

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Харківський національний університет будівництва та архітектури

**АНТОНОВ ОЛЕКСІЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ**



УДК 628.387

**ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ  
ПОМ'ЯКШЕННЯ ПРИРОДНИХ І СТІЧНИХ ВОД**

05.23.04 – водопостачання, каналізація

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Харківському національному автомобільно-дорожньому університеті

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Юрченко Валентина Олександрівна,**  
Харківський національний університет  
будівництва та архітектури,  
завідувач кафедри безпеки життєдіяльності та інженерної  
екології

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Ковальчук Віктор Анатолійович,**  
Національний університет водного господарства та  
природокористування,  
професор кафедри водопостачання, водовідведення та бурової  
справи

кандидат технічних наук, доцент  
**Айрапетян Тамара Степанівна,**  
Харківський національний університет міського господарства  
імені О. М. Бекетова,  
доцент кафедри водопостачання, водовідведення і очищення  
вод

Захист відбудеться «27» лютого 2019 року о 13<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.056.01 Харківського національного університету будівництва та архітектури за адресою: м. Харків, вул. Сумська, 40.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Харківського національного університету будівництва та архітектури за адресою: м. Харків, вул. Сумська, 40.

Автореферат розісланий «18» січня 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради, к.т.н., доцент



О.В. Гвоздецький

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Експлуатація ряду основних промислових технологій, у тому числі великого водоспоживання (об'єкти теплоенергетики, металургії, хімічної та харчової промисловості), потребує використання води підвищеної якості. Одним з найпоширеніших методів коригування її якості є вилучення з води солей магнію та кальцію (пом'якшення). На ряді промислових виробництв (шахти, теплові електростанції, содове виробництво, металургійні підприємства) утворюються стічні води з підвищеною жорсткістю та солемістом, а останній показник нормується як при скиданні стічних вод у поверхневі водойми, так і у системи каналізації. В цьому випадку локальній очистці, з метою зниження мінералізації стічної води й доведення цього показника до нормативних вимог, має передувати зменшення загальної жорсткості (ЗЖ).

Відомі на сьогоднішній день методи пом'якшення води (реагентні, баромембранні, іонообмінні) потребують витрат значної кількості високоартісних реагентів, супроводжуються утворенням великої кількості твердих відходів та висококонцентрованих мінералізованих стічних вод. Тому розробка нових економічних методів пом'якшення води, що базувалися б на фізико-хімічних впливах на воду з мінімальним використанням реагентів, є актуальною задачею.

Електрообробка при правильному поєднанні з іншими способами, дозволяє ефективно очищати воду від домішок різного складу та дисперсності. При цьому, не збільшується мінералізація води, що очищається, не відбувається її вторинного забруднення, виключається утворення осадів або значно зменшується їх кількість. Апарати, за допомогою яких відбувається реалізація електромембранних методів, досить компактні, малогабаритні та високопродуктивні, а процеси обробки порівняно просто автоматизуються. Однак, проблема відсутності малобюджетних анодних матеріалів, що були б стійкими під час електролізу вод різного складу, унеможливорює широке використання таких методів для очистки природних і стічних вод. Тому пошук нових стійких та недорогих матеріалів для створення й використання анодів в процесах водоочищення є на сьогодні гостро актуальним.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана в рамках держбюджетної науково-дослідної роботи МОН України «Аналіз сучасного стану і комплексний підхід до вирішення проблеми екологічної безпеки при функціонуванні транспортного комплексу України» (ДР № 0117U006853) на кафедрі екології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, держбюджетних науково-дослідних робіт Інституту проблем машинобудування НАН України «Удосконалення алгоритму та розробка технологічних регламентів на газових та нафтових свердловинах» (ДР № 0113U005008), «Застосування методів активації для інтенсифікації фізико-хімічних процесів в паливних технологіях» (ДР № 0113U001620).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є наукове обґрунтування та розробка методу підвищення технічної та економічної ефективності пом'якшення води при застосуванні електромембранної обробки природних і промислових стічних вод.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні завдання:

