровані біологічно активні ЕХА розчини, зменшуючи небезпеку інтоксикації та негативний вплив на НС [28].

Важко переоцінити значення релаксаційних процесів, що самочинно відбуваються у ЕХА розчинах після активації. Релаксація – поступовий перехід фізико-хімічних властивостей ЕХА води або розчинів з нерівноважного стану після активації у стан термодинамічної рівноваги, завдяки чому вони можуть безперешкодно повертатись у НС. З іншого боку, це накладає додаткові обмеження та обумовлює необхідність використання ЕХА розчинів у період їх максимальної активності або забезпечення належних умов зберігання активованих розчинів для максимальної пролонгації їх дії [29–31]. Однак результати досліджень певною мірою суперечливі. Автори [31] показують, що

аноліт і католіт змінюють своє рН у напрямі до вихідного значення неактивованої води. У [30] стверджується, що характеристики аноліту є сталими, а католіт, що зберігається у закритій посудині, не змінює своїх характеристик 2–3 доби. Робота [29] також вказує на релаксацію параметрів і аноліта, і католіта, причому основні зміни відбуваються протягом першої доби.

Загалом, ці факти дозволяють використовувати ЕХА як екологічно безпечну та ефективну основу для побудови різних технологічних процесів.

Значно менше уваги приділяється науковою спільнотою екологічності самого процесу ЕХА. Дослідники та виробники побутових електролізерів, призначених, в першу чергу, для очищення природної та водопровідної води в домашніх умовах постулюють безпечність та екологічність таких апаратів, спираючись на загальновідомі закони електролізу [14, 32]. Втім, варіанти всіх хімічних перетворень, що можуть відбуватись під час ЕХА у такій складній та багатокомпонентній системі як природна вода достеменно невстановлені.

Питання безпечності та екологічності ЕХА водних розчинів хлориду натрію та хлориду калію досліджено значно краще. Здебільшого це зумовлено промисловим використанням таких розчинів. З екологічної точки зору найбільше занепокоєння викликають такі нюанси ЕХА розчинів солей як: можливість утворення хлорного газу, відходи у вигляді каустичної соди та необхідність очищення катоду та діафрагми електролізера соляною кислотою [18].

Оскільки інтенсивність виділення хлорного газу визначається конструкцією електролізера, режимами активації та початковою концентрацією розчину, то у залежності від цих параметрів слід обирати відповідні умови розміщення та використання електролізера для забезпечення необхідного рівня хлорної безпеки. З іншого боку у роботах [13, 15] встановлено, що під час ЕХА розчинів хлориду натрію з концентрацією до 1 г/л виділення хлорного газу у робочій зоні не перевищують норм ГДК, а відтак немає потреби у додаткових заходах безпеки при збереженні високої ефективності отриманого розчину.

Каустична сода, яка у значних кількостях утворюється під час ЕХА розчину хлориду натрію може використовуватись у процесах коагуляційного

очищення води, для промивки фільтрів, для продажу на підприємства нафтопереробної промисловості, фабрики первинного очищення вовни, м'ясокомбінати та птахофабрики [33]. Втім, значні обсяги утворення таких відходів викликають сумнів у можливості їх оперативної реалізації та використання на підприємствах.

Накопичення карбонату кальцію на катоді та діафрагмі електролізера призводить до перегріву, деформації та повного руйнування електродної системи [34]. Використання 3–5 % розчину соляної кислоти для промивання електродної системи та видалення карбонатних відкладень значно зменшує рентабельність та технологічність устаткування та завдає відчутної шкоди природному середовищу. У залежності від конструкції електролізера та твердості води рекомендовані витрати концентрованої соляної кислоти на промивання становлять 150–300 мл на 1 кг утвореного хлору [18], а період безперебійної роботи більшості електролізерів при активації розчинів з карбонатною твердістю порядку 5 ммоль/л не може перевищувати 24 годин. Сьогодні існує кілька ефективних методів зменшення відкладень карбонату кальцію: підвищення якості (чистоти) компонентів, що використовуються для приготування розчину хлориду натрію та зменшення його концентрації. Очевидно, що впровадження системи попереднього кондиціонування води та використання високочистих реактивів відчутно збільшить собівартість всього технологічного процесу. Тому основні пошуки та дослідження сконцентровані на зменшенні концентрації вихідного розчину хлориду натрію зі збереженням необхідного рівня функціональних властивостей активованих розчинів. Так, у працях [13, 15] показано можливість п'ятикратного зменшення загальної мінералізації вихідного розчину зі збереженням однакової концентрації оксидантів (500 мг/л) у ЕХА розчині.

Отже, технологія ЕХА води та водних розчинів може ефективно використовуватись для вирішення численних прикладних задач, зокрема і екологічного характеру. Запорукою екологічності ЕХА розчинів є їх безпечність для людей та вищих організмів (при відповідному поводженні) та самочинні

релаксаційні процеси, які сприяють швидкому та безпечному поверненню таких розчинів у НС. А вищезгадані проблеми, що виникають на етапі активації можуть ефективно вирішуватись оптимізацією конструкції електролізера, впровадженням ефективних методів контролю ЕХА та зменшенням концентрації розчинів, які активуються, адже, як показує світовий досвід [35], нікого не лякає використання небезпечних елементів, якщо знання та технології розвиваються та відповідають поставленим задачам.

1.2 Електрохімічна активація як метод регулювання властивостей води та водних розчинів

Під впливом зовнішнього електричного поля у водному розчині відбувається міграція іонів. На катоді протікають електрохімічні реакції, що супроводжуються перенесенням електронів від катоду до додатньо заряджених іонів. А на аноді відбуваються реакції окислення, що супроводжуються міграцією від'ємно заряджених іонів до електроду.

Унаслідок накопичення у катодній та анодній камерах електролізера продуктів розкладу води відбувається зсув рН католіту у лужну сторону, а рН аноліту – у кислу. Основні реакції, що протікають під час ЕХА у камерах електролізера наведено у табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні реакції, що відбуваються у камерах діафрагмового електролізера під час електрохімічної активації [14]

Анодні реакції	Катодні реакції
$2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2,$ $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2,$ $2\text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2,$ $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow \text{O}_3 + 2\text{H}^+,$ $\text{OH}^- - e^- \rightarrow \text{HO}^*.$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-,$ $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-,$ $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-,$ $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{HO}^* + 2\text{OH}^-,$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2.$

Концентрація іонів H^+ та OH^- змінюється пропорційно до кількості струму, що пройшов крізь електролізеру, отже, теоретично розраховані кінетичні криві рН мають вигляд логарифмічної залежності. Для експериментальних кривих, незважаючи на вплив об'ємних зарядів, характер змін рН зберігається [32]. У роботі [29] показано, що зміни ОВП під час ЕХА як дистильованої води, так і слабоконцентрованих розчинів хлориду натрію не можна пояснити лише утворенням молекулярного водню.

Відомо, що зміна електропровідності активованих розчинів залежить від іонного складу розчину [22]. Під час ЕХА дистильованої води зміни електропровідності католіту відчутніші у порівнянні зі змінами провідності аноліту, а у випадку ЕХА розчину хлориду натрію – навпаки [29]. Отже, зміна концентрації розчину, що активується, впливає як на абсолютні значення електропровідності, так і на напрям її зсуву відносно рівноважного значення.

Таким чином до основних фізико-хімічних властивостей католіту та аноліту відносять рН, ОВП та електропровідність. Зміни рН та ОВП обумовлюють високу реакційну здатність ЕХА розчинів у метастабільному стані, що дозволяє використовувати їх у біотехнології та харчовій промисловості, водночас забезпечуючи екологічну та продовольчу безпеку [28].

Однак, як показано у [22], дію активованих розчинів неможливо змоделювати за допомогою розчинів хімічних елементів з аналогічними значеннями вищезгаданих фізико-хімічних параметрів. Отже, процеси у приелектродних зонах електролізера не обмежуються лише зміною рН та ОВП.

Так, у роботі [32] показано, що під час ЕХА у аноліті утворюється пероксид водню. Відомо [36], що утворення пероксиду водню та його аніону є проміжним етапом виділення кисню. Водночас пероксид виступає як окисник, як джерело вільних радикалів кисню [32]. Під впливом вільних радикалів може відбуватися руйнування або рекомбінація основних елементів води (OH^- , H^+ , OH^* , OH^{*-} , O^- , O^* , H_2O^* , H_2O^{*-} , H_3O^+ , H_3O^* тощо) та утворення проміжних продуктів, у аноліті: H_2O_2 , O_3 , HO^* , HO_2^* , HO_2^- , у католіті: OH^- , H_2 , O_2^{*-} , HO_2^- , HO^* , H_2O_2 , H^* [29, 37].

Ще одним ефектом, що спостерігається під час ЕХА, є збільшення мікров'язкості рідини. На думку [38], такий ефект обумовлено міграційною поляризацією та релаксаційно-орієнтаційною поляризацією молекул води, що призводять до поступового впорядкування структур водних кластерів. При тривалих впливах електричного поля у структурах води формуються кластери з підвищеною в'язкістю переважно за рахунок орієнтації водневих зв'язків вздовж ліній поля. Впорядкованість системи зростає з часом завдяки міграційній поляризації великих кластерів, адже зі збільшенням розмірів їх дипольний момент, а відтак і поляризованість – зростають. Кластери можуть впорядковуватись під дією відносно невеликого електричного поля завдяки меншій чутливості до теплового розвпорядкування [32].

1.3 Класифікація конструкцій електролізерів та методів контролю електрохімічної активації

Оскільки виток технології ЕХА був класичний електроліз, то і розробники перших електролізерів спирались на досвід дослідників електролізу води. Втім, традиційні електролізери, призначені для оптимальної реалізації традиційних технологічних процесів прикладної електрохімії, непридатні для роботи з прісною водою та слабо мінералізованими водними розчинами, оскільки процес ЕХА відбувається лише у безпосередній близькості до поверхні електродів, де напруженість електричного поля у подвійному електричному шарі (ПЕШ) сягає сотень тисяч вольт на сантиметр [39]. Крім того у традиційному електролізері після вимкнення зовнішнього джерела живлення відбувається швидке змішування аноліту та католіту. Розділення анодної та катодної камер діафрагмою дозволило суттєво сповільнити процес дифузії і зберегти метастабільні властивості активованих розчинів впродовж часу, що значно перевищує час існування гідроактивних та вільних електронів, а також вільних радикалів [40]. Конструкції перших електролізерів, призначених для ЕХА води, описано у [41, 42]. Так, перший з них призначався для покращення параметрів бурового розчину без застосування хімічних реагентів та складався з джерела

живлення та двох електродів. Для здешевлення конструкції та полегшення її впровадження як анод використано металеві поверхні циркуляційної системи бурової установки.

Подальший розвиток технології ЕХА відбувався паралельно з класичною електрохімією та супроводжувався впровадженням новітніх матеріалів та технологічних рішень. Вимоги ринку та дослідження було спрямовано на вирішення окремих прикладних задач, що сприяло появі нових конструкцій електролізерів і обумовило необхідність їх класифікації та систематизації.

У роботі [43] запропоновано класифікувати електролізери для ЕХА за такими ознаками:

- галузь застосування: побутові, лабораторні, напівпромислові, промислові;
- технологічне призначення: без розподілу продуктів електродних реакцій, для одержання переважно аноліту, для одержання переважно католіту;
- принцип дії: протічні, стаціонарні коміркові, стаціонарні занурювальні;
- режим подачі рідини: імпульсний, періодичний, без тиску, під тиском;
- вид рідини, що активується: вода, водні розчини, харчові рідини, багатоконпонентні рідкі системи;
- спосіб розділення: діафрагмовий, бездіафрагмовий, з подвійною діафрагмою;
- кількість робочих камер: однокамерні, багатоканерні з послідовним з'єднанням, багатоканерні з паралельним з'єднанням, багатоканерні зі змішаним з'єднанням;
- конструкція робочої камери: форма камери, міжелектродний простір, пропускна здатність.

Електролізери, що працюють у протічному режимі [44–46] дозволяють активувати значний об'єм розчину і зазвичай використовуються у технологічних процесах з неперервним споживанням рідини. Невеликі за розміром протічні електролізери також використовують у побуті для підвищення якості

водопровідної води [47, 48]. Шляхом послідовного або паралельного з'єднання, окремих протічних електролізерів можна отримати пристрій з підвищеною продуктивністю (паралельне підключення), або зі збільшеною глибиною активації розчину (послідовне підключення) [24].

Стаціонарні коміркові [49–51] та занурювальні електролізери [52] дозволяють легко змінювати діапазон фізико-хімічних та біологічних властивостей активованих розчинів, тому для проведення експериментальних досліджень перевагу віддають саме такому типу конструкцій. Також доцільно використовувати стаціонарні електролізери для одержання переважно аноліту або переважно католіту в умовах періодичного споживання активованих розчинів та за відсутності централізованого водопостачання.

Також конструкції електролізерів відрізняються за формою, матеріалом та способом виготовлення основних вузлів: електродів, мембран та діафрагм, корпусів, джерел живлення.

До матеріалу електродів висувається ряд загальних вимог, описаних у роботі [28]. Так матеріал електроду повинен володіти високою електропровідністю, достатньою механічною та хімічною міцністю, низькою собівартістю. А для використання у харчовій промисловості необхідно використовувати хімічно інертні нерозчинні у продуктах електролізу електроди [53]. Хімічна стійкість дозволяє отримати ЕХА розчини високої якості та у переважній більшості випадків визначає термін безвідмовної роботи електролізера. Особливо стійким повинен бути анод. Для виготовлення анодів використовують платину, платину з додаванням оксидів іридію та родію, платинований титан, титан, покритий активним шаром RuO_2 , титан, покритий активним шаром Fe_3O_4 та графіт [28, 54, 55]. Як катодні матеріали використовують титан, платину та графіт. Завдяки порівняно низькій ціні графіт є найуживанішим матеріалом для виготовлення побутових електролізерів. Однак у порах графіту накопичується кисень та водень, що призводить до зменшення активної поверхні електродів та їх руйнування [28].

У роботі [56] описано досвід проведення ЕХА у протічних та стаціонарних електролізерах з пористою неселективною діафрагмою та без діафрагми. Для ефективного розділення анодної та катодної камер електролізера діафрагма повинна характеризуватись високою пористістю, гідрофільністю та малим електричним опором. Сьогодні основними матеріалами для виготовлення діафрагм є: тканина [52, 57], низькопористий поліестеровий та поліетиленовий матеріал [58] та пориста кераміка [59].

На практиці ЕХА у електролізерах з розділювальною діафрагмою проводять як за сталої густини струму [60–63], так і за постійної напруги на електродах електролізера [52, 64–67]. З результатів патентного пошуку та аналізу ринку апаратів для ЕХА видно, що конструкція стаціонарних електролізерів зазвичай передбачає проведення активації саме за постійної напруги на електродах електролізера. Це означає, що густина струму, що протікає крізь електролізер, змінюється в залежності від умов та часу ЕХА.

Отже, ЕХА можна ефективно проводити у електролізерах з різними конструкціями. Для цього необхідно обрати відповідні параметри технологічного процесу, зокрема напругу та тривалість активації, кінцеві значення рН та ОВП тощо [68]. Крім того, як показано у [69], ефективність ЕХА також залежить від температури розчину, його мінералізації та тривалості взаємодії з електричним полем. Втім, ґрунтовні дослідження впливу конструктивних особливостей електролізерів на властивості ЕХА розчинів практично відсутні, а визначення оптимальних параметрів процесу ЕХА відбувається експериментальним шляхом.

Незмінним залишається те, що незалежно від конструкції електролізера, основний електрофізичний вплив на молекули води відбувається переважно у ПЕШ на межі розділу електрод/розчин [23]. Як показано у [28] біля поверхні електродів ПЕШ у слабо мінералізованих розчинах достатньо тонкий. Зі збільшенням концентрації товщина ПЕШ зменшується. Тому конструкція електролізера повинна забезпечувати максимальний вплив на мікрооб'єми води, що знаходяться у безпосередній близькості до межі розділу електрод/розчин.

Втім, для отримання ЕХА розчину з заданими властивостями необхідно не лише підібрати відповідну конструкцію електролізера, але і визначити оптимальний спосіб контролю глибини ЕХА, під якою слід розуміти завершеність електрохімічних та структурних перетворень у розчині, що активується. Відомі такі способи контролю ЕХА у непротічному діафрагмовому електролізері, як: хронометрія [70], термометрія [50, 51], потенціометрія [50, 71–73], кондуктометрія [50, 73], діелектрометрія [74], ультразвукове детектування [75], п'єзокварцове зважування [76, 77], відстеження електрофоретичної рухливості мікроорганізмів [78], кристалооптичний спосіб [79] та спосіб Помазкіна [80].

Виходячи з практики використання перелічених способів контролю глибини ЕХА, у конструкціях побутових та промислових електролізерів доцільно провести умовний поділ: способи, розраховані на використання у лабораторних умовах, та придатні до промислового впровадження способи контролю.

Для контролю фізичної активності ЕХА розчинів у лабораторних умовах використовують кристалооптичний спосіб [79]. В його основі лежить здатність ЕХА змінювати кількість та розміри кристалів осаду, що формуються у активованому розчині. Для практичної реалізації проводять порівняння під мікроскопом (зі збільшенням $\times 300$ – $\times 600$) розмірів кристалів, що формуються на предметних скельцях під час їх кип'ятіння у контрольному та ЕХА розчинах. Для аналізу відбирають 150–200 мл кожного розчину, тому, залежно від твердості конкретного зразка, кип'ятіння може тривати до 30 хвилин. Про глибину ЕХА судять за зміною середньо-арифметичних розмірів кристалів осаду. Кристалооптичний спосіб контролю базується на зміні процесів кристалізації, які також залежать від дії інших, не пов'язаних з ЕХА, чинників. Цей спосіб не дозволяє безпосередньо визначати зміну фізико-хімічних показників ЕХА розчинів, вимагає значних витрат часу (90–120 хв на кожен пробу) та наявності спецобладнання, що унеможливує його використання за межами лабораторії.

Також відомий кількісний експрес-аналіз активації рідини – спосіб Помазкіна, викладений у роботі [80]. Суть способу полягає у аналізі процесів осадження спеціально внесених нерозчинних частинок у активованому та контрольному розчинах. У найпростішому варіанті реалізації у дві однакові кювети відбирають проби активованого та контрольного розчинів, вносять однакову кількість нерозчинних частинок та ретельно перемішують. Після повного осідання розчин знову перемішують і за різницею часу повторного осідання частинок судять про ступінь фізичної активності рідини. Для виключення впливу кліматичних факторів та пришвидшення проведення аналізу використовують оптико-електричний, резистивний, ємнісний або індуктивний вимірювальний місток, як індикатор швидкості повторного осідання внесених частинок. Оскільки спосіб Помазкіна розроблявся, насамперед, для роботи з активованими у магнітному полі рідинами, то в його основі лежить зміна таких фізичних параметрів як в'язкість та коагуляційні властивості рідин, що не дає змоги повністю врахувати хімічні зміни, що відбуваються у розчині під час ЕХА. Крім того, проведення такого контролю можливе лише в умовах спеціалізованої лабораторії, а необхідною умовою отримання кількісних показників є використання високоточного обладнання.

Ще одним лабораторним способом контролю глибини ЕХА є відстеження електрофоретичної рухливості мікроорганізмів [78]. Суть цього способу полягає у зміні електрофоретичної рухливості мікроорганізмів унаслідок їх взаємодії з ЕХА розчинами. Даний спосіб контролю розроблено та випробувано на прикладі бездіафрагмової ЕХА дистильованої та слабо мінералізованої води, втім можливе його використання і у діафрагмових непротічних електролізерах. Для практичної реалізації цього способу камери електролізера з'єднують дугоподібною трубкою (містком), заповненою розчином, що активується. У верхню точку трубки вводять індикаторну субстанцію – забарвлену метиленовим синім барвником суспензію пастеризованої *Escherichia coli* M17 – так щоб утворилась куля діаметром 0,5–0,7 см. Про перебіг процесу активації судять за часом переміщення фронту індикаторної субстанції до одного з електродів. Тож

рух індикаторної субстанції до електроду дозволяє візуалізувати кінетику руху рідини під час ЕХА. А проміжок часу від початку ЕХА до того моменту, як фронт індикаторної субстанції досягне приелектродного простору, і є часом повної активації, оскільки саме за цей проміжок часу весь об'єм рідини зазнає впливу електричного поля у приелектродній зоні [28, 39]. Даний спосіб контролю призначено для використання виключно у лабораторних умовах, а процес його реалізації є достатньо трудомістким і вимагає високої кваліфікації персоналу. Також не встановлено залежність електрофоретичної рухливості індикаторної субстанції від початкового стану розчину, що разом з обмеженням на допустиму мінералізацію значно звужує сферу застосування даного способу контролю.

Перспективнішим для виробничих умов є метод п'єзокварцового зважування [77]. Визначення стану активованого розчину відбувається за зміною власної частоти коливань п'єзокварцового сенсора з АТ зрізом після нанесення на нього зразка води. Зміна власної частоти коливань п'єзокварцової пластини залежить від таких структурно чутливих параметрів зразка, як густина та в'язкість, тож дослідивши 1 мкл активованого або неактивованого розчину можна достовірно зафіксувати відмінність їх стану та визначити час релаксації. Однак достеменно відрізнити аноліт від католіту за допомогою методу п'єзокварцового зважування неможливо [76]. Це пояснюється в першу чергу тим, що даний спосіб контролю глибини ЕХА враховує лише структурні перетворення у розчинах.

Втім, жоден з вищеописаних способів не забезпечує контролю зміни стану розчину безпосередньо під час ЕХА. Для вирішення цієї задачі у промислових умовах прийнято контролювати один з таких параметрів: тривалість активації, температура розчину, його електропровідність, ОВП або рН.

Простим у реалізації є спосіб контролю якості активованого розчину за тривалістю ЕХА [70]. Реалізація цього способу передбачає визначення у лабораторних умовах тривалості активації, необхідної для надання розчину потрібного значення рН або ОВП. Для цього відбирають серію зразків з різною

тривалістю активації і у лабораторних умовах для конкретного електролізера та конкретного вихідного розчину визначають необхідну тривалість ЕХА. Такий метод контролю можна використовувати, здебільшого, для роботи з розчинами з відомим хімічним складом. Проте він не враховує можливі зміни температури НС і самого розчину; виробітку електродів та утворення на них осаду; стрибки напруги у електромережі та на електродах електролізера. Якщо ж говорити про роботу з природною або водопровідною водами, то зміна мінералізації, температури та хімічного складу вихідного розчину вимагатимуть постійного переградування приладу.

Для контролю якості розчину, що активується, за зміною рН або ОВП в одній з камер електролізера розміщують вимірювальний та допоміжний електроди, а електронну схему пристрою доповнюють відповідною платою керування [50]. Даний метод контролю зручно використовувати, особливо у промислових умовах, для отримання розчину з наперед заданими значеннями рН або ОВП. Однак ні рН, ні ОВП не є параметром, здатним однозначно охарактеризувати весь спектр змін, що відбуваються у воді під час ЕХА [81, 82], тому значні коливання цих параметрів (порядку 2 рН), притаманні водопровідній [83] та природній воді, суттєво обмежують універсальність даного методу контролю. Крім того, необхідний комплект електродів суттєво збільшує вартість електролізера. А більшість сучасних електродів для вимірювання рН та ОВП потребують регулярного кваліфікованого обслуговування (раз на 3–6 місяців) у залежності від інтенсивності використання та певних умов зберігання. Тому на практиці цей метод контролю не набув значного розповсюдження.

Ще одним фізичним параметром, що використовується для контролю якості розчину під час ЕХА, є електропровідність. Цей спосіб ґрунтується на значній зміні мінералізації, а відтак і питомої електропровідності аноліту та католіту. Для його практичної реалізації у анодну та катодну камери електролізера занурюють вимірювальні електроди, виготовлені з високопровідного інертного матеріалу [50], що дозволяє контролювати зміну мінералізації не в одній конкретній камері, а всього розчину загалом. Його

впровадження знімає необхідність у проведенні додаткових лабораторних досліджень, а конструктивні рішення не передбачають складних операцій з обслуговування. Такий метод контролю процесу ЕХА не вимагає залучення додаткових працівників для обслуговування електролізера і може використовуватись навіть у побутових умовах. Однак залишається не вирішеним питання початкової мінералізації та температури розчину, що активується. Навіть незначні коливання цих показників здатні суттєво вплинути на кінцевий результат процесу ЕХА. Окремим питанням залишається вплив тепловиділення під час ЕХА на достовірність результатів вимірювання електропровідності. Додаткові труднощі виникають і при роботі зі слабо мінералізованими розчинами, у цьому випадку величина характерних змін електропровідності значно підвищує вимоги до чутливості апаратури.

Найчастіше у конструкціях непротічних діафрагмових електролізерів використовується температурний метод контролю процесу ЕХА [50, 51]. Практична реалізація цього методу контролю полягає у доповненні конструкції електролізера температурним сенсором, який розміщують в одній з камер електролізера та підключають до блоку керування. Після досягнення розчином необхідної температури (45–60 °С в залежності від розмірів та конструкції електролізера), відбувається автоматичне вимкнення електролізера. Це дозволяє не лише контролювати якість активованого розчину, але і запобігти перегріванню та википанню розчину. Для більшості відомих електролізерів оптимальне значення температури визначається виробником і не змінюється у процесі експлуатації. Цей спосіб контролю базується на встановленні відповідності змін температури та інших фізико-хімічних параметрів розчину і є достатньо поширеним завдяки своїй надійності та простоті технічної реалізації. Використання температури, як єдиного параметру, дозволяє відмовитись від складних систем вимірювання і завдяки лінійності функції нагріву однозначно пов'язати температуру з рН, мінералізацією, поверхневим натягом рідини тощо. Однак для коректної роботи такого методу контролю необхідно чітко дотримуватись рекомендацій виробника щодо початкової температури

(20–25 °C) та мінералізації розчину (0,2–0.5 г/л), що активується. Навіть незначні відхилення суттєво впливають на якість та енергозатрати процесу ЕХА. Отже, для ефективної роботи з природною або водопровідною водою може знадобитись її попередній нагрів або охолодження. Під час ЕХА дистильованої, або слабо мінералізованої води тепловиділення стає співмірним з тепловим розсіянням, що не дозволяє у таких умовах однозначно судити про достовірність температурного методу контролю. Крім того, не вирішеним залишається питання розподілу температури у камерах електролізера та місця розміщення температурного датчика, що не перешкоджає використанню такого методу контролю у побутових умовах. Однак у промислових масштабах неконтрольовані зміни властивостей активованих розчинів можуть суттєво знизити ефективність їх практичного використання.

1.4 Багатофункціональність електрохімічно активованих водних розчинів

ЕХА вода знаходить широке застосування у екологічно чистих, високоефективних і безпечних технологіях у різних галузях господарської діяльності людини. Сьогодні активовані розчини використовуються у медицині, чорній та кольоровій металургії, нафто- та газовидобуванні, нафтохімічній та хімічній промисловості, електроніці, у гірництві, на транспорті, деревообробній та целюлозно-паперовій промисловості, у будівництві, легкій та харчовій промисловості, комунальному господарстві, військовій справі, сільському господарстві, тваринництві, бджільництві тощо [9].

Визначальними, як уже зазначалося у п. 1.1, є такі особливості ЕХА водних розчинів:

- хімічна активність;
- електрохімічний синтез ультрадисперсних частинок;
- біологічна активність.

Хімічну активність використовують у першу чергу для очищення як самої води, так і поверхні твердих тіл.

Споживачами ультрачистої води є хімічна та медична промисловість, виробництво компонентів електронної техніки. Ультрачиста вода має відповідати таким вимогам [84]: питомий опір має бути не менше 0,3 МОм•см, вміст органічних речовин – не більше 0,3 мг/л, вміст іонів феруму та купруму – не більше 0,001 мг/л, мікроорганізмів – менше 1 клітини на мілілітр тощо. ЕХА води для її глибокого очищення проводять у діафрагмовому електролізері із захищеними іонітовими мембранами катодом та анодом. Дослідження, проведені в [84], показали, що під дією електричного струму валентно-ненасичені радикали викликають досить глибоку деструкцію молекул органічних сполук аж до кінцевих продуктів розкладання – CO_2 і H_2O . Утворені під час ЕХА гідроксид-іони OH^- формують важкорозчинні гідроксиди дво- і тривалентних металів. Це дозволяє понизити концентрацію іонів двовалентних металів на чотири порядки, а тривалентних металів – на шість порядків.

Очищення поверхні напівпровідникових матеріалів ЕХА розчином сірчаної кислоти описано в [85]. На поверхні напівпровідника завжди є обірвані зв'язки n- і p-типу. Очищення поверхні зменшує їхню кількість у першу чергу через реконструкцію за рахунок адсорбованого атомарного кисню, видалення органічних сполук та домішок металів. І знову визначальну роль тут відіграють хімічно-активні продукти активації – радикали. Однак недоліком таких технологій є використання сірчаної кислоти як основи активованих розчинів, що не дозволяє говорити про екологічність технології, а змушує шукати нові, менш шкідливі для довкілля, компоненти вихідного розчину.

Велику перспективу мають хімічно-активні компоненти ЕХА розчинів у харчовій промисловості [86–90]. Наприклад, у [86] описано спосіб активації ферментів солоду за допомогою анолізу ЕХА води. Такі розчини збільшують екстрактивність солоду та несолоджених матеріалів. Водночас при зменшенні норми ферментів на 12 % екстрактивність і час оцукровування залишаються такими ж, як і у контрольному зразку, що забезпечує економію дорогих ферментних препаратів. Однак перевищення рекомендованого часу активації не призводить до потрібного ефекту. Відомо точні критерії активації для

конкретного електролізера, а загальні вимоги не встановлено, що вимагає пошуку узагальнених підходів до контролю ЕХА водних розчинів з метою оптимізації їх використання у технологічних схемах. Ще одним підтвердженням важливості умов здійснення ЕХА, є висновки роботи [87]. Показано, що збільшення напруги на електродах під час приготування водного розчину для розкислення молока знижує загальну бактеріальну забрудненість молока. Але при цьому також зменшується густина, масова частка жиру і білку, погіршуються органолептичні показники кінцевого продукту. Це змусило авторів [87] проводити пошук оптимальних умов та складу вихідного розчину для активації, який би дозволив покращити якість кінцевого продукту, втім узагальнень не було зроблено.

Електрохімічний синтез ультрадисперсних частинок, які б слугували центрами кристалізації при виготовленні будівельних виробів, є перспективною технологією у будівництві [9, 91]. Кероване регулювання фізико-хімічних властивостей води дозволяє контролювати процеси формування структури цементного каменю і відкриває перспективи створення нових екологічно чистих та енергоефективних будівельних матеріалів на основі цементного в'язучого [91]. Вільнодисперсна система (цемент+вода) переходить у зв'язанодисперсну з конденсаційно-кристалізаційною структурою, яка утворюється завдяки коагуляції частинок і безпосередній хімічній взаємодії між ними з утворенням жорсткої об'ємної структури. При ЕХА води замішування у електролізері з розчинними електродами, основним чинником, який впливає на водно-цементні дисперсії, є електрохімічні процеси розчинення електродів і утворення гідроксидів металу. При цьому утворюються частинки розміром 1–100 нм, які і визначають активність води замішування. Під час тверднення цементного розчину дисперсна фаза оксидів та гідроксидів феруму, гідроксидів магнію та кальцію формує систему центрів кристалізації, яка забезпечує утворення цементного каменю з більш дрібнокристалічною структурою, а, отже, і кращими фізико-механічними властивостями. Але автори [91] не дають конкретних рекомендацій щодо режиму активації, тільки вказують контрольовані параметри:

напруженість електричного поля, густина струму і тривалість ЕХА. Саме невизначеність у режимах активації води замішування призвела, на нашу думку, до отримання протилежних результатів одним і тим же авторським колективом. Так у [92] показано, що міцність на згин зразків, виготовлених на основі католіту, зростає на 12 % у порівнянні з контрольними зразками. Однак уже в [93] повторні експерименти такого покращення не підтвердили. В обох випадках використовувалася установка промислового виробництва ИЗУМРУД КФТО. Цей факт підтверджує, що контроль ЕХА необхідно здійснювати, враховуючи подальше прикладне застосування ЕХА розчинів.

Найуживанішим ефектом ЕХА водних розчинів є їхня біологічна дія. І якщо з технічного боку тут усе добре описано, то механізми біологічної дії досі невідомі. Відомо лише те, що основою цієї дії є саме вода [94]. На одне з перших місць за значенням продуктів ЕХА можна поставити високу антибактеріальну активність аноліту, яка широко використовується у дезінфекції [9, 10, 14, 29]. Порівняльний аналіз дії аноліту марки АНК, технологія одержання якого розроблена у Інституті електрохімічних технологій Вітольда Бахіра (м. Москва, Росія) та деяких інших дезінфікуючих засобів наведено у табл. 1.2. [14]:

Особливістю дезінфектантів на основі аноліту є те, що мікроорганізми не можуть виробити резистентність до метастабільних активно діючих речовин у складі аноліту [25]. Цей ефект дозволив авторам [14] запропонувати принципово іншу, ЕКБ стратегію боротьби з патогенними мікроорганізмами у порівнянні з традиційною (рис. 1.1).

Технології отримання дезінфікуючих розчинів постійно вдосконалюються, а сфера їх використання – розширюється. Це відбувається, на думку авторів [15], тому, що ЕХА розчини оксидантів відрізняються принципово від розчинів хлору, гіпохлориту натрію, пероксиду водню, діоксиду хлору тим, що у них довгий час можуть співіснувати речовини-антагоністи, які у звичайних розчинах вступають у реакції нейтралізації і взаємознищуються. Так само швидко вони зникають і у розчинах з підвищеною мінералізацією.

Таблиця 1.2 – Основні характеристики дезінфікуючих засобів

Назва препарату, країна виробник	Концент- рація робочого розчину, %	Характеристика антимікробної дії					Клас небезпеки, ГОСТ 12.1.007–76 [95]	Відносний рівень токсичності, %	Звикання мікроорганізмів до дії дезінфікуючого засобу
		Бактерії	Мікобактерії	Віруси	Гриби	Спори			
Аноліт АНК, Росія	0,01–0,05	+	+	+	+	+	IV	7	Ні
Гіпохлорит натрію, Росія	0,1–0,5	+	+	+	+	–	IV	29	Так
Пресепт, США	0,5	+	+	+	–	–	III	86	Так
Хлорамін, Росія	1,0–3,0	+	+	+	+	–	IV	46	Так
Хлоргексидину біглюконат, Росія	0,5–4,0	+	+	+	–	–	IV	50	Так
Лізоформін- спеціаль, Швейцарія	0,5–4,0	+	–	+	–	–	III	71	Так
Віркон КРКА, Словенія	0,5–2,0	+	–	+	–	–	III	68	Так
Лізотол-АФ, Німеччина	2,0–5,0	+	+	+	+	–	III	80	Так
Сайдекс, США	2,0	+	+	+	+	+	III	89	Так
Колд Спор, США	2,0	+	+	+	+	+	IV	50	Так
Деконекс 50ФФ, Швейцарія	0,5–4,0	+	+	+	–	–	III	100	Так

Використання ЕХА розчинів для зберігання буряка запропоновано у роботах [96, 97]. Суть технологій зводиться до того, що буряк перед переробкою миють у суміші води та аноліту з рН від 5 до 7 та концентрацією оксидантів на рівні 1–2 мг/л. У процесі закладки буряка у кагат згідно [96], його обприскують тим же анолітом з вмістом оксидантів 200–300 мг/л. Витрати аноліту під час

обприскування становлять 4–5 л на тонну буряка, а у процесі миття – 1–2 л на тонну. Випробування цієї технології на практиці [14] показало, що під час зберігання коренеплодів упродовж 90 діб втрати сахарози становили 1,5–1,8 %. Водночас втрати сахарози у цих же районах склали від 2,2 до 2,6 % при обробці перед зберіганням водним розчином 2-хлоретилфосфорної кислоти у концентрації 0,25–0,35 % (3,5–4 л на тонну буряка), і 2,4–3,2% – при обробці буряка перед зберіганням водним розчином тіосульфату натрію (0,5 %) і борної кислоти (0,8 %) з розрахунку 5–6 л на тонну буряка. Відзначимо, що для приготування 1000 л ЕХА розчину для обробки коренеплодів обприскуванням витрачається не більше 2–4 кВт·год електроенергії.

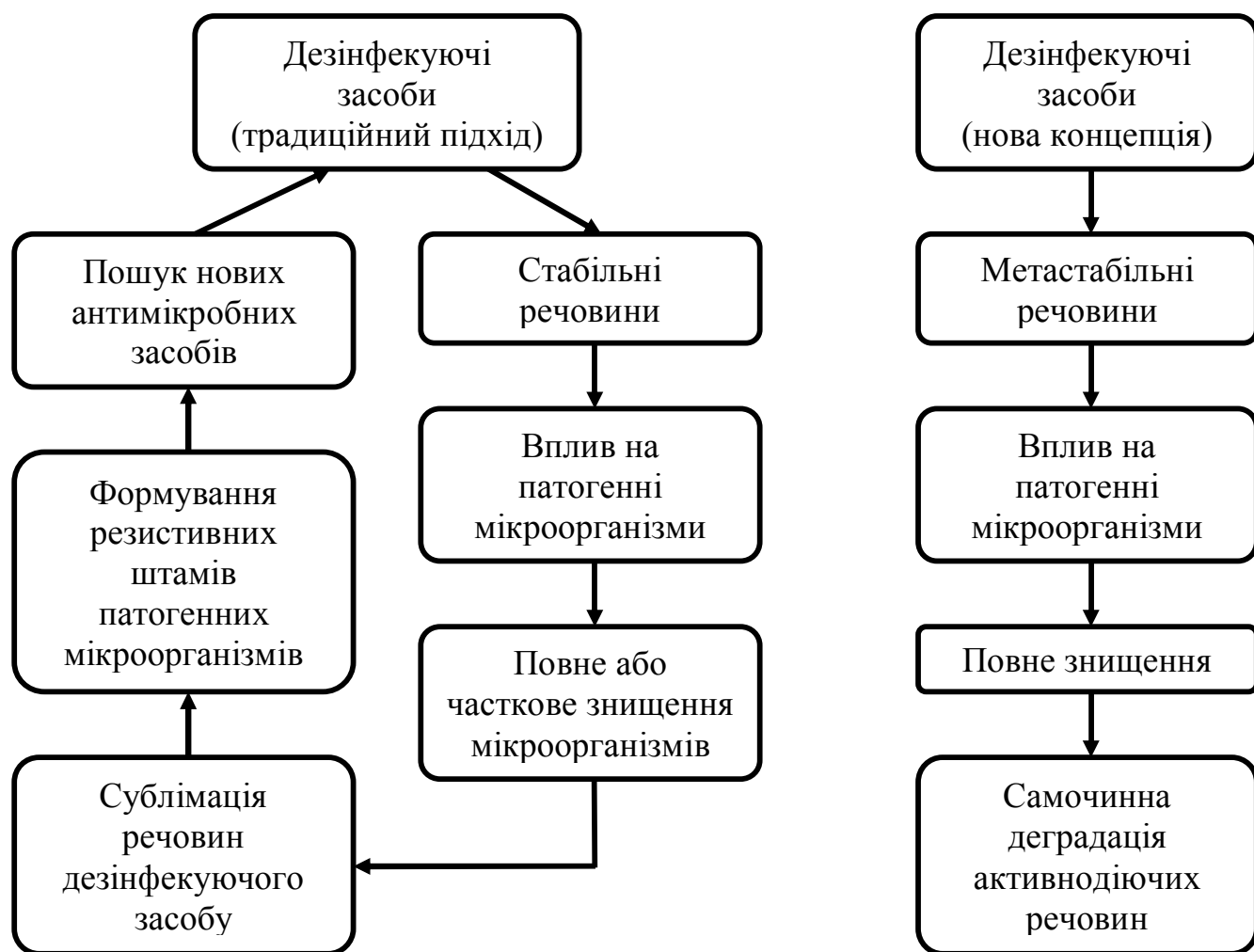


Рисунок 1.1 – Стратегії боротьби з мікроорганізмами

Іншим важливим аспектом виробництва цукру є якість дифузного соку. Цей сік є поживним середовищем для різних мікроорганізмів – бактерій, дріжджових та пліснявих грибів. Для їх знищення використовують різноманітні хімічні реагенти, значна частина яких високо токсична та екологічно небезпечна (до них, у першу чергу, відноситься формалін). Ще одним недоліком хімічних дезінфектантів є здатність мікроорганізмів адаптуватись до їх дії, оскільки концентрація робочих розчинів обмежуються вимогами ЕКБ.