- проаналізувати стан проблеми жорсткості природних і стічних вод та методів їх пом'якшення й основні показники застосування електромембранних методів в обробці води;
- розробити спосіб отримання малобюджетного аноду, стійкого при електролізі сульфатно-хлоридних водних розчинів, для електромембранного пом'якшення природних і стічних вод;
- теоретично вивести та експериментально підтвердити математичну модель ефективності використання струму при електромембранному пом'якшенні води;
- експериментально дослідити ефективність пом'якшення природних і стічних вод різного складу реагентним методом і електромембранним з допомогою розробленого аноду;
- запропонувати технічні рішення та обладнання щодо підвищення ефективності пом'якшення природних і стічних вод з допомогою електромембранної обробки із застосуванням розробленого аноду та виконати техніко-економічну оцінку процесів.

**Об'єкт дослідження** – процес електромембранного пом'якшення природних і промислових стічних вод.

**Предмет дослідження** – технологічний режим і обладнання електромембранного пом'якшення води.

**Методи дослідження.** математичне моделювання, стандартні електрохімічні методи дослідження процесу отримання оксидних покриттів, гідрохімічний аналіз природних і стічних вод, експериментальні дослідження на лабораторних установках в статичному та динамічному режимах й на стендовій установці в динамічному режимі.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

- вперше експериментально досліджено пом'якшення природних вод електромембранним шляхом за допомогою аноду з активним покриттям двооксиду плумбуму, ефективність використання струму в цьому процесі й встановлено, що електромембранний метод більш ніж вдвічі підвищує ефективність пом'якшення порівняно з хімічним методом;
- вперше експериментально досліджено процес електромембранного пом'якшення стічних вод з різними солевмістом і вмістом органічних речовин, встановлено, що ці параметри не впливають на перебіг процесу електромембранного пом'якшення;
- удосконалено метод одержання металоксидного аноду, що не містить благородних металів; розроблено математичну модель кінетичної стабільності електролітів для осадження оксиду плумбуму при його одержанні;
- досліджено властивості осадів, що утворюються при електромембранному пом'якшенні води.

**Практична цінність отриманих результатів.** На підставі результатів дослідження розроблено конструкцію та технологію отримання малобюджетних,

стійких,металоксидних анодів, що не містять благородних металів та їх сполук. Проведено ресурсні випробування отриманих анодів.

Розроблено технологічну схему електромембранного пом'якшення природних і промислових стічних вод, конструкції мембранних електролізерів, та рекомендації з впровадження процесу електромембранного пом'якшення природних і стічних вод.

Результати роботи впроваджені при виготовленні за розробленою технологією 182 промислових анодів на НВП «Хартрон-Плант». Рекомендації з впровадження процесу електромембранного пом'якшення природних та стічних вод прийняті до впровадження підприємством ТОВ НВП «Екопром».

**Особистий внесок здобувача.** Наукові результати, викладені в дисертаційній роботі, отримані особисто автором на підставі виконаного аналізу стану питання очищення природних і стічних вод від підвищеної жорсткості, методів розрахунку ефективності використання струму в електрохімічних процесах, результатів власних експериментальних досліджень. Самостійно розроблено метод отримання малобюджетного інертного аноду, що не містить благородних металів. Особисто проведені дослідження ефективності використання струму при мембранному електролізі модельних розчинів і виведено математичну модель залежності даного показника від параметрів розчину та режиму електролізу. Особисто брав участь у дослідженні методу електромембранного пом'якшення природних і стічних вод, встановленні показників його ефективності, розробці та розрахунку параметрів схем підготовки води, а також самостійно розробив конструкції електромембранних апаратів і розрахував техніко-економічні показники методу електромембранного пом'якшення вод.

**Апробація матеріалів дисертації.** Основні результати і окремі розділи дисертації доповідалися на конференції «Екологія и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» (м. Алушта, АР Крим 2005 р.), на конференції «Прогресивні техника та технології харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі. Економічна стратегія і перспективи розвитку сфери торгівлі та послуг» (м. Харків, 2006р.), на II Міжнародній науково-практичній конференції студентів і молодих вчених «Еколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов» (м. Харків, 2007 р.), на Всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасний ринок товарів та проблеми здорового харчування, яка присвячена 20-річчю з дня заснування товарознавчого факультету» (м. Харків, 2009 р.), на XIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2010 р.), на науково-технічній конференції «Молодіжний електрохімічний форум» (м. Харків, 2010р.), на IV Міжнародній науково-технологічній конференції «Химия и технология жиров. Перспективы развития масложировой отрасли» (м. Алушта, 2011 р.), на конференції молодих вчених та спеціалістів «Сучасні проблеми машинобудування» (м. Харків, 2015 р.), на VI Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених і спеціалістів «Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей природной среды» (м. Харків, 2017 р.), на науково-технічних конференціях Харківського

національного університету будівництва та архітектури (м. Харків, 2017 р., 2018р.); на міжнародній науковій конференції «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд» (м. Харків, 2017р.), на ІХ Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (м. Одеса, 2018 р.).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи викладено у 29 друкованих працях з них 7 статей у фахових виданнях регламентованих ДАК МОН України, 1 стаття видана іноземною мовою, 2 – у виданнях, які виходять у міжнародній наукометричній базі даних, 5 статей в інших виданнях, та 12 тез доповідей у міжнародних і регіональних наукових конференціях, отримано 2 патенти України.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 201 найменуваннями додатків. Загальний обсяг роботи складає 180 сторінок. Робота містить 34 рисунки, 35 таблиць і 2 додатки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету, об'єкт, предмет і завдання дослідження, показано зв'язок досліджень з державними науковими програмами, наведено наукову новизну і практичну цінність роботи.

У **першому розділі** викладено аналіз сучасного стану проблеми підвищеної жорсткості природних і стічних вод в промисловому водокористуванні. Надано порівняльний огляд хімічного складу природних, шахтних і промислових стічних вод, що характеризуються підвищеною жорсткістю й високою мінералізацією, та розглянуто методи пом'якшення, які використовуються для водопідготовки та очистки стічних вод.

Питаннями хімічного, фізико-хімічного пом'якшення води та електромембранної обробки води займалися відомі вчені й фахівці: Айрапетян Т.С., Блогерман М.К., Вафін Т.Ф., Висоцький С.П., Вурдова Н.Г., Гуляєва Е.С., Гомеля М.Д., Гребенюк В.Д., Горбачев А. К., Долина Л.Ф., Душкін С.С., Епоян С.М., Заболоцький В.І., Истошин А.Г. Кастючик А.С., Ковальчук В.А., Корольов А.Г., Ковальов І.В., Ніконенко В.В., Рогов В.М., Шапошник В.А., Шаблій Т. А., Eid N.M., Nafez A.I. та ін. Наразі найпоширенішими методами пом'якшення води є содово-вапняна обробка та іонообмінний процес. Проте содово-вапняна обробка дає недостатньо глибоке пом'якшення води і супроводжується утворенням значної кількості твердих відходів, що важко утилізуються. Іонообмінний метод супроводжується високими експлуатаційними витратами (солі та іонообмінні смоли), й великою кількістю високо мінералізованих стічних вод. Зазначені методи було б доцільно замінити електромембранним пом'якшенням, в якому ці недоліки відсутні. Головною перешкодою для використання електромембранних методів пом'якшення води є висока вартість обладнання, а саме – стійких анодів, що зазвичай виготовляються з використанням благородних металів та їх сполук. Другим недоліком є низька ефективність використання струму при обробці води, що спричиняє значне подорожчання процесу.

Вимоги до якості води, що використовується в промисловому виробництві та до складу промислових стічних вод при скиді в каналізаційні мережі й в природні

об'єкти постійно зростають. Тому обґрунтування та розробка економічного методу глибокого електроємбранного пом'якшення води при ефективному використанні струму й методу отримання аноду, що не містить коштовні або дефіцитні матеріали, стійкого вагресивних середовищах є дуже актуальними.

Другий розділ присвячено дослідженню та розробці методу отримання стійкого, малобюджетного, металоксидного аноду на основі  $PbO_2$  для електроємбранного пом'якшення води.