Як альтернативу хімічним реагентам пропонується використати аноліт з $\text{pH} < 5$ як бактерицидну добавку до живильної води під час отримання дифузного соку [98]. Така добавка подавляє розвиток мікрофлори, підвищує якість продукції, покращує умови праці, водночас аноліт є нетоксичним і безпечним у використанні. Ця технологія була апробована у 1997–1998 роках [14], що показало її високу економічну та технологічну ефективність.

Використання електромембранної технології отримання активованого розчину, який додається у бурякову стружку та живильну воду інтенсифікує процес екстрагування сахарози, підвищує чистоту дифузійного соку та знижує мікробіологічну забрудненість як стружки, так і екстрагента [99, 100]. Показано, що ефект знезараження для мезофільних аеробних і факультативно анаеробних мікроорганізмів складає 94,32 %, а для пліснявих грибів і дріжджів – 96,18 %, що дає змогу відмовитись від використання хімічних дезінфектантів та підвищити ЕКБ бурякоцукрового виробництва.

Слід відзначити і лікувальний ефект ЕХА розчинів при застосуванні їх у ветеринарній практиці [101–104]. Зокрема, застосування нейтрального аноліту для лікування інфекційної діареї телят дало змогу на 3-тю добу їхвилікувати. За допомогою аноліту вдалося погасити розвиток рожі свиней. Католіт при тривалому прийманні є ефективним і дешевим препаратом, який стимулює ріст молодняка великої рогатої худоби та підвищує м'ясну продуктивність свиней, а комплексне приймання католіту та аноліту дозволяє ефективно лікувати тварин. Дослідження показали ряд переваг ЕХА розчинів над традиційними лікарськими засобами. По-перше, це повна біологічна сумісність і безпечність – на 50–90 %

аніони і радикали, які присутні в католіті, є проміжними сполуками оксидазних реакцій, які відбуваються у живих клітинах. Вони не мають чужорідних організму хімічних елементів і сполук. Сучасні фармпрепарати подавляють одні функції організму та підсилюють інші. Такий підхід не відповідає концепції збереження гомеостазу. Використання ЕХА розчинів, основане на принципах ощадного впливу на внутрішнє середовище організму тварин, зберігає екологічно чистою продукцію тваринництва.

Отже, ЕХА водні розчини можуть ефективно використовуватись для вирішення цілої низки актуальних проблем, які існують у різних галузях промислового виробництва. Такі рішення відзначатимуться високою екологічністю, низькою собівартістю обладнання та самих розчинів, простотою впровадження у виробництво. Наявний досвід підтверджує ефективність використання ЕХА розчинів, однак для досягнення значних результатів необхідно більш глибоко проаналізувати причини такої ефективності, оптимізувати технологію та зробити її універсальною, а цього можна досягнути лише за умови проведення ґрунтовних досліджень.

Постановка задач дослідження

Як видно з проведеного літературного огляду, технологія ЕХА води та водних розчинів перебуває у стадії активного розвитку. Результати різнопланових досліджень, проведених численними науковими групами сформуvalи самостійний науковий напрям. Інженерно-конструкторські розробки у поєднанні з позитивним досвідом практичного використання ЕХА для підготовки різноманітних промислових водних розчинів підтвердили економічний, технологічний та екологічний ефект від їх використання. Застосування новітніх конструкційних матеріалів у поєднанні з вдосконаленням існуючих моделей електролізерів та автоматизацією їх роботи дозволило досягнути значного успіху під час використання ЕХА розчинів у окремих галузях промисловості.

Однак наукового обґрунтування більшість технологічних застосувань ЕХА розчинів досі не мають. Ефективність використання промислових розчинів на основі ЕХА у багатьох випадках сумнівна через відсутність дієвих методів контролю самого процесу активації. А екологічні переваги технологій з ЕХА у порівнянні з традиційними подаються декларативно.

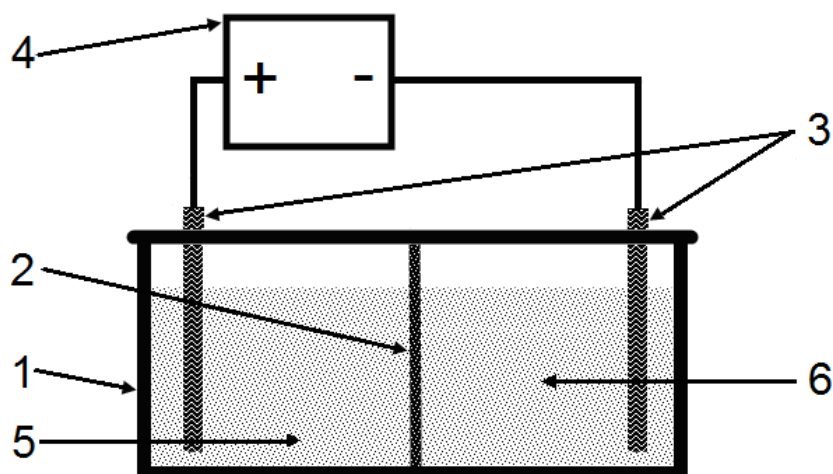
Тому для раціонального використання водних та енергетичних ресурсів і зменшення скидання шкідливих речовин у НС слід розробити нові методи контролю глибини ЕХА водних розчинів у діафрагмових електролізерах, оцінити ефективність відомих та розробити нові методи збереження метастабільних властивостей аноліту і католіту, дослідити процеси, що відбуваються на різних етапах ЕХА водних розчинів для їхнього оптимального використання у промислових технологіях, зокрема розробити технологію модифікації поверхні АВ для електродів електрохімічних конденсаторів з водним електролітом, технологію одержання активованої води замішування для підвищення механічних характеристик будівельного гіпсу та технологію одержання ефективного дезінфектанта барометричної води у цукровому виробництві.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Метод електрохімічної активації води і водних розчинів та обладнання для його реалізації

Для одержання ЕХА водних розчинів обрано стаціонарний двокамерний діафрагмовий електролізер з постійною напругою на електродах (рис. 2.1). Такий тип електролізера може використовуватися для активації розчинів з різною початковою мінералізацією та хімічним складом, дозволяє легко змінювати об'єм експериментальних зразків та частоту їх відбору.



1 – корпус, 2 – іоннопроникна діафрагма, 3 – електроди,
4 – блок живлення, 5 – анод, 6 – катод

Рисунок 2.1 – Принципова схема стаціонарного двокамерного діафрагмового електролізера

Корпус електролізера виготовлено зі скла органічного технічного марки ТОСП, ГОСТ 17622–72 [105]. Цей матеріал з яскраво вираженими

діелектричними властивостями є інертним до неконцентрованих кислот та лугів і може використовуватись за температури до 92 °С. Для відбору зразків активованих розчинів у придонній частині анодної та катодної камер електролізера розміщено два зливних крани, що забезпечило високу швидкість відбору та мінімальне перемішування рідин.

Для виготовлення електродів використано пластини з малозольного середньозернистого графіту марки ГЭ-3, призначені для використання в електрохімічних ваннах. Відповідно до ГОСТ 7478–75 [106] у графіті марки ГЭ-3 відсутні домішки свинцю, кобальту, нікелю, миш'яку, а питомий електричний опір не перевищує 16 мкОм·м, це забезпечує високу інертність та стійкість електродів та збільшує термін їх експлуатації.

Для розділення анодної і катодної камер використано два типи діафрагм: іонопроникну лляну діафрагму від побутового електролізера промислового виробництва ЕАВ-6 та діафрагму, виготовлену з чотирьох шарів поліпропілену нетканого марки FS 2226–14E (товщина листа 0,14 мм, об'єм пор 55%, переважаючий радіус пор 10 мкм). Аналогічні матеріали використовуються у багатьох промислових електролізерах [52, 57, 58].

Для активації використано: водопровідну воду відповідно до ДСанПіН 2.2.4–171–10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» [83], дистильовану воду відповідно до ГОСТ 6709–72 «Вода дистильована. Технічні умови» [107] та 0,0001–0,1 М розчини натрію хлористого марки ч, калію хлористого марки ч, натрію вуглекислого марки хч, натрію двовуглекислого марки хч та амонію хлористого марки ч у дистильованій воді.

Такий діапазон концентрацій обрано оскільки під час ЕХА розчинів з початковою концентрацією меншою за 0,1 М товщина іонної атмосфери, що оточує іони електролітів у розчині, перевищує радіус іона та включає велику кількість молекул води. Утворені під час ЕХА метастабільні частинки володіють вищим зарядом, ніж іони у неактивованих розчинах. Вони оточені потужнішими гідратними оболонками, структура яких визначається знаком, величиною та

просторовим розташуванням заряду активної частинки. Іонгідратні оболонки активованих частинок забезпечують електронейтральність розчину та дають змогу високозарядженим частинками існувати у ЕХА розчині, зберігаючи при цьому надлишкову енергію впродовж тривалого часового проміжку. Якщо ж концентрація іонів у вихідному розчині перевищує 0,1 М, то взаємний вплив таких іонів повністю визначається властивостями розчину, практично виключаючи можливість довготривалого збереження структурованих об'ємних гідратних оболонок навколо високозаряджених продуктів ЕХА [14].

У роботі використано побутовий електролізер промислового виробництва ЕАВ-6 та два лабораторних електролізери з різними геометричними розмірами. Для проведення експериментальних досліджень конструкцію електролізера ЕАВ-6 було модифіковано: заглушено одну з катодних камер та відключено систему температурного контролю глибини активації. Основні параметри використаних у роботі електролізерів наведено у табл. 2.1.

Використання відмінних за геометричними розмірами електролізерів дозволило забезпечити розширення допустимих меж напруженості електричного поля (600–4000 В/м) при незначній зміні густини електричного струму (0,5–1,5 А/дм²).

Питомий опір водопровідної води становить 10–15 Ом·м, а дистильованої – не менше 10⁴ Ом·м, тому величина різниці потенціалів, прикладена до електродів реактора – це ще один важливий параметр у конструкції електролізера. Під час виконання експериментальних досліджень з водопровідною водою та водними розчинами з контрольованим хімічним складом між електродами електролізера за допомогою джерела постійної стабілізованої напруги ПСИП-500 створювали різницю потенціалів від 30 до 200 В. Для ефективної ЕХА дистильованої води, відповідно до рекомендацій викладених у [14], забезпечували різницю потенціалів у 600 В, що дозволило отримати високоактивні розчини навіть за низької густини струму.

Таблиця 2.1 – Основні параметри використаних у роботі електролізерів

Параметр електролізера	Лабораторний електролізер № 1	Лабораторний електролізер № 2	ЕАВ-6 (модифікований)
Принцип дії	Стаціонарний комірковий	Стаціонарний комірковий	Стаціонарний комірковий
Спосіб розділення	Діафрагмовий	Діафрагмовий	Діафрагмовий
Режим живлення	Постійна напруга	Постійна напруга	Постійна напруга
Кількість робочих камер, шт.	2	2	2 (3)
Об'єм електролізера, л	3	0,150	4 (6)
Площа контакту електродів з розчином, см ² /електрод	120	23	120
Площа діафрагми, см ²	140	30	140
Міжелектродна відстань, см	16	3,5	13,5
Напруга живлення, В	100–250	30–150	220
Напруга живлення (дистильована вода), В	—	600	—

2.2 Умови зберігання експериментальних зразків активованих розчинів

Під час релаксації ЕХА розчини зазнають значного впливу зовнішніх факторів (освітлення в приміщенні, температури повітря, відносної вологості, періоду доби, пори року тощо) [94, 108]. У випадку, коли провести вимірювання

необхідних характеристик розчинів одразу після ЕХА було неможливо, для підвищення достовірності отриманих результатів значна увага приділялась зберіганню та транспортуванню експериментальних зразків.

Якщо тривалість зберігання зразка не перевищувала тридцяти хвилин, то зразки поміщали в скляну прозору колбу об'ємом 50–100 мл з притертим корком. Пенал з колбами перебував у непрозорому картонному боксі.

Під час проведення експериментів, що передбачали довготривале зберігання активованих розчинів, наприклад, для запису релаксаційних кривих, зразки перебували у герметично закритих затемнених скляних пляшках об'ємом 1 л. Для зменшення температурних коливань зразки поміщали у непрозорий пінопластовий бокс. Згідно з рекомендаціями, наведеними в [22], зразки аноліту та католіту зберігали окремо.

2.3 Методи та засоби вимірювання сили струму у електролізері під час електрохімічної активації

На процес ЕХА води впливають різноманітні чинники – сила та густина струму, напруга в електролізері, а також тривалість впливу електричного поля на воду. Однак визначальним є вплив густини струму – з її збільшенням електродні процеси інтенсифікуються [23].

У процесі ЕХА проводили вимірювання зміни сили струму, що протікає крізь електролізер за постійної різниці потенціалів між електродами. Для цього в залежності від величини струму було використано вольтметр універсальний В7–21 або цифровий мультиметр Pro'sKit MT-1820. Вольтметр універсальний В7–21 дозволяє вимірювати силу постійного струму в діапазоні від 10 пА до 5 А з відносною апаратною похибкою 0,25 %, а мультиметр Pro'sKit MT-1820 працює у діапазоні від 600 мкА до 10 А з базовою апаратною похибкою 0,5 %.

Під час проведення експериментальних досліджень один з приладів підключали послідовно у електричне коло між блоком живлення та анодом електролізера і переводили у автоматичний режим визначення меж вимірювання. Результати вимірювання передавали на комп'ютер: мультиметр Pro'sKit

MT-1820 з'єднувався з комп'ютером за допомогою штатного каналу зв'язку, а вольтметр В7–21 – з використанням мікропроцесорного дешифратора, підключеного до виходу цифродрукуючого пристрою. В обох випадках тривалість одного вимірювання не перевищувала 150 мс. Враховуючи кінетику зміни сили струму під час ЕХА, проводити вимірювання з такою частотою недоцільно, тому стандартний період одного вимірювання становив 1–5 с.

2.4 Термографічний аналіз теплових потоків у стаціонарному діафрагмовому електролізері

Дослідження розподілу теплових полів у камерах стаціонарного діафрагмового електролізера проводили з використанням тепловізора Fluke-Ti25 у горизонтальній та вертикальній площинах. Діапазон допустимих меж температурних вимірювань тепловізора Fluke-Ti25 становить від $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+350\text{ }^{\circ}\text{C}$, а теплова чутливість $\leq 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ за $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Перед початком вимірювань електролізер наповнювали робочим розчином та розміщували на фоні матового дерев'яного екрану, призначеного для усунення сторонніх теплових бліків. ЕХА розпочиналась після встановлення теплового балансу у системі робочий розчин-електролізер. Фокусування нерухомо закріпленого тепловізора на бічну стінку електролізера (вимірювання у вертикальній площині) або поверхню робочого розчину (вимірювання у горизонтальній площині) здійснювалось у ручному режимі. Як реперну точку для фонового калібрування приладу використано матовий екран. Фіксація змін розподілу теплових полів у камерах електролізера проводилась кожні 15 с упродовж всього процесу ЕХА (максимальна робоча частота приладу – 9 Гц).

У процесі ЕХА водопровідної води та водних розчинів солей з концентрацією 0,01–0,1 М відбувається значне газовиділення, що у поєднанні з малою площею контакту робочого розчину з повітрям у лабораторному електролізері № 2 унеможливорює інтерпретацію термограм, отриманих під час ЕХА у даному електролізері. Конструктивні особливості електролізера ЕАВ-6 (розміщення блоку живлення та системи керування електролізера безпосередньо

над електродами) також обмежують можливість його використання для дослідження теплових потоків процесу ЕХА методом інфрачервоної термометрії. Тому для даного дослідження використано лише лабораторний електролізер № 1, причому анод та катод закріплювали на спеціальних підставках, що, на відміну від стандартної кришки даного електролізера не перешкождали проходженню середньохвильових ($\lambda = 7,5\text{--}14$ мкм) інфрачервоних променів.

2.5 Методи та засоби вимірювання водневого показника та окисно-відновного потенціалу

Для вимірювання рН вихідних та ЕХА водних розчинів використано рН-метр рН-301 з комбінованим скляним електродом ЭСК-10601/7, виготовленим згідно з ГОСТ 22261–94. Прилад призначено для вимірювання рН, ОВП та температури розчинів. Для контролю температури під час вимірювання також використовувався автоматичний температурний компенсатор ДТ-1000-1, який занурювався у досліджуваний розчин разом з комбінованим електродом.

Границя апаратної допустимої абсолютної похибки вимірювання рН, за умов градування приладу буферними розчинами 2 розряду становить $\pm 0,05$ рН, а тривалість одного вимірювання – 90 с [109].

Для заповнення комбінованого скляного електроду ЭСК-10601/7 використано 3 М розчин калію хлористого. Градування приладу проводили з використанням буферних розчинів, виготовлених із стандарт-титрів 2-го розряду.

Під час визначення ОВП за допомогою рН-метра рН-301 відбувається не безпосереднє вимірювання, а перерахунок виміряного значення рН за формулою:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right), \quad (2.1)$$

де φ – електродний потенціал хімічних реакцій;

φ_0 – стандартний електродний потенціал відносно нормального водневого електроду;

R – універсальна газова стала;

T – температура розчину;

z – валентність іонів;

F – число Фарадея;

a_{Ox} – активність окисленої форми речовини;

a_{Red} – активність відновленої форми речовини.

Після підстановки констант та проведення нескладних перетворень рівняння (2.1) можна представити у спрощеному вигляді:

$$\text{ОВП} = -0,059\text{pH}. \quad (2.2)$$

Як показано у [22], ЕХА розчини характеризуються широким діапазоном розкиду коваріантних пар рН-ОВП. Тобто у процесі ЕХА можна отримати будь-яке співвідношення значень рН (кисле, нейтральне, лужне середовище) та ОВП (від'ємне, нульове, додатне значення за шкалою хлорсрібного електроду (ХСЕ) порівняння), що не дозволяє використовувати рН-метр рН-301 для вимірювання ОВП ЕХА розчинів.

Тому для вимірювання ОВП використано іономір И-130 з платиновим електродом ЭПЛ-02 та ХСЕ порівняння ЭВЛ-1МЗ.1. Вимірювання проводили у режимі автоматичної температурної компенсації з використанням температурного датчика ТКА-7. Границя апаратної допустимої абсолютної похибки під час вимірювання ОВП з автоматичною температурною компенсацією становить ± 2 мВ, а тривалість вимірювання – 180 с. Градування приладу проводили за стандартною методикою з використанням буферних розчинів, виготовлених із стандарт-титрів 2-го розряду.

Усі вимірювання рН та ОВП, якщо не вказано інше, проводили за стандартних умов (температура в приміщенні становила 20 ± 3 °С, тиск – 10^5 Па, відносна вологість – 60–80 %) у приміщенні зі стабільним мікрокліматом. Для вимірювань використовували попередньо вимитий та висушений хімічний посуд одного типорозміру, а об'єм досліджуваних зразків становив 50 ± 5 мл. У роботі наведено усереднені значення рН та ОВП, отримані шляхом триразового повторення вимірювань. Для повторних вимірювань завжди використовували нові зразки розчинів, оскільки описані вище методи визначення рН та ОВП

передбачають потрапляння 3 М розчину калію хлориду з комбінованого скляного, або допоміжного ХСЕ у досліджуваний розчин.

2.6 Методи та засоби кондуктометричних вимірювань

Загальний вміст солей у розчині визначається осмотичним тиском, однак експериментальне вимірювання цієї величини є достатньо складним. Тому для визначення загального солевмісту використано здатність водних розчинів проводити електричний струм. Чим більше у воді дисоційованих молекул, тим вища її електропровідність.

Для проведення прямих кондуктометричних досліджень використано комбіметр занурювального типу СОМ-100. Принцип дії приладу базується на тому, що електропровідність розчину, а відтак і сила струму в постійному електричному полі, яке формують електроди приладу, залежать прямопропорційно від кількості розчинених у воді речовин [110]. Прилад обладнано двома платинованими електродами та термокомпенсатором, який дозволяє привести отримане значення у відповідність до стандартних умов вимірювання.

Прилад призначено для проведення експрес-аналізів в побутових та лабораторних умовах. Основними галузями його застосування є: вимірювання електропровідності, вмісту солей та загальної твердості води та водних розчинів. Діапазон вимірювання електропровідності становить 0–9990 мкСм, а мінералізації – 0–8560 мг/л. Відносна апаратна похибка вимірювання не перевищує 2 %. А тривалість одного вимірювання становить 30 с.

Комбіметр СОМ-100 дозволяє проводити вимірювання електропровідності та солевмісту в одному з трьох вбудованих режимів: «NaCl», «KCl» та «442». Режим «NaCl» призначено для роботи з водними розчинами з переважним вмістом солей натрію. При роботі з водними розчинами солей калію різної концентрації прилад переводять у режим «KCl». Режим вимірювання «442» використовують для роботи з природною та водопровідною водою. Для роботи у цьому режимі прилад градувався виробником з використанням розчину, що

імітує властивості природних вод та складається з 40 % натрію двовуглекислого, 40 % натрію сірчаноокислого та 20 % натрію хлористого. Саме цей режим вимірювання використовувався під час роботи з водопровідною та дистильованою водами.

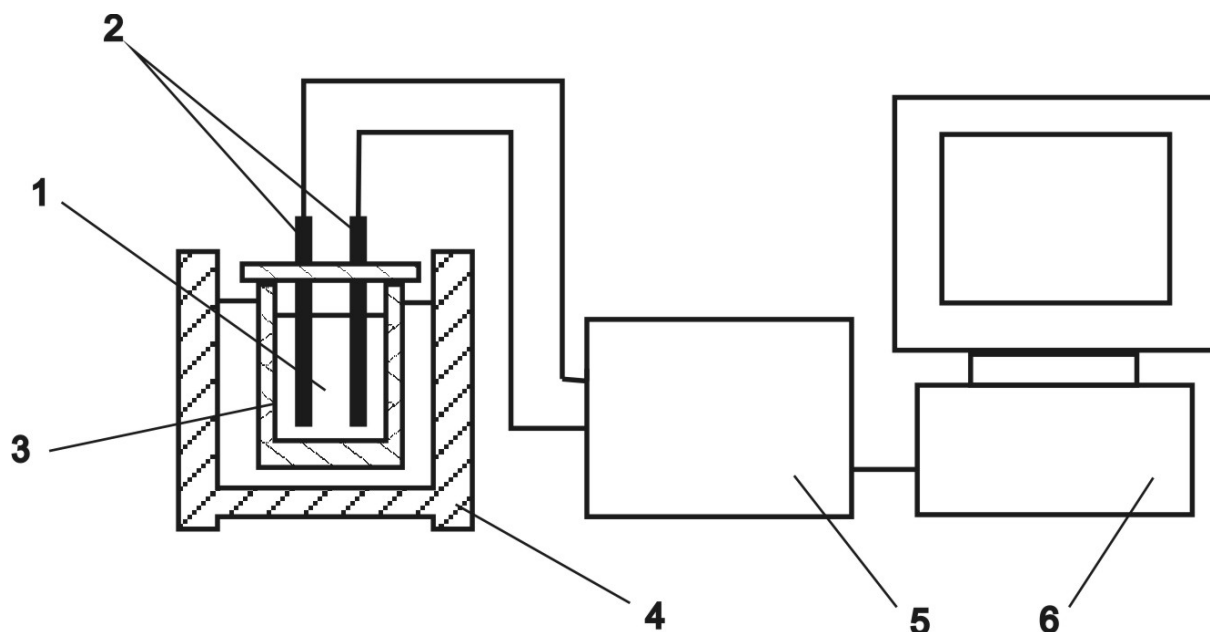
Перед використанням приладу проведено його градування за допомогою буферних розчинів, виготовлених із стандарт-титрів 1-го розряду. Для визначення питомих значень електропровідності проводили перерахунок абсолютних величин з використанням експериментально визначеного значення сталої кондуктометричної комірки.

Вимірювання електропровідності та мінералізації розчинів, якщо не вказано інше, проводили за стандартних умов. Під час вимірювань використовували попередньо вимитий та висушений хімічний посуд одного типорозміру, а об'єм досліджуваних зразків становив 30 ± 5 мл. У роботі наведено усереднені значення електропровідності та мінералізації, отримані шляхом триразового послідовного повторення вимірювань та подальшого приведення отриманих значень до питомих величин.

Принципи температурної компенсації комбіметра СОМ-100 невідомі, що унеможливило вивчення температурних впливів на воду та водні розчини під час ЕХА та їх подальшої релаксації за допомогою цього приладу. Для вирішення цієї задачі використано контактну кондуктометричну вимірювальну комірку, підключену до імпедансного спектрометра AutoLAB PGSTAT-100. Схему установки зображено на рис. 2.2.

Кондуктометрична комірка складається зі скляної ємності об'ємом 35 мл з тефлоновим корком, в який вмонтовано графітові електроди. Площа контакту електродів з досліджуваною речовиною становить $3 \text{ см}^2/\text{електрод}$. Для запобігання випаровуванню досліджуваних рідин комірка закривається герметично, а використання екранованих мідних провідників для з'єднання комірки з імпедансним спектрометром запобігає появі шумів та наводок. Вимірювання проводили у одиничному режимі з частотою 1000 Гц. Для

збільшення достовірності отриманих результатів кожне вимірювання повторювали тричі.



1 – досліджуваний розчин; 2 – графітові електроди; 3 – комірка;
4 – термостат; 5 – імпедансний спектрометр; 6 – комп'ютер

Рисунок 2.2 – Блок схема установки для вимірювання питомої електропровідності водних розчинів

Для термостабілізації під час вимірювань кондуктометрична комірка занурювалась у водний термостат TW-2 так, щоб рівень досліджуваної речовини був нижче рівня робочої рідини термостату. Технічні характеристики термостату дозволяють підтримувати задану температуру з точністю $\pm 0,1$ °C за температури НС 10–35 °C.

2.7 Методи та засоби вимірювання оптичних спектрів пропускання та люмінесценції електрохімічно активованих водних розчинів

Спектри оптичного пропускання, збудження та люмінесценції вимірювалися за допомогою спектрофлуориметра Solar CM 2203 у кварцових

кюветах зі скла КУ-1 з довжиною оптичного ходу 10 мм. Спектрофлуориметр Solar CM 2203 призначено для вимірювання хемілюмінесценції, відносного квантового виходу, а також спектрів флуоресценції, фосфоресценції, пропускання і поглинання рідких та твердих зразків. Прилад обладнано подвійними монохроматорами збудження та реєстрації з додаванням дисперсії та автоматичним відсіканням вищих порядків свічення. Спектральний діапазон у режимі спектрофлуориметра становить 220–820 нм, а у режимі спектрофотометра – 220–1100 нм.

Вимірювання спектрів збудження та люмінесценції проводили у повільному режимі з кроком 1 нм, а фіксація спектрів пропускання відбувалась у середньому швидкісному режимі з кроком 2 нм.

Люмінесценція чистої води – як природної, так і дистильованої – характеризується наявністю двох смуг – «короткохвильової» у області з максимумом біля 360 нм і півшириною 80–100 нм та «довгохвильової» з максимумом біля 410 нм. З [111] відомо, що спектри збудження люмінесценції води у діапазоні 200–400 нм мають декілька максимумів. Широкі області збудження як «короткохвильової» люмінесценції з максимумом випромінювання у 360 нм, так і довгохвильової – з максимумом при 410 нм – частково перекриваються і кожна з них містить декілька смуг з максимумами при 240, 260, 280 та 310 нм.

Спектри оптичного пропускання досліджуваних зразків також отримували за допомогою спектрофотометра СФ-46, у кварцових кюветах зі скла КУ-1 з довжиною оптичного ходу 10 мм. Спектрофотометр СФ-46 призначено для вимірювання спектрів пропускання та оптичної густини рідких та твердих речовин у області 190–1100 нм. Диспергуючим елементом приладу є дифракційна решітка зі змінним кроком та криволінійним штрихом. Межі вимірювання коефіцієнту оптичного пропускання від 1 до 100 %. Гранична допустима абсолютна похибка вимірювання коефіцієнту пропускання не перевищує 1 %, а у спектральному діапазоні 400–500 нм – 0,5 %.

Спектрофотометричні дослідження проводили з кроком 5 нм у області 200–400 нм, оскільки у ній проявляються особливості спектрів активованого розчину, обумовлені як власним, так і домішковим поглинанням води [112–114].

В обох випадках вимірювання проводили за стандартних умов, а температура досліджуваних розчинів становила 20 ± 2 °С. Отримані спектри оптичного пропускання нормували за спектром дистильованої води. Для проведення експериментів використовували хімічний посуд з кварцового скла, оскільки воно порівняно зі звичайним склом може вносити менший вклад у люмінесцентні процеси [115].

2.8 Методика визначення дезінфікуючих властивостей та екологічної безпечності електрохімічно активованих розчинів

2.8.1 Клиновидна дегідратація та метод приготування фацій модельних біологічних розчинів. За останні десятиріччя значно збільшилось зацікавлення науковців процесами, що відбуваються у краплині рідини під час її висихання. Така краплина є чудовим прикладом самоорганізованої системи з різноманітними варіантами протікання процесів у залежності від складу краплини, властивостей підкладки та зовнішніх факторів. А сама висушена краплина біологічної рідини має складну структуру і називається фацією. Характер висихання краплин біологічних рідин використовується як допоміжний критерій під час аналізу багатьох біологічних процесів. Однією з найбільш досліджених біологічних рідин є сироватка крові. Тому чимало ефектів, пов'язаних з впливом зовнішніх факторів на біооб'єкти, досліджують саме на моделі сироватки крові людини. Її білковою складовою можуть виступати різні білки – людський сироватковий альбумін, бичачий сироватковий альбумін, яєчний альбумін тощо [116–119].

Для експериментального вивчення біологічної активності ЕХА розчинів використано модель сироватки крові, отриману шляхом поступового змішування яєчного альбуміну, натрію хлористого марки чда та води (дистильованої води відповідно до ГОСТ 6709–72 [107], аноліту та католіту ЕХА дистильованої води,

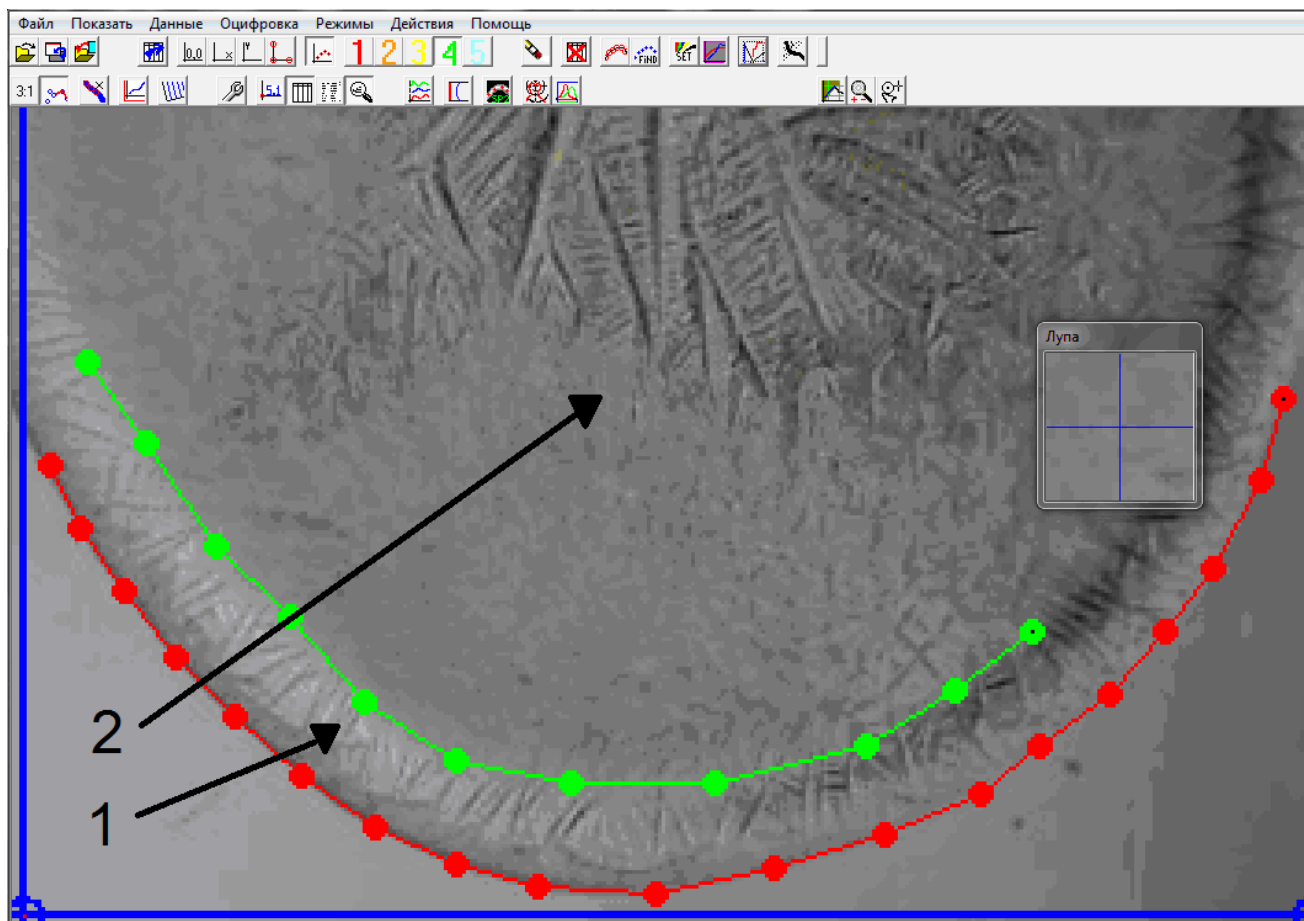
а також суміш аноліту та католіту ЕХА дистильованої води у співвідношенні 1:1). Змішування усіх компонентів проводили у лабораторній безконтактній мішалці протягом 5 хв безпосередньо перед формуванням фацій.

У роботі використано таке співвідношення компонентів модельного розчину: 7 % яєчного альбуміну, 0,9 % натрію хлористого, 92,1 % води.

Для формування фацій на горизонтально розташоване знежирене предметне скло наносили краплини модельного розчину об'ємом 10–20 мкл та діаметром 5–7 мм. На кожне скельце наносили по три краплини одного розчину. Підготовлений зразок поміщався у чистий бокс та перебував там впродовж 18–24 год за стандартних умов. Під час зберігання зразків виключали можливість інтенсивного руху повітряних мас та потрапляння на зразки прямих сонячних променів.

Вивчення підготовлених фацій проводили за допомогою мікроскопа МБС-10, призначеного для роботи з об'ємними предметами, тонкими плівками і прозорими зразками, та цифрового фото-об'єктива eTREK DCM 220. Дослідження проводили у режимі на відбивання зі збільшенням оптичної системи від $\times 21$ до $\times 126$. Отримане цифрове зображення з роздільною здатністю 1600×1200 передавали на комп'ютер.

Аналіз цифрового зображення проводили в два етапи у напівавтоматичному режимі (рис. 2.3). На першому етапі аналізу виконували автоматичне розпізнавання меж окремих елементів фації: зони білкового валика, контурів сольових кристалів тощо. Для цього за допомогою інтелектуальної маски визначали розширену область пошуку, а уточнення меж окремих елементів проводили у режимі контрастної фільтрації. За потреби, результати автоматичного розпізнавання меж корегували в ручному режимі. На наступному етапі аналізу переводили умовні (піксельні) координати елементів фації у геометричні для визначення їх реальних розмірів. Як перевідний коефіцієнт використано співвідношення між умовними та геометричними координатами сусідніх міток на зображенні об'єкт-мікрометра ОМО, ГОСТ 7513–75 [120], з ціною поділки 0,01 мм.



1 – білковий валик, 2 – білково-сольова область

Рисунок 2.3 – Вікно програми аналізу цифрових зображень фазій модельних біологічних розчинів

2.8.2 Методика визначення дезінфікуючих властивостей електрохімічно активованих розчинів. Дослідження дезінфікуючих властивостей ЕХА розчинів проводили в умовах спеціалізованої мікробіологічної лабораторії. У окремому боксі за допомогою ультрафіолетового випромінювача відкритого типу проводили стерилізацією повітря та робочих поверхонь. У окремі чашки Петрі з твердим поживним середовищем вносили мікроорганізми: *Escherichia coli*, *Candida pseudotropicalis*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*, *Bacillus subtilis* та *Pseudomonas denitrificans*. Для цього чистий посівний матеріал вносили шпателем у центр привідкритої чашки Петрі

та розподіляли спочатку на невеликій ділянці, а потім круговими рухами по всій поверхні чашки Петрі. Для виключення впливу сторонніх чинників та усереднення результатів готували не менше 3 проб з кожним видом мікроорганізмів.

Для пришвидшення росту колоній чашки Петрі з внесеним посівним матеріалом поміщали на 24 години у повітряний термостат з оптимальною для розвитку мікроорганізмів температурою. У термостат чашки Петрі поміщали вверх дном, щоб конденсат не розмивав новоутворені колонії.

У лабораторному електролізері № 2 при напрузі у 50 В проводили ЕХА 0,01 М водного розчину натрію хлористого. Отримані активовані розчини відбирали у стерильний скляний посуд з притертим корком та охолоджували до 20 °С.

В умовах стерильного боксу на поверхню суцільного газону мікроорганізмів наносили краплини дистильованої води, ЕХА розчину а також суміші ЕХА розчину та дистильованої води у співвідношенні 1:1, 1:10 та 1:100. Об'єм краплин становив 0,1 мл. В подальшому чашки Петрі зберігали за стандартних умов. Спостереження та опис впливу ЕХА розчинів на життєдіяльність колоній мікроорганізмів проводили кожні 60 хвилин протягом 1 доби.

2.9 Методика використання модифікованого активованого вугілля для екологізації виробництва суперконденсаторів

Суперконденсатор (іоністор) — електрохімічний пристрій, функціональний гібрид конденсатора та хімічного джерела струму. Обкладками суперконденсатора є ПЕШ на межі розділу електроду та органічного або неорганічного електроліту. Завдяки малій відстані між обкладками, яка обмежується товщиною ПЕШ, суперконденсатор може накопичувати значно більші обсяги енергії у порівнянні зі звичайними конденсаторами аналогічного розміру. Використання ПЕШ замість традиційного діелектрика також дозволяє

суттєво збільшити площу поверхні електроду. Типова ємність суперконденсаторів становить кілька фарад при номінальній напрузі 2–10 В.

Для виготовлення електродів суперконденсаторів використовують пористі матеріали, такі як АВ та пінометали. Загальна площа поверхні таких електродів, навіть у тонкому шарі, у кілька разів перевищує площу поверхні традиційних електродних матеріалів, що дозволяє накопичувати електричний заряд у довільному об'ємі.

2.9.1 Метод модифікації активованого вугілля та виготовлення суперконденсаторів подвійного електричного шару. Як вихідну сировину для виготовлення експериментальних суперконденсаторів використано АВ марки БАУ-А, ГОСТ 6217–74 [121]. Для модифікації подрібнювали та відбирали шляхом просіювання вугільну фракцію з розміром часток 40–63 мкм. Підготовлений таким чином нанопористий вугільний матеріал експонували протягом 12–24 годин у аноліті, одержаному в результаті ЕХА водного розчину калію хлористого з концентрацією 0,005–0,1 г/л. ЕХА проводили впродовж 40–600 с при напрузі 250 В у лабораторному електролізері № 2. Після експозиції проводили фільтрування отриманої дисперсії крізь фільтрувальний папір з діаметром пор 2–4 мкм з подальшим висушуванням на повітрі. Після цього модифікований вугільний матеріал змішували з полівінілдентофторидом у масовому співвідношенні 9:1. З отриманої суміші методом вальцювання у нікелевій сітці виготовляли електроди експериментальних електрохімічних суперконденсаторів подвійного електричного шару. Середня робоча площа одного електроду становила $0,5 \pm 0,05 \text{ см}^2$, а маса – $25 \pm 3 \text{ мг}$. Як електроліт використовувався 30 % водний розчин гідроксиду калію.