Розроблено новий електроліт для осадження діоксиду плумбуму на металеву основу. Додавання силікатної добавки в електроліт в концентрації  $0,015$  моль/дм<sup>3</sup> суттєво змінює характер діоксиду плумбуму: осад стає щільнішим, зменшується його пористість, збільшується стійкість при анодній поляризації. Для одержання цупких щільних осадів  $PbO_2$ , що міцно тримаються за металеву основу, досліджено внутрішні механічні напруження в осадах при осадженні з лужних електролітів. Встановлено, що ненапружені осади анодного покриття отримуються за анодної густини струму  $100 \dots 200$  А/м<sup>2</sup>.

Щоб запобігти механічним відкладенням оксидів плумбуму змішаного складу ( $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ), які руйнують анодне покриття, запропоновано відновлювати іони  $Pb(IV)$  до  $Pb(II)$  на поверхні металевого плумбуму, досліджено кінетику процесу. Накопичення у плумбітному розчині сполук  $Pb(IV)$  при відокремленні катоду мембраною підпорядковується відомій залежності:

$$m = K_1 q, \quad (1)$$

де  $K_1 = 0,1095 \times 10^{-4}$  моль/А-год - коефіцієнт у рівнянні накопичення сполук  $Pb(IV)$ , визначений згідно експериментальних даних;  $q$  - кількість електрики, що пройшла крізь електроліт, А-год.

Встановлено, що на поверхні металевого плумбуму відбувається відновлення  $Pb(IV)$  до  $Pb(II)$ , здатного взяти участь у процесі осадження  $PbO_2$ . Відновлення чотиривалентного плумбуму на поверхні металевого свинцю - класичний гетерогенний процес, який підпорядковується рівнянню:

$$\frac{dm}{dt} = -K' S C \quad (2)$$

де  $m$  - кількість  $Pb(IV)$ , моль;  $C$  - концентрація  $Pb(IV)$ , моль/м<sup>3</sup>;  $\tau$  - час з початку процесу, год;  $K'$  - константа швидкості процесу відновлення, м/год;  $S$  - площа поверхні металевого плумбуму, м<sup>2</sup>.

$$\frac{S_{Pb}}{S_A} = \frac{K_i}{K' C} \quad (3)$$

Після вирішення рівняння експериментально встановили константу  $K'$  у лужному плумбітному електроліті, яка складає  $3,609 \times 10^{-3}$  м/год. Константи  $K'$  для

класичного комплексного розчину та електроліту з добавкою силікату натрію  $0,015$  моль/дм<sup>3</sup> становлять відповідно  $3,512 \cdot 10^{-2}$  м/год та  $3,316 \cdot 10^{-2}$  м/год. Визначення констант у процесах накопичення та відновлення плюмбатів дозволило розрахувати потрібне співвідношення поверхонь аноду, та металевого плюмбуму, зануреного у розчин для відновлення плюмбатів, яке є критерієм стабільності розчину. Це співвідношення склало: для плюмбітного електроліту – 41,9, для комплексного електроліту – 5,99, для розробленого електроліту з силікатною добавкою – 6,35.

Для перевірки стійкості анодного покриття отримали лабораторні зразки анодів на основі з нержавіючої сталі. Їх ресурсні випробування показали недостатню стійкість анодів у кислих розчинах. В подальшому діоксид плюмбуму осаджували на титанову основу з захисним підшаром. В якості останнього використовували тонкий шар діоксиду мангану. Проведені ресурсні випробування показали, що комбінований анод на основі титану, покритого діоксидом плюмбуму з тонким підшаром діоксиду мангану, витримує анодну поляризацію протягом 8000 год без істотного руйнування захисного покриття.

У **третьому розділі** досліджено процес електромембранного пом'якшення води з водопровідної мережі та природної води з р.Уди.

Досліджено залежність ефективності використання струму при електромембранному пом'якшенні води від параметрів оброблюваної води та режимів електролізу. Для цього були поставлені експерименти з використанням модельної системи – розчинів гідрокарбонату та карбонату натрію, оскільки рухливості гідрокарбонат- і хлорид-іонів з одного боку, та карбонат- і сульфат-іонів з іншого є близькими. Для розрахунків процесу електромембранного пом'якшення води з катіонообмінною мембраною гідрофільного типу (МК-40, СМІ-9001 і т. ін.) розроблено узагальнений спосіб розрахунку ефективності використання струму (ЕВС) при генерації NaOH в залежності від густини струму, концентрацій аноліту та католіту. Визначили вид функції, що апроксимує взаємозв'язок зазначених величин, ґрунтуючись на уявленнях про механізм перенесення іонів через мембрану.