2.9.2 Метод визначення гідрофільних/гідрофобних властивостей поверхні активованого вугілля. Адсорбційними методами можна визначити ряд параметрів АВ, які характеризують гідрофобно/гідрофільні властивості поверхні та її питому площу. Склад поверхневих груп є важливим параметром,

який визначає можливість практичного використання пористих речовин. У АВ присутні поверхневі групи двох типів: з гідрофільною та з гідрофобною сорбційною здатністю. Результати дослідження зміни гідрофільності зразків вугільного порошку після обробки ЕХА розчинами дозволяють судити про зміну складу поверхневих груп.

Частку гідрофільних пор визначали за кількістю води, яку поглинає АВ під час довготривалої експозиції. А загальний об'єм доступних для рідини пор визначали шляхом довготривалої експозиції АВ у гептані – рідині, що добре змочує поверхню АВ.

Для визначення гідрофільних/гідрофобних властивостей поверхні АВ з просушеного порошку виготовляли пресуванням таблетки діаметром 6 мм та висотою 3–4 мм. Щоб запобігти руйнуванню таблетки до її складу вводили 15 мас. % зв'язуючого компоненту (полівілдентофториду). З отриманих геометричних розмірів визначали об'єм таблетки V . Подальші розрахунки пористості Π проводили за формулою [122]:

$$\Pi = 1 - \frac{m_{AB}}{V \cdot \rho_{AB}} - \frac{m_{ЗВ}}{V \cdot \rho_{ЗВ}}, \quad (2.3)$$

де m_{AB} – маса АВ у таблетці;

$\rho_{AB} = 2,26 \text{ г/см}^3$ – істинна густина АВ;

$m_{ЗВ}$ – маса полівілдентофториду у таблетці;

$\rho_{ЗВ} = 1,7 \text{ г/см}^3$ – густина полівілдентофториду.

Об'єм гідрофобних і гідрофільних пор визначали зважуванням таблеток АВ до та після їх експозиції у воді і у гептані. Полівілдентофторид добре змочується гептаном, а до води він гідрофобний. Тому, враховуючи, що гептан заповнить весь поровий простір, а вода – лише гідрофільні пори, та використавши табличні значення густини води та гептану, проводили розрахунок поглинутого таблеткою об'єму рідини. Врахувавши попередньо обчислену за формулою (2.3) пористість, визначали частку гідрофільних та доступних рідині пор.

2.9.3 Методи та засоби проведення хронопотенціометричних досліджень. Для визначення розрядної ємності та внутрішнього опору експериментальних суперконденсаторів використано пряму хронопотенціометрію – електрохімічний метод дослідження, заснований на вивченні зміни електродного потенціалу E у часі при контрольованому значенні струму у електрохімічній комірці (рис. 2.4).

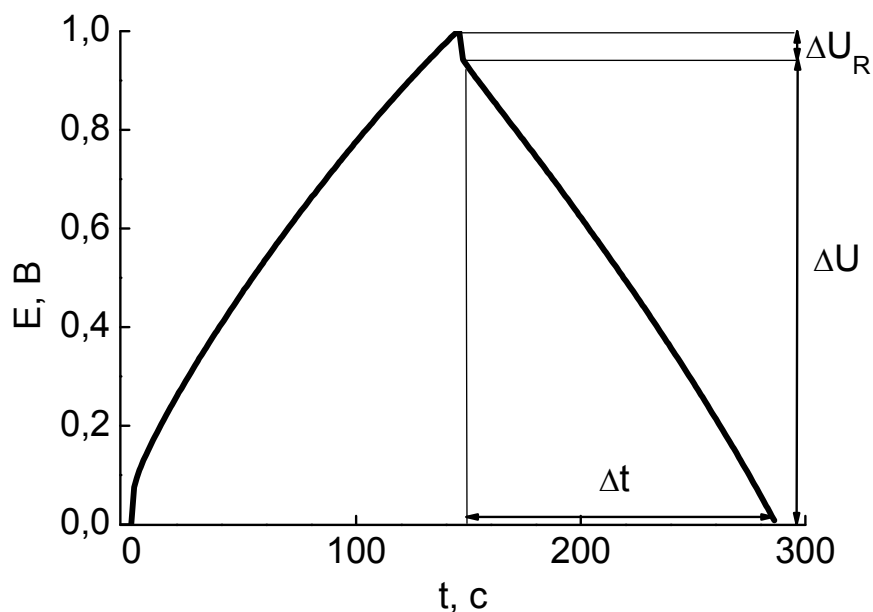


Рисунок 2.4 – Хронопотенціограма – характерна зміна напруги суперконденсаторів за постійних струмів заряду та розряду

Запис гальваностатичних годографів проводили за допомогою імпедансного спектрометра AutoLAB PGSTAT-100 з вхідним імпедансом більше 100 ГОм та максимальною відносною похибкою вимірювання потенціалу $\pm 0,2\%$ від найбільшого вимірюваного значення.

Розрядну ємність суперконденсатора C визначали за співвідношенням:

$$C = \frac{2I\Delta t}{\Delta U_m}, \quad (2.4)$$

де I – сила струму розряду;

t – час розряду;

ΔU – спад напруги;

m – активна маса меншого електроду.

Стрибок напруги ΔU_R , що спостерігається на гальваностатичних годографах (рис. 2.4), є прямим проявом опору провідності системи постійному струму R . Під час зміни напрямку проходження струму з заряду до розряду і навпаки відбувається стрибкоподібна зміна значення струму, що дозволяє знаходити внутрішній опір суперконденсатора постійному струму. Отже, внутрішній опір дорівнює кроку напруги, що ділиться на різницю між струмами заряду та розряду ΔI :

$$R = \frac{\Delta U_R}{\Delta I}. \quad (2.5)$$

2.10 Методика формування експериментальних зразків гіпсового каменю та визначення їх фізико-механічних характеристик

Гіпсовими в'язучими (ГВ) речовинами називають подрібнені продукти термічної обробки природних або штучних різновидів сульфату кальцію, які в результаті замішування водою схоплюються, твердіють та перетворюються на камінь у повітряному середовищі (за відносної вологості повітря до 60 %). До найважливіших технічних властивостей будівельного гіпсу належать: нормальна густина ГВ, тонина помолу, терміни тужавіння та міцність гіпсового каменю.

Для дослідження використано будівельний гіпс Г-5 Н II відповідно до ДСТУ Б В.2.7–82–2010 [123] (виробництва ПАТ «Івано-Франківськцемент» та ВАТ «Мамалигівський гіпсовий завод»), що дозволило узагальнити результати проведених експериментальних досліджень та нівелювати вплив сировини, отриманої з різних родовищ. Дослідження основних технічних характеристик ГВ та гіпсового каменю проводили у відповідності до методик, викладених у ГОСТ 23789–79 [124]. На підготовчому етапі визначено тонину помолу ГВ та водогіпсове співвідношення, необхідне для досягнення нормальної густини ГВ.

Терміни тужавіння ГВ визначаються на приладі Віка зануренням голки приладу у гіпсове тісто нормальної густини та характеризують кінетику процесів кристалоутворення і дегідратації. Унаслідок взаємодії ГВ з водою замішування відбувається поступове ущільнення та загущення гіпсового тіста, що відповідає початку тужавіння гіпсового тіста. З часом тісто повністю втрачає пластичність, твердне та втрачає рухливість, цей момент часу відповідає кінцю тужавіння гіпсового тіста. Терміни тужавіння ГВ залежать від таких факторів, як вид ГВ, водогіпсове співвідношення, тонина помолу тощо.

Використання будівельного гіпсу для виготовлення різноманітних конструкційних та декоративних виробів обумовлює наявність певних вимог до його фізико-механічних властивостей – міцності при стиску та міцності при згині. Ці характеристики ГВ визначають за стандартними методиками [124] та дозволяють класифікувати марку будівельного гіпсу.

Відповідно до ГОСТ 23789–79 [124] терміни тужавіння ГВ визначали на приладі Віка (розміри формовочного конусу: $d_1 = 40$ мм, $d_2 = 45$ мм, $h = 45$ мм; параметри голки: $d = 1,1 \pm 0,05$ мм, $l = 55$ мм; вага рухомої частини: $300 \pm 0,5$ г). Для цього у гумову чашку наливали воду та за допомогою технічної ваги готували наважку ГВ у кількості, необхідній для отримання гіпсового тіста нормальної густини. Час початку замішування фіксували за допомогою електронного секундоміра. Через 30 с після початку замішування гіпсове тісто переливали у формовочний конус та вирівнювали верхній край тіста. Формовочний конус встановлювали у прилад Віка, а його голку фіксували безпосередньо над поверхнею гіпсового тіста. Випробовування проводили кожні 30 секунд, фіксуючи глибину занурення голки приладу Віка у гіпсове тісто.

Початком тужавіння вважається період часу від замішування ГВ водою до моменту, коли голка приладу Віка зануриться у тісто і не дійде до дна форми на 0,5–1 мм. А кінцем тужавіння вважається період часу від замішування ГВ водою до моменту, коли голка приладу Віка зануриться у тісто не більше ніж на 0,5–1 мм від його поверхні. Терміни тужавіння ГВ залежать у першу чергу від умов обпалу, виду в'язучого та тонини помолу.

Випробовування фізико-механічних характеристик ГВ передбачає формування стандартних зразків-балок розміром 40×40×160 мм з гіпсового тіста нормальної густини. Для цього наважку ГВ замішували водою упродовж 30–60 секунд у ручному режимі. Отримане гіпсове тісто тонким струменем переливали у попередньо підготовлені металеві форми. Гіпсове тісто ущільнювали на вібростолі, а поверхню зразків вирівнювали. Для подальшого визначення межі міцності при стиску та при згині формували по 3 стандартних зразки-балочки для кожного виду гіпсового тіста.

Через 45 хвилини після початку замішування зразки-балочки виймали з форми та поміщали у сушильну шафу для висушування за температури 55 ± 5 °С. Випробовування фізико-механічних властивостей гіпсового тіста проводили після досягнення зразками сталої маси.

Стандартні зразки-балочки використовували для визначення межі міцності при згині за допомогою приладу МІІІ-100, а потім їх половинки для визначення межі міцності при стиску на гідравлічному пресі П5.

Межу міцності при згині визначали як середнє арифметичне значення двох найбільших результатів випробувань трьох зразків-балочок. А межу міцності гіпсового каменю при стиску визначали як середнє арифметичне значення результатів випробувань трьох зразків. Якщо найменший результат випробувань відрізнявся більш ніж на 20 % від наступного значення, то визначення середнього значення межі міцності проводили за двома найбільшими результатами.

Висновки до розділу 2

Для дослідження процесів, що відбуваються на різних етапах ЕХА водних розчинів використано методики потенціометричного вимірювання рН та ОВП, прямої кондуктометрії, спектрофотометрії та люмінесцентного аналізу, які активно використовують у екології для моніторингу стану та характеристик різних об'єктів гідросфери. Значення рН, ОВП та питомої електропровідності

дозволяють судити про іонний склад, протікання процесу гідролізу та утворення стійких хімічних сполук з розчинених у воді аніонів та катіонів під час ЕХА.

Аналіз оптичних спектрів пропускання, збудження та люмінесценції активованих розчинів дозволив розглянути процес ЕХА зі сторони структурних перебудов розчину, формування газової фази і твердих дрібнодисперсних частинок на різних етапах активації та вплив на них властивостей вихідного розчину, умов активації та подальшого зберігання отриманого активованого розчину. Поєднання результатів широковживаних фізико-хімічних методик з даними оптичних досліджень дозволило розглянути активовані розчини з різних позицій та зробити узагальнюючі обґрунтовані висновки.

Для контролю процесу ЕХА використано прийоми термометрії, термографії, а також контроль за зміною сили струму у камерах електролізера під час активації. Використання термографії доповнює стандартну методику контролю процесу ЕХА – термометрію – та дозволяє встановити розподіл теплових полів у камерах електролізера та його залежність від початкової мінералізації розчину і режиму активації.

Для встановлення оптимальних технологічних схем одержання ЕХА водних розчинів та їх подальшого використання як ЕКБ заміників традиційних хімічних реагентів у таких промислових технологіях як: модифікація поверхні АВ для виробництва суперконденсаторів, одержання ЕХА води замішування для підвищення фізико-механічних характеристик будівельного гіпсу та одержання ефективного дезінфектанта для потреб цукрового виробництва, використано ряд вузькоспеціалізованих методик – клиновидну дегідратацію та мікробіологічний аналіз, хронопотенціометрію та адсорбційний аналіз, визначення меж міцності гіпсового каменю та термінів тужавіння гіпсового тіста. Використання цих методик дозволило оцінити вплив глибини ЕХА на параметри вищезгаданих технологій та доцільність практичного використання ЕХА розчинів.

РОЗДІЛ 3

ОБҐРУНТУВАННЯ НАУКОВИХ ЗАСАД ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ

3.1 Уніфікований метод контролю процесу електрохімічної активації для одержання технологічних водних розчинів

Жоден з відомих способів контролю процесу ЕХА не дозволяє однозначно врахувати вплив початкових параметрів розчину, що активується (температури, мінералізації, іонного складу) на кінцевий результат активації.

Це є однією з основних причин, яка ускладнює співставлення наукових результатів, одержаних різними науковими групами, а відтак перешкоджає побудові цілісної картини процесу ЕХА і його ефективному впровадженню у різні галузі виробництва.

Контроль глибини ЕХА розчину за зміною електропровідності можна проводити лише у випадку відносно низької мінералізації водного розчину, що активується. Крім того, для кожного розчину потрібно встановлювати свій критерій, оскільки електропровідність залежить не лише від концентрації і температури, але і від типу розчинених іонів.

Аналогічні труднощі виникають і під час контролю глибини ЕХА за зміною водневого показника, оскільки значення рН, яке слід приймати за точку завершення процесу ЕХА суттєво залежить від початкового рівня рН розчину, яке, до прикладу, для водопровідної води, відповідно до ДСанПіН 2.2.4–171–10 [83], змінюється у достатньо широких межах.

Ефективність температурного методу контролю також суттєво залежить від мінералізації та початкової температури розчину, що активується. Такий метод контролю неефективний при роботі зі слабо мінералізованими розчинами або розчинами з підвищеною початковою температурою, що значно обмежує область його застосування. Крім того, як встановлено у [125], розподіл

температур у камерах електролізера достатньо неоднорідний, причому локалізація температурного максимуму суттєво залежить від іонного складу водного розчину.

Для наукового обґрунтування технологій одержання екологічно безпечних промислових водних розчинів з використанням ЕХА, зменшення техногенного навантаження на довкілля та споживання енергоресурсів, оптимізації процесу ЕХА, забезпечення високої відтворюваності результатів, а відтак і для підвищення ефективності використання промислових водних розчинів, одержаних шляхом ЕХА розроблено новий метод контролю активації водних розчинів у діафрагмових електролізерах, що дозволяє оптимізувати сам процес активації з точки зору його енергоощадності. Суть запропонованого способу полягає у тому, що про перебіг процесу ЕХА і завершення окремих його стадій судять за зміною сили струму, що протікає крізь стаціонарний діафрагмовий електролізер при постійній напрузі на електродах [126]. Запропонований спосіб контролю забезпечує оперативний контроль роботи діафрагмового електролізера та можливість встановити момент часу завершення процесу активації. Запропонований метод є неруйнівним та відрізняється високою відтворюваністю і може використовуватись у широкому діапазоні мінералізацій та температур вихідного розчину.

3.1.1 Апробація методу для дистильованої та водопровідної вод. Під час ЕХА дистильованої води густина струму, що протікає крізь електролізер (рис. 3.1) зменшується за подібною до експоненціальної залежністю, яку можна описати рівнянням Лінгана [127] для звичайного електролізу, що супроводжується перенесенням іонів крізь діафрагму. Тоді зменшення кількості іонів, що переміщуються крізь неї, зменшує густину струму, а відхилення від експоненти можна пояснити додатковою іонізацією молекул води електричним полем [128].

Модель протонної провідності у ланцюжках молекул води базується на тому, що протон може переноситися вздовж такого ланцюжка у вигляді

окремих іонних дефектів H_3O^+ або OH^- (рис. 3.2), утворених під час дисоціації молекул води. Також можливе переміщення орієнтаційних додатніх (D) та від'ємних (L) дефектів Б'єррума (рис. 3.3), утворених у процесі обертання молекул H_2O [129].

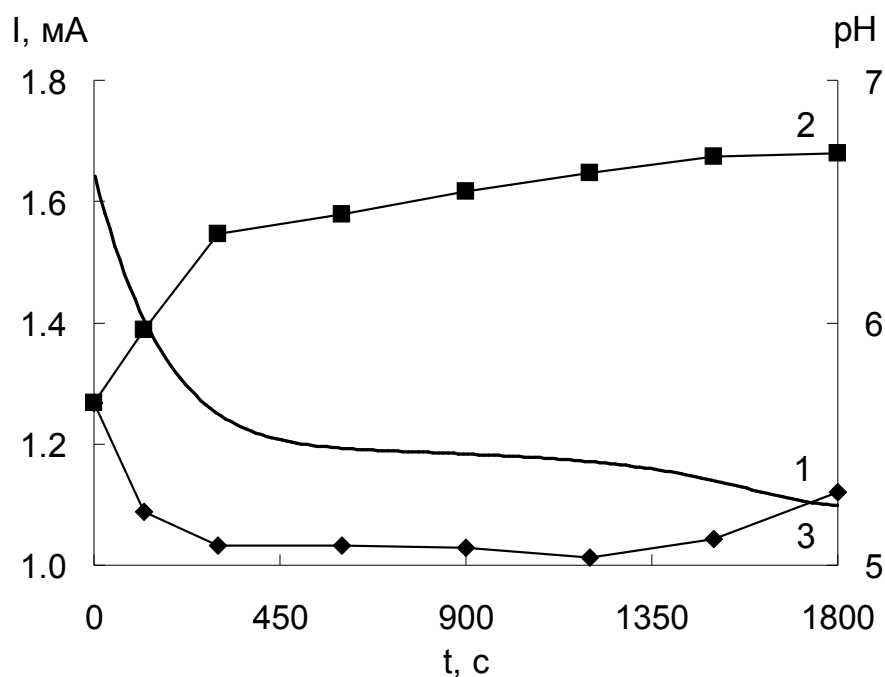


Рисунок 3.1 – Типові залежності сили струму, що протікає крізь електролізер (1), рН католіту (2) і аноліту (3) від часу ЕХА для дистильованої води

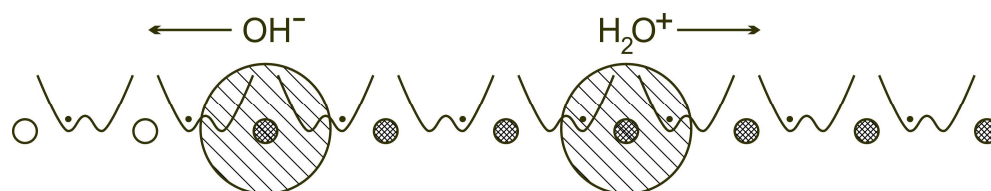


Рисунок 3.2 – Спрощена модель переміщення іонів H_3O^+ та OH^- у ланцюжку молекул H_2O [130]

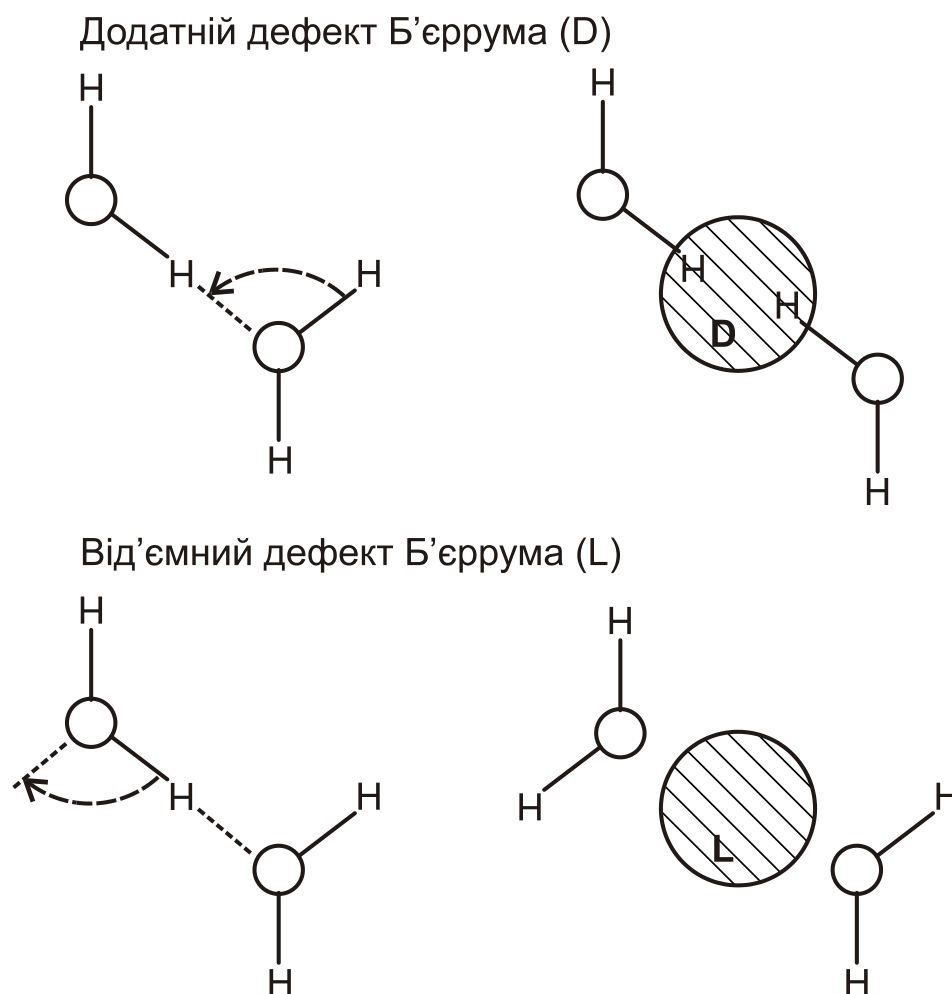


Рисунок 3.3 – Схема утворення додатніх (D) та від'ємних (L) дефектів Б'єррума [130]

Відповідно до літературних оцінок [131], кожен з цих процесів провідності переносить тільки частину заряду. Протонна провідність забезпечує перенесення 64 % позитивного заряду, а дефекти Б'єррума – 36 %. Тому рухливість протона майже вдвічі вища від рухливості гідроксилу OH^- і майже в 5 разів – більшості інших іонів.

Фактичні зміни рН отриманих метастабільних продуктів активації дистильованої води перевищують теоретично розрахований рівень [132] за витратами струму на реакцію $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, що також підтверджує значний вплив різної рухливості протона та гідроксил-іона на процеси ЕХА.

Під час електрохімічної активації у анодному просторі, внаслідок швидшого відтоку протонів у порівнянні з притоком аніонів, утворюється від'ємний об'ємний заряд. Водночас, у катодному просторі утворюється надлишковий від'ємний об'ємний заряд, обумовлений тим, що катіони розряджаються швидше, ніж відбувається відтік аніонів. Ці об'ємні заряди можуть вносити істотний, проте тимчасовий внесок у підвищення рН католіту та у зниження рН аноліту [128].

Водопровідна, як і природна вода, є багатоконпонентною динамічною системою, до складу якої входять гази, мінеральні та органічні речовини. Незважаючи на це, завдяки широкому розповсюдженню та низькій собівартості, саме така вода є основою для більшості технологічних водних розчинів, а її очищення та безпечне повернення у НС є актуальною науковою задачею.

Тому вивчення закономірностей процесу ЕХА водопровідної води та апробація запропонованого способу контролю процесу ЕХА для водопровідної води стало наступним етапом дослідження. Зміну сили струму, температури у камерах електролізера, рН та електропровідності аноліту та католіту під час ЕХА водопровідної води показано на рис. 3.4–3.7 [133].

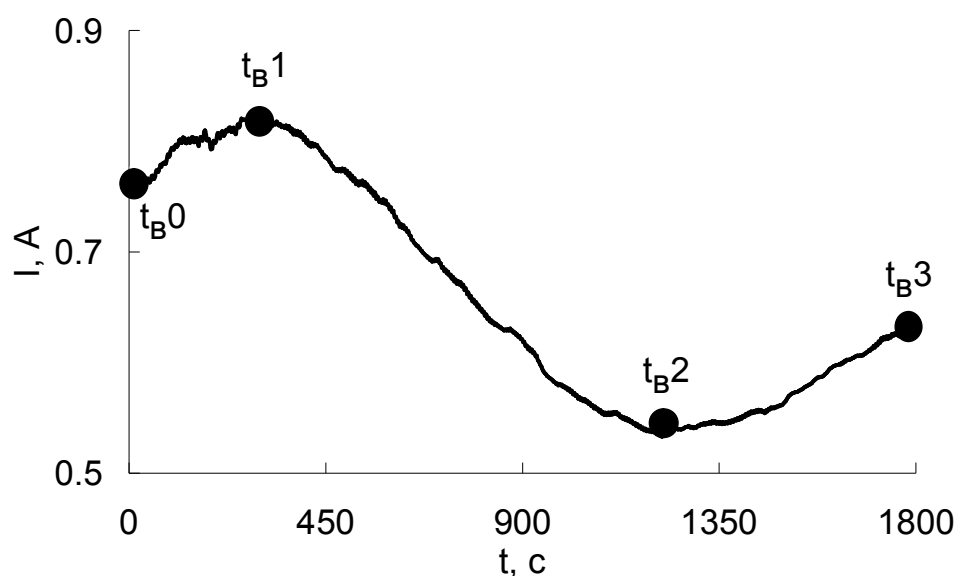
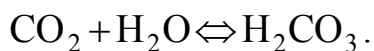
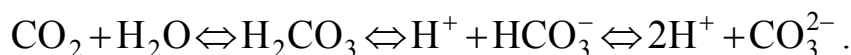


Рисунок 3.4 – Зміна сили струму під час електрохімічної активації водопровідної води

Однією зі сполук, що змінює рН розчину внаслідок гідролізу, є вуглекислий газ [130]. Розчиняючись у воді, він частково взаємодіє з її молекулами та утворює вугільну кислоту:



Різні форми вугільної кислоти у водних розчинах пов'язані вуглекислотною рівновагою [134]:



Кількісні співвідношення між H_2CO_3 , CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} визначаються значенням рН води [130, 134]. Внаслідок дії постійного електричного поля на водний розчин відбувається перебіг електрохімічних реакцій на катоді та на аноді.

У аноліті спостерігається зменшення рН внаслідок реакції: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \Rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Зі зменшенням рН іони HCO_3^- , які завжди присутні у водопровідній воді, поступово переходять у вільну вугільну кислоту, а коли рН = 4, вони повністю зникають [134]. Отже, зменшення кількості іонів та структурні перетворення призводять до зменшення провідності аноліту (рис. 3.7) [133].

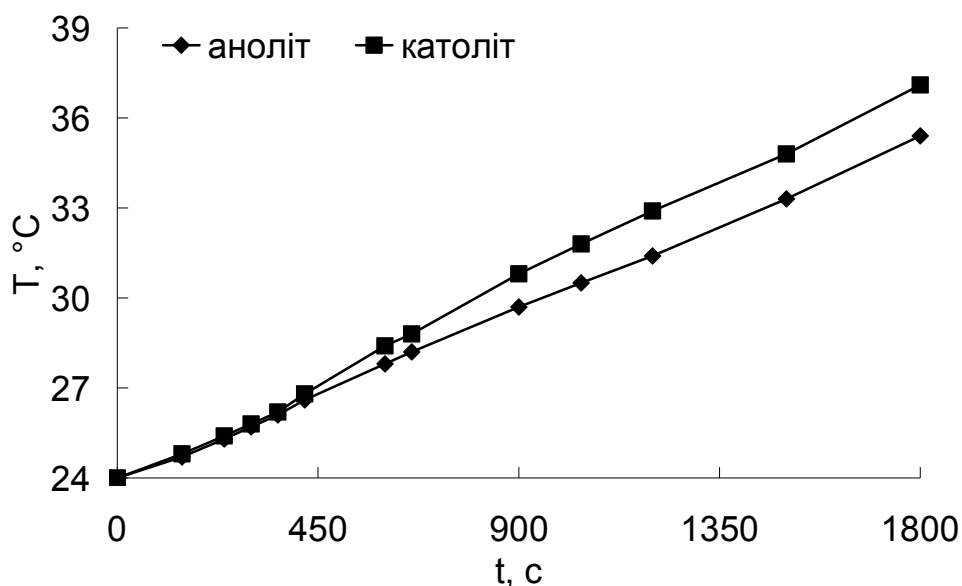


Рисунок 3.5. Зміна температури розчинів під час електрохімічної активації водопровідної води

Зі зростанням рН католіту (рис. 3.6) завдяки наявним у водопровідній воді солям твердості [132] відбувається її пом'якшення. При $\text{pH} > 8$ майже весь вуглекислий газ переходить у гідрокарбонатну, а потім (при $\text{pH} > 12$) – у карбонатну форми [134]. Якщо добуток активності іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} у воді перевищує добуток розчинності карбонату кальцію, то цей процес супроводжується утворенням твердої фази карбонату кальцію [132], що може бути визначальною причиною зменшення електропровідності католіту на ділянці графіку від 0 до 1000 с (рис. 3.7).

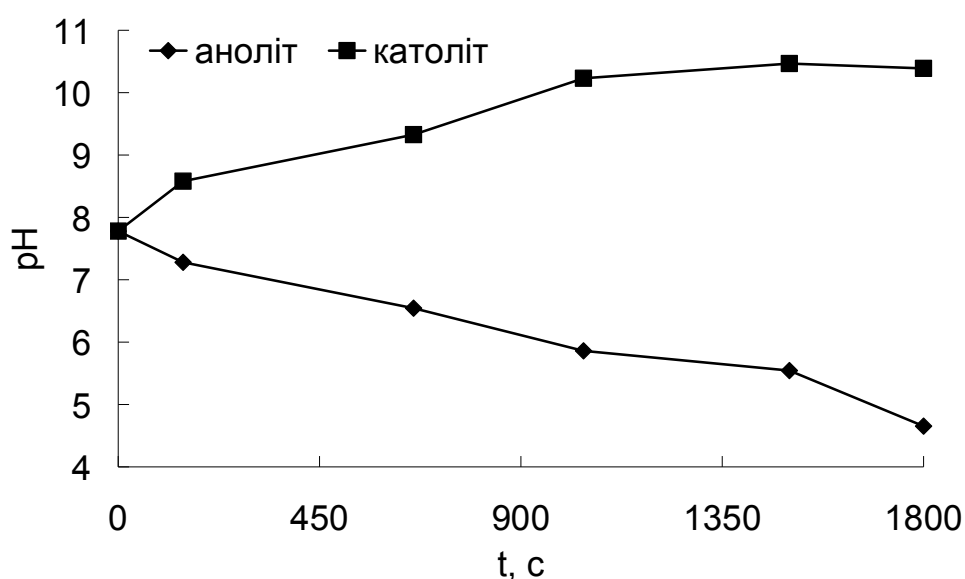


Рисунок 3.6 – Зміна водневого показника під час електрохімічної активації водопровідної води

Зростання сили струму, що протікає крізь електролізер (рис. 3.4) та провідності католіту (рис. 3.7) після 1000-ої секунди ЕХА водопровідної води, викликані використанням добре проникної діафрагми, внаслідок чого кислий розчин, який попадає з анодної камери у катодну, викликає розчинення CaCO_3 у католіті [14]. При концентраціях розчинених солей більше 10^{-5} М, характерних

для природної та водопровідної води, впливом асоціатів молекул, відповідно до [135] можна знехтувати.

Ці процеси, а також перерозподіл іонів у камерах електрохімічного реактора та зміна вуглекислотної рівноваги, і викликають спостережувані зміни сили струму, (рис. 3.4), водневого показника (рис. 3.6) і електропровідності (рис. 3.7). Також внаслідок протікання електричного струму виділяється джоулеве тепло, що і спричинює зростання температури у камерах електролізера (рис. 3.5) [128].

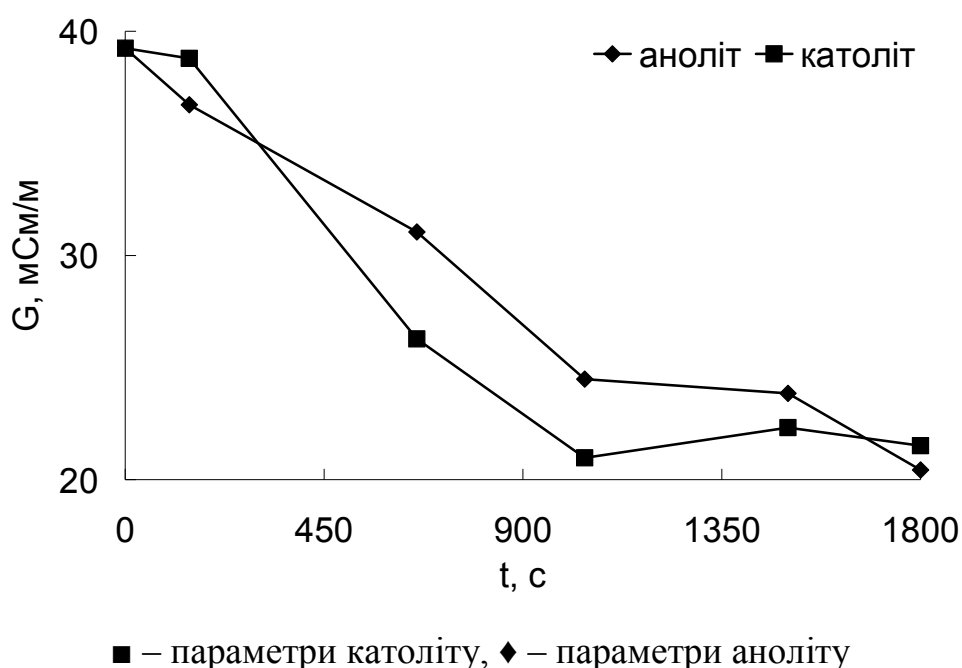


Рисунок 3.7 – Зміна питомої електропровідності під час електрохімічної активації водопровідної води

З метою детального вивчення процесів, що відбуваються під час ЕХА активацію розділено на декілька етапів. Характер кривої (рис. 3.4) відображає фізико-хімічні перетворення у активованих розчинах, що дозволяє виділити наступні ключові точки на графіку зміни сили струму у процесі ЕХА водопровідної води: $t_{в1}$ відповідає моменту часу, коли сила струму у

електролізері досягає максимального значення, $t_{в2}$ – моменту часу, коли сила струму у електролізері досягає свого мінімального значення, а $t_{в3}$ – моменту часу, коли сила струму у електролізері виходить на насичення. Далі у тексті для характеристики тривалості процесу ЕХА водопровідної води використовуватимемо вищезгадані скорочення, а $t_{в0}$ – для позначення вихідного розчину.

3.1.2 Апробація методу для розчинів з контрольованим хімічним складом. Оскільки і у наукових дослідженнях, і для промислового застосування часто використовують водні розчини з контрольованим хімічним складом, то було проведено дослідження зміни сили струму, показника рН, електропровідності та температури у камерах електролізера у залежності від часу активації розчинів хлоридів, нітратів та карбонатів різних іонів [133, 136]. Для цього обрано розчини солей з попарно відмінними катіонами та аніонами: KCl, NaCl, NH₄Cl та NaHCO₃. Також враховано, що у водному розчині KCl чи NaCl гідроліз практично не відбувається, NaHCO₃ гідролізується за аніоном, а NH₄Cl – за катіоном. Оскільки ЕХА промислові водні розчини повинні слугувати ефективними та екологічно безпечними заміниками існуючих промислових водних розчинів, то для дослідження використано розчини з концентраціями 0,001 М та 0,0001 М. Обраний діапазон концентрацій дозволяє використовувати мінімальні обсяги хімічних реагентів, водночас забезпечуючи енергоефективність процесу та необхідний рівень активації водного розчину. Такий рівень мінералізації вихідного розчину також дозволив зменшити вплив газоутворення на електродах на процес протікання електричного струму в електролізері.

Типові залежності, на прикладі 0,0001 М розчину KCl, наведено на рис. 3.8–3.11. Отже, і у випадку водних розчинів з відомим хімічним складом як залежність рН, так і залежність електропровідності є нелінійними функціями, які відрізняються для кожної камери, що ускладнює процес контролю активації.

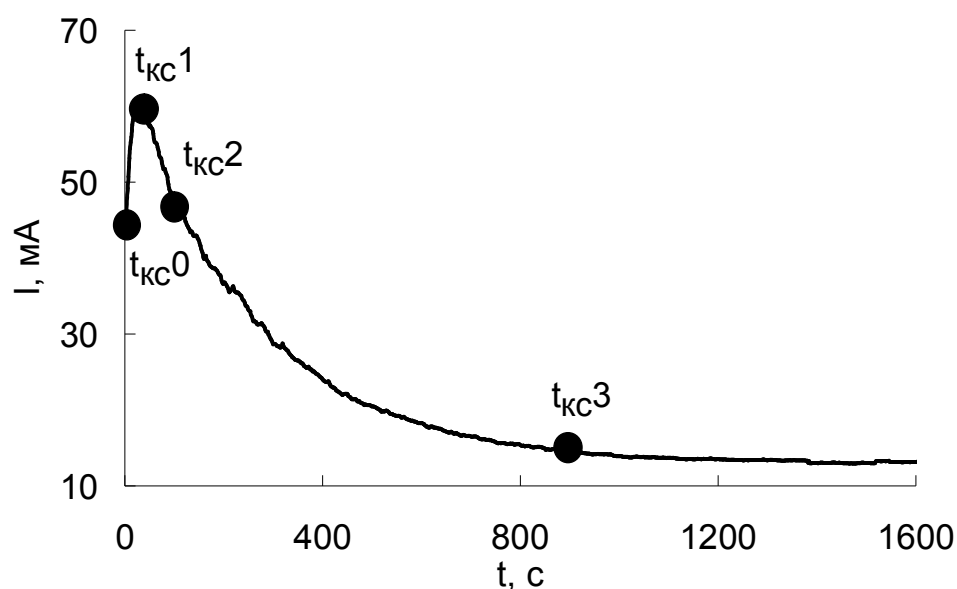


Рисунок 3.8 – Зміна сили струму під час електрохімічної активації 0,0001 М розчину КСІ

Температура у камерах електролізера, як видно з рис. 3.9, зростає на всьому проміжку ЕХА. Однак, на практиці, у разі використання температури, як параметра контролю процесу ЕХА, необхідно попередньо здійснити додаткові дослідження для визначення температури завершення активації. Невирішеним, звичайно, є і питання активації розчинів з підвищеними початковими температурами.

Водночас залежність сили струму як для використаної у експерименті концентрації, так і для концентрації до 0,1–0,2 М, що становить верхню межу концентрацій, для яких проявляються ефекти ЕХА [14], є аналогічною і відрізняється лише часом виходу на насичення – з ростом концентрації він зменшується [133].

При порівнянні представлених графіків (рис. 3.4 та рис. 3.8) зміни сили струму під час ЕХА водопровідної води та водних розчинів з контрольованим хімічним складом видно, що основна відмінність проявляється на початковому

етапі ЕХА і полягає у зменшенні тривалості першої стадії активації для водних розчинів з контрольованим хімічним складом.

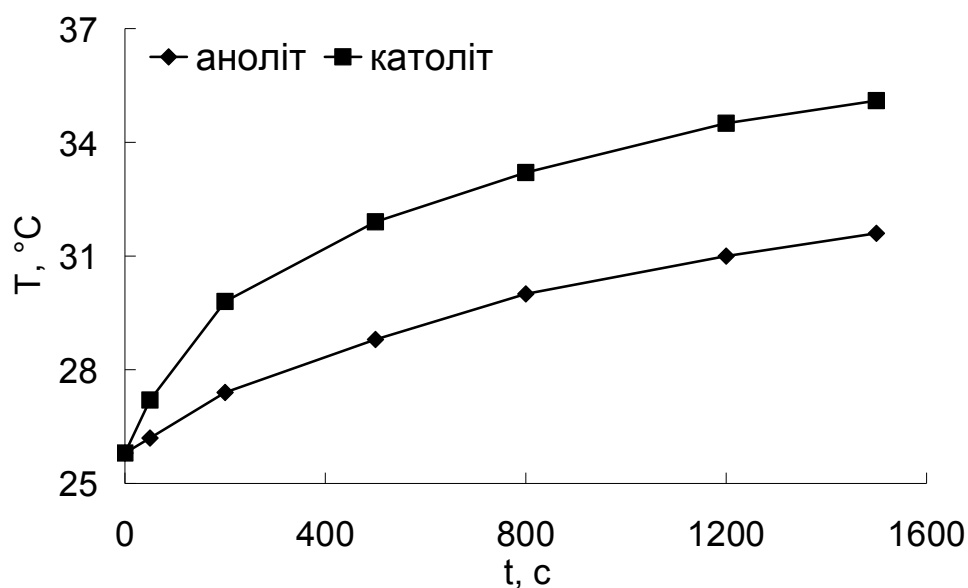


Рисунок 3.9 – Зміна температури під час електрохімічної активації 0,0001 М розчину КСІ

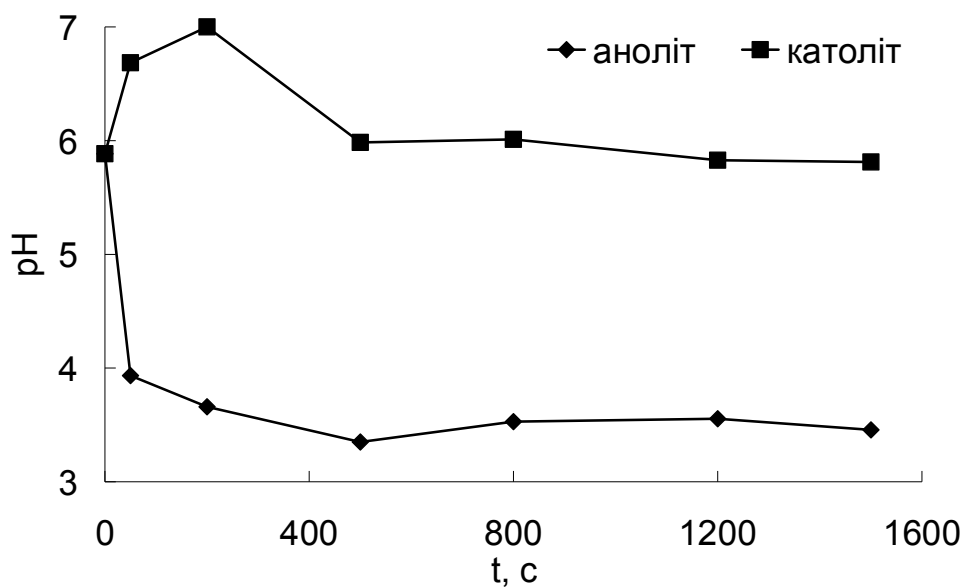


Рисунок 3.10 – Зміна водневого показника під час електрохімічної активації 0,0001 М розчину КСІ

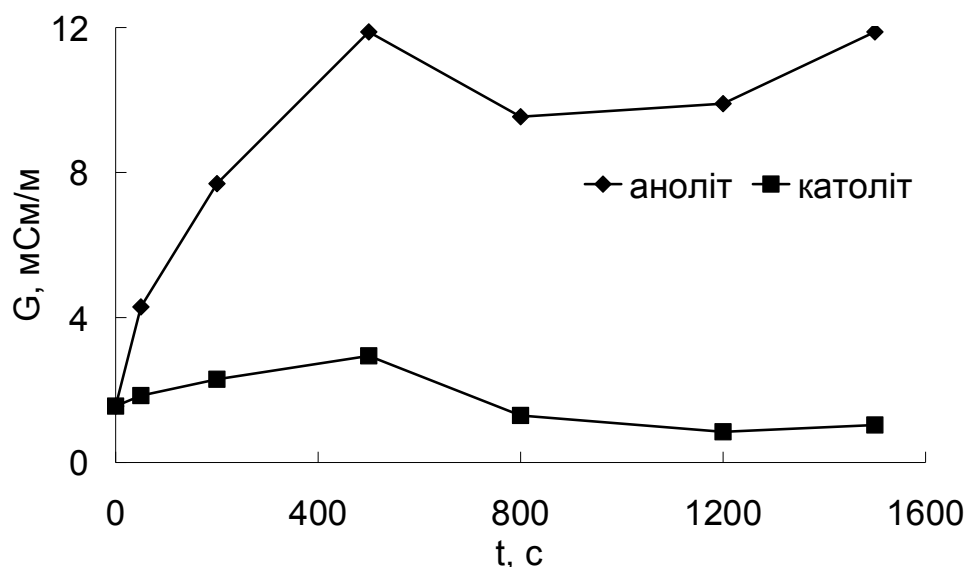


Рисунок 3.11 – Зміна питомої електропровідності під час електрохімічної активації 0,0001 М розчину КСl

Тому з метою детального вивчення процесів, що відбуваються на початковому етапі активації, досліджено розчини NaCl, NH₄Cl, Na₂CO₃ та NaHCO₃ при низькій напруженості прикладеного електричного поля. Виявлено, що під час ЕХА розчинів NaHCO₃ та Na₂CO₃ (рис. 3.12, криві 3 та 4) спостерігається явно виражений пік густини струму на початковому етапі ЕХА, аналогічний піку густини струму у водопровідній воді та розчині КСl. У разі активації розчину NaCl такий пік відсутній зовсім. Цей ефект можна пояснити утворенням слабозчинної вільної вугільної кислоти, утвореної у процесі зміни вуглекислотної рівноваги у розчині NaHCO₃ при зменшенні рН у анодній камері електролізера. Це підтверджується і безпосереднім вимірюванням питомої електропровідності розчинів, відібраних під час ЕХА (рис. 3.13).

Значення питомої електропровідності і католіту, і аноліту, отриманих у результаті ЕХА розчину NaCl, збільшуються з часом (рис. 3.13, криві 1 і 2), причому електропровідність аноліту є вищою, ніж електропровідність католіту. Це явище обумовлене, в першу чергу, майже вдвічі більшою рухливістю іонів Н⁺

у порівнянні з іонами OH^- на фоні незначної різниці рухливостей іонів Na^+ і Cl^- . Водночас під час ЕХА розчину NaHCO_3 питома електропровідність аноліту зменшується (рис. 3.13, крива 3). Цей ефект пояснюється зміщенням вуглекислотної рівноваги при зменшенні рН у бік утворення вільної вугільної кислоти, що зменшує кількість іонів, котрі беруть участь у перенесенні електричного заряду [137].

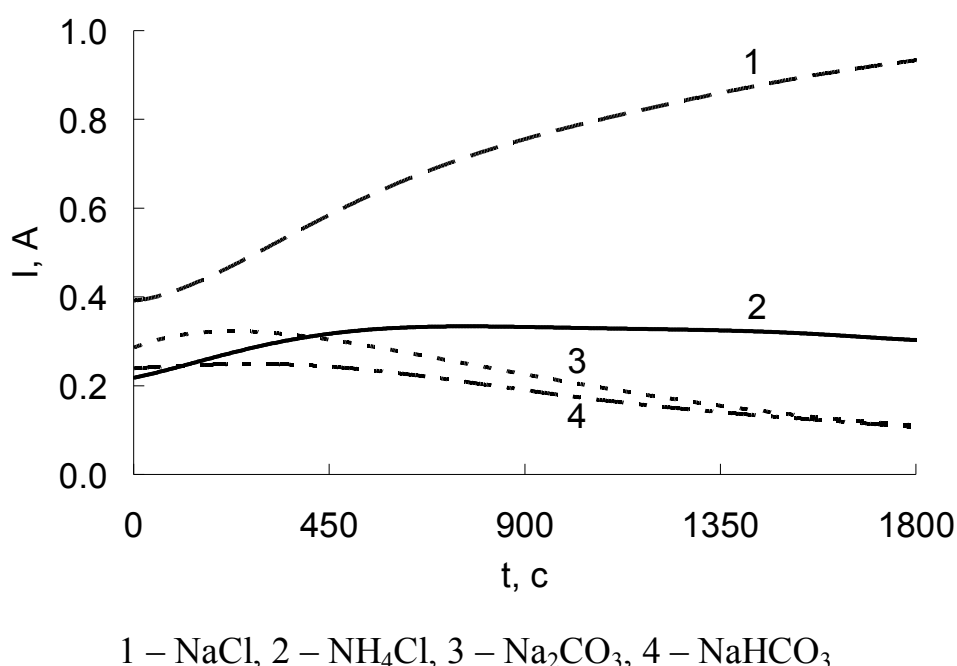


Рисунок 3.12 – Залежність густини струму, що протікає крізь електролізер, від часу ЕХА для 0,001 М розчинів

Разом з тим, згідно реакцій, які можуть проходити у електролізері при ЕХА (табл. 1.1.), у аноліті та католіті утворюються метастабільні продукти електролізу, утворення яких не описується законами Фарадея. Це чітко видно з результатів ЕХА розчину хлориду натрію з концентрацією 0,001 М при активації у електричному полі напруженістю від 800 В/м до 5400 В/м [138]. Ключовим параметром, який залишався сталим під час проведення експериментів, була кількість заряду, що проходила крізь електролізер. Тобто, виходячи з законів

електролізу Фарадея, зміни фізико-хімічних характеристик розчинів мали би бути однаковими. Однак експериментальні дослідження виявили залежність зміни значень водневого показника рН, ОВП та провідності одержаних в результаті електрохімічної активації католіту та аноліту від величини напруженості поля. Встановлено, що при збільшенні середнього значення напруженості електричного поля між електродами активатора від 800 до 5400 В/м провідність одержаного католіту зменшується, а аноліту – зростає, водночас рН та ОВП католіту залишаються практично незмінними, а водневий показник рН та ОВП аноліту досягають максимуму та мінімуму відповідно при напруженості поля у 13,5 В/см.

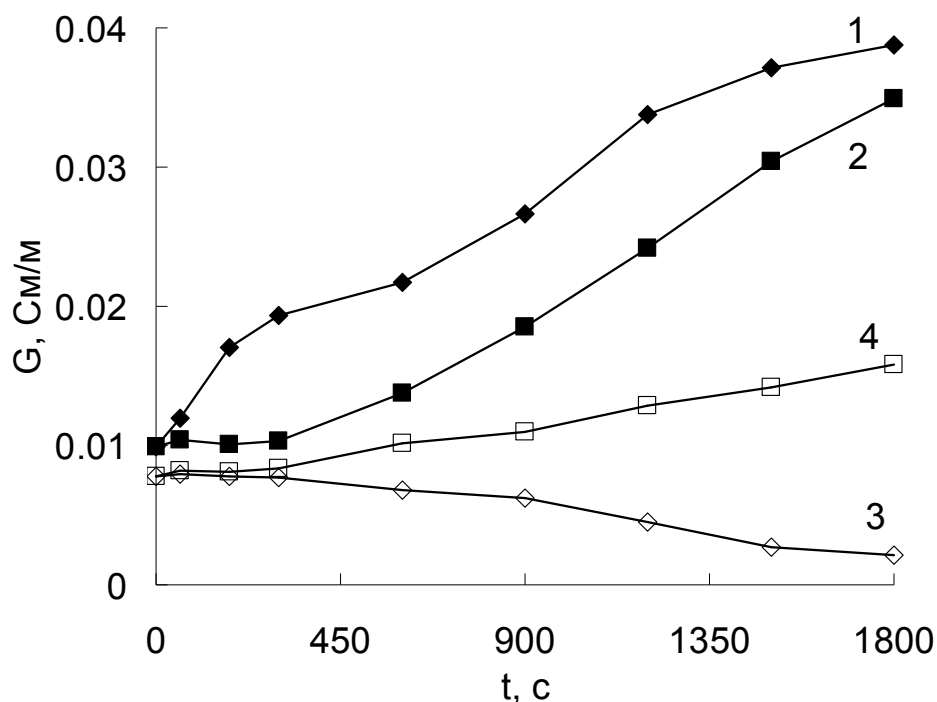


Рисунок 3.13 – Залежність електропровідності аноліту (1, 3) та католіту (2, 3), отриманих з 0,001 М розчинів NaCl (1, 2) та NaHCO₃ (3, 4), від часу ЕХА

З метою детального вивчення процесів, що відбуваються під час ЕХА водних розчинів з контрольованим хімічним складом, процес ЕХА розділено на

декілька етапів. На графіку зміни густини струму (рис. 3.8) виділено такі ключові точки: $t_{кс1}$ відповідає моменту часу, коли сила струму у електролізері досягає максимального значення, $t_{кс2}$ – моменту часу, який відповідає точці перегину на кривій сили струму, а $t_{кс3}$ – моменту часу, коли сила струму у електролізері виходить на насичення. Далі у тексті для характеристики тривалості процесу ЕХА водних розчинів з контрольованим хімічним складом використовуватимемо ці скорочення, а $t_{кс0}$ – для позначення вихідного розчину.

На основі проведеного аналізу можна зробити висновок про те, що відібрані на різних етапах ЕХА водні розчини відрізняються за складом та властивостями. Зокрема, це стосується і вмісту метастабільних продуктів електролізу, здатних розпадатися під час зберігання активованого розчину. Також можна зробити висновок, що під час ЕХА не утворюються стабільні шкідливі сполуки, а лише такі, які мають найменшу дію на людину та природні системи.

Оскільки характер кривих (рис. 3.4 та рис. 3.8) відображає фізико-хімічні перетворення у активованих розчинах, то контроль сили струму, що протікає крізь стаціонарний діафрагмовий електролізер за постійної напруги на електродах під час ЕХА, можна використовувати як метод контролю глибини активації. Цей метод забезпечує оперативний контроль роботи електролізера та встановлює момент часу завершення процесу активації, необхідний для досягнення тих чи інших властивостей розчинів для конкретного технологічного застосування.

3.2 Дослідження метастабільних продуктів електрохімічної активації люмінесцентним методом

Для вивчення структурних перебудов у водному середовищі в процесі електрохімічної активації, а також для оцінювання активованого стану розчину для різних прикладних задач використано оптичні методи дослідження. Зокрема, для ідентифікації метастабільних продуктів електролізу використано

люмінесцентний метод аналізу, який не потребує для свого проведення застосування хімічних реагентів, не дає відходів, тобто має мінімальний шкідливий вплив на природне середовище. Окрім цього, люмінесценція є чутливим методом визначення різного типу домішок у воді, її часто використовують під час екологічного моніторингу гідросфери.

Згідно класичного підходу [139] люмінесценція дистильованої води зумовлена наявністю неконтрольованих домішок, а люмінесценція природної води – розчиненими речовинами, більшість з яких можна усунути подвійною дистиляцією. Однак дослідження останніх років пов'язують люмінесценцію води і з розчиненими білковоподібними речовинами та гуміновими кислотами [140], і з розчиненими та диспергованими газами [141], і зі структурними перетвореннями у воді [111, 142, 143].

Для люмінесценції дистильованої води встановлено наявність двох широких смуг: «короткохвильової» з півшириною 80–100 нм і максимумом біля 360 нм і «довгохвильової» з максимумом біля 410 нм [111]. Для різних зразків води інтенсивності цих смуг змінюються у межах 5–20 %, а положення максимуму для «короткохвильової» смуги знаходиться у області 330–360 нм, а «довгохвильової» – у межах 380–410 нм. Цей зсув максимумів викликаний неелементарністю смуг, а різне співвідношення між інтенсивностями окремих складових цих смуг і дає спостережувані зміни значення максимуму інтенсивності свічення. Дослідження спектрів збудження, проведене у [111], показало наявність у них ряду піків у околі 240, 260, 280 та 310 нм.

Результати вимірювань спектрів збудження люмінесценції дистильованої води для максимумів свічення 360 нм та 410 нм наведено на рис. 3.14. Обидва спектри є складними та мають лише по одному чітко вираженому піку – для збудження свічення з максимумом при 360 нм це є пік з максимумом при 320 нм, а для 410 нм – пік з максимумом у 360 нм [144].

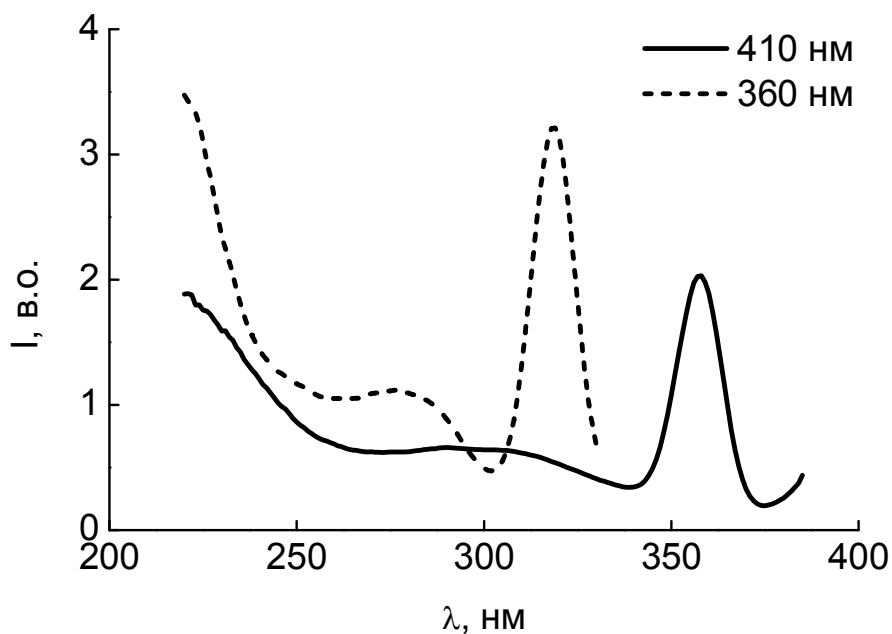


Рисунок 3.14 – Спектри збудження люмінесценції дистильованої води для максимумів свічення 360 нм та 410 нм

Під час проведення аналізу спектрів люмінесценції різних розчинів необхідно враховувати вплив на спектри процесів раманівського розсіяння [139]. Оскільки ядра у молекулах коливаються одне відносно одного, а сама молекула може здійснювати обертальний рух, то частина енергії збуджуючого пучка світла буде переходити у ці рухи. Отже, частота розсіяного світла буде відрізнятися від частоти ν_0 падаючого, причому для кожної коливної частоти ν (а саме такі рухи є визначальними) у розсіяному світлі будуть спостерігатися дві компоненти з частотами $\nu_0 - \nu$ та $\nu_0 + \nu$. Раманівське розсіяння для води було досліджено у [145], де встановлено, що для всіх довжин збуджуючого світла величина зсуву хвильового числа становить $\tilde{\nu} = 0,338 \text{ мкм}^{-1}$. Цей зсув зумовлений коливаннями зв'язків О-Н. Використавши цей факт, у [146] було виведено співвідношення, яке дозволяє розрахувати довжину хвилі раманівського розсіяння $\lambda_{\text{рам}}$ для довільної довжини хвилі збуджуючого світла $\lambda_{\text{зб}}$:

$$\lambda_{\text{рам}} = \frac{\lambda_{\text{зб}}}{1 - \lambda_{\text{зб}} \cdot \tilde{\nu}}, \quad (3.1)$$

Обчислення згідно формули (3.1) показують, що чіткі піки на спектрах збудження відповідають раманівському розсіянню, а не люмінесцентним процесам [146]. Отже, спектри збудження люмінесценції дистильованої води після ЕХА є широкими неелементарними смугами без чітких максимумів.

Зі спектрів збудження зразків, відібраних у різні моменти активації дистильованої води, для максимумів свічення у 410 нм (рис. 3.15, 3.16) видно, що незалежно від тривалості впливу електричного поля у спектрах не виникають нові максимуми, а лише збільшується їх інтенсивність. Пік з максимумом у 360 нм, відповідно до формули (3.1) відповідає раманівському розсіянню.

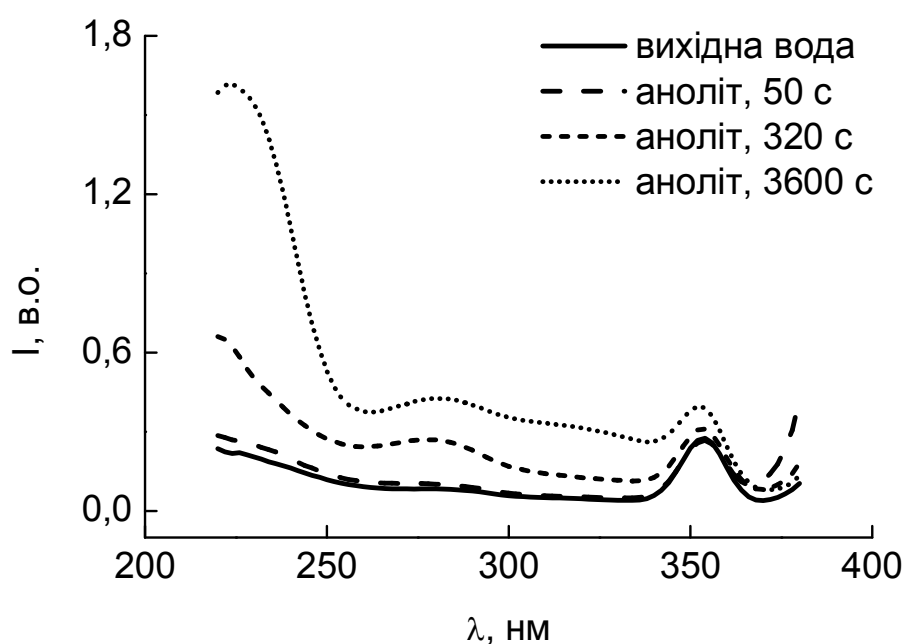


Рисунок 3.15 – Спектри збудження зразків аноліту, відібраних на різних етапах ЕХА дистильованої води, для максимумів свічення у 410 нм

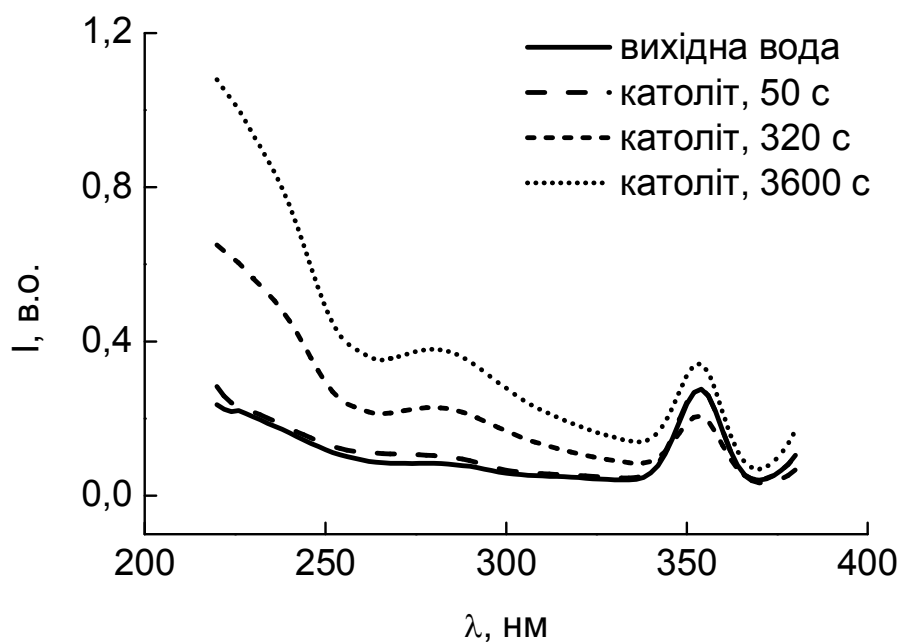


Рисунок 3.16 – Спектр збудження зразків католіту, відібраних на різних етапах ЕХА дистильованої води, для максимумів свічення у 410 нм

Під час збудження на довжинах хвиль $\lambda_{36} \geq 310$ нм «короткохвильова» смуга практично відсутня, а при $\lambda_{36} \leq 260$ нм «довгохвильова» смуга менш інтенсивна за «короткохвильову» [111], тому дослідження люмінесценції проводили для довжин хвиль збуджуючого світла у 260 нм і 320 нм. Спектри люмінесценції під час збудження довжиною хвилі 260 нм дистильованої води, аноліту та католіту, відібраних після різного часу впливу електричного поля, наведено на рис. 3.17–3.18.

Як видно з цих рисунків, спектри є широкими складними смугами випромінювання із максимумами у області 320, 360 та 420 нм. Максимум у околі ≈ 290 нм відповідає раманівському розсіянню світла. Характер поведінки спектрів є схожим і для аноліту, і для католіту, що дає підставу говорити про подібність механізмів люмінесценції для обох типів отриманих активованих розчинів. Відзначимо і непропорційність зростання інтенсивності люмінесценції відносно зміни часу впливу електричного поля на воду.

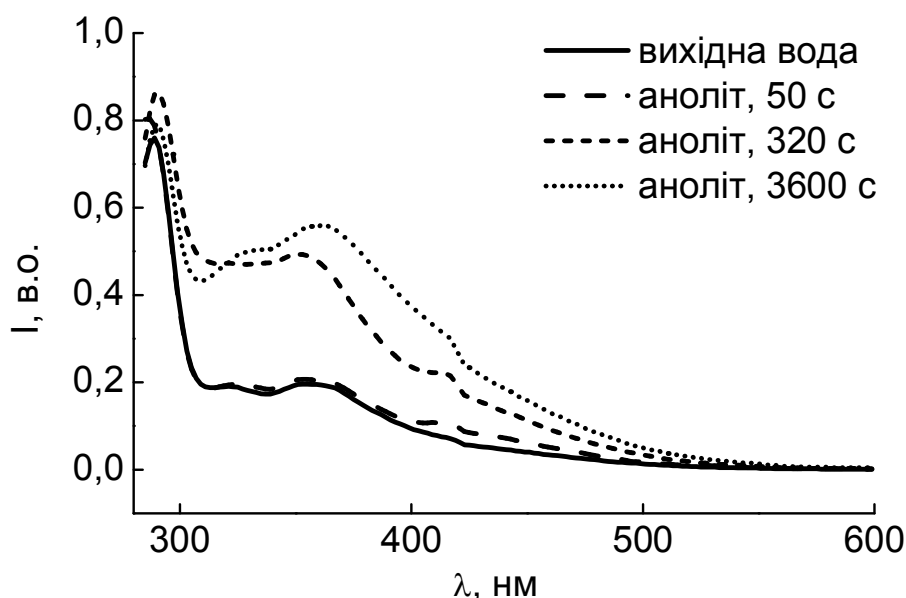


Рисунок 3.17 – Спектри люмінесценції зразків аноліту, відібраних на різних етапах ЕХА дистильованої води, під час збудження світлом з довжиною хвилі 260 нм

Аналогічні висновки випливають з аналізу спектрів люмінесценції дистильованої води, аноліту та католіту при збудженні довжиною хвилі 320 нм (рис. 3.19, рис. 3.20). Максимум при ≈ 360 нм – раманівське розсіяння. Спектри люмінесценції – широкі смуги, де можна виділити максимум у ≈ 420 нм.

Зображені на рис. 3.17 – 3.20 спектри люмінесценції можуть пояснюватись наявністю електронно-збудженого гідроксилу OH^* який згідно з реакцією $\text{H}^+ + \text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + h\nu$ дає спостережуване випромінювання з максимумами 310, 318 та 340 нм, а також випромінювальною дезактивацією коливально-збудженої молекули води, що супроводжується широкою смугою випромінювання у області 380–600 нм [147, 148].

Отже, під час протікання електричного струму і у катодній, і у анодній камерах утворюються як додаткові гази (водень та кисень), так і пероксид водню та активні радикали. Вони можуть впливати на зростання інтенсивності люмінесценції. Наприклад у роботі [141] показано, що струшування води

призводить до збільшення інтенсивності люмінесценції у області 380–420 нм. Основною причиною цього явища вважається утворення синглетного кисню та інших активних форм кисню у воді. Для перевірки цієї ідеї у [141] було використано додаткове опромінення води іонами супероксидного радикалу. Під час збудження довжиною хвилі у 310 нм спостерігалась широка смуга люмінесценції з максимумом у 420 нм, як і у проведених нами вимірюваннях.

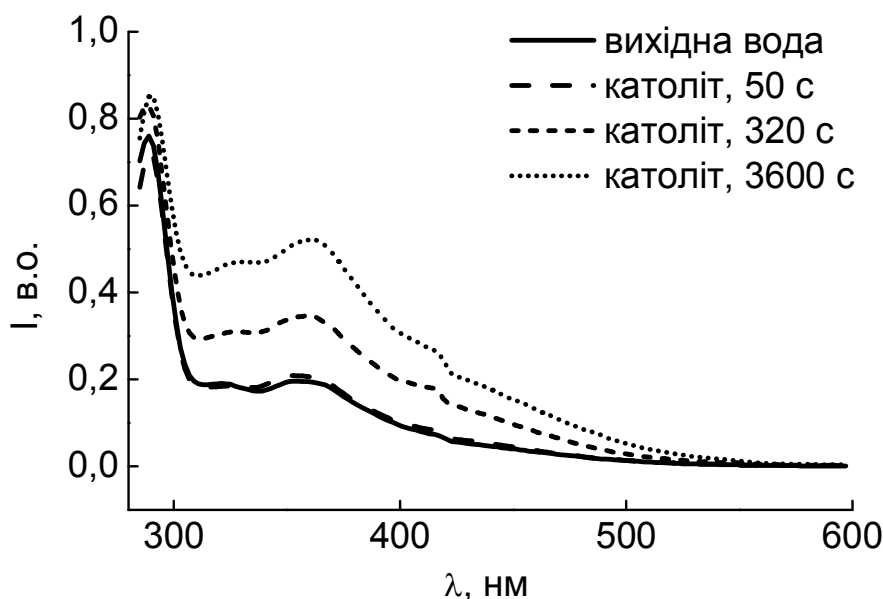
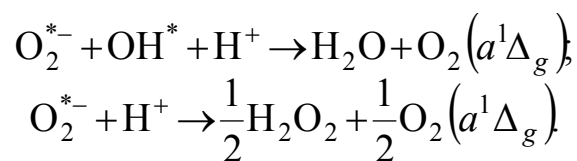


Рисунок 3.18 – Спектри люмінесценції зразків католіту, відібраних на різних етапах ЕХА дистильованої води, під час збудження світлом з довжиною хвилі 260 нм

У роботі [149] розглядається можливість утворення активних форм кисню внаслідок механічного впливу. Заряджені мікробульбашки розчиненого кисню формують електрокінетичний потенціал біля площини ковзання ПЕШ, утвореного на межі розділу кисень-вода. Цей подвійний шар регулює концентрацію іонів H^+ або OH^- у приграничному шарі бульбашки. Збільшення концентрації цих іонів біля поверхні розділу фаз призводить до зміни структури води, що відображається у зміні електропровідності розчину. Отже, наявні

бульбашки сприяють утворенню активних форм кисню, що можуть вступати у реакції з утворенням синглетного кисню [149, 150]:



Синглетний кисень також може утворюватися у воді під дією світла. Цей процес супроводжується цілою низкою реакцій [151]:

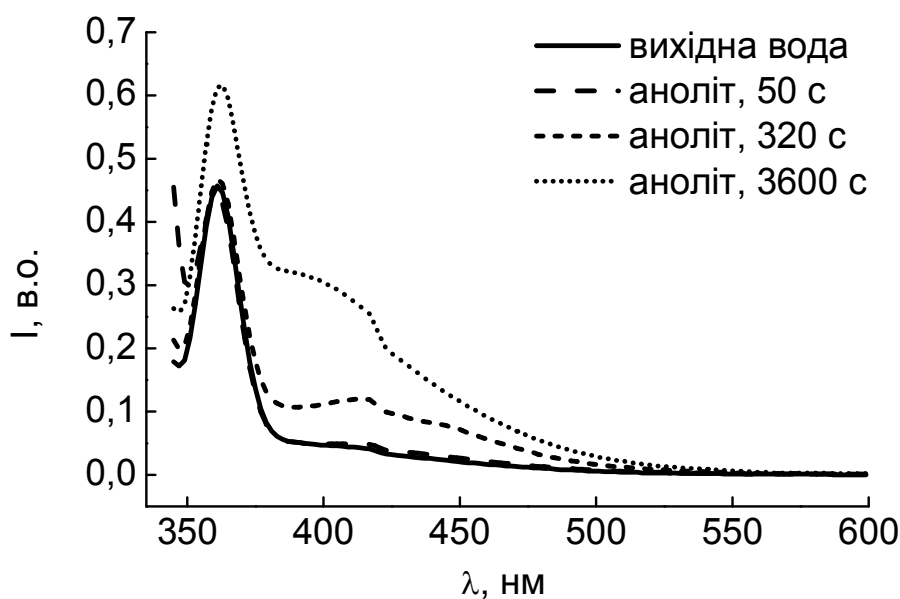
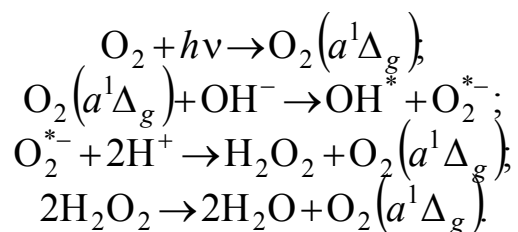


Рисунок 3.19 – Спектри люмінесценції зразків аноліту, відібраних на різних етапах ЕХА дистильованої води, під час збудження світлом з довжиною хвилі 320 нм

Продукти реакції іонів та радикалів, які є у воді, при взаємодії з синглетним киснем можуть переходити у збуджений стан та давати

випромінювання в області з $\lambda < 400$ нм [150]. А під час одночасної дезактивації димера, утвореного з двох збуджених молекул $O_2(a^1\Delta_g)$, спостерігається випромінювання у смугах 361, 381, 478, 634 та 703 нм [150, 152]. Втім, у проведених нами дослідженнях [144, 146] останні дві смуги у спектрах люмінесценції не проявлялися.

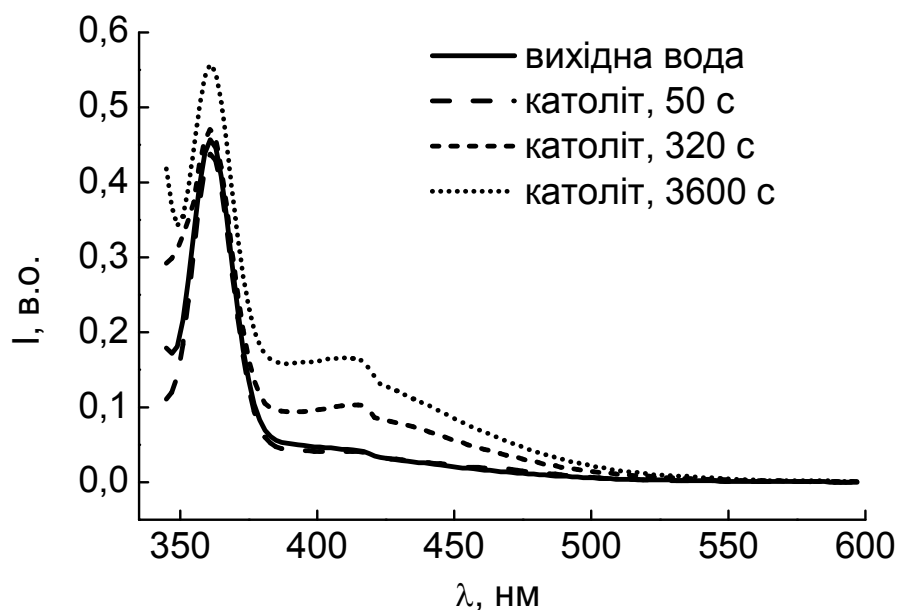


Рисунок 3.20 – Спектри люмінесценції зразків католіту, відібраних на різних етапах ЕХА дистильованої води, під час збудження світлом з довжиною хвилі 320 нм

Досліджуючи «короткохвильову» люмінесценцію бідистильованої води, автори [153] встановили, що ЕХА не спричиняє появи додаткових смуг люмінесценції, а зростання інтенсивності свічення після впливу електричного поля пояснюється появою домішок з матеріалів електролізера. Причому, за наведеними у [153] даними, інтенсивність люмінесценції зростає і у разі перебування води у вимкненому електролізері без прикладання електричного поля.

Для перевірки цих даних проведено порівняння люмінесценції звичайної дистильованої води та дистильованої води, що перебувала у вимкненому електролізері впродовж 1 години [144]. Як видно з рис. 3.21 та рис. 3.22, перебування у електролізері не лише не збільшує інтенсивності випромінювання, а навіть дещо зменшує її. Причому для люмінесценції з довжиною хвилі збудження у 320 нм спостерігається і незначна зміна самого спектру – на кривій випромінювання води, яка знаходилася у електролізері, відсутній пік з максимумом у ≈ 500 нм, а інтенсивність піку з максимумом у ≈ 450 нм суттєво зменшилась. Отже, перебування води у вимкненому електролізері практично не впливає на люмінесцентні властивості води.

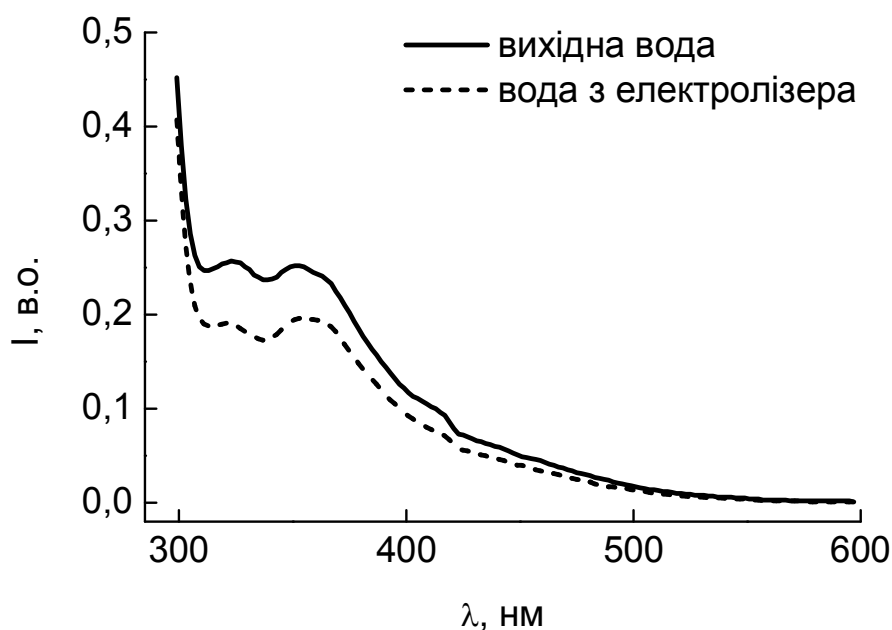


Рисунок 3.21 – Спектри люмінесценції вихідної дистильованої води та води, витриманої у вимкненому електролізері під час збудження світлом з довжиною хвилі 260 нм

Тому причиною зростання інтенсивності люмінесценції можна вважати вплив газової фази (мікробульбашок), які утворюються під час ЕХА [154], та розчинених газів, у першу чергу кисню. Оскільки він утворюється, в основному,

на аноді, то і зростання люмінесценції аноліту є більшим за зростання інтенсивності люмінесценції католіту. Встановлена немонотонна залежність зростання інтенсивності люмінесценції від тривалості впливу електричного поля [144] вказує на те, що крім вже описаних процесів, на процеси випромінювання може впливати і самоорганізація структур, які утворюються у системі молекул води, пов'язаних водневими зв'язками, і розчинених молекул та іонів.

Дослідження змін люмінесценції розчинів хлориду натрію різних концентрацій, проведене в [155], також показало ймовірний вплив на випромінювання структурних змін внаслідок впливу електричного поля. Оскільки розміри водних кластерів можуть досягати 10–18 мкм, то релаксаційне руйнування таких кластерів, як показано у [156] змінює оптичні властивості досліджуваних розчинів.