Для розрахунку прийнято наступні припущення:

- відношення густини струму на мембрані до концентрації їдкого натру в католіті, що не перевищує  $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} (\text{г} \cdot \text{екв} \cdot \text{дм}^{-3})^{-1}$ , дифузійне перенапруження з катодного боку катіонообмінної мембрани незначне, і концентрація гідроксил-іонів на поверхні мембрани дорівнює їх концентрації в обсязі католіту;

- рухливість натрій-іонів у фазі мембрани не залежить від концентрації їдкого натру в фазі розчину, оскільки обмінна ємність мембрани набагато більша за концентрації розчинів;

- концентрація гідроксил-іонів у фазі мембрани біля поверхні, що звернена до аноду, дорівнює нулю;

- концентрація карбонат-іонів у фазі мембрани біля поверхні, що звернена до катоду, дорівнює нулю;

- концентрації компонентів за товщиною мембрани змінюються лінійно;

- умовне число перенесення гідроксил-іонів у фазі мембрани, аналогічне такому для розчину NaOH, не залежить від концентрації NaOH в зовнішньому розчині та дорівнює числу перенесення гідроксил-іонів у розчині NaOH.



$$\bar{t}_{OH^-} = \frac{\bar{U}_{OH^-}}{U_{OH^-} + U_{Na^+}} \quad (4)$$

де  $\bar{t}_{OH^-}$  - число переносу  $OH^-$  іонів у фазі мембрани;  $\bar{U}_{OH^-}$  - рухливість іонів  $OH^-$  у фазі мембрани,  $m^2(V \cdot c)^{-1}$ ;  $U_{OH^-}$ ;  $U_{Na^+}$  - рухливість іонів  $OH^-$  і  $Na^+$  у розчині,  $m^2(V \cdot c)^{-1}$ .

З урахуванням прийнятих припущень кількість  $NaOH$ , що утворюється в одиницю часу, дорівнює:

$$g_{NaOH} = g_{Na^+} + g_{CO_3^{2-}} \quad (5)$$

де  $g_{Na^+}$ ,  $g_{CO_3^{2-}}$ ,  $g_{NaOH}$  - кількість відповідних сполук, що переносяться за одиницю часу, г-екв/с.

Кількості іонів  $Na^+$  і  $CO_3^{2-}$ , які переносяться за одиницю часу, складуть

$$g_{Na^+} = \frac{I_{Na^+}}{F} \quad (6)$$

$$g_{CO_3^{2-}} = \frac{I_{CO_3^{2-}}}{F} \quad (7)$$

де  $I_{Na^+}$ ,  $I_{CO_3^{2-}}$  - сила струму, що переноситься відповідними іонами, А;  $F$  - число Фарадея, 96500 Кл/г-екв.

Сила корисного струму в цьому випадку складе:

$$F \cdot (g_{Na^+} + g_{CO_3^{2-}}) = I_{Na^+} + I_{CO_3^{2-}} \quad (8)$$

Оскільки

$$I = I_{CO_3^{2-}} + I_{Na^+} + I_{OH^-} \quad (9)$$

то коефіцієнт ЕВС на утворення  $NaOH$  дорівнює:

$$\theta = \frac{I_{Na^+} + I_{CO_3^{2-}}}{I} = \frac{I - I_{OH^-}}{I} \quad (10)$$

де  $I$  - загальна сила струму, А.

Враховуючи рівняння Доннана на границі розділу розчин/мембрана:

$$\bar{C}_{OH^-} = C_{OH^-}^2 \cdot \frac{\gamma}{k \cdot \bar{Y} \cdot \delta} \quad (11)$$

Оскільки величина комплексу  $\frac{\gamma}{k \cdot \bar{Y} \cdot \delta} = K_2$  не є постійною і змінюється при зміні концентрації, то зазвичай співвідношення між концентраціями електроліту в розчині і мембрані описують емпіричною залежністю, подібною до залежності (11), але з показником ступеня при концентрації електроліту в розчині рівним  $n$ , причому  $1 < n < 2$ .