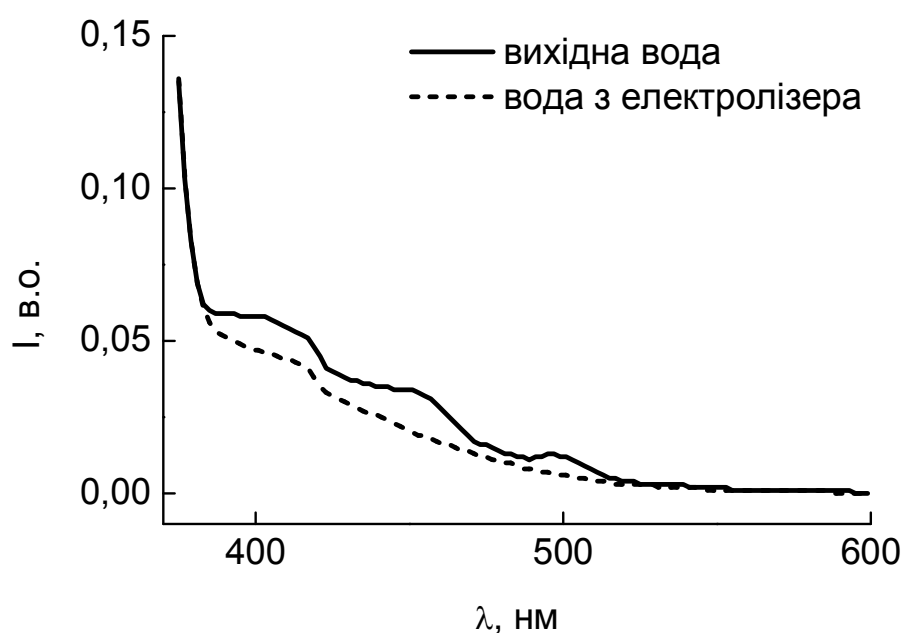


Рисунок 3.22 – Спектри люмінесценції вихідної дистильованої води та води, витриманої у вимкненому електролізері під час збудження світлом з довжиною хвилі 320 нм

Проведені люмінесцентні дослідження показали відсутність шкідливих метастабільних сполук у досліджених ЕХА водних розчинах і підтвердили те, що люмінесценція ЕХА розчинів у значній мірі визначається синглетним киснем – важливою сполукою у окислювальних природних процесах. Цей висновок, згідно класифікації технологій Р. Ф. Реймерса, дозволяє трактувати ЕХА як екологічну технологію, яка використовує сполуки та процеси, характерні для природи.

3.3 Особливості спектрів оптичного пропускання електрохімічно активованих розчинів

У роботі [112] показано можливість використання оптичних методів, зокрема спектрофотометрії, для аналізу метастабільного стану аноліту, отриманого у діафрагмовому електролізері.

Для дослідження змін оптичного пропускання ЕХА розчинів під час релаксації використано 0,01 М та 1 М водні розчини хлориду калію. Спектрофотометричні дослідження проводили в області 190–320 нм, оскільки у ній проявляються особливості спектрів активованого розчину, обумовлені як власним, так і домішковим поглинанням води [112–114]. Всі оптичні спектри нормували по спектру неактивованої дистильованої води. Отримані спектри оптичного пропускання наведено на рис. 3.23 – рис. 3.26.

Бачимо, що і для католіту, і для аноліту графіки є подібними. Подібність спектрів пропускання, зокрема, наявність мінімуму пропускання при 300 нм для аноліту та католіту, говорить про спільну причину їх появи.

Якщо врахувати той факт, що в прианодній та прикатодній камерах електролізера проходять різні хімічні реакції, то можна припустити, що головну роль у зміні оптичних властивостей відіграють структурні перетворення.

Основні релаксаційні зміни проявляються на спектрах оптичного пропускання у перші 50 годин після активації, що узгоджується з результатами, виявленими іншими фізико-хімічними методами, надалі оптичні спектри практично не змінюються [157]. Слід відзначити, що коефіцієнт пропускання як

аноліту, так і католіту, виміряний одразу після одержання, залежить від концентрації розчину.

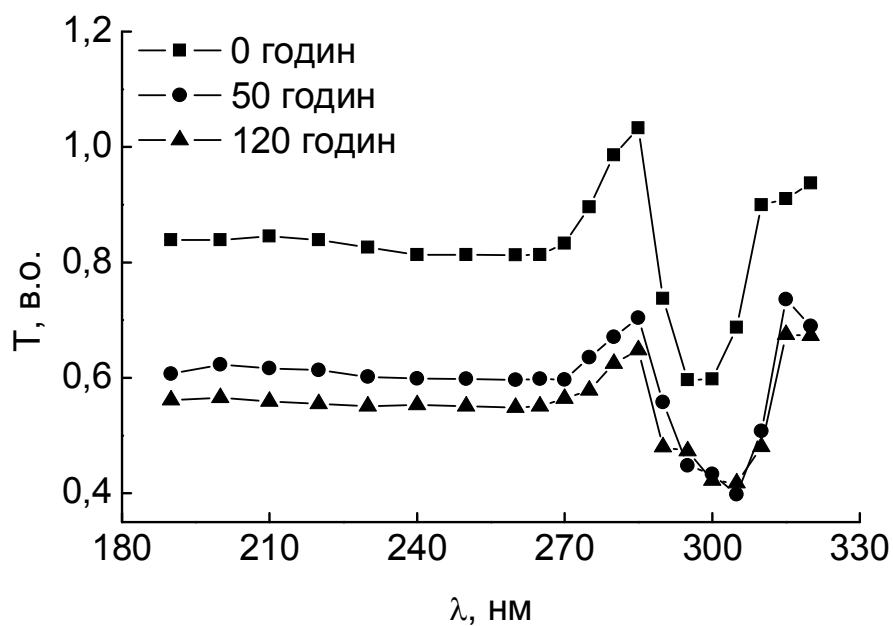


Рисунок 3.23 – Зміна коефіцієнту оптичного пропускання аноліту під час релаксації для 0,01 М розчину КСІ

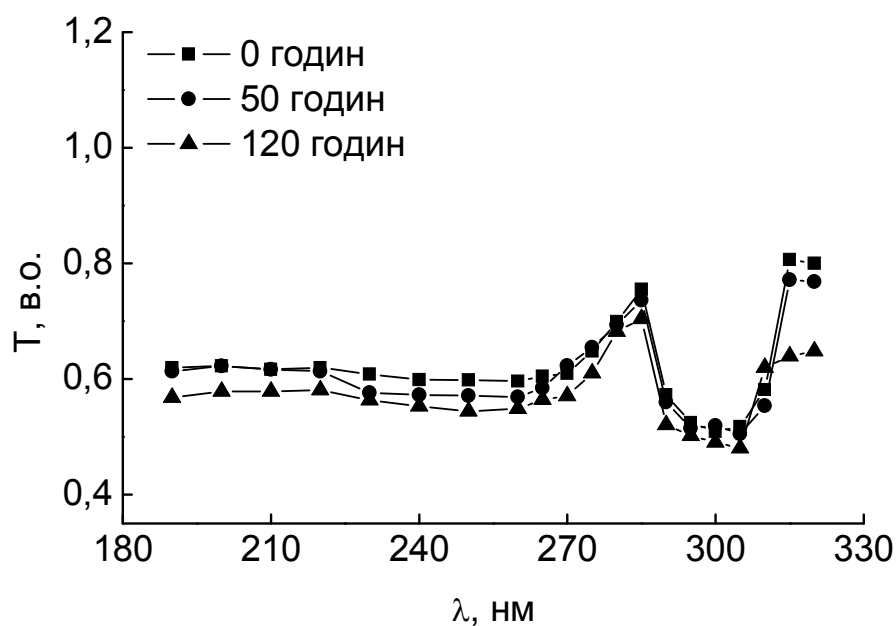


Рисунок 3.24 – Зміна коефіцієнту оптичного пропускання аноліту під час релаксації для 1 М розчину КСІ

Причому, при збереженні загальної форми кривих в області 190–320 нм, з ростом концентрації числове значення коефіцієнта пропускання наближаються до його значень для речовини у релаксованому стані. Для цього стану криві пропускання практично не залежать від концентрації розчиненої солі як для католіту, так і для аноліту.

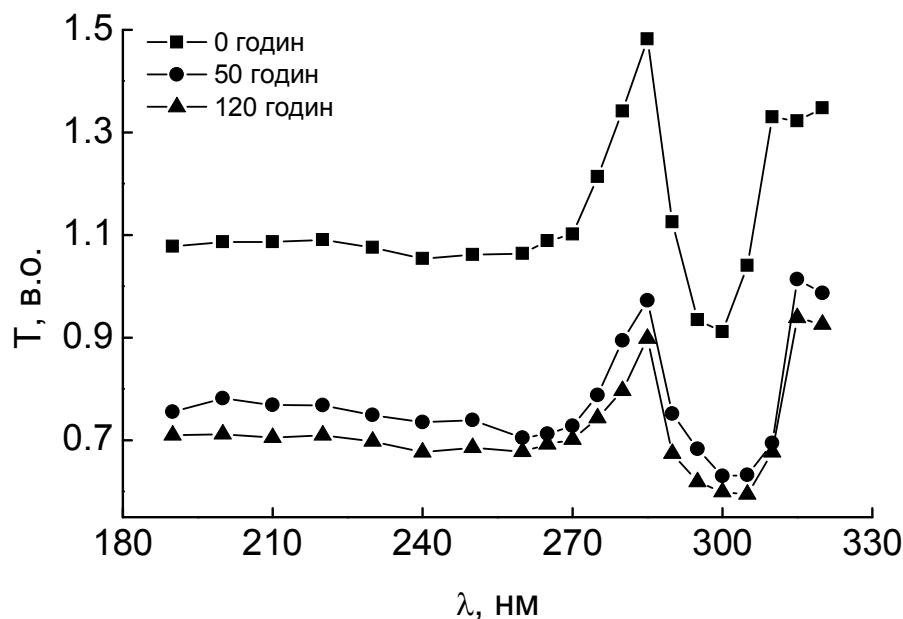


Рисунок 3.25 – Зміна коефіцієнту оптичного пропускання католіту під час релаксації для 0,01 М розчину KCl

Розчинені у воді іони мають певну координацію, тобто характеризуються певним впорядкуванням розміщення молекул води, які їх оточують. Наприклад, зміна об'єму розчину при розчиненні у воді різних сполук пояснюються моделлю, згідно з якою розчинені іони займають певні місця у структурних утвореннях води [158]. Додатньо та від'ємно заряджені іони зазнають кулонівської взаємодії між собою. У сильно розбавлених розчинах вплив поля окремого іона поширюється на декілька шарів молекул води, але в більш концентрованих розчинах іонів настільки багато, що вони впливають лише на молекули найближчого шару гідратної оболонки, а наступні шари зазнають

впливу сусідніх розчинених іонів. Оцінювання середніх відстаней між іонами у досліджуваних розчинах хлориду калію згідно з моделлю, описаною в [159], дає наступні результати. Для концентрації 0,01 М ця відстань становить 4,4 нм, а для концентрації 1 М – 0,94 нм. Очевидно, взаємний вплив зарядів іонів спричиняє збільшення неупорядкованості у структурі води. Цей ефект проявляється не дивлячись на те, що у безпосередній близькості до іона повинен бути шар досить жорстко орієнтованих молекул води [159]. Під впливом електричного поля відбувається впорядкування структури через орієнтацію водних та водно-сольових кластерів. Внаслідок тривалої дії електричного поля у структурі води утворюються великі кластери за рахунок переважної орієнтації водневих зв'язків вздовж ліній поля. Впорядкованість системи зростає з часом через міграційну поляризацію великих кластерів, оскільки зі збільшенням розмірів їхній дипольний момент та поляризованість зростають [32]. Великі кластери менш чутливі до теплового розупорядкування та можуть бути орієнтовані невеликими електричними полями аналогічно до колоїдних частинок [160].

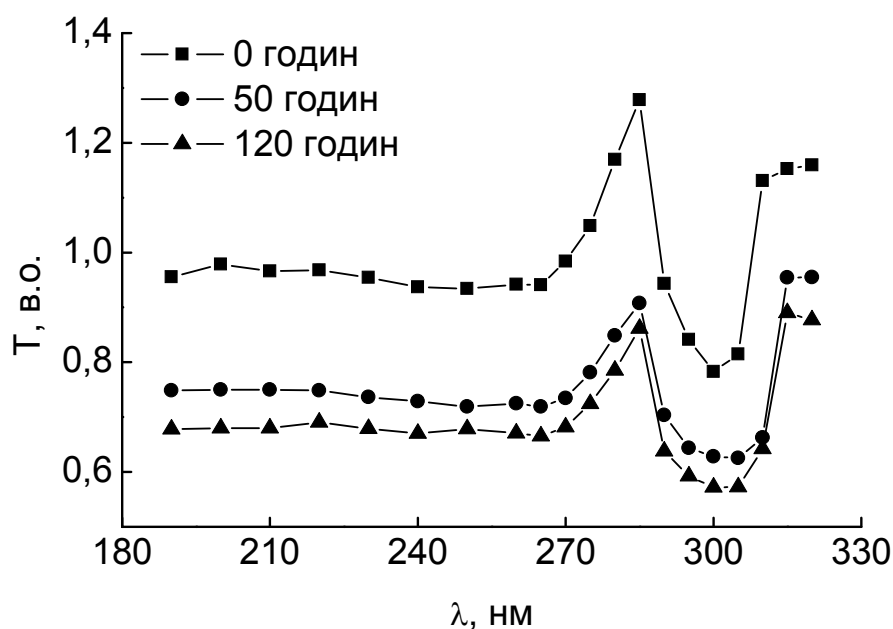


Рисунок 3.26 – Зміна коефіцієнту оптичного пропускання католіту під час релаксації для 1 М розчину KCl

Після припинення дії поля відбувається релаксація поляризованого стану. Для окремих молекул води час релаксації при 20 °С становить $9,5 \cdot 10^{-12}$ с [159]. Для молекул води, об'єднаних у водно-сольові кластери, час релаксації стає значно більшим. Зміни одержаних спектрів пропускання аноліту та католіту показали, що він становить близько 50 годин. Розрахунки, проведені за формулою (3.2), дають розмір водно-сольових кластерів $\approx 3.87 \cdot 10^{-5}$ м. Отримане число співмірне зі значеннями, наведеними у [32].

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}, \quad (3.2)$$

де τ – час релаксації;

η – в'язкість;

r – розмір орієнтованих частинок.

Тож, розчинені іони впливають на впорядкованість води так, що чим більша концентрація розчину, тим більша неупорядкованість. Це дає меншу різницю між коефіцієнтами пропускання у релаксованому та нерелаксованому станах [156]. Після релаксації криві практично повторюються незалежно від концентрації. Це означає, що кластерна структура, сформована активацією, порушується тепловим впливом за однаковий проміжок часу. А малі кластери води (наприклад, воднево-сольові тетраедри) при спектрофотометричних вимірюваннях за рахунок швидкої релаксації не проявляються на спектрах пропускання.

Отже, ще одним важливим параметром, що впливає на релаксаційні процеси згідно (3.2), є температура. Зміна кластерної структури води, сформованої внаслідок ЕХА, проявляється у різній температурній залежності електропровідності аноліту та католіту.

Під час дослідження температурної залежності електропровідності виявлено, що при зміні температури в межах від 20 до 60 °С спостерігається перегин на кривих залежності питомої електропровідності від температури. Для електрохімічно активованої водопровідної води, відібраної у момент часу $t_{в1}$, зміни електропровідності з температурою в зазначених вище межах практично не

спостерігаються. Для води, відібраної у момент часу $t_{в2}$ та $t_{в3}$, точка перегину зсувається у область нижчих температур – для католіту це 34–36 °С, а для аноліту – 36–37 °С [161]. При температурі води вище 30 °С кластери починають інтенсивно руйнуватися, особливо ті, які мають великі розміри. При досягненні межі у 40 °С їхня кількість стає нехтовно малою. Отже, для ефективного використання ЕХА промислових водних розчинів немає потреби у їх нагріві, на відміну від традиційних розчинів, що зазвичай нагрівають для збільшення їх хімічної активності.

3.4 Релаксаційні процеси у електрохімічно активованих розчинах

Під час ЕХА утворюються речовини, що виконують роль відновників та окисників. Унаслідок електродних реакцій розкладання води у аноліті можуть формуватись такі проміжні продукти як H_2O_2 , O_3 , HO^* , HO_2^* , HO_2^{*-} , а у католіті формуються OH^- , H_2 , а також продукти катодного відновлення кисню O_2^{*-} , HO_2 , HO^* , HO_2^{*-} , H_2O_2 , и H^* . Однак, здебільшого, тривалість життя таких продуктів достатньо мала: на півперіод існування супероксид-аніон-радикалу O_2^{*-} становить 10^{-6} с, а півперіод існування гідроксил-радикалу OH^* – 10^{-9} с. Тому невід'ємною умовою ефективного впровадження активованих розчинів вимагає ґрунтовного дослідження релаксаційних процесів, що відбуваються у ЕХА розчинах.

На рис. 3.27 наведено значення електричного заряду, що пройшов крізь камери електролізера під час ЕХА водопровідної води, отримане шляхом інтегрування кривої залежності сили струму від часу активації.

У процесі ЕХА співвідношення між окисно-відновними парами постійно змінюється. На рис. 3.28 наведено зміну концентрацій іонів H^+ та OH^- , розраховану зі значення рН аноліту та католіту, відібраних на різних етапах активації. Як видно з рисунків, концентрація іонів OH^- перевищує майже на два порядки концентрацію іонів H^+ . Такі зміни, найвірогідніше, зумовлені наявністю солей твердості та розчиненого вуглекислого газу у водопровідній воді. Оскільки іони CO_3^{2-} гідролізуються та утворюють нерозчинні карбонати, а розчинений вуглекислий газ, який знаходиться у католіті, при рН > 8,4 також переходить у

гідрокарбонатну, а потім у карбонатну форми [134], то такі процеси суттєво зменшують кількість вільних іонів H^+ .

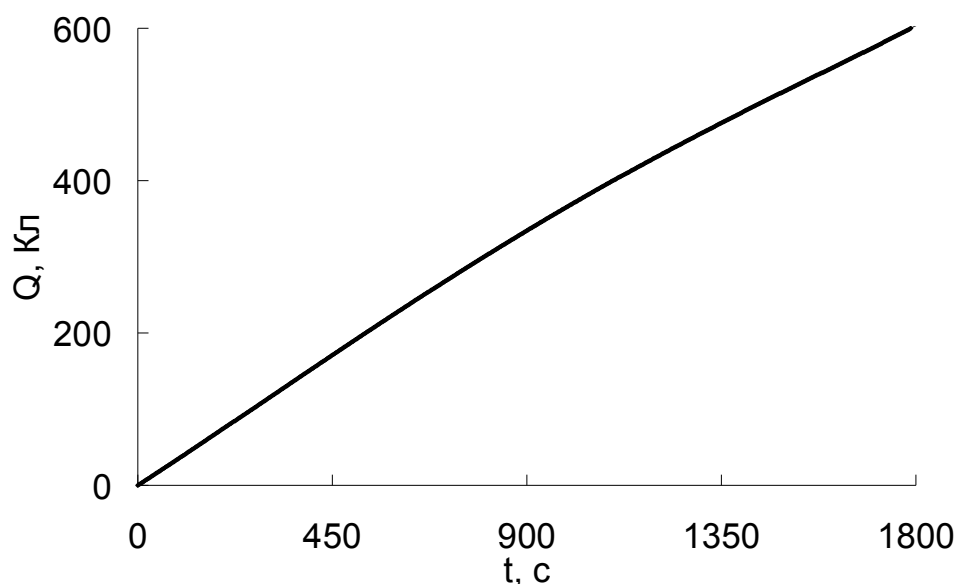


Рисунок 3.27 – Електричний заряд, що пройшов крізь камери електролізера у процесі ЕХА водопровідної води

Одержані залежності можна пояснити, проаналізувавши можливі механізми та процеси, які відбуваються під час ЕХА води. У першу чергу, це процеси виділення кисню на аноді та виділення водню на катоді. У літературі [81, 162] показано можливість реалізації аномально високих значень окисно-відновного потенціалу та відновних властивостей католіту саме через наявність розчиненого водню. Оскільки водень дифундує швидше, а його розчинність при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ майже у два рази є меншою, ніж кисню при цій же температурі [134], то релаксаційні процеси йдуть швидше у католіті, ніж у аноліті. Це підтверджено використанням різного типу посудин для зберігання продуктів електролізу [163]. Встановлено, що у закритих посудинах процеси релаксації проходять набагато повільніше, ніж у відкритих.

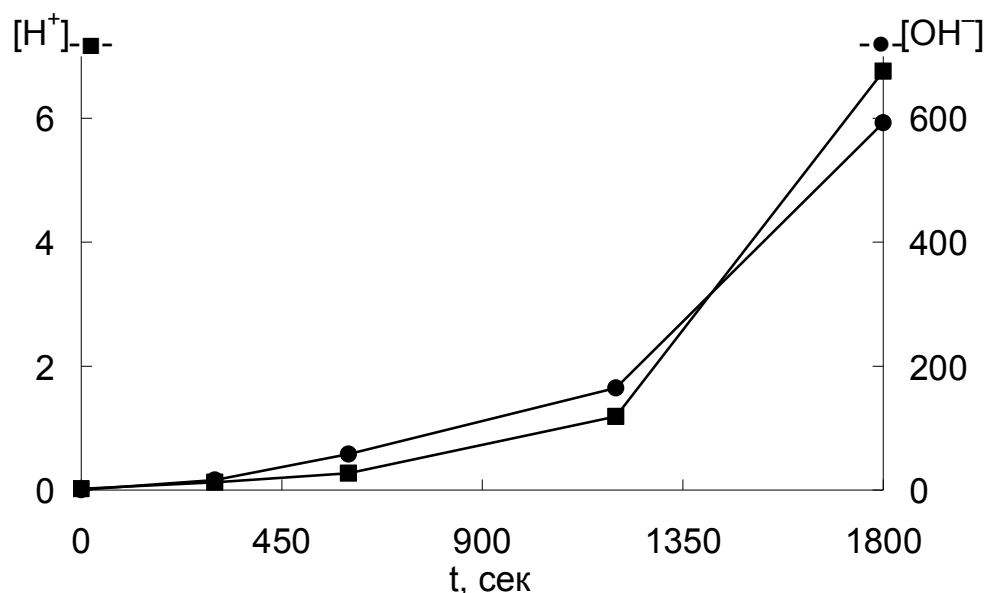


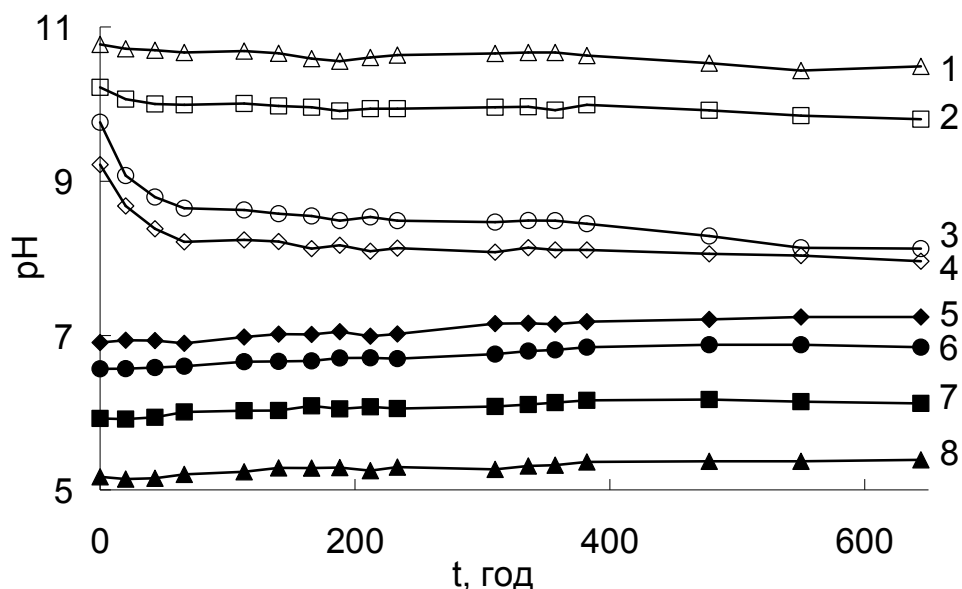
Рисунок 3.28 – Зміна концентрації (мкмоль/л) іонів H^+ та OH^- під час електрохімічної активації водопровідної води

Оскільки зміна концентрації іонів OH^- у катоді є на два порядки більша, ніж іонів H^+ у аноді, то доречно припустити, що і релаксаційні зміни будуть теж проявлятися більше у катоді, ніж у аноді [164]. Це і спостерігається при порівнянні релаксаційних кривих рН на рис. 3.29.

Електрохімічна активація є причиною утворення, крім метастабільних, ще і стабільних продуктів електролізу, кількість яких зростає зі зростанням глибини активації. Властивості цих речовин з часом змінюються несуттєво, що може бути причиною незначних релаксаційних змін, які спостерігаються на кривих релаксації рН при великих часах електролізу (рис. 3.29), причому як у аноді, так і у катоді.

Як вже зазначалося вище, під час ЕХА крім хімічних перетворень відбуваються і структурні перебудови у водних розчинах. Вони супроводжуються утворенням метастабільних водно-сольових кластерів, які найактивніше руйнуються впродовж 1–2 діб після активації [32, 156]. Підтвердженням цього є низка експериментів. Для початку проаналізуємо

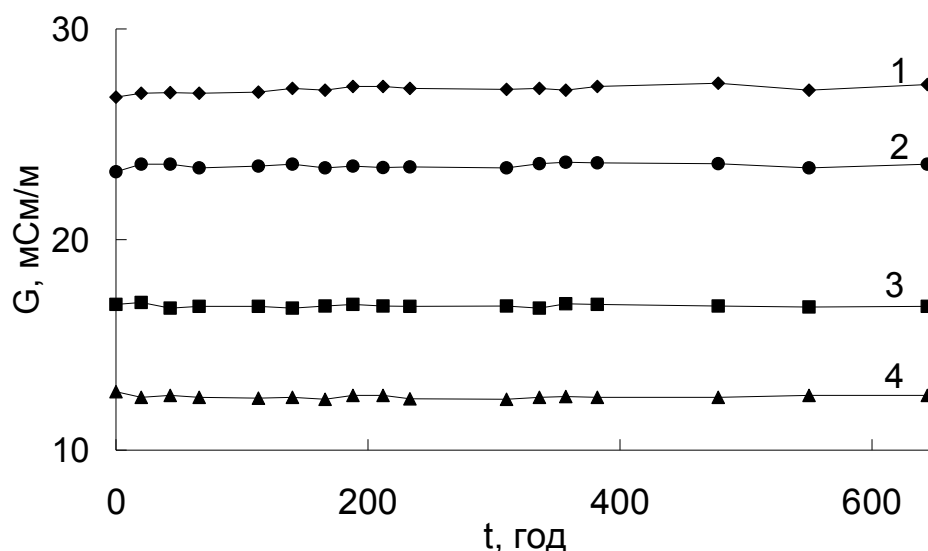
релаксацію питомих електропровідностей досліджених зразків аноліту та католіту (рис. 3.30, рис. 3.31). Відомо, що у механізмах перенесення заряду в розчинах у електричному полі виділяють конвективний механізм перенесення заряду, який не враховує структури води, естафетний механізм, що базується на транспортуванні електричним полем гідратованих іонів гідроксилу та гідроксонію з утворенням нової гідратної оболонки, та крокетний механізм перенесення електричного заряду, що відбувається за участю асоційованих молекулярних комплексів [165]. Як видно з рис. 3.30, електропровідність аноліту практично не релаксує, оскільки, як вже відзначалося вище, глибина його активації є суттєво меншою, ніж у католіті.



1, 2, 3, 4 – католіт відібраний у момент часу $t_{в3}$, $t_{в2}$, $t_{в1} - t_{в2}$, $t_{в1}$ відповідно;
 5, 6, 7, 8 – аноліт відібраний у момент часу $t_{в1}$, $t_{в1} - t_{в2}$, $t_{в2}$, $t_{в3}$ відповідно

Рисунок 3.29 – Релаксація значень рН зразків аноліту і католіту, відібраних на різних етапах процесу ЕХА водопровідної води

У католіті (рис. 3.31) релаксація відбувається для всіх зразків у дослідженому діапазоні глибин активації.

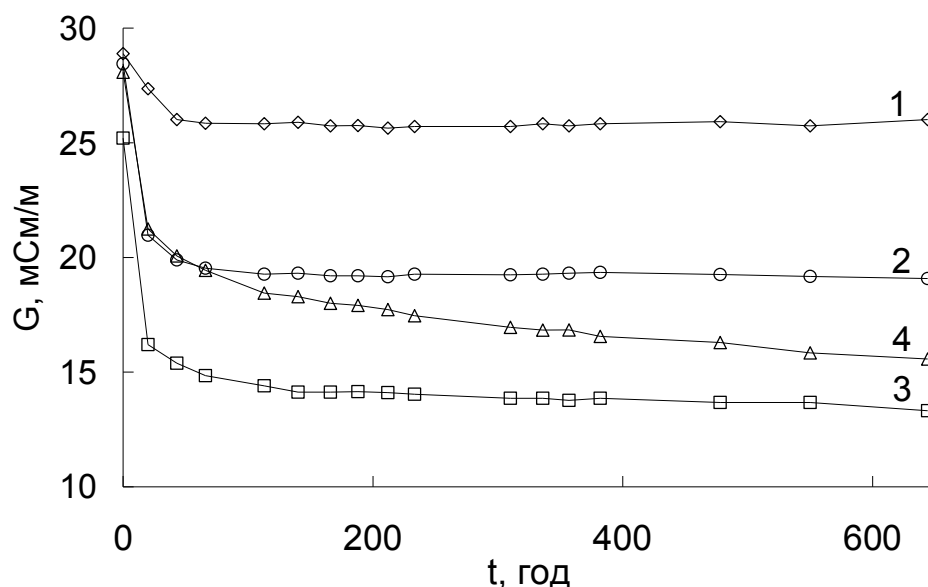


1, 2, 3, 4 –аноліт відібраний у момент часу $t_{в1}$, $t_{в1} - t_{в2}$, $t_{в2}$, $t_{в3}$ відповідно

Рисунок 3.30 – Релаксація значень питомої електропровідності зразків аноліту, відібраних на різних етапах процесу ЕХА водопровідної води

Порівнюючи криві 1, 2 на рис. 3.29 та криві 3, 4 на рис. 3.31, бачимо, що незначна релаксація показника рН супроводжується значною релаксацією питомої електропровідності.

Отже, встановлено, що після електрохімічної активації у діафрагмовому електролізері отримана метастабільна вода зазнає релаксаційних змін. Причому і для аноліта, і для католіта процес основних змін відбувається, згідно оптичних досліджень, вимірювань рН та електропровідності протягом двох діб після активації. Показано, що на релаксацію впливають як хімічні перетворення, так і релаксаційна та орієнтаційна поляризація кластерних структур води [164]. Збільшення вмісту розчинених у воді іонів перешкоджає формуванню великих водних кластерів і призводить до зменшення впорядкованості активованого розчину. І тут постає проблема збереження метастабільного стану одержаних ЕХА розчинів.



1, 2, 3, 4 –католіт відібраний у момент часу $t_{в1}$, $t_{в1} - t_{в2}$, $t_{в2}$, $t_{в3}$ відповідно

Рисунок 3.31 – Релаксація значень питомої електропровідності зразків католіту, відібраних на різних етапах процесу ЕХА водопровідної води

Як відзначалось вище, найпростішим способом сповільнення релаксаційних процесів є обмеження газообміну активованого розчину з НС.

Порівняння релаксації аноліту, який зберігався у відкритій та закритій (без газового прошарку) посудинах, яке наведено на рис. 3.32, показало, що у відкритій посудині релаксація відбувається більш глибоко. Цей експеримент додатково підтверджує те, що релаксаційні процеси зумовлені як хімічними причинами – газообмін з НС, так і структурною перебудовою – руйнуванням кластерів у самому розчині [163].

Інша картина спостерігається у католіті, який зберігався як у відкритій, так і у закритій посудині. І рН (рис. 3.33), і ОВП релаксують, причому у випадку зберігання у відкритій посудині основні зміни відбуваються значно швидше. Основною причиною релаксації католіту вважається наявність розчиненого водню [166], однак, як вже зазначалося вище, поряд зі змінами хімічного складу у католіті також проходять структурні зміни, аналогічні до структурних змін у

аноліті. Отже, причиною релаксаційних процесів у католіті є вихід молекулярного водню у газову фазу та структурна перебудова метастабільних кластерів.

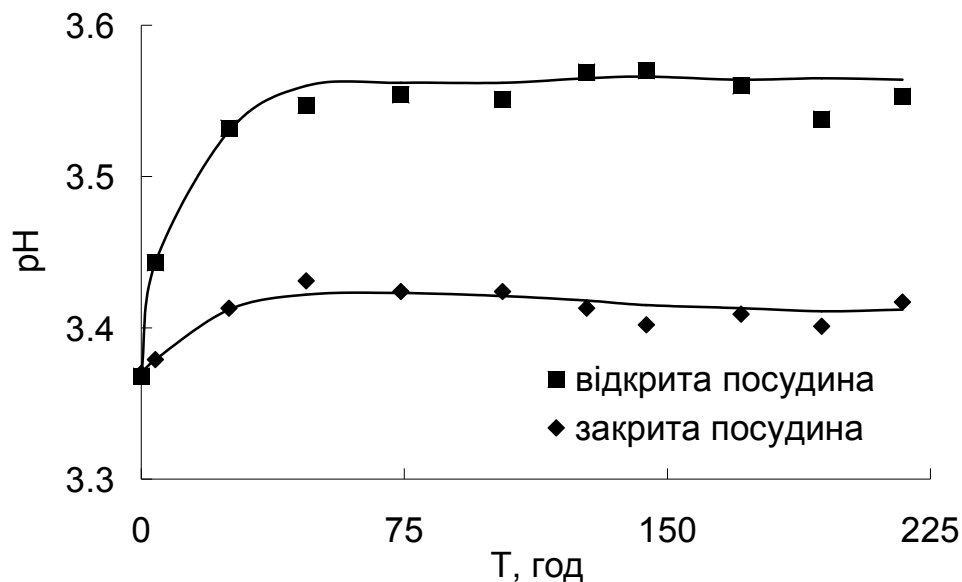


Рисунок 3.32 – Релаксація рН аноліту з часом

У роботі [167] показано, що зберегти розчинені у воді гази та метастабільну структуру дозволяє заморожування. Для перевірки цієї інформації зразки ЕХА розчинів одразу після активації, розливались у пластикові посудини об'ємом 15 мл та охолоджувались до температури -5 C° . В такому температурному режимі зразки перебували протягом 120 годин, після цього вони розморозувались та зберігались за стандартних умов. Встановлено, що після проведеного витримування у замороженому стані усі контрольовані параметри розчинів були такими ж, як і до заморожування. А при подальшому зберіганні вони, як і для раніше досліджених розчинів, релаксували, причому основні зміни проходили у межах двох діб після розморозування.

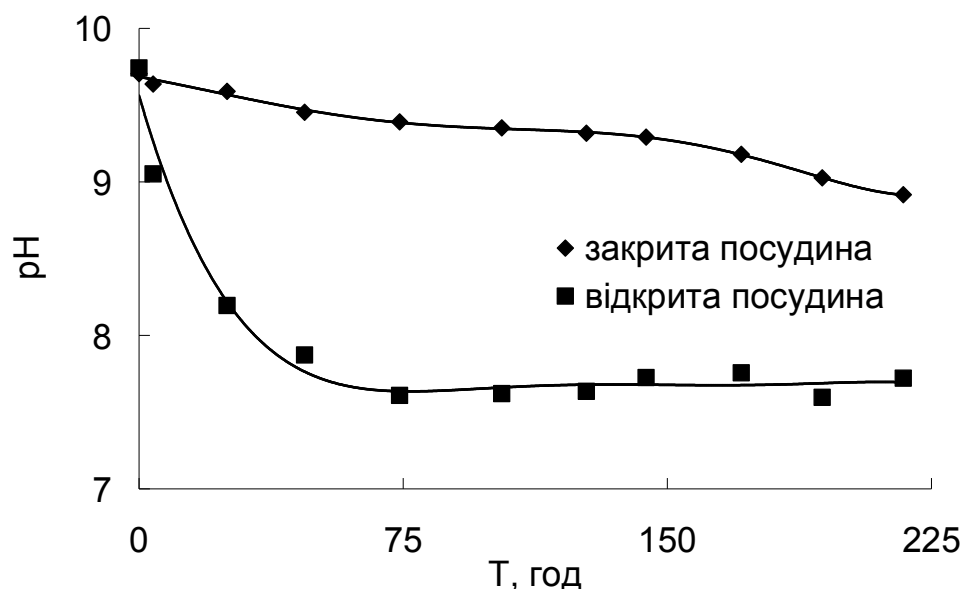


Рисунок 3.33 – Релаксація рН католіту з часом

Отже, проведені дослідження показують, що водневий показник рН та окисно-відновний потенціал католіту та аноліту релаксують до квазістабільного стану при зберіганні протягом 50 годин. Визначальним хімічним чинником у цих процесах є наявність надлишкового розчиненого кисню у аноліті та водню у католіті. Для зменшення релаксації через цю причину і аноліт, і католіт доцільно зберігати у закритих посудинах без газового прошарку. Однак паралельно відбувається релаксаційна та орієнтаційна деполаризація кластерних структур води, яка також спричинює релаксацію вказаних параметрів. Ці процеси можна зупинити заморожуванням. Зберігання аноліту та католіту в замороженому стані забезпечує стабільність значень рН та ОВП.

Висновки до розділу 3

Для зменшення енергозатратності процесу ЕХА та для підвищення ефективності використання промислових водних розчинів, одержаних шляхом ЕХА, розроблено новий метод контролю процесу активації у діафрагмових електролізерах. Запропонований метод дозволяє забезпечити оперативний

контроль роботи діафрагмового електролізера та точно встановити момент часу завершення приготування розчину, є неруйнівним та відрізняється високою відтворюваністю і може використовуватись у широкому діапазоні мінералізацій та температур вихідного розчину.

Встановлено, що зміна фізико-хімічних параметрів ЕХА водних розчинів зумовлена утворенням стабільних та метастабільних продуктів електролізу, зміною газової підсистеми розчинів та структурним впорядкуванням молекул води та розчинених іонів. Спектральними дослідженнями показано відсутність шкідливих для довкілля як стабільних, так і метастабільних сполук у досліджених ЕХА водних розчинах, а люмінесценція ЕХА розчинів у значній мірі визначається синглетним киснем – важливою сполукою у окислювальних природних процесах.

Досліджено вплив умов одержання та зберігання на властивості ЕХА розчинів та показано, що рН та ОВП католіту та аноліту релаксують до квазістабільного стану при зберіганні протягом 50 годин. Визначальним хімічним чинником у цих процесах є наявність надлишкового розчиненого кисню у аноліті та водню у католіті, тому для зменшення релаксації і аноліт, і католіт доцільно зберігати у закритих посудинах без газового прошарку. Показано важливість контролю процесу активації, оскільки надлишкова активація, крім додаткової втрати енергії, сповільнює релаксаційні процеси, а відтак збільшує екологічне навантаження при скиданні невикористаних активованих розчинів у НС.

Таким чином, на основі одержаних залежностей сформовано теоретичні засади створення ЕКБ технологій одержання промислових водних розчинів з використанням ЕХА. Запропонований підхід підвищує ефективність використання ЕХА промислових водних розчинів з мінімальними затратами енергії, робить їх конкурентоспроможними як за технологічними, так і за економічними показниками і дозволяє зменшити техногенне навантаження на НС за рахунок відмови від традиційних промислових розчинів хімічного походження.

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО АКТИВОВАНИХ РОЗЧИНІВ

4.1 Екологічно безпечні технології модифікації поверхні активованих вугільних матеріалів

Виробництво активованого вугілля (АВ) є одним з малотонажних хімічних виробництв. У світі виробляється близько 400 тис. тон вуглецевих сорбентів у рік. У Європі виробляється до 90 тис. тон АВ, у Росії – 30 тис. тон, а в Україні виробництво обмежується кількома десятками тон, що обумовлює необхідність імпорту АВ з-за кордону [168]. Якщо врахувати, що утворення вуглекислоти при спалюванні, хімічній та термічній переробці деревини не включається в баланс загальних викидів і розглядається як природний фон, то виробництво у нашій країні свого АВ на основі деревини є досить актуальним та потрібним. Особливо якщо брати за основу технології перероблення відходів деревообробної галузі, оскільки, за даними [169], щороку таких відходів в Україні утворюється близько 40 млн. тон. Їх перероблення дозволить отримати вітчизняне АВ та зменшити екологічну шкоду від накопичення цих відходів. Однак важливим залишається питання подальшого модифікування отриманого деревного АВ для конкретного технічного застосування.

Нами було розглянуто можливість застосування ЕХА води для модифікації поверхні АВ з метою використання як матеріалу електродів суперконденсаторів з водним електролітом. Такі конденсатори хоча і мають невеликі робочі напруги – близько 1 В – але їхні питомі характеристики потужності є вищими ніж у інших типів суперконденсаторів. Якщо врахувати прогноз розвитку наноелектроніки у найближчі роки, то робочі напруги не перевищуватимуть 1 В [170], а це дозволить використовувати суперконденсатори як джерело резервного живлення систем пам'яті та налаштувань цифрових пристроїв.

Досліджено екологічно безпечну технологію модифікування поверхні АВ для зміни складу поверхневих груп для виготовлення електродів суперконденсаторів зі збільшеною питомою ємністю.

Традиційні способи постмодифікації поверхні АВ для виробництва електродів суперконденсаторів передбачають окислення матеріалу у рідкій фазі хімічно активних речовин (сірчаної, азотної кислоти, пероксисульфату амонію тощо), окислення у газовій фазі за підвищених температур (озонування, суміш кисню та водяної пари), теплову обробку в інертному середовищі тощо. Вище згадані способи дозволяють підвищити питому ємність електродів суперконденсаторів, однак вони є енерго- та ресурсоемкими та вимагають складної та затратної очистки відходів.

Об'єктом даного дослідження було АВ марки БАУ, Norit Supra та Аусфер з розміром частинок 45–63 мкм. Для забезпечення необхідного гранулометричного складу вугілля спершу подрібнювалось та піддавалось процесу сепарації.

Для активації було використано розчини КСІ марки осч у дистильованій воді з концентраціями 0,00007, 0,0001, 0,0007, 0,001 та 0,003 М. Відбір зразків активованих розчинів здійснено для кожної концентрації солі у момент часу $t_{кc1}$, $t_{кc2}$ та $t_{кc3}$ (рис. 3.8). У кожен відібраний розчин поміщено наважку АВ та витримано протягом 6–96 годин. Модифіковане АВ було відфільтроване та висушене на повітрі. Після цього з нього були виготовлені електроди для електролітичних конденсаторів. Як армуючу основу електродів було використано нікелеву сітку, зв'язуючим компонентом слугував полівілдентофторид. Дослідження проводили у водному електроліті – 30-ти % розчині гідроксиду калію, оскільки органічні електроліти та технології їх отримання завдають значної шкоди довкіллю.

Для встановлення питомих характеристик електролітичних конденсаторів виміряно гальваностатичні заряд-розрядні цикли. Розрахунок питомої ємності С матеріалу, з якого виготовлено електроди, проведено за формулою:

$$C = \frac{2\Delta q}{m_a \Delta U}, \quad (4.1)$$

де Δq – заряд, який пройшов крізь електричне коло при розряді, визначається добутком сили струму та часу протікання цього струму;

m_a – активна маса електрода, що є масою АВ без зв'язуючого компоненту;

ΔU – зміна різниці потенціалів між електродами під час проходження заряду Δq .

Множник 2 у формулі показує на те, що ПЕШ утворюється на кожному електроді конденсатора.

Залежність питомої ємності експериментальних суперконденсаторів подвійного електричного шару на основі модифікованого вугільного матеріалу від концентрації електрохімічно активованого водного розчину *KCl* при постійному часі активації та експозиції наведено у табл. 4.1, а вплив часу експозиції представлено у табл. 4.2.

Проведене дослідження з кожним модифікованим АВ показало, що оптимальним є час витримування 12 год при концентрації солі у вихідному розчині 0,001 М [171].

Можливою причиною зміни питомої ємності є зміна гідрофобно-гідрофільних властивостей поверхні, які визначаються складом кисневмісних поверхневих груп [172]. Дослідження гідрофільності проводилося наступним чином.

На етапі $t_{к2}$ процесу ЕХА відбирались проби активованих розчинів та проводилась експозиція АВ у цих пробах тривалістю 12 год. Водночас, аналогічна експозиція проводилась у дистильованій воді та вихідному розчині *KCl*. Потім з висушеного АВ виготовляли таблетки діаметром 6 мм та висотою 3–4 мм. Для запобігання руйнуванню при вимірюваннях до складу таблеток вводився полівілдентофторид у кількості до 15 мас.%, який виконував роль зв'язуючого компоненту. З отриманих геометричних розмірів визначали об'єм таблетки V та розраховували пористість матеріалу за формулою:

$$\Pi = 1 - \frac{m_{AB}}{V \rho_{AB}} - \frac{m_{ПВДФ}}{V \rho_{ПВДФ}}, \quad (4.2)$$

де m_{AB} – маса АВ у таблетці;

$\rho_{AB} = 2,26 \text{ г/см}^3$ – істинна густина АВ (за результатами рентгенографічних досліджень);

$m_{\text{ПВДФ}}$ – маса полівідентофториду у таблетці;

$\rho_{\text{ПВДФ}} = 1700 \text{ кг/м}^3$ – густина полівідентофториду.

Таблиця – 4.1 Залежність питомої ємності вугільного матеріалу від концентрації електрохімічно активованого водного розчину КСІ

№	Тип вугільного матеріалу	Питома ємність, Ф/г
1	Немодифікований вугільний матеріал	38,1
2	Вугільний матеріал після експозиції у дистильованій воді	41,5
3	Вугільний матеріал після експозиції у 0,00007 М водному розчині КСІ	42,7
4	Вугільний матеріал після експозиції у ЕХА водному розчині КСІ з концентрацією 0,00007 М	46,0
5	Вугільний матеріал після експозиції у 0,001 М водному розчині КСІ	42,7
6	Вугільний матеріал після експозиції у ЕХА водному розчині КСІ з концентрацією 0,001 М	47,9
7	Вугільний матеріал після експозиції у 0,003 М водному розчині КСІ	42,4
8	Вугільний матеріал після експозиції у ЕХА водному розчині КСІ з концентрацією 0,003 М	46,4

ЕХА проводилась до настання моменту часу $t_{\text{кц}3}$ та $t_{\text{кц}2}$ у випадках 4 та 6 відповідно, а час експозиції – 12 годин у всіх випадках.

Таблиця 4.2 – Залежність питомої ємності вугільного матеріалу від часу експозиції у електрохімічно активованому аноліті

№	Тип вугільного матеріалу	Питома ємність, Ф/г
1	Немодифікований вугільний матеріал	38,1
2	Вугільний матеріал після 6 годин експозиції	43,7
3	Вугільний матеріал після 12 годин експозиції	47,9
4	Вугільний матеріал після 24 годин експозиції	42,6

Концентрація водного розчину KCl становила 0,001 М у всіх випадках, ЕХА тривала до настання моменту часу $t_{к2}$.

Об'єм гідрофобних і гідрофільних пор визначено зважуванням одержаних таблеток на повітрі, після витримування у воді та витримування у гептані. Гептан характеризується малим кутом змочування АВ, тому він заповнює весь простір пор, а вода – лише гідрофільні пори. Знаючи густину води і гептану, можна розрахувати поглинутий таблеткою об'єм, а, врахувавши попередньо визначену пористість – і частку гідрофільних та гідрофобних пор. Отримані результати зведено у табл. 4.3.

Отримані результати показують, що після обробки активованим розчином зростає гідрофільність АВ. Така зміна проявляється у виникненні додаткових чи перерозподілі вже існуючих поверхневих груп [171, 172] без використання екологічно небезпечних кислотних модифікаторів, які застосовуються у традиційних технологіях модифікації АВ. Такі технології вимагають значних витрат енергетичних та сировинних ресурсів та становлять значну загрозу гідросфері через великі об'єми відходів.

Таблиця 4.3 – Гідрофільні та гідрофобні властивості поверхні вихідного та модифікованого АВ

Вид вугільного порошку	Заповнення вільного простору гептаном, %	Заповнення вільного простору водою, %	Гідро-фільна поверхня, %	Гідро-фобна поверхня, %
Вугілля БАУ вихідне	69	31	46	54
Вугілля БАУ оброблене розчином КСІ	75	31	41	59
Вугілля БАУ оброблене ЕХА розчином КСІ	73	67	92	8
Вугілля NS вихідне	80	31	39	61
Вугілля NS оброблене розчином КСІ	79	37	47	53
Вугілля NS оброблене ЕХА розчином КСІ	78	47	61	39
Вугілля Аусфер вихідне	82	10	12	88
Вугілля Аусфер оброблене розчином КСІ	77	11	15	85
Вугілля Аусфер оброблене ЕХА розчином КСІ	83	13	16	84

Використано аноліт ЕХА розчину, що піддався електрохімічній обробці до настання моменту часу $t_{к2}$.

4.2 Використання електрохімічно активованих водних розчинів як води замішування будівельного гіпсу

Досліджено вплив ЕХА води замішування на фізико-механічні властивості гіпсового каменю. За хімічним складом гіпс нетоксичний, виробляється з

природної сировини, а перетворення двогідрату сульфату кальцію дозволяє отримати виріб з хімічною формулою, закладеною у природному мінералі. Завдяки цим властивостям гіпсове в'язуче є екологічно чистою речовиною, що дозволяє отримати кінцеві вироби на його основі не змінюючи кругообіг речовин у природі. Тому в умовах боротьби за відновлення екологічної рівноваги природних та антропогенних систем значно зросли обсяги виробництва гіпсових в'язучих та виробів на їх основі.

Однак для підвищення економічних показників виробництва гіпсових в'язучих матеріалів використовують різноманітні модифікатори та пластифікатори, що сприяють підвищенню міцності кінцевого продукту, скороченню термінів досягнення розпалубочної міцності, зменшенню норм витрат сировини, тощо. Для цих цілей використовують такі екологічно небезпечні речовини, як суміш натрієвих солей продуктів поліконденсації з формальдегідом сульфонованих ароматичних вуглеводів, отриманих під час каталітичного крекінгу та піролізу нафтопродуктів і навіть найпростіший з існуючих модифікаторів – лимонна кислота, залишає 1,4 т відходів цитрогіпсу на 1 т одержаної кислоти.

Для дослідження використано будівельний гіпс Г-5 Н ІІ (виробництва ПАТ «Івано-Франківськцемент» та ВАТ «Мамалигівський гіпсовий завод»). Оскільки під час ЕХА відбувається ряд конкуруючих процесів, що обумовлюють зміну різних властивостей гіпсового каменю доцільно дослідити вплив води замішування, отриманої на різних етапах ЕХА. Тож у якості води замішування використано вихідну водопровідну воду ($t_{в0}$) та електрохімічно активовані розчини, відібрані у $t_{в1}$, $t_{в2}$, $t_{в3}$ та посередині часового проміжку між $t_{в1}$ та $t_{в2}$ (рис. 3.2.а). Фізико-механічні властивості гіпсового каменю визначали на зразках-балочках розміром 40x40x160 мм згідно з ДСТУ Б В.2.7–82:2010.

Встановлено, що використання і аноліту, і католіту для замішування змінює час тужавіння будівельного гіпсу (рис. 4.1, 4.2). Причому тужавіння починається і закінчується найшвидше і для аноліту, і для католіту, відібраних посередині часового проміжку між $t_{в1}$ та $t_{в2}$, а найбільший проміжок часу між

початком та кінцем тужавіння (4,5 хвилини) зафіксовано при дослідженні зразка, замішаного на католіті, відібраному у t_{B2} , тобто у момент часу, що відповідає максимальній глибині активації.



Рисунок 4.1 – Терміни тужавіння гіпсового в'язучого, приготовленого з використанням аноліту ЕХА водопровідної води

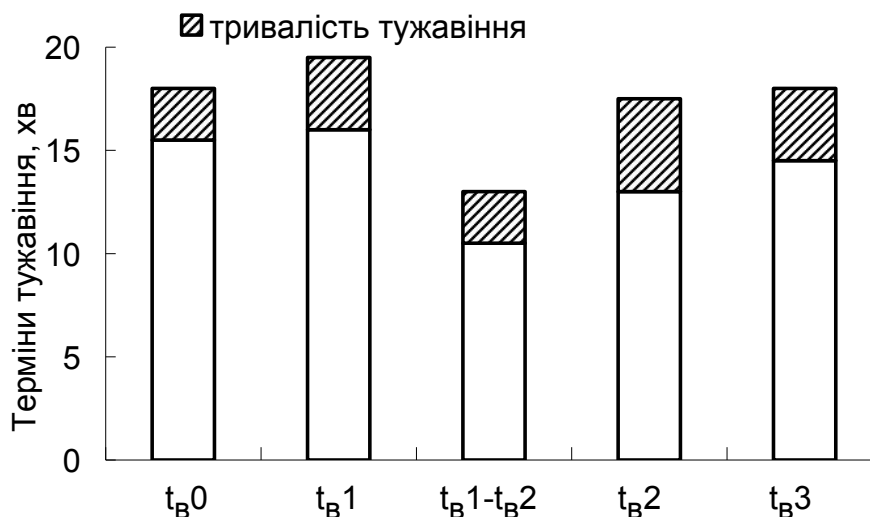


Рисунок 4.2 – Терміни тужавіння гіпсового в'язучого, приготовленого з використанням католіту ЕХА водопровідної води

Усереднені результати випробувань гіпсових зразків-балочок при згині наведено на рис. 4.3, а при стиску – на рис. 4.4. Найкращий результат отримуємо при замішуванні будівельного гіпсу католітом, відібраним у t_{B2} – міцність при згині зростає на 31 %, а при стиску – на 29 % [173].

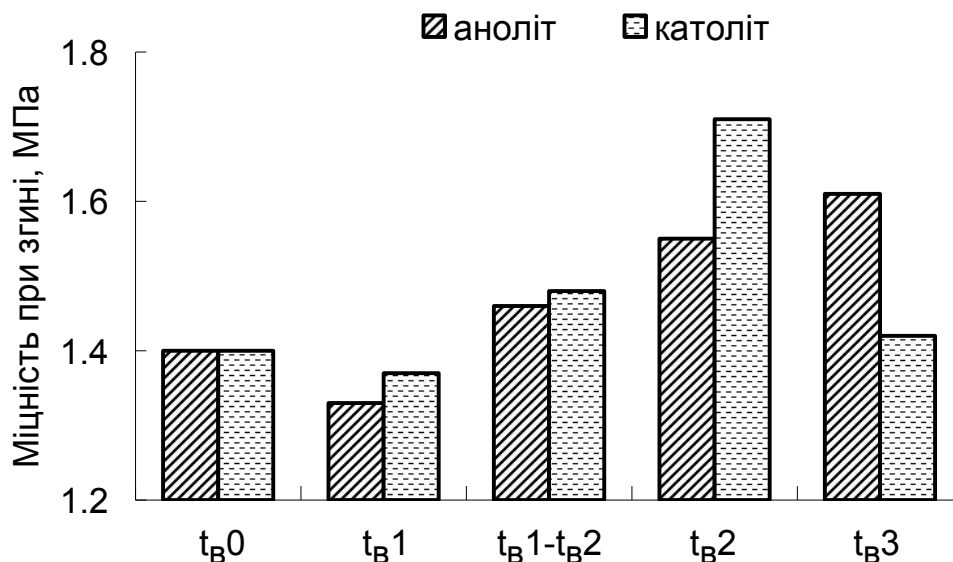


Рисунок 4.3 – Міцність при згині зразків гіпсового каменю, приготовленого з використанням ЕХА розчинів у якості води замішування

В основі процесів, що зумовлюють тверднення гіпсових в'язучих речовин, лежить здатність цих речовин при взаємодії з водою утворювати перенасичені розчини. Для будівельного гіпсу, який складається, в основному, з β -модифікації напівводного гіпсу ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), це означає, що його розчинність у воді є більшою, ніж розчинність продукту реакції гідратації – двоводного гіпсу.

Такі перенасичені по відношенню до двоводного гіпсу розчини нестійкі і переходять у більш стійкий стан шляхом кристалізації двогідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. У результаті цього в розчині встановлюється менша концентрація сірчаноокислого кальцію, а це, в свою чергу, дає можливість розчинитися новій порції напівводного гіпсу до утворення насиченого, а далі – перенасиченого розчину, з

якого знову будуть виділятися кристали двоводного сульфату кальцію у дрібнодисперсному стані. Процеси розчинення гіпсового в'язучого і кристалізація двоводного гіпсу з перенасиченого розчину взаємопов'язані і протікають одночасно до практично повного перетворення гіпсового в'язучого у двоводний гіпс [174].

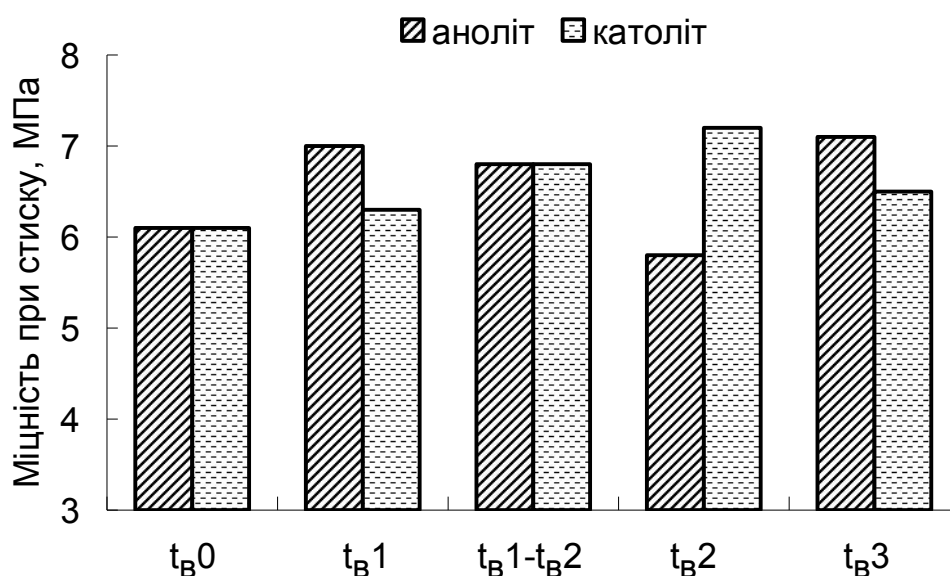
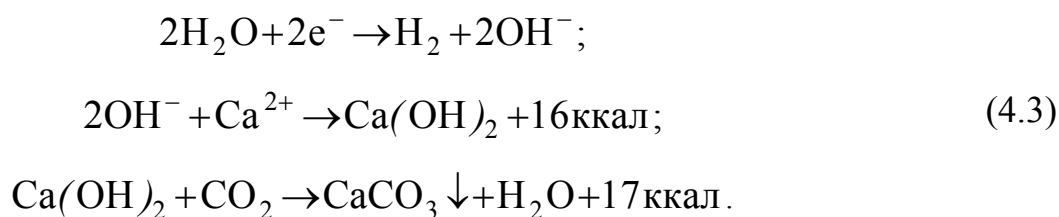
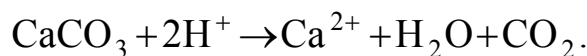


Рисунок 4.4 – Міцність при стиску зразків гіпсового каменю приготовленого з використанням ЕХА розчинів у якості води замішування

Отже, на процес кристалізації гіпсу впливають як хімічний склад води, так і наявність включень нано- та субмікронних розмірів, які виступають центрами кристалізації. Такими центрами можуть бути частинки CaCO_3 , які утворюються у католіті із солей твердості під час ЕХА водопровідної води:



Причому в $t_{в2}$ їхня кількість є максимальною, оскільки при подальшій активації внаслідок доброї проникності діафрагми аноліт, який має кислу реакцію, попадає з анодної камери у катодну і викликає розчинення CaCO_3 :



Для перевірки впливу дисперсної фази CaCO_3 у воді замішування на механічні властивості гіпсового каменю було відібрано католіт при активації до $t_{в2}$. Відібраний розчин охолоджено до кімнатної температури; частину розчину відфільтровано через фільтр «синя стрічна» з розміром пор 2–4 мкм. Зміну часу тужавіння гіпсового в'язучого, приготовленого з використанням цих розчинів показано на рис. 4.5, а механічних властивостей гіпсового каменю – на рис. 4.6.

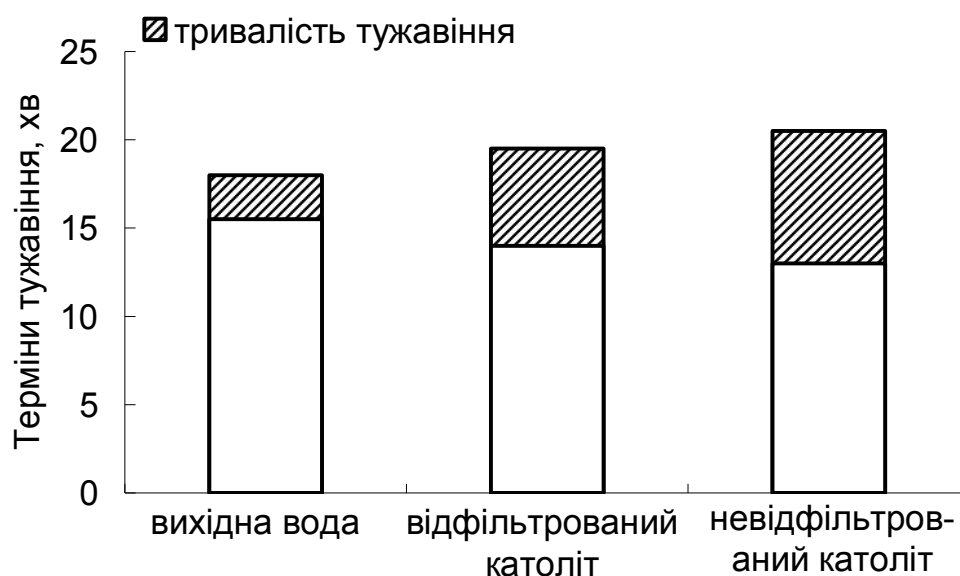


Рисунок 4.5 – Терміни тужавіння гіпсового в'язучого, приготовленого з використанням ЕХА водопровідної води

Як видно з цих рисунків у разі використання як води замішування відфільтрованого католіту, вдається досягнути проміжних значень часу тужавіння гіпсового тіста і міцності гіпсового каменю ніж при роботі з вихідною водою або невідфільтрованим католітом. Цей експеримент показує значний

вплив наявності у католіті дисперсної фази CaCO_3 на терміни тужавіння та фізико-механічні властивості гіпсового каменю.

Для утворення CaCO_3 згідно рівняння (4.3), важливу роль відіграє гідроксид кальцію, який є регулятором термінів тужавіння. Отже, синергія впливів карбонату та гідроксиду кальцію спричинюють зміну тривалості тужавіння та механічних властивостей гіпсового каменю [175].

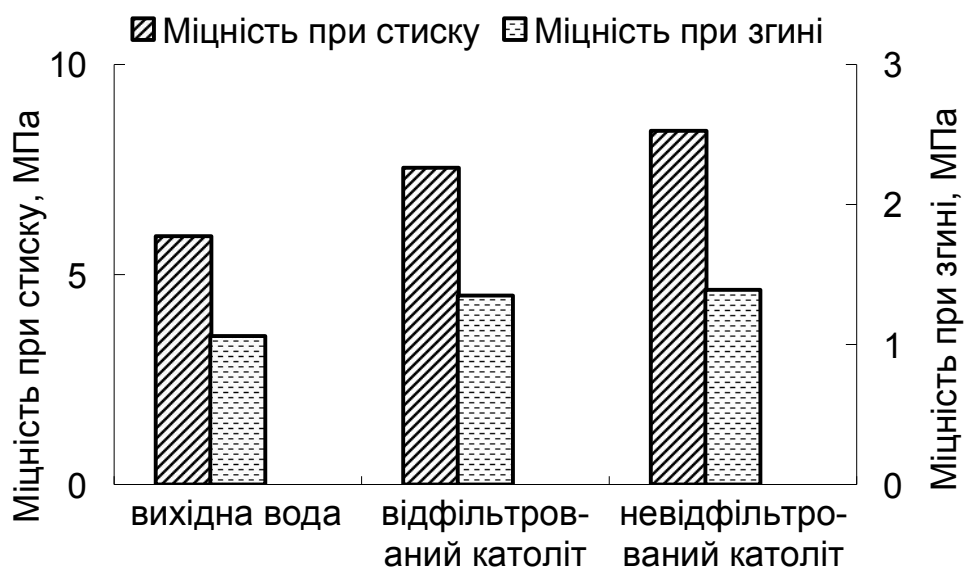


Рисунок 4.6 – Міцність гіпсового в'язучого, приготовленого з використанням ЕХА водопровідної води

Для оцінки вмісту дисперсної фази карбонату кальцію проведено дослідження спектрів оптичного пропускання у області 220–700 нм. Католіт, відібраний у $t_{в2}$, має найбільше поглинання у широкому спектральному діапазоні, а це означає, що при проходженні світла відбувається найбільше розсіювання на дрібнодисперсних частинках. Водночас взаємне розташування спектрів оптичного пропускання католіту, відбраного у $t_{в2}$ та $t_{в3}$ вказує на значне зменшення розсіювання католіту, відбраного у $t_{в3}$. Отриманий результат можна пояснити тим, що в процесі довготривалої активації водопровідної води

відбувається проникнення аноліту через діафрагму та розчинення CaCO_3 у католіті.

Встановлено суттєвий вплив ЕХА води замішування на фізико-механічні властивості будівельного гіпсу. Синергія впливів карбонату та гідроксиду кальцію спричинюють зміну тривалості тужавіння та механічних властивостей гіпсового каменю, що дозволяє відмовитись від використання одразу двох видів хімічних модифікаторів – регуляторів термінів тужавіння та зміцнювачів. Встановлено, що визначальну роль у такому впливі відіграє глибина активації. Отже, контроль глибини активації визначає властивості кінцевого продукту та забезпечує оптимальне співвідношення продуктів ЕХА ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3), що відповідають за регулювання термінів тужавіння гіпсового тіста, та процеси кристалізації гіпсу [173, 175].

4.3 Екологічна безпека біологічної дії електрохімічно активованих водних розчинів

Сьогодні відомо таке фундаментальне явище, як вплив слабких зовнішніх полів на живі організми [94, 176, 177]. Поряд із моделями, які показують вплив таких полів безпосередньо на організм чи живу клітину, є думки, що частина біологічних ефектів може бути пов'язана з дією цих факторів на саму воду. Іншими словами, вода є сенсором слабких фізичних та хімічних впливів, які змінюють її фізико-хімічні властивості і біологічну активність, тобто набути здатність впливу на процеси життєдіяльності біологічних об'єктів. Біологічна рідина всередині клітин містить білки та іони, які разом з водою характеризуються певною структурною впорядкованістю. За допомогою сил коротко- і далекодії забезпечується стабілізація молекул води, іонів та інших частинок [178]. Енергія індуктивних ефектів [179] є основною силою, яка активно впливає на розподіл гідратованих іонів. Це робить поляризовані шари води мобільними, здатними швидко перебудовуватися на зовнішні та внутрішні вимоги живої протоплазми. Утворене електричне поле, яке є складовою частиною ендоекології клітини, здатне не лише захищати молекули білка від

пошкоджуючого впливу агентів зовнішнього середовища, але і активно впливати на їхню внутрішню конформаційну структуру за активної участі молекул води. Отже, змінивши властивості води, використавши ЕХА, можна змінити і її біологічну активність. Однак, як уже зазначалося у параграфах 1.1 та 1.4, механізми біологічної дії ЕХА водних розчинів остаточно не встановлені [26, 180, 181]. Це вимагає дослідження впливу таких розчинів на біоб'єкти різного рівня організації у контексті розроблення ЕКБ технології одержання дезінфектантів, оскільки саме технологія одержання і визначає ефективність та екологічність дезінфікуючого розчину [15, 182].

Якщо брати за основу аноліт, утворений під час ЕХА водного розчину хлориду натрію, то у ньому визначальну роль для дезінфекції відіграватимуть хлорноватиста кислота HClO і гіпохлорит-аніони ClO^- . При рН, близькому до нейтрального, їхні концентрації приблизно однакові. Зменшення рН призводить до зсуву рівноваги реакції $\text{HClO} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ у напрямі зростання концентрації HClO , а збільшення рН – до зростання вмісту гіпохлорит-аніонів. Також не останню роль відіграють утворені з пероксиду водню H_2O_2 сполуки, які володіють високою антимікробною активністю:

HO_2^- – аніон гідропероксида;

O_2^{2-} – пероксид-аніон;

O_2^- – супероксид-аніон;

HO_2 – супероксид водню;

HO_2^* – радикал пероксиду водню.

Можливим є утворення надзвичайно реакційно-здатного синглетного кисню $^1\text{O}_2$. Вивчення механізмів дії активованих водних розчинів, проведене в [5, 180], показало, що дуже важливою складовою біологічної активності ЕХА водних розчинів є не лише наявність пероксидних сполук, але зміна газового складу продуктів активації, в першу чергу – зміна вмісту кисню, який є причиною утворення таких активних сполук як синглетний кисень, озон та атомарний кисень. Одним з чутливих методів дослідження, що дозволяє встановити не лише наявність домішок різного походження, але і молекулярного

та атомарного кисню у різних формах є люмінесценція водних розчинів. Як зазначалося у параграфі 3.2, під час ЕХА вміст синглетного кисню у водному розчині збільшується, а отже, зростає і його біологічна активність. Разом з тим, оптичні дослідження показали самоорганізацію структур, які утворюються у системі молекул води, пов'язаних водневими зв'язками, і розчинених молекул та іонів.

Прояви таких структур на рівні окремих молекул найкраще досліджувати у взаємодії з функціональною основою біологічних об'єктів – молекулами білка, як найважливішою частиною біологічних рідин.

Вивчення переведених дегідратацією у твердий стан біологічних рідин, призвели до створення нового наукового напрямку – функціональної морфології біологічних рідин. Найчастіше використовується метод клиновидної дегідратації [183], який із краплі біологічної рідини – сироватки крові, слини, спинномозкової рідини, тощо – дозволяє отримати плівку-фацію, структура якої визначається якісними та кількісними параметрами досліджуваної рідини. Не дивлячись на те, що цей метод має застосування у практичній медичній діагностиці, багато питань щодо біофізичних та біохімічних процесів, які відбуваються під час дегідратації, до кінця не з'ясовані. Встановлено, що у фаціях біологічних рідин розчинені речовини розміщуються у певному строго визначеному порядку у вигляді концентричних зон [183], що дозволяє змоделювати процес дегідратаційної самоорганізації з використанням певних фізичних явищ, характерних, наприклад, для колоїдних розчинів [116]. Не менш важливим є дослідження процесів, що визначають механізм формування структури біологічної рідини [184, 185]. А ця структура пов'язана, у першу чергу, зі структурою та властивостями води.

Фотографії фації модельного розчину на основі дистильованої води показано на рис. 4.7, а на основі електрохімічно активованої води – на рис. 4.8 – рис. 4.10. Як видно з фотографій – отримано типову картину фації – по краю розміщений білковий валик, а в середині білково-сольова зона.

На відміну від звичайної води, фації на основі ЕХА води відрізняються якраз цією білково-сольовою областю. На рис. 4.7 видно, що у ній є значна

кількість правильних кристалів солі із дендритними зародками, а на рис. 4.8 видно різницю у характері росту дендритів біля білкового валика.

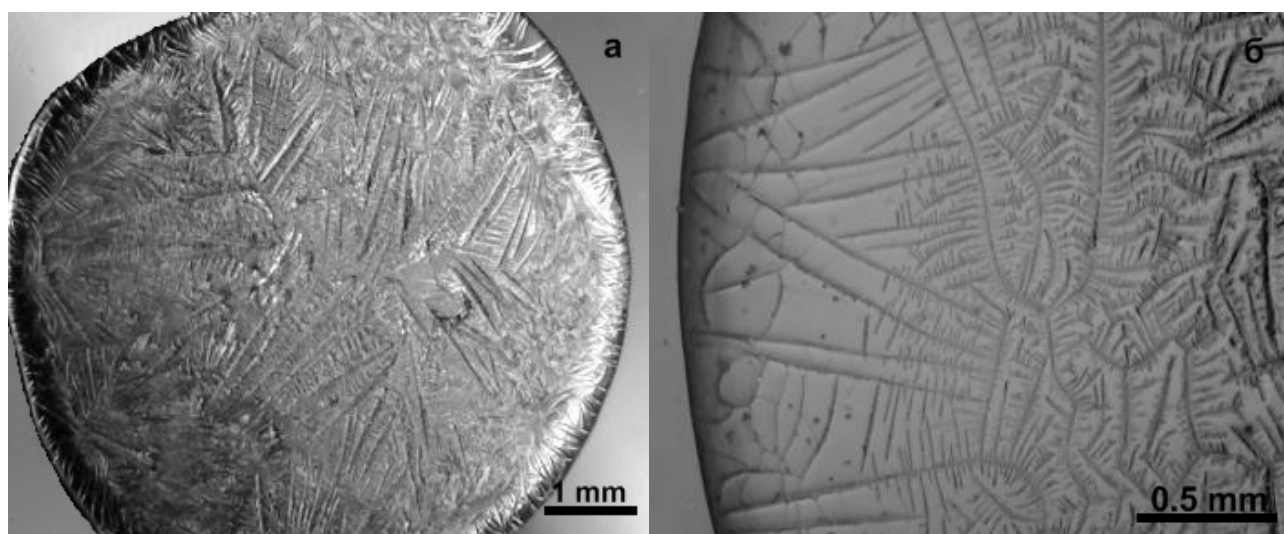


Рисунок 4.7 – Фації модельного розчину на основі дистильованої води при збільшенні: а) $\times 21$, б) $\times 72$

Природа кристалів у фаціях білково-сольових розчинів до кінця не з'ясована. В одних роботах вважається [186], що білок і сіль розділені, на межі кристал-розчин відбувається повне витіснення білка кристалом, що росте, у результаті чого білок накопичується поблизу поверхні кристалу. З другого боку, є роботи [187], де вказується, що розділення на окремі фази не відбувається, кристали – це білково-сольові мезокомпозиції, а трикутні кристали вздовж граней дендрита є кристалами солі. Аналіз роботи [188] також показує, що, найімовірніше, розділення на білкову і сольову фази не відбувається.

Однак на рис. 4.8-рис. 4.10 чітко видно, що поряд із дендритами утворилися кристали солі правильної форми, тобто заміна дистильованої води на електрохімічно активовану призводить до якісно нового утворення у фації [184, 185].

Розглянемо можливі причини цього явища. Процес кристалізації розділяють на два етапи: утворення зародку кристала і його подальший ріст. Зародок може утворитися тільки у перенасиченому розчині. Вважається [189], що спочатку зародок кристалу це лише неупорядковане скупчення атомів, іонів або молекул. Поступово всередині цього скупчення частинки розміщуються у вузлах кристалічної ґратки. Отже, структурні особливості перенасиченого розчину впливають на процес росту кристалів.

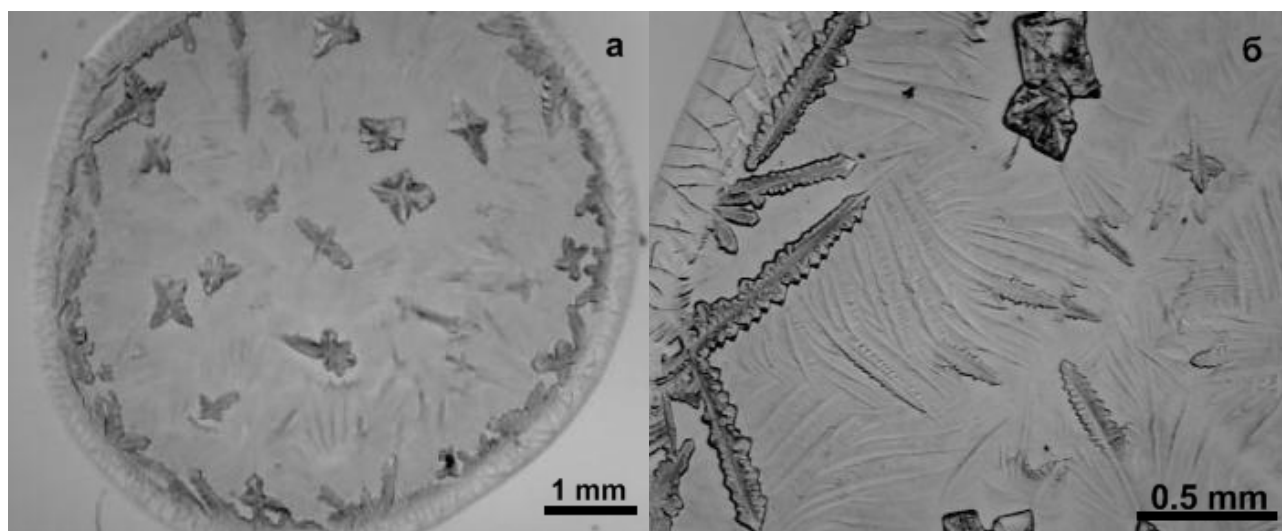


Рисунок 4.8 – Фації модельного розчину на основі аноліту електрохімічно активованої дистильованої води при збільшенні: а) $\times 21$, б) $\times 72$

Вплив домішок, які попадають у воду під час активації і можуть виступати додатковими центрами кристалізації нами не розглядався, оскільки дистильована вода, що використовувалась для формування фацій також попередньо витримувалась у вимкненому електролізері. Заміна електродів активатора зі склографітових на титанові не призводила до зміни картини фацій. Також не змінювався спектр люмінесценції води, яка побувала у активаторі, порівняно з вихідною водою (рис. 3.21, рис. 3.22). Отже, домішки, які можуть попадати у воду з електродів при активації, не впливають на нові утворення у фаціях.

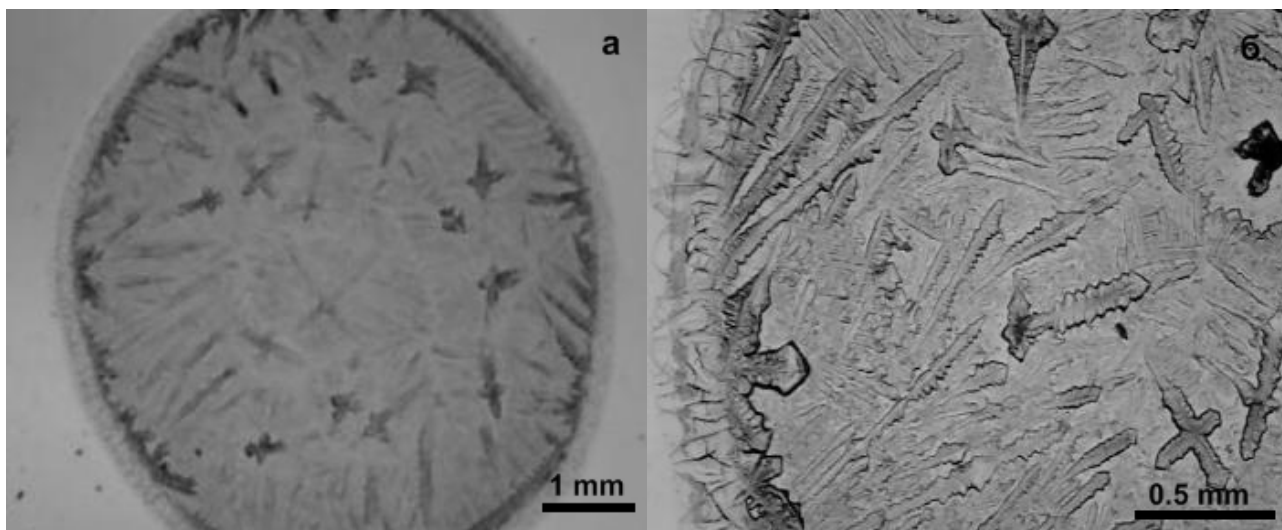


Рисунок 4.9 – Фації модельного розчину на основі католіту електрохімічно активованої дистильованої води при збільшенні: а) $\times 21$, б) $\times 72$

Спостережувані зміни у залежності від значення водневого показника води можна пояснити на основі ідей, запропонованих у [190]. Аноліт за рахунок надлишку протонів H^+ гальмує біологічні процеси та ріст клітин, тобто призводить до таких конформаційних змін білка, при яких утворюються білкові кластерні структури. Як наслідок відбувається сповільнення чи навіть зупинка обмінних процесів у живому організмі. У залежності від тривалості ЕХА отримується не лише різне значення рН аноліту, але й інших властивостей.