У нашому випадку

$$\bar{C}_{OH^-} = K_2 \cdot C_{OH^-}^n \quad (12)$$

Тоді струм, викликаний перенесенням іонів  $OH^-$  в мембрані, дорівнює

$$I_{OH^-} = (I - I_0) \cdot \frac{\bar{C}_{OH^-} \cdot \bar{U}_{OH^-}}{\bar{C}_{OH^-} \cdot \bar{U}_{OH^-} + (\bar{C}_{OH^-} + \gamma) \cdot \bar{U}_{Na^+}} + \bar{D}_{OH^-} \cdot \frac{f}{l_M} \cdot \bar{C}_{OH^-} \quad (13)$$

де  $I_{OH^-}$  - сила струму, що переноситься  $OH^-$  іонами, А;  $\bar{D}_{OH^-}$  - коефіцієнт дифузії  $OH^-$  іонів,  $m^2/c$ ;  $f$  - площа мембрани,  $m^2$ ;  $l_M$  - товщина мембрани, м.

Сила дифузійного струму дорівнює

$$I_D = f \cdot \left( \frac{dC_{Na^+}}{dl_M} \cdot \bar{D}_{Na^+} - \frac{dC_{OH^-}}{dl_M} \cdot \bar{D}_{OH^-} - \frac{dC_{CO_3^{2-}}}{dl_M} \cdot \bar{D}_{CO_3^{2-}} \right) \quad (14)$$

де  $\bar{D}_{OH^-}$ ;  $\bar{D}_{Na^+}$ ;  $\bar{D}_{CO_3^{2-}}$  - коефіцієнти дифузії  $OH^-$ ,  $Na^+$ , і  $CO_3^{2-}$  - іонів відповідно.

З допущення лінійності концентраційних профілів у мембрані

$$I_D \approx \frac{f}{l_M} [|\overline{OH^-}| \cdot (\bar{D}_{OH^-} - \bar{D}_{Na^+}) - |\overline{CO_3^{2-}}| \cdot (\bar{D}_{CO_3^{2-}} - \bar{D}_{Na^+})] \quad (15)$$

Оскільки коефіцієнт дифузії гідроксил-іонів значно більше коефіцієнта дифузії іонів натрію, а коефіцієнти дифузії іонів натрію і карбонат-іонів - одного порядку, вираз (15) для дифузійного струму можна спростити:

$$I_D \approx \frac{f}{l_M} \cdot \bar{C}_{OH^-} \cdot (\bar{D}_{OH^-} - \bar{D}_{Na^+}) \quad (16)$$

Підставляючи значення коефіцієнтів дифузії іонів отримуємо з (16):

$$I_D = \frac{f}{l_M} \cdot \frac{\alpha \cdot T}{F^2} \cdot \bar{U}_{Na^+} \cdot C_{OH^-} \cdot \frac{2 \cdot \bar{t}_{OH^-} - 1}{1 - \bar{t}_{OH^-}} = f \cdot \frac{C_{OH^-}}{K_{ef.c}} \cdot \frac{2 \cdot \bar{t}_{OH^-} - 1}{2 \cdot (1 - \bar{t}_{OH^-})} \quad (17)$$

де  $K'_{ef.c}$ ,  $K_{ef.c}$  – коефіцієнт у рівнянні ефективності використання струму, що вміщає у себе відповідні коефіцієнти дифузії та рухливості іонів:

$$K_{ef.c} = \frac{l_m \cdot F^2}{2\bar{U}_{Na^+} \cdot \alpha \cdot T} \quad (18)$$

Підставляючи величину  $I_d$  з (17) у (10), отримуємо формулу для ЕВС:

$$\theta = 1 - \frac{4 \cdot \frac{K'_{ef.c}}{\sigma} \cdot C_{OH^-}^n + 2 \cdot \frac{K'_{ef.c}}{K_{ef.c}} \cdot \frac{C_{OH^-}^n}{i} \cdot (2 \cdot \frac{K'_{ef.c}}{\sigma} \cdot C_{OH^-}^n + 1)}{5 \cdot \frac{K'_{ef.c}}{\sigma} \cdot C_{OH^-}^n + 1} \quad (19)$$

Відповідно до отриманого рівняння (19) була проведена математична обробка експериментально визначених ЕВС. Встановлено, що дані дослідів задовільно апроксимуються формулою (19) при значеннях  $n = 1$ ;  $\frac{K'_{ef.c}}{\sigma} = 0,03348$ ;  $\frac{2K'_{ef.c}}{K_{ef.c}} = 20,53$ .