Католіт збагачується іонами гідроксилу OH^- , що спричинює пришвидшення обмінних процесів у організмі. Тобто можна сказати, що така вода є природнім допінгом [190] і вона має антиканцерогенні властивості. Такі властивості води для живого організму сприяють, за рахунок відштовхування між іонами гідроксилу, відкриттю каналів у клітинних мембранах (які складаються з різних білків) для проходження мікро- та макроелементів. Таке відштовхування також спричиняє краще розділення білкових молекул, що проявляється у зменшенні товщини білкового валика фацій, отриманих з розчинів на основі католіту, зі збільшенням глибини активації.

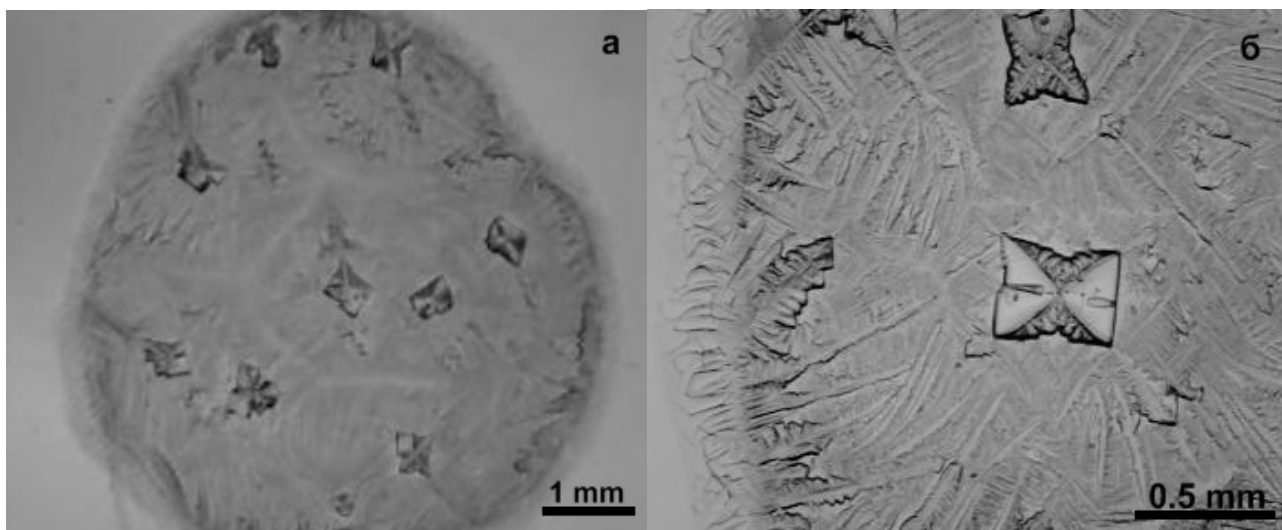


Рисунок 4.10 – Фації модельного розчину на основі суміші католіту та аноліту електрохімічно активованої дистильованої води при збільшенні: а) $\times 21$, б) $\times 72$

Структурні зміни білкової молекули можуть бути викликані зміною рН розчину. З наближенням рН розчину до ізоелектричної точки, яка для альбуміну становить 4,7, багато характеристик білка досягають екстремального значення. У роботі [191] показано, що у фаціях, отриманих із розчинів із різним рН, справді спостерігаються зміни. Однак у фаціях на основі як аноліту, так і католіту, спостерігаються ідентичні кристалічні включення. Тобто залежні від рН конформаційні зміни білкових молекул не впливають на утворення цих кристалів.

Оскільки рН суміші католіту та аноліту практично не відрізняється від рН вихідної дистильованої води, то на структуроутворення фацій та ширину білкового валика визначальний вплив, найімовірніше, матимуть метастабільні властивості отриманої води, а саме некомпенсованість гідратованих зарядів – вільних протонів та електронів.

Щодо структурних змін, які відбуваються у воді під впливом електричного поля, то у [32] показано, що водневі зв'язки між молекулами впорядковуються і у воді утворюються кластери великого розміру – порядку 10^4 нм. Розчинені у такій

воді солі кристалізуються з утворенням фрактальних кристалів на відміну від анізотропних мікрокристалів, які утворюються під час висихання розчину на звичайній воді [192].

Для перевірки впливу глибини ЕХА на молекули білка у водно-солевих модельних розчинах відібрано зразки дистильованої води з різною тривалістю активації (50, 300, 1500 с). Результати досліджень наведено на рис. 4.11.

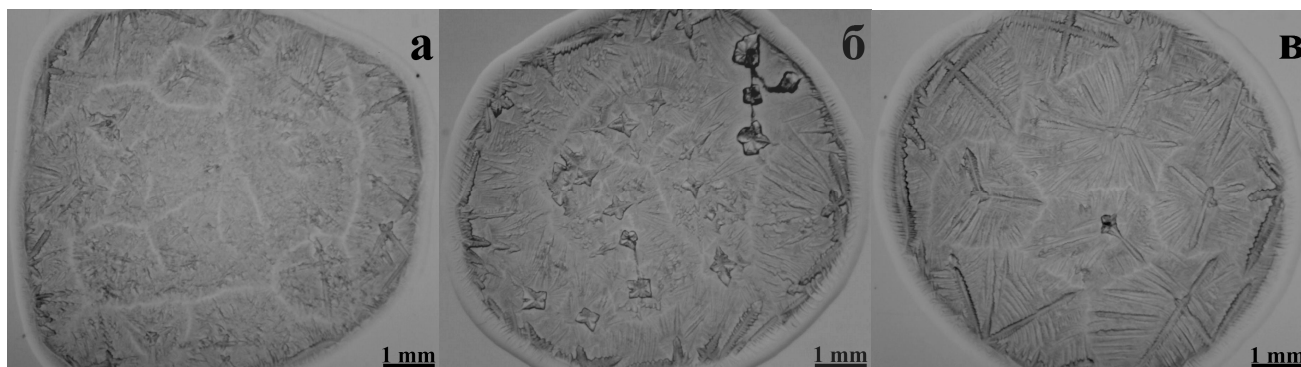


Рисунок 4.11 – Фації модельного біологічного розчину на основі аноліту, відібраного на 50-тій (а), 320-тій (б), 1500-тій (в) секундах ЕХА дистильованої води

Як видно з рис. 4.11 такі структурні особливості фації біологічної рідини, як: ширина білкового валика, формування дендритів, розмір та форма кристалів солі залежать від глибини ЕХА використаної води. Фація аноліту отриманого на 50-ій с активації відрізняється від фації дистильованої води лише шириною білкового валика. Основні структурні зміни спостерігаються під час дослідження аноліту, отриманого на 300-ій с ЕХА: утворились чітко виражені кристали солі, змінилась форма та густина дендритів. Аналогічні зміни спостерігаються і у фації на основі аноліту отриманого на 1500-ій с, тобто після 300-ої с активації зміни, що можуть вплинути на структурні особливості фацій біологічної рідини практично не відбуваються. А це говорить про завершення самого процесу активації з точки зору дії на молекули білка і є важливим технологічним

моментом. Тому під час використання ЕХА розчинів у взаємодії з біологічними об'єктами, зокрема для дезінфекції, необхідно контролювати глибину їхньої активації [185].

Отже, проаналізувавши властивості анолітів як дезінфектантів широкого спектру дії, можна виділити наступні причини їхньої біологічної активності: наявність діючих речовин на основі пероксидних сполук (HO^* – радикал гідроксиду, HO_2^- – аніон пероксиду, $^1\text{O}_2$ – супероксид-аніону, O_3 – озону, O^* – атомарного кисню), а також хлоркисневих сполук (хлорнуватиста кислота HClO , гіпохлорит-аніони ClO^- , гіпохлорит-радикал ClO^* , діоксин хлору ClO_2), якщо аноліт отримувався з водних розчинів хлориду натрію. Така комбінація діючих речовин забезпечує відсутність адаптації мікроорганізмів до біоцидної дії аноліту, а мала сумарна концентрація діючих речовин гарантує повну безпеку для людини та НС [15].

Проаналізувавши причини утворення правильних кристалів, які виникають під час висихання білково-сольових розчинів на основі ЕХА води, можна зробити висновок, що основною причиною цього є модифікація просторової структури асоціатів молекул води – кластерів. Така структурно-впорядкована вода є характерною для біологічних рідин, вона є біологічно активною та виконує імуномодельючі та захисні функції на клітинному рівні, що забезпечує можливість використання активованих розчинів для ЕКБ впливу на процеси життєдіяльності окремих біологічних об'єктів [184].

Основним джерелом розкладання сахарози під час дифузії є життєдіяльність мікроорганізмів. При середньому інфікуванні сокобурякової маси у дифузійному апараті втрати сахарози, обумовлені життєдіяльністю мікроорганізмів становлять 0,1–0,4 % до маси цукрового буряка. Зі збільшенням вмісту мікроорганізмів зростають і виробничі втрати сахарози.

Тому пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів під час екстрагування цукру є важливим завданням. Для ефективного вирішення цього завдання використовують вплив температури, хімічних реагентів, або їх сукупну дію.

Встановлено, що підтримання під час екстракції сахарози з цукрового буряка температури на рівні 74 °С дозволило б ефективно боротись з мікробіологічним забрудненням сировини. Однак з технологічної точки зору це неможливо. За такої температури у дифузному соці різко збільшується вміст пектинових речовин, що негативно впливає на процес його подальшої фільтрації [193]. Тому відмовитись від введення дезінфікуючих засобів, зокрема і у дифузний апарат, наразі неможливо.

Традиційно у цукровій промисловості як дезінфектант для пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів у дифузному апараті використовується формалін. Для підвищення ефективності дії формаліну його додають у жомопресову воду та хвостову частину дифузного апарату у рівних співвідношеннях. Кількість формаліну та періодичність його використання залежить від мікробіологічного зараження дифузного соку і коливається в межах 0,015–0,1 % до маси цукрового буряка.

Однак використання формаліну для дезінфекції викликає все більше застережень зі сторони медиків, екологів та кінцевих споживачів. Формалін належить до II групи речовин, що можуть спричинити ракові захворювання, також характеризується значною алергійністю та сильною токсичною дією на слизові оболонки. Тож його вміст навіть у побічних продуктах цукрового виробництва (жомі та мелясі) може завдати значної шкоди НС та здоров'ю людини. Адже меляса часто використовується як добриво, а жом є кормовою базою для свійської худоби.

У зв'язку з цим відношення до формаліну, як до дезінфікуючого засобу у харчовій промисловості поступово змінюється. У деяких країнах (наприклад, США та Японія) його використання як дезінфектанта у цукровій промисловості повністю заборонено, інші країни суттєво обмежують його використання. Так, у Польщі кількість формаліну не може перевищувати 0,012 % до маси буряка.

Тому пошук альтернативних засобів дезінфекції на цукровому виробництві відбувається досить активно. Наразі досліджено чимало дезінфектантів, які можна розділити на кілька груп:

- хлорвмісні препарати;
- препарати з вмістом активного кисню;
- йодвмісні препарати;
- препарати на основі амонійних сполук.

Використання гіпохлориту натрію під час мийки коренеплодів (1 мг/кг буряка) у поєднанні з його додаванням у живильну воду (4–5 мг/кг буряка) сприяє підтриманню стерильності у дифузійному апараті. Використання цього препарату дозволяє зменшити вміст термофільних мікроорганізмів вдвічі, дріжджів – на 92 %, плісняви на 76 %. Втім, більшість виробників цукру хлорвмісні препарати, такі, наприклад, як хлорамін, хлорвмісні фосфати, хлоровані ізоціанурати використовують лише для попередньої обробки сировини.

З кисневмісних препаратів значних успіхів досягнуто у використанні безпечних для людини перекису водню та надоцтової кислоти. Втім, використання цих препаратів не дозволяє повністю відмовитись від формаліну. Витрати кисневмісних препаратів для забезпечення бажаного рівня стерильності у дифузному апараті відчутно впливають на собівартість кінцевого продукту. Водночас, незначний вміст кисневмісних препаратів (до 0,3 мг/кг) покращує колір цукру та сприяє пресуванню жому. Тому традиційно використовують компромісну технологічну схему, яка поєднує використання формаліну та перекису водню.

Втім, не лише екологічна небезпека формаліну, але і прагнення підвищити бактерицидний ефект, а відтак і вихід кінцевого продукту, сприяють активному розвитку нових дезінфікуючих засобів для потреб цукрового виробництва. Використання на вітчизняних цукрових заводах формаліну обумовлено, в першу чергу, його низькою вартістю у порівнянні з іншими препаратами. Однак такий підхід не враховує можливі втрати цукру та інші технологічні аспекти, тому в сучасних економічних умовах питання заміни формаліну незабаром гостро постане і на вітчизняному ринку.

Підгрунття використання ЕХА розчинів для дезінфекції полягає у тому, що для нормальної життєдіяльності різноманітних мікроорганізмів важливе значення відіграє рН та окисно-відновний потенціал середовища, у якому вони перебувають. У нейтральному середовищі існування мікробів можливе у достатньо широкому діапазоні значень окисно-відновного потенціалу, однак відносно незначний зсув показника рН у лужну або кислотну сторону цей діапазон істотно зменшує. Для кожного виду мікроорганізмів існує певний оптимум значень рН та ОВП і свої критичні значення. Причина цього полягає у тому, що у всіх біологічних процесах, пов'язаних з життєдіяльністю клітини, важливе значення відіграють каталізатори (ферменти). Фізіологічні процеси клітини суттєво залежать від активності ферментів, тому будь-який чинник, що впливає на ферменти матиме безпосередній вплив і на клітину загалом. Усі ферменти містять білкові комплекси з властивостями гідрофільних колоїдів з високою поверхневою енергією, що обумовлює їх чутливість до таких параметрів НС як температура, осмотичний тиск, рН, високоенергетичне випромінення. Механізм знищення мікроорганізму полягає у створенні стійких сполук з активними центрами ферментів, що призводить до «голодування» та загибелі клітини.

Іншим важливим фактором є метастабільність набутих властивостей ЕХА розчину. В залежності від умов одержання, зберігання та використання основна релаксація значень рН та окисно-відновного потенціалу може тривати від кількох годин до декількох тижнів [14]. Таким чином можна досягнути як довготривалого зберігання дезінфікуючих властивостей, так і швидкого повернення фізико-хімічних показників розчину до вихідного значення з метою повторного використання [194].

У технології одержання дезінфікуючих засобів важливу роль відіграє мінералізація вихідного розчину. При її виборі необхідно враховувати не лише енергетичні затрати та концентрацію активних сполук у продуктах електролізу, але і вплив мінералізації розчину на релаксаційні та структуроутворюючі

процеси. Такий підхід дозволить забезпечити своєчасну релаксацію метастабільних властивостей та дещо підвищити відсоток екстрагованого цукру.

Перевірено ефективність використання дезінфікуючих засобів на основі аноліту 0,01 М розчину хлориду натрію на прикладі: *Eescherichia coli*, *Candida pseudotropicalis*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*. Результати мікробіологічних досліджень наведено у табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Дезінфікуюча дія ЕХА розчинів хлориду натрію

Мікроорганізми	Тривалість ЕХА		
	t_{kc1}	t_{kc2}	t_{kc3}
<i>Eescherichia coli</i>	Слабо виражена	Яскраво виражена	Яскраво виражена
<i>Bacillus subtilis</i>	Не спостерігається	Не спостерігається	Слабо виражена
<i>Pseudomonas denitrificans</i>	Не спостерігається	Не спостерігається	Слабо виражена
<i>Candida pseudotropicalis</i>	Не спостерігається	Добре виражена	Добре виражена
<i>Aspergillus niger</i>	Не спостерігається	Добре виражена	Яскраво виражена
<i>Geotrichum candidum</i>	Слабо виражена	Добре виражена	Яскраво виражена

І якщо *Escherichia coli* виступає стандартним індикатором, то боротьба з рештою згаданих мікроорганізмів є реальною технологічною проблемою цукрового виробництва, що зазвичай вирішується з використанням формаліну та інших високо шкідливих хімічних реагентів II–III-ого класів небезпеки. Так, для переробки 1000 т цукрових буряків використовують понад 150 кг формаліну, 150 кг хлорного вапна, 200 кг гіпохлориду натрію та до 30 кг антибіотиків та піногасників. Враховуючи сумарну потужність вітчизняних

цукрових заводів – 212900 т цукрового буряка на добу – навіть незначне зменшення використання вищезгаданих дезінфектантів позитивно вплине на довкілля та здоров'я населення.

У виробничих умовах на Чортківському цукровому заводі (ТзОВ «Радехівський цукор») проведено випробовування та підтверджено ефективність використання дезінфектантів на основі активованих розчинів хлориду натрію у дифузному відділі виробничого циклу.

Тож ЕХА водні розчини можуть бути ефективно використані для вирішення цілого ряду актуальних задач, які існують на цукровому виробництві. Такі рішення відзначатимуться високою екологічністю, низькою собівартістю обладнання та самих розчинів, простотою впровадження у існуючі виробничі схеми [194].

Висновки до розділу 4

Розроблено технологію збільшення ємності електрохімічних суперконденсаторів на основі модифікування поверхні активованого вугілля низькомінералізованими ЕХА розчинами хлориду калію. Вона забезпечує зростання гідрофільного об'єму вугільного порошку марки БАУ у 2,16 разів, марки Norit Supra – у 1,52 рази, а марки Аусфер – у 1,3 рази. Це дозволяє збільшити питому ємність отримуваних електродів, які виготовляються з такого вугілля, на 15–25 % та відмовитись від використання традиційних екологічно небезпечних методів модифікації поверхні вугілля.

Запропоновано технологічну схему використання католіту як води замішування гіпсового в'язучого на основі визначеного оптимального співвідношення продуктів ЕХА ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3), яке забезпечує як регулювання термінів тужавіння гіпсового тіста, так і процесів кристалізації двоводного гіпсу для одержання каменю з підвищеною міцністю. Така технологія дозволяє ефективно замінити регулятори термінів тужавіння та інші модифікатори гіпсових в'язучих хімічного походження завдяки зростанню міцності гіпсового каменю при згині на 31 %, а при стиску – на 29 %.

Досліджено механізми взаємодії активованих водних розчинів з білковими молекулами та запропоновано технологію одержання ЕКБ дезінфектанту на основі ЕХА розчинів хлориду натрію. Методом клиновидної дегідратації встановлено, що основною причиною цієї взаємодії є структурні зміни у отриманих водних розчинах внаслідок дії електричного поля, а також показано безпечність ЕХА розчинів для вищих організмів. Підтверджено дезінфікуючу дію аноліту на прикладі *Escherichia coli*, *Candida pseudotropicalis*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*. Проведено оцінку ефективності дезінфектанту у лабораторії Чортківського цукрового заводу ТзОВ «Радехівський цукор» та запропоновано шляхи заміни формаліну, який подається у дифузний апарат, даним дезінфектантом. Такий дезінфектант відзначатиметься екологічністю, низькою собівартістю обладнання та самих розчинів, простотою впровадження у існуючі технологічні схеми.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано важливу науково-прикладну задачу – розроблення екологічно безпечних технологій одержання промислових водних розчинів шляхом оптимізації процесів електрохімічної активації у стаціонарних діафрагмових електролізерах для забезпечення раціонального використання водних ресурсів та зменшення обсягів скидання шкідливих речовин у навколишнє середовище.

При цьому отримано такі наукові та практичні результати:

1. Визначено основні переваги електрохімічної активації як екологічно безпечної та ресурсозберігаючої технології одержання багатофункціональних промислових водних розчинів. На підставі літературного огляду та аналізу показано основні недоліки існуючих технологій активації та визначено перспективні напрямки впровадження електрохімічної активації для одержання екологічно безпечних водних розчинів.

2. Показано, що часова залежність сили струму, який протікає крізь стаціонарний діафрагмовий електролізер під час електрохімічної активації водних розчинів з постійною напругою на електродах, має характерну форму, яка визначається різною здатністю до гідролізу та утворення стійких хімічних сполук розчинених у воді аніонів та катіонів. Встановлені закономірності дозволяють використовувати часову залежність сили струму як оперативний метод контролю процесу електрохімічної активації водних розчинів з концентраціями до 0,01 М та областю вихідних температур від 10 °С до 60 °С, що зменшує енергозатратність процесу активації у порівнянні з відомими методами контролю та оптимізує характеристики отриманих промислових водних розчинів.

3. Встановлено, що у спектральному діапазоні 280–700 нм спектри фотолюмінесценції електрохімічно активованої води є широкими неелементарними смугами. Запропоновано механізми випромінювання,

відповідальні за утворення цих смуг – випромінювання електронно-збудженого радикалу гідроксилу OH^* , продуктів реакції іонів та радикалів, які є у воді, при їхній взаємодії з синглетним киснем $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, випромінювання димера з двох збуджених молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, дезактивація коливально збудженої H_2O . Показано відсутність шкідливих для людини метастабільних сполук у досліджених електрохімічно активованих водних розчинах та встановлено причину зростання інтенсивності люмінесценції електрохімічно активованої води за рахунок збільшення вмісту газової фази і синглетного кисню – важливої сполуки у окислювальних природних процесах..

4. Показано, що параметри католіту та аноліту залежать від умов їх одержання та релаксують до квазістабільного стану при зберіганні протягом 50 год. Встановлено, що величина релаксаційних змін залежить від концентрації розчиненої речовини та умов зберігання електрохімічно активованих розчинів. Релаксація практично не спостерігається при концентраціях розчинених солей у вихідному розчині більше 1 М та при активації тривалістю довшою, ніж час досягнення мінімуму струму у електролізері чи виходу його на насичення. Підвищена активність спостерігається лише для низькомінералізованих електрохімічно активованих розчинів, що робить технології електрохімічної активації ресурсоощадними у порівнянні з технологіями класичного електролізу. Встановлено, що для зменшення релаксації і аноліт, і католіт доцільно зберігати у закритих посудинах без газового прошарку.

5. Встановлено, що модифікування поверхні активованого вугілля електрохімічно активованими розчинами хлориду калію забезпечує зростання гідрофільного об'єму вугільного порошку марки БАУ у 2,16 разів, марки Norit Supra – у 1,52 рази, а марки Аусфер – у 1,3 рази, на основі чого розроблено технологію збільшення ємності електрохімічних суперконденсаторів на 15–25 % з використанням екологічно безпечних методів модифікації поверхні вугільних електродів.

6. Визначено оптимальне співвідношення продуктів електрохімічної активації ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3), що забезпечує як регулювання термінів тужавіння гіпсового тіста, так і процесів кристалізації двоводного гіпсу для одержання каменю з підвищеною міцністю, що дозволяє ефективно замінити регулятори термінів тужавіння та інші модифікатори гіпсових в'язучих хімічного походження. Запропоновано технологічну схему використання католіту як води замішування, що забезпечує зростання міцності гіпсового каменю при згині на 31 %, а при стиску – на 29 %.

7. Методом клиновидної дегідратації досліджено механізми взаємодії активованих водних розчинів з білковими молекулами та встановлено, що основною причиною цієї взаємодії є структурні зміни у отриманих водних розчинах внаслідок дії електричного поля.

8. Запропоновано технологію одержання екологічно безпечного дезінфектанту на основі активованих розчинів хлориду натрію. Перевірено його дію на прикладі *Escherichia coli*, *Candida pseudotropicalis*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*. Проведено оцінку ефективності дезінфектанту у лабораторії Чортківського цукрового заводу ТзОВ «Радехівський цукор» та запропоновано шляхи заміни формаліну, який подається у дифузний апарат, даним дезінфектантом.

9. Екологічна ефективність розроблених технологій забезпечує можливість їх використання як основи для створення установок одержання промислових водних розчинів і збільшення екологічної безпеки виробництв, які були розглянуті.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шмандій, В. М. Екологічна безпека – одна з головних складових національної безпеки держави [Текст] / В. М. Шмандій, О. В. Шмандій // Екологічна безпека. — 2008. — № 1. — С. 9—15.
2. Закон України. Про Загальнодержавну цільову програму «Питна вода України» на 2011-2020 роки [Текст]. — К. : Відомості Верховної Ради України, 2012. — № 24. — С. 247.
3. Калыгин, В. Г. Промышленная экология. Курс лекций [Текст] / В. Г. Калыгин. — М. : МНЭПУ, — 2000. — 240 с.
4. Реймерс, Н. Ф. Экология (теория, законы, правила, принципы, гипотезы) [Текст] / Н. Ф. Реймерс. — М. : Россия молодая, — 1994. — 367 с.
5. Пасько, О. А. Физико-химические изменения в водопроводной воде при ее обработке различными способами [Текст] / О. А. Пасько // Вода: химия и экология. — 2010. — № 7. — С. 40—45.
6. Doosti, M. R. Water treatment using ultrasonic assistance: a review [Текст] / M. R. Doosti, R. Kargar, M. H. Sayadi // Proc. International Academy of Ecology and Environmental Sciences. — 2012. — V. 2, № 2. — С. 96—110.
7. Гончарук, В. В. Использование ультразвука при очистке воды [Текст] / В. В. Гончарук, В. В. Маляренко, В. А. Яременко // Химия и технология воды. — 2008. — Т. 30, № 7. — С. 253—277.
8. Ажгиревич, А. И. Интенсификация УФ-технологии обеззараживания воды для локализации негативных воздействий систем водоснабжения на окружающую среду [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.36 / Ажгиревич Артем Иванович. — Новочеркасск, 2002. — 149 с.
9. Голохваст, К. С. Перспективы использования электрохимически активированных растворов [Текст] / К. С. Голохваст, Д. С. Рыжаков, В. В. Чайка, А. Н. Гульков // Вода: химия и экология. — 2011. — № 2. — С. 23—30.

10. Huang, Yu.-Ru. Application of electrolyzed water in the food industry [Текст] / Yu-Ru Huang, Yen.-Con. Hung, Shun-Yao Hsu, Yao-Wen Huang, Deng-Fwu Hwang // Food Control. — 2008. — V. 19, № 4. — P. 329—345.
11. Пляцук, Л. Д. Підвищення екологічної безпеки використання водних ресурсів за рахунок магнітогідродинамічної обробки стічних вод [Текст] / Л. Д. Пляцук, І. О. Рой // Екологічна безпека. — 2011. — №2. — С. 14—16.
12. Давидчук, С. П. Оцінка еколого-економічної ефективності впровадження сучасних технологій підвищення рівня екологічної безпеки природної та питної води [Текст] / С. П. Давидчук, Т. Ф. Козловська // Вісник КрНУ ім. М. Остроградського. — 2012. — №4(75). — С. 150—154.
13. Бахир, В. М. Электрохимическая активация: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки [Текст] / В. М. Бахир // Водоснабжение и канализация. — 2012. — № 1-2. — С. 89—101.
14. Электрохимическая активация: универсальный инструмент зеленой химии [Текст] / В. М. Бахир, Ю. Г. Задорожний, Б. И. Леонов та інші. — М. : ВНИИМТ, 2005. — 176 с.
15. Прилуцкий, В. И. Анолиты на рынке дезсредств: не ошибитесь в выборе! [Текст] / В. И. Прилуцкий, В. И. Долгополов, Т. Б. Барабаш // Медицинский алфавит. Эпидемиология и гигиена. — 2013. — №3. — С. 52—61.
16. Бахир, В. М. К проблеме поиска путей повышения промышленной и экологической безопасности объектов водоподготовки и водоотведения ЖКХ [Текст] / В. М. Бахир // Водоснабжение и канализация. — 2009. — № 1. — С. 56—62.
17. Бахир, В. М. Эффективность и безопасность химических средств для дезинфекции, предстерилизационной очистки и стерилизации [Текст] / В. М. Бахир, В. И. Вторенко, Б. И. Леонов, С. А. Паничева, В. И. Прилуцкий, Н. Ю. Шомовская // Дезинфекционное дело. — 2003. — № 1. — С. 29—36.

18. Фесенко, Л. Н. Обеззараживания воды низкоконцентрированным гипохлоритом натрия: от дискуссий к внедрению [Текст] / Л. Н. Фесенко, С. И. Игнатенко // Водоснабжение и канализация. — 2009. — № 9-10. — С. 97—103.
19. Мальований, М. С. До питання розроблення екологічно-безпечних фітотехнологій [Текст] / М. С. Мальований, В. В. Д'ячок // I Міжнар. конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 28—29 травня 2009 р. : збірник матеріалів. — Львів, 2009. — С. 118—119.
20. Шрамко, Г. А. Экологически безопасные технологии в плодоводстве с применением электроактивированной воды [Текст] / Г. А. Шрамко, Э. А. Александрова, Р. А. Гергаулова, Х. К. Шапиева // Межвуз. сборн. науч. трудов «Экология России: на пути к инновациям». — 2011. — Вып. 1. — С. 214—217.
21. Шрамко, Г. А. Биологический метод оценки экологической безопасности электрохимически активированной воды [Текст] / Г. А. Шрамко, Э. А. Александрова, Б. Е. Красавцев // VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды, 26 июня—02 июля 2011 г. : сборник материалов. — Архангельск, 2011. — С. 297.
22. Прилуцкий, В. И. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия [Текст] / В. И. Прилуцкий, В. И. Бахир. — М. : ВНИИИМТ, 1997. — 228 с.
23. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов [Текст] / В. М. Бахир, Ю. Г. Задорожний, Б. И. Леонов, С. А. Паничева, В. И. Прилуцкий ; під заг. ред. В. М. Бахира. — М. : Маркетинг Саппорт Сервисиз, 2001. — 176 с.
24. Rossi-Fedele, G. Some factors influencing the stability of Sterilox, a super-oxidised water [Електронний ресурс] / G. Rossi-Fedele, E. J. Dogramaci, L. Steier, A. P. Figueiredo // British Dental Journal. — 2011. — V. 210, № 12.

- Режим доступа : <http://www.nature.com/bdj/journal/v210/n12/full/sj.bdj.2011.143.html>. — Назва з екрану.
25. Леонов, Б. И. Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды [Текст] / Б. И. Леонов, В. И. Прилуцкий, В. М. Бахир. — М. : ВНИИИМТ, — 1999. — 244 с.
 26. Фесенко, Е. Е. Иммуномодулирующие свойства бидистиллированной модифицированной воды [Текст] / Е. Е. Фесенко, Е. Г. Новоселова, В. Б. Огай, Т. А. Агафонова, О. В. Глушкова, О. А. Синотова, Ф. К. Алюшев, С. М. Еремин, И. А. Марков, Ю. А. Тен // Биофизика. — 2001. — Т. 46, Вып. 7. — С. 353—358.
 27. Shirahata, S. Electrolyzed-reduced water scavenges active oxygen species and protects DNA from oxidative damage [Текст] / S. Shirahata, S. Kabayama, M. Miura, K. Kusomoto, M. Gotoh, H. Hayashi, K. Otsubo, S. Morisawa, Y. Katakura // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* — 1997. — V. 234, № 1. — P. 269—274.
 28. Плутахин, Г. А. Теоретические основы электрохимической обработки водных растворов [Электронный ресурс] / Г. А. Плутахин, М. Айдер, А. Г. Кощеев, Е. Н. Гнатенко // *Науч. журн. КубГАУ*. — 2013. — № 92(08). — Режим доступа : <http://ej.kubagro.ru/2013/08/pdf/35.pdf>. — Назва з екрану.
 29. Петрушанко, И. Ю. Неравновесное состояние электрохимически активированной воды и её биологическая активность [Текст] / И. Ю. Петрушанко, В. И. Лобышев // *Биофизика*. — 2001. — Т. 46, Вып. 3. — С. 389—401.
 30. Шоль, В. Г. Релаксация электроактивированной воды [Текст] / В. Г. Шоль, В. И. Филоненко, В. А. Офицеров, О. В. Богатов // *Всероссийская конф. «Методы и средства стерилизации и дезинфекции в медицине»*, 1992 : тез. докл. — Москва, 1992. — С. 63.
 31. Борисенко, А. А. Теоретические и практические аспекты полифункционального использования электроактивированных жидкостей в

- технологических процессах производства мясопродуктов [Текст] : дис. ... докт. техн. наук : 05.18.12, 05.18.04 / Борисенко Алексей Алексеевич. — Ставрополь, 2002. — 505 с.
32. Гончарук, В. В. Изменение свойств воды под влиянием электрохимической обработки [Текст] / В. В. Гончарук, В. В. Маляренко // Химия и технология воды. — 2001. — Т. 23, № 4. — С. 345—353.
33. Бахир, В. М. Чистая вода России: декларации, реальность, перспективы [Текст] / В. М. Бахир // Водоснабжение и канализация. — 2009. — № 5-6. — С. 120—128.
34. Фесенко, Л. Н. Опыт эксплуатации электролизных установок для получения гипохлорита натрия [Текст] / Л. Н. Фесенко, С. И. Игнатенко, С. В. Кудрявцев // Водоснабжение и сантехника. — 2007. — № 1. — С. 25—28.
35. Бахир, В. М. Чистая вода: не только в программе, но и в кране [Текст] / В. М. Бахир // Торгово-промышленные ведомости. — 2010. — № 2 (426). — С. 9.
36. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия [Текст] / Л. И. Антропов. — М. : Высшая школа, 1965 — 508 с.
37. Своллоу, А. Радиационная химия [Текст] / А. Своллоу. — М. : Атомиздат, 1976 — 280 с.
38. Борисова, М. Э. Физика диэлектриков [Текст] / М. Э. Борисова, С. Н. Койков. — Л. : Изд-во Ленинград. ун-та, 1979 — 240 с.
39. Томилов, А. П. Электрохимическая активация – новое направление прикладной электрохимии [Текст] / А. П. Томилов // Жизнь и безопасность. — 2002. — № 3. — С. 302—307.
40. Евсеев, Е. Эти активированные жидкости [Текст] / Е. Евсеев // Техника и наука. — 1982. — № 1. — С. 21—22.
41. А. с. 929682 СССР, М. Кл³ С 09 К 7/00. Способ обработки бурового раствора [Текст] / У. Д. Мамаджанов, В. М. Бахир, В. Н. Шамсутдинова,

- Т. М. Бахир. — № 2018444/03 ; заявл. 22.04.1974 ; опубл. 23.05.82, Бюл. № 19. — 2 с.
42. Stoner, G. E. The mechanism of low frequency a. c. electrochemical disinfection [Текст] / G. E. Stoner, G. L. Jr. Cahen, M. Sachyami, E. Gileadi // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. — 1982. — V. 9(3). — P. 224—243.
43. Борисенко, А. А. Классификация установок для электрохимической активации жидкостей [Текст] / А. А. Борисенко, Е. А. Шаманаева // Сб. науч. трудов СевКавГТУ. Сер. продовольствие. — 2002. — № 6. — С. 119—124.
44. Пат. 2351546 Росія, МПК⁸ С 02 F 1/46. Способ снижения окислительно-восстановительного потенциала воды [Текст] / В. С. Андреев. — № 2007101096/15 ; заявл. 09.01.07 ; опубл. 20.07.08, Бюл. № 10. — 8 с.
45. А. с. 1719316 СССР, М. Кл³ С 02 F 1/46. Устройство для электрохимической обработки жидкости [Текст] / В. М. Бахир, Л. Е. Спектор, Ю. Г. Задорожний, Н. М. Лысенко, Я. А. Рудинский. — № 4131091/26 ; заявл. 17.10.86 ; опубл. 15.03.92, Бюл. № 10. — 3 с.
46. А. с. 1476807 СССР, М. Кл⁴ С 02 Б 1/46. Устройство для униполярной обработки жидкости [Текст] / Л. Е. Спектор, В. М. Бахир, Ю. Г. Задорожний, В. Н. Штефан ; заявл. 05.03.1987 ; опубл. 17.07.89, Бюл. № 4. — 4 с.
47. Пат. 2042639 Росія, МПК⁶ С 02 F 1/46. Устройство для электрохимической обработки воды [Текст] / В. М. Бахир, Ю. Г. Задорожний. — № 5035767/26 ; заявл. 03.04.92 ; опубл. 27.08.95, Бюл. № 24. — 6 с.
48. Morita, C. Disinfection potential of electrolyzed solutions containing sodium chloride at low concentrations [Текст] / C. Morita, K. Sano, S. Morimatsu, H. Kiura, T. Goto, T. Kohno // *Journal of Virological Methods*. 2000. — V. 85, № 2. — P. 163—174.
49. Пат. 2129530 Росія, МПК⁶ С 02 F 1/46, С 02 F 1/461. Способ активации воды [Текст] / Ф. К. Алюшев, С. М. Еремин, И. А. Марков, Ю. А. Тен. — № 98117452/25 ; заявл. 23.09.98 ; опубл. 27.04.99, Бюл. № 12. — 5 с.

50. Пат. 9995 Україна, МПК⁷ С 02 F 1/46. Апарат для електроактивації рідин [Текст] / В. Д. Куртов, Б. В. Косінов, А. Й. Апуховський. — № 200504400 ; заявл. 10.05.05 ; опубл. 17.10.05, Бюл. № 10. — 4 с.
51. Пат. 49551 Україна, МПК⁶ С 02 F 1/46. Спосіб одержання питної лікувальної води [Текст] / А. Й. Апуховський, В. Д. Куртов, Б. В. Косінов. — № 2001129038 ; заявл. 25.12.01 ; опубл. 16.09.02, Бюл. № 9. — 4 с.
52. Пат. 2252921 Росія, МПК⁷ С 02 F 1/461, С 25 В 9/10, А 61 L 2/03. Электролизер [Текст] / И. Р. Добровинский, Е. А. Ломтев, Ю. Т. Медведик. — № 2004103521/15 ; заявл. 06.02.04 ; опубл. 27.05.05, Бюл. № 15. — 6 с.
53. Yahagi, N. Effect of electrolyzed water on wound healing [Текст] / N. Yahagi, M. Kono, M. Kitahara, A. Ohmura, O. Sumita, T. Hashimoto // *Artificial Organs*. — 2000. — V. 24, № 12. — P. 984—987.
54. Яковлев, С. В. Технология электрохимической очистки воды [Текст] / С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, В. М. Рогов. — Л. : Стройиздат, Ленинград. отд-ние, 1987. — 312 с.
55. Якименко, Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии [Текст] / Л. М. Якименко. — М. : Химия, 1977. — 264 с.
56. Shimada, K. A comparison of the bactericidal effects and cytotoxic activity of three types of oxidizing water, prepared by electrolysis, as chemical dental plaque control agents [Текст] / K. Shimada, K. Ito, S. Murai // *International Journal of Antimicrobial Agents*. — 2000. — V. 15, № 1. — P. 49—53.
57. Пат. 11140 Україна, МПК⁵ С 02 P 1/461. Електролізер для обробки води [Текст] / Ю. В. Селезьев, Н. П. Селезньова. — № 94321704 ; заявл. 23.05.90 ; опубл. 25.12.96, Бюл. № 4. — 4 с.
58. Tanaka, N. The cleaning and disinfecting of hemodialysis equipment using electrolyzed strong acid aqueous solution [Текст] / N. Tanaka, T. Fujisawa, T. Daimon, K. Fujiwara, M. Yamamoto, T. Abe // *Artificial Organs*. — 1999. — V. 23, № 4. — P. 303—309.
59. Middleton, A. M. Comparison of a solution of super-oxidized water (Sterilox) with glutaraldehyde for the disinfection of bronchoscopes, contaminated [Текст]

- / A. M. Middleton, M. V. Chadwick, J. L. Sanderson, H. Gaya // *The Journal of Hospital Infection*. — 2000. — V. 45, № 4. — P. 278—282.
60. Пат. 2441847 Росія, МПК⁸ С 02 F 1/46, С 02 F 5/02. Способ умягчення природної води [Текст] / О. П. Шинкевич, Е. О. Шинкевич, Ю. М. Демидова. — № 2010125734/05 ; заявл. 23.06.10 ; опубл. 10.02.12, Бюл. № 4. — 4 с.
61. Пат. 5833821 США, МПК⁶ С 25 В 9/08, С 25 В 9/20, С 25 В 1/10. Electrolyzer [Текст] / O. Schmid, W. Tillmetz. — № 08/759,116 ; заявл. 02.12.96 ; опубл. 10.11.98.
62. Пат. 6527922 США, МПК⁷ В 66 С 15/04, В 66 С 13/22, С 02 F 1/467, А 61 L 2/18, В 66 С 13/48, С 02 F 1/461. Electrolyzer [Текст] / S. Nakamura, K. Fukuzuka, K. Nagayoshi, M. Miyashita. — № 20020005361 ; заявл. 03.01.01 ; опубл. 04.03.03.
63. Пат. 80052 Україна, МПК⁸ С 25 В 9/00, С 25 В 1/00, С 25 В 15/00. Гідроелектролізер [Текст] / С. О. Кудря, А. О. Александров. — № а200511865 ; заявл. 12.12.05 ; опубл. 10.08.07, Бюл. № 12. — 4 с.
64. Пат. 2277511 Росія, МПК⁸ С 02 F 1/461. Установка для электрохимической активации воды [Текст] / В. Г. Абезин, В. Вал. Карпунин, В. Вас. Карпунин, А. М. Салдаев. — № 2005102287/15 ; заявл. 31.01.05 ; опубл. 10.06.06, Бюл. № 16. — 3 с.
65. Пат. 5997717 США, МПК⁶ А 61 L 2/02, С 02 F 1/46, С 02 F 1/50, С 02 F 1/461, С 02 F 1/467. Electrolyzed functional water, and production process and production apparatus thereof [Текст] / K. Miyashita, K. Nagano, T. Nakamura. — № 08/966,422 ; заявл. 07.11.97 ; опубл. 07.12.
66. Заявка 20040168933 США, МПК⁷ А 61 L 2/03, С 02 F 1/46, С 02 F 1/461, С 02 F 1/467. Method and apparatus for producing electrolyzed water [Текст] / T. Inoue. — № 10/375,969 ; заявл. 28.02.02 ; опубл. 02.09.04.
67. Пат. 79719 Україна, МПК⁸ С 25 В 9/00, С 25 В 11/00, С 25 В 1/06. Електролізер для одержання водню та кисню електролізом водного

- розчину електроліту [Текст] / О.І. Парпалей. — № а200610272 ; заявл. 26.09.06 ; опубл. 10.07.07, Бюл. № 10. — 5 с.
68. Пастухов, В. И. Комбинационное рассеяние света электроактивированной водой [Текст] / В. И. Пастухов, В. П. Морозов // Оптика и спектроскопия. — 2000. — Т. 88, № 1. — С. 41—44.
69. Hsu, S. Y. Effects of water flow rate, salt concentration and water temperature on efficiency of an electrolyzed oxidizing water generator [Текст] / S. Y. Hsu // Journal of Food Engineering. — 2003. — V. 60, № 4. — P. 469—473.
70. Биоэлектроактиватор «Эсперо-1». Паспорт [Текст] / НПФ Эспер, 1990. — 24 с.
71. Брянский, Б. Я. Потенциометрическое определение состояния электрохимически активированной воды с помощью свежееобновленного графитового электрода [Текст] / Б. Я. Брянский, В. А. Мухин, А. Г. Петров, О. С. Плакатина // Вестн. Ом. ун-та. — 2011. — № 2. — С. 125—129.
72. Заявка 2007127132 Росія, МПК⁸ G 01 N 27/26. Способ определения активности структурированной жидкости [Текст] / В. Г. Широносков. — № 2007127132/28 ; заявл. 16.07.07 ; опубл. 10.12.07, Бюл. № 34. — 1 с.
73. Плакатина, О. С. Потенциометрическая и кондуктометрическая индикация эффекта электрохимической активации воды [Текст] / О. С. Плакатина, В. Ф. Борбат, В. А. Мухин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. — 1993. — Т. 36, № 6. — С. 44—47.
74. Плакатина, О. С. Тангенс диэлектрических потерь как индикатор электрохимической активации воды [Текст] / О. С. Плакатина, В. Ф. Борбат, В. А. Мухин, А. Л. Андреева // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. — 1992. — Т. 35, № 11/12. — С. 142—143.
75. Заявка 2007127133 Росія, МПК⁸ G 01 N 29/02. Способ детектирования кластерной структуры и микрокластеров жидкости [Текст] / В. Г. Широносков, Е. П. Кузнецов. — № 2007127133/28 ; заявл. 16.07.07 ; опубл. 20.11.07, Бюл. № 32. — 1 с.

76. Плакатина, О. С. Определение состояния электрохимически активированной воды пьезорезонансным датчиком [Текст] / О. С. Плакатина, В. Ф. Борбат, В. А. Мухин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. — 2008. — Т. 51, № 7. — С. 21—23.
77. Пат. 2284521 Росія, МПК⁸ G 01 N 33/18, G 01 N 27/00. Способ определения состояния воды [Текст] / О. С. Плакатина, В. Ф. Борбат, В. А. Мухин. — № 2005123219/04 ; заявл. 21.07.05 ; опубл. 27.09.06, Бюл. № 27. — 5 с.
78. Пат. 2286312 Росія, МПК⁸ C 02 F 1/46. Способ индикации степени активации электроактивированной воды [Текст] / О. А. Голубев, А. А. Вацуро. — № 2004119182/15 ; заявл. 24.06.04 ; опубл. 27.10.06, Бюл. № 29. — 4 с.
79. Аппараты для магнитной обработки воды серии АМО [Текст] / Чебоксарский ОЭЗ «Энергозапчасть» — Чебоксары : из-во Чувашского обкома КПСС, 1987. — 38 с.
80. Пат. 2096759 Росія, МПК⁶ G 01 N 15/04, C 02 F 1/48. Экспресс-анализ физической активации жидкостей [Текст] / В. А. Помазкин. — № 94028491/25 ; заявл. 28.08.94 ; опубл. 20.11.97, Бюл. № 32. — 5 с.
81. Гончарук, В. В. Использование окислительно-восстановительного потенциала в процессах водоподготовки [Текст] / В. В. Гончарук, В. А. Багрий, Л. А. Мельник, Р. Д. Чеботарева, С. Ю. Баштан // Химия и технология воды. — 2010. — Т. 32, № 1. — С. 3—19.
82. Бахир, В. М. Механизм изменения реакционной способности активированных веществ [Текст] / В. М. Бахир, П. А. Кирпичников, А. Г. Лиакумович // Известия АН Узб. ССР. Сер. техн наук. — 1982. — № 4. — С. 70—74.
83. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною [Текст]. — введ. 2010-07-16. — К. : Держстандарт України, 2010. — 25 с.

84. Карбаинов, Ю. А. Электрохимическая активация водных сред в новых ресурсосберегающих технологиях [Текст] / Ю. А. Карбаинов // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 10. — С. 51—54.
85. Никитенов, Н. Н. Некоторые закономерности модификации реальной поверхности кремния электрохимически активированными растворами серной кислоты [Текст] / Н. Н. Никитенов, Е. Е. Чернова, Ю. А. Карбаинов, Т. И. Хаханина // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. — 1996. — № 11. — С. 45—50.
86. Храпенков, С. Н. Воздействие электрохимически активированных систем на ферменты солода [Текст] / С. Н. Храпенков, М. В. Гернет, В. М. Бахир // Пиво и напитки. — 2002. — № 5. — С. 20—21.
87. Мартынова, О. В. Математическое описание процесса электрохимической активации молока [Текст] / О. В. Мартынова // III Междунар. науч.-техн. конф. «Инновационные технологии и оборудование для пищевой промышленности (приоритеты развития)», мат. конф. — Воронеж, 2009. — Т. 1. — С. 273—275.
88. Кощяев, А. Г. Безотходная переработка подсолнечного шрота [Текст] / А. Г. Кощяев, Г. А. Плутахин, Г. В. Фисенко, А. И. Петренко // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2008. — № 3. — С. 66—68.
89. Набок, М. Выпечка пшеничного хлеба с использованием в тестозамешивании электроактивированных водных растворов [Текст] / М. Набок, Г. Плутахин // Хлібопекарська і кондитерська промисловість України. — 2009. — № 9. — С. 38—41.
90. Пат. 2218811 Росія, МПК⁷ А 23 К 1/14. Способ изготовления белкового концентрата из подсолнечного шрота [Текст] / Петенко А. И., Татарчук О. П., Кощяев А. Г., Плутахин Г. А., Кощяева О. В. — № 2002101213/13 ; — заявл. 20.09.03 ; опубл. 20.12.03, Бюл. № 35. — 8 с.
91. Баженов, Ю. М. Теоретическое обоснование получения бетонов на основе электрохимически- и электромагнитоактивированной воды затворения [Текст] / Ю. М. Баженов, В. Т. Фомичев, В. Т. Ерофеев, С. В. Федосов,

- А. А. Матвиевский и др. // Интернет-вестник ВолгГАСУ, сер. : Политематическая. — 2012. — № 2(22). — 5 с.
92. Рыжаков, Д. С. Исследования физико-химических параметров воды затворения при электрохимической активации и влияние на прочностные характеристики бетона [Текст] / Д.С. Рыжаков, А. Н. Гульков, В. Т. Гуляев, А. В. Козин, К. С. Голохваст // Известия Самарского научного центра РАН. — 2009. — Т. 11, № 5(2). — С. 340—343.
93. Рыжаков, Д. С. Приготовление бетонов на электрохимически активированных растворах [Текст] / Д.С. Рыжаков, А. Н. Гульков, В. Т. Гуляев, А. В. Козин, К. С. Голохваст // Известия Самарского научного центра РАН. — 2010. — Т. 12, № 4(3). — С. 610—613.
94. Лобышев, В. И. Вода как сенсор слабых воздействий физической и химической природы [Текст] / В. И. Лобышев // Рос. Хим. Ж. — 2007. — Т. LI, № 1. — С. 107—113.
95. ГОСТ 12.1.007–76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [Текст]. — введ. 1977-01-01. — М. : Стандартинформ, 2007. — 5 с.
96. Пат. 2056723 Росія, МПК⁶ А 01 F 25/00. Способ хранения сахарной свеклы [Текст] / Влызько Л. И., Попов А. О., Бахир В. М., Задорожний Ю. Г., Барабаш Т. Б. — № 94030386/15 ; — заявл. 23.08.94 ; опубл. 27.03.96, Бюл. № 9. — 4 с.
97. Пат. 2312562 Росія, МПК⁷ А 23 L 003/00. Способ обработки плодоовощной продукции и устройство для его осуществления [Текст] / Филиппов А. К., Федоров М. А., Филиппов Д. А., Филиппов Р. А. — № 2006103152/13 ; — заявл. 06.02.06 ; опубл. 20.12.07, Бюл. № 35. — 5 с.
98. Пат. 2083670 Росія, МПК⁶ С 13 D 1/08. Способ получения диффузионного сока [Текст] / Влызько Л. И., Попов А. О., Бахир В. М., Задорожний Ю. Г., Барабаш Т. Б. — № 94030910/13 ; — заявл. 23.08.94 ; опубл. 10.07.97, Бюл. № 19. — 3 с.

99. Сидорченко, О. І. Вплив електромембранної обробки на мікробіологічну забрудненість дифузійного соку [Текст] / О. І. Сидорченко, Т. М. Захарченко // Цукор України. — 2012. — № 3(75). — С. 11—13.
100. Сидорченко, О. І. Вплив електромембранної активації водних розчинів на фізико-хімічні властивості екстрагенту для вилучення цукрози [Текст] / О. І. Сидорченко, Т. М. Захарченко // Цукор України. — 2012. — № 1(73). — С. 31—34.
101. Севастьянов, Б. Г. Анолит и католит при лечении пчел [Текст] / Б. Г. Севастьянов // Пчеловодство. — 2002. — № 3. — С. 26—27.
102. Складов, С. П. Эффективность практического применения электрохимически активированной воды для профилактики и лечения свиней, больных рожей [Текст] : дис. канд. ветер. наук : 16.00.03 / Складов Сергей Павлович. — Севастополь, 2008. — 191 с.
103. Детцель, Н. И. Влияние электрохимически активированной воды на напряженность иммунитета у собак, привитых против чумы [Текст] / Н. И. Детцель // Ветеринария. — 2007. — № 5. — С. 58—59.
104. Жолобова, И. С. Лечение актиномикроза крупного рогатого скота натрием гипохлоритом [Текст] / И. С. Жолобова, А. В. Лунева, А. Ю. Лысенко // Труды Куб ГАУ. — 2013. — Т. 41 (1). — С. 146—150.
105. ГОСТ 17622–72. Стекло органическое техническое [Текст]. — введ. 1973-07-01. — М. : Гос. ком. СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1973. — 23 с.
106. ГОСТ 7478–75. Графит элементный. Технические условия [Текст]. — введ. 1975-09-26. — М. : Изд-во стандартов, 1998. — 4 с.
107. ГОСТ 6709–72. Вода дистиллированная. Технические условия [Текст]. — введ. 1974–01–01. — М. : Стандартиформ, 2007. — 10 с.
108. Акопян, С. Н. Исследование удельной электропроводности воды при воздействии постоянного магнитного поля, электромагнитного поля и низкочастотных механических колебаний [Текст] / С. Н. Акопян, С. Н. Айрапетян // Биофизика. — 2005. — Т. 50, №. 2. — С. 265—270.

109. рН-метр "рН-301". Керівництво з експлуатації [Текст] / ДЕСКК, 2005. — 16 с.
110. Заринский, В. А. Высоочастотный химический анализ [Текст] / В. А. Заринский, В. И. Ермаков. — М. : Наука, — 1970. — 200 с.
111. Лобышев, В. И. Особенности люминесценции воды, обусловленные полиморфизмом ее структур [Текст] / В. И. Лобышев, Б. Д. Рыжиков, Р. Э. Шихлинская // Вестн. Моск. Ун-та. Серия Физика. Астрономия. — 1995. — Т. 36, № 2. — С. 48—54.
112. Курганович, В. С. Спектры поглощения неравновесных растворов, полученных при электролизе [Текст] / В. С. Курганович, В. Г. Широносков // Наук. конф. ВНКСФ-12, 23-29 марта 2006 г. : тез. доп. — Новосибирск, 2006. — С. 528—529.
113. Schnitker, J. Electron localization in liquid water: A computer simulation study of microscopic trapping sites [Текст] / J. Schnitker, P. Rossky, G. Kenney-Wallace // J. Chem. Phys. — 1986. — V. 85, № 5. — P. 2986—2998.
114. Houee-Levin, C. Search for Urbach tails in the optical absorption spectra of solvated electrons in alcohols and water [Текст] / C. Houee-Levin, C. Tannous, J. P. Jay-Gerin // J. Phys. Chem. — 1989. — V. 93, № 20. — P. 7074—7077.
115. Vallee, Ph. Raman scattering of water and photoluminescence of pollutants arising from solid-water interaction [Текст] / Ph. Vallee, J. Lafait, M. Ghomi, M. Jouanne, J. F. Morhange // Journal of Molecular Structure. — 2003. — № 651—653. — P. 371—379.
116. Тарасевич, Ю. Ю. Механизмы и модели дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей [Текст] / Ю. Ю. Тарасевич // Успехи физических наук. — 2004. — Т. 174, № 7. — С. 779—790.
117. Яхно, Т. А. Белок и соль: пространственно-временные события в высыхающей капле [Текст] / Т. А. Яхно, А. Г. Яхно, А. Г. Санин, О. А. Санина, А. С. Пелюшенко // Журнал технической физики. — 2004. — Т. 74, № 8. — С. 100—108.

118. Яхно, Т. А. Динамика фазовых переходов в высыхающих каплях растворов белков сыворотки крови человека [Текст] / Т. А. Яхно, В. В. Казаков, А. Г. Санин, О. Б. Шапошникова, А. С. Чернов // Журнал технической физики. — 2007. — Т. 77, № 4. — С. 123—127.
119. Єлізаров, О. Основні ефекти при клиновидній дегідратації на прикладі модельних рідин [Текст] / О. Єлізаров, Г. Єременко // Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. — 2008. — № 42. — С. 241—246.
120. ГОСТ 7513–75. Объект-микромметр. Технические условия [Текст]. — введ. 1976-01-01. — М. : Изд-во стандартов, 1987. — 10 с.
121. ГОСТ 6217–74. Уголь активированный древесный дробленый. Технические условия [Текст]. — введ. 1976-01-01. — М. : Изд-во стандартов, 2003. — 8 с.
122. Баранов, А. П. Исследование гидрофобизированного активного слоя газодиффузного электрода [Текст] / А. П. Баранов, Г. В. Штейнберг, В. С. Багоцкий // Электрохимия. — 1971. — Т. 7, № 3. — С. 387—390.
123. ДСТУ Б В.2.7–82–2010. Будівельні матеріали. В'яжучі гіпсові. Технічні умови [Текст]. — введ. 2010-08-01. — К. : Держстандарт України, 2010. — 27 с.
124. ГОСТ 23789–79. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний [Текст]. — введ. 1980-07-01. — М. : Гос. комитет СССР по делам строительства, 1980. — 16 с.
125. Прохоренко, С. В. Аналіз тепловитоків процесів електрохімічної активації води [Текст] / С. В. Прохоренко, І. М. Бордун, В. В. Пташник, С. І. Мудрий // Міжнар. наук.-техн. конф. «Системи-2013. Термографія і термометрія, метрологічне забезпечення вимірювань та випробувань», 24—27 вересня 2013 р. : тези доп. — Львів, 2013. — С. 158.
126. Пат. 73616 Україна, МПК⁸ С 02 F 1/46. Спосіб оперативного контролю завершення процесу електрохімічної активації [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник. — № u201205128 ; заявл. 25.04.12 ; опубл. 25.09.12, Бюл. № 18. — 4 с.

127. Lingane, J. J. Coulometric analysis [Текст] / J. J. Lingane // J. Am. Chem. Soc. — 1945. — Vol. 67. — P. 1916—1922.
128. Janich, K. Role of Ionic Transport in the Electrochemical Activation of Water Solutions [Текст] / K. Janich, I. Bordun, V. Ptashnyk, V. Pohrebennyk // Przegląd Elektrotechniczny. — 2014. — № 1 (90). — P. 80—83.
129. Bjerrum, N. K. Structure and properties of the ice [Текст] / N. K. Bjerrum // Dan.Vid.Selsk.Math.-Fus.Medd. — 1951. — Vol. 27, № 1. — P. 3—56.
130. Антонченко, В. Я. Основы физики воды [Текст] / В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин. — К. : Наук. думка, 1991 — 672 с.
131. Eigen M. Self-dissociation and protonic charge transport in water and ice [Текст] / M. Eigen, L. De Mayer // Proc. Roy. Soc. A. — 1958. — Vol. 247, № 1251. — P. 505—553.
132. Гончарук, В. В. Умягчение воды в электролизере с керамической мембраной [Текст] / В. В. Гончарук, Р. Д. Чеботарева, В. А. Багрий, С. Ю. Баштан, С. В. Ремез // Химия и технология воды. — 2005. — Т. 27, № 5. — С. 460—470.
133. Бордун, І. М. Контроль струму як метод визначення глибини електрохімічної активації водних розчинів [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник // Енерготехнології і ресурсозбереження. — 2013. — № 5. — С. 46—50.
134. Кульский, Л. А. Технология очистки природных вод [Текст] / Л. А. Кульский, П. П. Строкач. — К. : Вища школа, 1986. — 352 с.
135. Хан, В. А. Анализ структуры и свойств разбавленных водных систем [Текст] / В. А. Хан, В. А. Власов, В. Ф. Мышкин, Д. А. Идойкин, Д. Л. Гамов // Науч. журн. КубГАУ. — 2012. — № 81(07). — Режим доступа : <http://ej.kubagro.ru/2012/07/pdf/50.pdf>. — Назва з екрану.
136. Пташник, В. В. Метод контроля глубины электрохимической активации для ресурсосберегающих технологий водоподготовки [Текст] / В. В. Пташник, И. М. Бордун, В. Д. Погребенник // Всерос. научн.-практ. конф. «Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и

- экологическая безопасность», 21—22 ноября 2013 г. : материалы конф. — Стерлитамак, 2013. — С. 31—32.
137. Бордун, І. М. Дослідження електрохімічно активованих водних розчинів контрольованого хімічного складу [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник // X Міжнар. наук.-практ. конф. «Ресурси природних вод карпатського регіону», 19—20 травня 2011 р. : зб. наук. статей. — Львів, 2011. — С. 108—111.
138. Пташник, В. В. Вплив напруженості поля на зміну характеристик водного розчину під час електрохімічної активації [Електронний ресурс] / В. В. Пташник, І. М. Бордун, М. В. Велигорська, М. М. Садова // Міжнар. наук.-практ. конф. «Вода і довкілля», 6—7 листопада 2012 р. : тези доп. — Київ, 2012. — 1 електрон. опт. диск (CD-ROM). — Назва з екрану.
139. Паркер, С. Фотолюминесценция растворов [Текст] / С. Паркер. — М. : Мир, 1972 — 510 с.
140. Лаврик, Н. Л. Люминесцентный паспорт воды [Текст] / Н. Л. Лаврик // Химия и жизнь. — 2001. — № 4. — С. 42—43.
141. Беловолова, Л. В. Особенности флуоресценции воды, активированной электролизом. Роль активных форм кислорода [Текст] / Л. В. Беловолова, М. В. Глушков, Г. И. Виноградова // Исследовано в России. — 2006. — № 215. — С. 2040—2057.
142. Vorob'ev, V. P. Particularities of the water luminescence from different springs [Текст] / V. P. Vorob'ev, N. D. Kurmey, T. I. Makarenko, V. I. Melnik, V. V. Nesprava // Rom. Journ. Phys. — 2008. — №. 5-6. — P. 761—769.
143. Lo, S.-H. Physical properties of water with I_E structures [Текст] / S.-H. Lo, A. Lo, Li W. Chong, L. Tianzhang, Li Hui Hua, Xu Geng // Modern Physics Latter B. — 1996. — V. 10, № 19. — P. 921—930.
144. Бордун, І. М. Люмінесценція води як характеристика впливу електричного поля на водне середовище [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник, О. М. Наконечна // Системи контролю навколишнього середовища. — 2013. — № 19. — С. 283—288.

145. Parker, C. A. Raman spectra in spectrofluorimetry [Текст] / C. A. Parker // *Analyst*. — 1959. — Vol. 84. — P. 446—453.
146. Бордун, І. М. Вплив розчинених газів на люмінесценцію води [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Електроніка. — 2013. — № 764. — С. 149—157.
147. Margulis, M. A. Luminescence mechanism of acoustic and laser-induced cavitation [Текст] / M. A. Margulis, I. M. Margulis // *Acoustical physics*. — 2006. — Vol. 52, № 3. — P. 283—291.
148. Маргулис, М. А. Сонолюминесценция [Текст] / М. А. Маргулис // *УФН*. — 2000. — Т. 170, № 3. — С. 263—287.
149. Каздобин, К. А. Электрохимическое поведение разбавленных водных электролитов, содержащих кислород, при наложении механических воздействий [Текст] / К. А. Каздобин, Е. Д. Першина, Е. В. Коханенко, В. Ю. Дума // *Химия и технология воды*. — 2009. — Т. 31, № 3. — С. 308—322.
150. Ермолин С.В., Иванова И.П., Князев Д.И., Трофимова С.В., Пискарев И.М. Механизм свечения воды при радиоллизе под действием радиационного фона // *Журнал физической химии*. — 2012. — Т. 86, № 6. — С. 1140 – 1143.
151. Брусков, В. И. Автоколебательный процесс люминесценции воды [Текст] / В. И. Брусков // *ДАН*. — 2009. — Т. 425, № 6. — С. 827—829.
152. Шинкаренко, Н. В. Синглетный кислород, методы получения и обнаружения [Текст] / Н. В. Шинкаренко, В. Б. Алесковский // *Успехи химии*. — 1981. — Т. 50, № 3. — С. 406—428.
153. Иванов, А. Ю. О флуоресценции бидистиллированной воды после электрохимической обработки [Текст] / А. Ю. Иванов, А. И. Мирошников // *Молекулярная биофизика*. — 2006. — Т. 51, № 2. — С. 204—206.
154. Kikuchi, K. Concentration determination of oxygen nanobubbles in electrolyzed water [Текст] / K. Kikuchi, A. Ioka, T. Oku, Y. Tanaka, Y. Saihara, Z. Ogumi // *J. Colloid and Interface Sci*. — 2009. — V. 326. — P. 306—309.

155. Лобышев, В. И. Экспериментальное исследование потенцированных водных растворов [Текст] / В. И. Лобышев, М. С. Томкевич, И. Ю. Петрушанко // Биофизика. — 2005. — Т. 50, № 3. — С. 464—469.
156. Бордун, І. М. Дослідження зміни спектрів пропускання електрохімічно активованої води у процесі релаксації [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник, Н. М. Черновол // Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. — 2010. — № 45. — С. 100—106.
157. Бордун, І. М. Дослідження релаксаційних процесів у електрохімічно активаній воді оптичними методами [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник // II Міжнар. конф. «Фізичні методи в екології, біології та медицині», 2—6 вересня 2009 р. : збірник тез. — Львів-Ворохта, 2009. — С. 24—25.
158. Веденов, А. А. Физика растворов [Текст] / А. А. Веденов. — М. : Наука, 1984. — 112 с.
159. Робинсон, Р. Растворы электролитов [Текст] / Р. Робинсон, Р. Стокс. — М. : Изд-во иностранной литературы, 1963. — 647 с.
160. Овчаренко, Ф. Д. Исследование электропроводности суспензий и электроориентации коллоидных частиц [Текст] / Ф. Д. Овчаренко, В. В. Маляренко, В. Н. Шилов // Коллоидный журнал. — 1977. — Т. 39, № 1. — С. 73—79.
161. Бордун, І. М. Вплив температури на провідність електрохімічно активованої води [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник, М. В. Велигорська, М. М. Садова // X Міжнар. наук.-практ. конф. «Вода: проблеми та рішення», 20 вересня 2012 р. : матеріали конф. — Дніпропетровськ, 2012. — С. 158—159.
162. Пискарев, И. М. Окислительно-восстановительный потенциал воды, насыщенной водородом / И. М. Пискарев, В. А. Ушканов, П. П. Лихачев, Т. С. Мысливец // «Исследовано в России». — 2007. — Т. 10. — С. 230—239.

163. Бордун, І. М. Вплив умов зберігання на процеси релаксації у електрохімічно активованій воді [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2012. — № 1/6 (55). — С. 27—31.
164. Бордун, І. М. Вплив глибини активації на релаксаційні процеси у електрохімічно активованій воді [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник // Вісник Черкаського державного технологічного університету. — 2013. — № 1. — С. 92—95.
165. Першина, Е. Д. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса [Текст] / Е. Д. Першина, К. А. Каздобин // Химия и технология воды. — 2008. — Т. 30, № 6. — С. 627—642.
166. Петрушанко, И. Ю. Физико-химические свойства водных растворов, полученных в мембранном электролизере [Текст] / И. Ю. Петрушанко, В. И. Лобышев // Биофизика. — 2004. — Т. 49, № 1. — С. 22—31.
167. Эйзенберг, Д. Структура и свойства воды [Текст] / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. — Л. : Гидрометеиздат, 1975. — 280 с.
168. Пащенко, Л. В. Отходы пищевой промышленности как сырье для получения адсорбентов и масла [Текст] / Л. В. Пащенко, В. А. Хазипов, Л. Я. Галушко, Т. Г. Шендрик, В. И. Саранчук // Наук.-практ. конф. ДонНТУ «Хімія і хімічна технологія», 2002 : матеріали конф. — Донецьк, 2002. — Вип. 43. — С. 51—54.
169. Касіянчук, В. Д. Можливості використання деревної біомаси як альтернативного енергоресурсу [Текст] / В. Д. Касіянчук // Науково-інформаційний вісник «Економіка». — 2011. — № 3. — С. 190—194.
170. Chatterjee, S. Analog Circuit Design Techniques at 0,5 V [Текст] / S. Chatterjee, K. P. Pun, N. Stanic, Y. Tsvividis, P. Kinget. — New York : Spriger, 2007. — 158 p.
171. Пат. 78472 Україна, МПК⁸ Н 01 G 4/008. Спосіб модифікації нанопористого вугільного матеріалу для суперконденсаторів [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник, М. В. Велигорська, М. М. Садова,

- Р. Я. Швець. — № u201208726 ; заявл. 16.07.12 ; опубл. 25.03.13, Бюл. № 6. — 4 с.
172. Бордун, І. М. Поверхнева обробка пористих матеріалів електрохімічно активованими водними розчинами [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник, М. М. Садова, М. В. Велигорська // Наук.-техн. конф. «Фізика, електроніка, електротехніка», 16—21 квітня 2012 р. : матеріали конф. — Суми, 2012. — С. 134.
173. Ptashnyk, V. V. The Influence of Electrochemical Activated Water on Gypsum Thickening [Текст] / V. V. Ptashnyk, P. V. Novosad, I. M. Bordun, L. I. Cheljadyn // II Міжнар. конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 19—22 вересня 2012 р. : збірник матеріалів. — Львів, 2012. — С. 110.
174. Кузнецова, Т. В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. — М. : Высшая школа, 1989. — 384 с.
175. Бордун, І. М. Вплив електрохімічної активації води замішування на властивості будівельного гіпсу [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник, П. В. Новосад // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2013. — № 6/5 (66). — С. 32—35.
176. Эйдус, Л. Х. Мембранный механизм биологического действия малых доз [Текст] / Л. Х. Эйдус. — М. : ИТЭБ РАН, 2001 — 81 с.
177. Piccardi, G. The Chemical Basis of Medical Climatology [Текст] / G. Piccardi. — Springfield : Charles C Thomas, 1962— 146 p.
178. Вапняр, В. В. Фундаментальные биофизические аспекты роли воды в жизнеобеспечении энергией биологических систем [Текст] / В. В. Вапняр // Современные наукоемкие технологии. — 2010. — № 7. — С. 62—67.
179. Pollack, G. H. Cells, Gels and the Engines of Life [Текст] / G. H. Pollack. — Seattle : Ebner & Sons, 2001— 320 p.
180. Мирошников, А. И. Исследование причин биологического действия электрохимически активированных растворов по изменению роста клеток

- Escherichia Coli* [Текст] / А. И. Мирошников // Биофизика. — 2004. — Т. 49, Вып 5. — С. 866—871.
181. Kim, C. Efficacy of electrolyzed oxidizing and chemically modified water on different types of foodborne pathogens [Текст] / С. Kim, Y.-C. Hung, R. E. Brackett // International Journal of Food Microbiology. — 2000. — Vol. 61, № 2-3. — P. 199—207.
182. Hsu, S.-Y. Effects of flow rate, temperature and salt concentration on chemical and physical properties of electrolyzed oxidizing water [Текст] / S.-Y. Hsu // Journal of Food Engineering. — 2005. — V. 66, № 2. — P. 171—176.
183. Шабалин, В. Н. Морфология биологических жидкостей человека [Текст] / В. Н. Шабалин, С. Н. Шатохина. — М. : Хризостом, 2001 — 304 с.
184. Бордун, І. М. Роль води у морфології фаций модельних біологічних рідин [Текст] / І. М. Бордун, В. В. Пташник, М. В. Велигорська // Системи контролю навколишнього середовища. — 2012. — № 17. — С. 192—195.
185. Bordun, I. M. Impact of Electrochemical Activation Depth of Water Solutions on Their Interaction With the Protein Molecules [Текст] / I. M. Bordun, V. V. Ptashnyk, M. V. Velyhorska, R. B. Chapovska // International interdisc. scientif. conf. “Biologically Active Substances and Materials: Fundamental and Applied Problems”, 27 may—1 june 2013. : proceedings of the conf.. — Novy Svet, 2013. — Vol. 1, P. 168.
186. Мартюшев, Л. М. Компьютерное моделирование кристаллизации соли на подложке с помощью метода диффузионных потоков [Текст] / Л. М. Мартюшев, В. Д. Селезнев, С. А. Скопинов // Письма в ЖТФ. — 1996. — Т. 22, № 4. — С. 28—33.
187. Annarelli, C. C. Ion and molecular recognition effects on the crystallisation of bovine serum albumin – salt mixtures [Текст] / C. C. Annarelli, L. Reyes, J. Fornazero, J. Bert, R. Cohen, A. W. Coleman // Crystal Eng. — 2000. — V. 3, № 3. — P. 173—194.
188. Тарасевич, Ю. Ю. Моделирование дендритного роста кристаллов соли в биологических жидкостях [Текст] / Ю. Ю. Тарасевич, В. О. Константинов,


- А. К. Аюпова // Изв. ВУЗов. Сев-Кав. регион. Естественные науки. — 2001. — Спецвып. Мат. моделирование. — С. 147—149.
189. Шаскольская, М. П. Кристаллография [Текст] / М. П. Шаскольская. — М. : Высшая школа, 1984 — 386 с.
190. Кагава, Я. Биомембраны [Текст] / Я. Кагава. — М. : Высшая школа, 1985 — 303 с.
191. Белова, Л. М. Исследование конформационных изменений молекулы альбумина в различных условиях методом клиновидной дегидратации (сообщение I) [Текст] / Л. М. Белова, Ю. П. Потехина // Нижегородский медицинский журнал. — 2003. — № 3-4. — С. 8—12.
192. Курик, М. В. Мицеллярность и фрактальные кластеры биологических структур [Текст] / М. В. Курик // Изв. АН СССР, сер. Физическая. — 1991. — Т. 55, № 9. — С. 1798—1803.
193. Бугаенко, И. Ф. Общая технология отрасли. Научные основы технологии сахара [Текст] / И. Ф. Бугаенко, В. И. Тужилкин. — СПб. : ГИОРД, 2007 — 512 с.
194. Bordun, I. M. Perspektywy wykorzystania w produkcji cukru roztworów elektrycznie aktywowanych [Текст] / I. M. Bordun, W. W. Ptaszyk, R. B. Czarowska // Міжнар. наук.-техн. конф. «Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості», 11—15 березня 2013 р. : тези доп. — Львів-Варшава, 2013. — С. 116—120.

ДОДАТОК А

Акт використання результатів досліджень, викладених у дисертаційної роботи
Пташника Вадима Вікторовича «Екологічно безпечні технології одержання
промислових водних розчинів з використанням електрохімічної активації»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор


 В. П. Скорський
 «11» грудня 2013р.

АКТ

використання результатів досліджень,
 викладених у дисертаційній роботі **Пташника Вадима Вікторовича**
 «Екологічно безпечні технології одержання промислових водних розчинів з
 використанням електрохімічної активації»

Даний акт складено про те, що на Чортківському цукровому заводі у виробничому сезоні 2013 року було апробовано методику дезінфекції живильної води та пригнічення сторонньої мікрофлори в дифузійній установці з використанням електрохімічно активованих водних розчинів хлориду натрію, викладену у дисертаційній роботі Пташника В. В.

Запропонована методика є результатом теоретичних та практичних досліджень, проведених на кафедрі «Прикладної фізики і наноматеріалознавства» Національного університету «Львівська політехніка» у рамках написання дисертаційної роботи.

Суть розробки полягає у зменшенні обсягів використання формаліну та інших складних органічних сполук, що зазвичай застосовують для пригнічення сторонньої мікрофлори в дифузійній установці, а також сірчаної кислоти, що використовується під час сульфитації живильної води шляхом введення аноліту електрохімічно активованого водного розчину хлориду натрію у живильну воду та безпосередньо у дифузійний апарат.

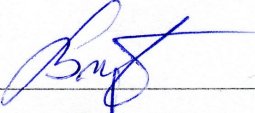
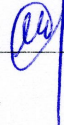
Під час практичної реалізації було використано викладені у дисертаційній роботі Пташника В. В. рекомендації щодо режимів електрохімічної активації, концентрації та елементного складу розчинів, що активуються, а також пропорцій та періодичності введення активованого розчину.

Лабораторний аналіз зразків соку, відібраного у різних ділянках дифузійного апарату показав збереження або покращення його якості в результаті застосування запропонованої методики дезінфекції з використанням електрохімічно активованих водних розчинів хлориду натрію. Зокрема спостерігалось зменшення загального вмісту мікроорганізмів та молочної кислоти, а також підтримування стабільного рівня рН та чистоти дифузійного соку. Крім того, встановлено зменшення втрат сахарози від мікробіологічного розкладання

Впровадження даної методики у виробництво цукру дозволяє зменшити використання небезпечних хімічних речовин, зменшити об'єм виробничих стоків і навантаження на очисні споруди, знизити кількість неврахованих втрат сахарози, та покращити екологічну обстановку цукрового виробництва. Таким чином за результатами виробничого сезону 2013 року було підтверджено доцільність її промислового використання.

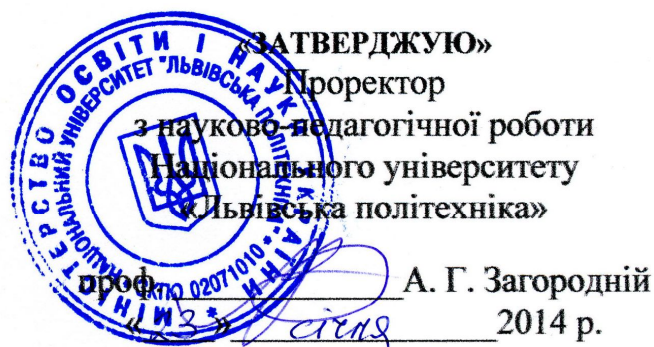
Головний технолог

Головний інженер

 (В. М. Гітерзук
 (В. М. Лковаць


ДОДАТОК Б

Акт про використання у навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка» результатів досліджень та розробок, одержаних під час виконання дисертаційної роботи Пташника Вадима Вікторовича «Екологічно безпечні технології одержання промислових водних розчинів з використанням електрохімічної активації»



АКТ

про використання у навчальному процесі
 Національного університету «Львівська політехніка» результатів
 досліджень та розробок, одержаних під час виконання дисертаційної роботи
 Пташника Вадима Вікторовича
 «Екологічно безпечні технології одержання промислових водних розчинів з
 використанням електрохімічної активації»

Комісія у складі голови – в.о. завідувача кафедри екологічної безпеки та природоохоронної діяльності, д.т.н., доц., Петрушки І. М. та членів: завідувача кафедри прикладної фізики та наноматеріалознавства, д.т.н., проф., Григорчака І. І., професора кафедри екологічної безпеки та природоохоронної діяльності, д.т.н., проф., Погребенника В. Д., професора кафедри прикладної фізики та наноматеріалознавства, д.ф.-м.н., проф., Лукіянца Б. А., цим актом підтверджує, що розроблені у дисертаційній роботі Пташника Вадима Вікторовича «Екологічно безпечні технології одержання промислових водних розчинів з використанням електрохімічної активації» методичні і науково-теоретичні положення, а також практичні методики впроваджені у навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» та застосовуються у процесі викладання дисципліни «Екологічний контроль» для студентів спеціальності 8.04010604 «Екологічний контроль та аудит» та дисциплін «Фізика рідкого стану», «Сучасні методи фізичних досліджень» для студентів спеціальності 6.040204 «Прикладна фізика», а також під час виконання бакалаврських та магістерських кваліфікаційних робіт студентами цих спеціальностей.

Зокрема, комісією встановлено, що у навчальний процес впроваджено запропоновані Пташником В. В.:

- науково-методичні принципи фізико-хімічного дослідження об'єктів водного середовища (дисципліна «Екологічний контроль», тема 4 «Прикладні аспекти інструментально-лабораторного екологічного контролю», підтема 4.1 «Методи вимірювання параметрів навколишнього природного середовища» та підтема 4.4 «Контроль поверхневих вод та скидів у водні об'єкти»);

- особливості експериментального вивчення структури рідин (дисципліна «Фізика рідкого стану», модуль 1, тема 4 «Структурні властивості рідин»);

- теоретичне та експериментальне обґрунтування особливостей використання методу клиновидної дегідратації для діагностування стану біологічних об'єктів та людини (дисципліна «Фізика рідкого стану», модуль 2, тема 10 «Сучасні технології та рідкий стан речовини»);

- пояснення механізмів впливу газової фази та інших чинників на проходження процесів поглинання, збудження та люмінесценції у водному середовищі (дисципліна «Сучасні методи фізичних досліджень», частина 1, тема 2 «Спектрофотометричні методи аналізу» та тема 5 «Люмінесцентні методи аналізу»).

Голова комісії:

В.о. зав. кафедри БПД

д.т.н., доц.

І. М. Петрушка

Члени комісії:

Зав. кафедри ПФН

д.т.н., проф.

І. І. Григорчак

Професор кафедри БПД

д.т.н., проф.

В. Д. Погребенник

Професор кафедри ПФН

д.ф.-м.н., проф.

Б. А. Лукіянець