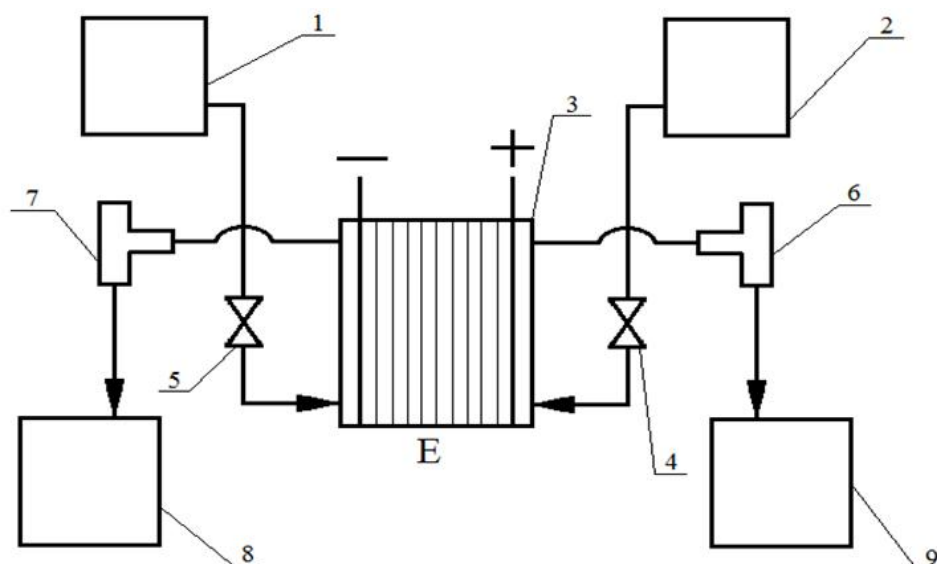
Таким чином, для розрахунків процесу електролізу з катіонообмінною мембраною природних вод отримана наступна залежність, яка визначає коефіцієнт ефективності використання струму при отриманні NaOH з солей натрію, що містяться у воді

$$\theta = 1 - \frac{0,1339 \cdot C_{OH^-}^n + 20,53 \cdot \frac{C_{OH^-}^n}{i} \cdot (0,067 \cdot C_{OH^-}^n + 1)}{0,1674 \cdot C_{OH^-}^n + 1} \quad (20)$$

де  $C_{OH^-}$  – концентрація OH-іонів, г-екв/м<sup>3</sup>;  $i$  – густина струму, А/м<sup>2</sup>.

Отже, встановлено, що при мембранному електролізі ефективність використання струму значною мірою залежить від рНкатоліту і меншою мірою, від густини струму. При обчисленні експериментів за допомогою наведених формул не виявлено суттєвої залежності питомих переносів води і іонів  $CO_3^{2-}$  від параметрів процесу. Середнє значення перенесення води дорівнювало 6,43 моль/моль NaOH. Розрахунок перенесення  $CO_3^{2-}$  до католіту проти катіонообмінної мембрани, виконаний за різницею початкових і кінцевих кількостей даного іона, показав, що середнє значення перенесення склало  $0,616 \cdot 10^{-3}$  моль/моль NaOH, тобто перенесенням іонів  $CO_3^{2-}$  до католіту практично можна знехтувати. Численні експериментальні дослідження показали адекватність формули (20).

Дослідження в статичних умовах не дозволяє визначити реальні глибини пом'якшення реальних вод. Для визначення цієї характеристики проведено дослідження динаміки процесу пом'якшення в проточних умовах. Лабораторна установка для електромембранного пом'якшення води в динамічному режимі наведена на рис. 1.



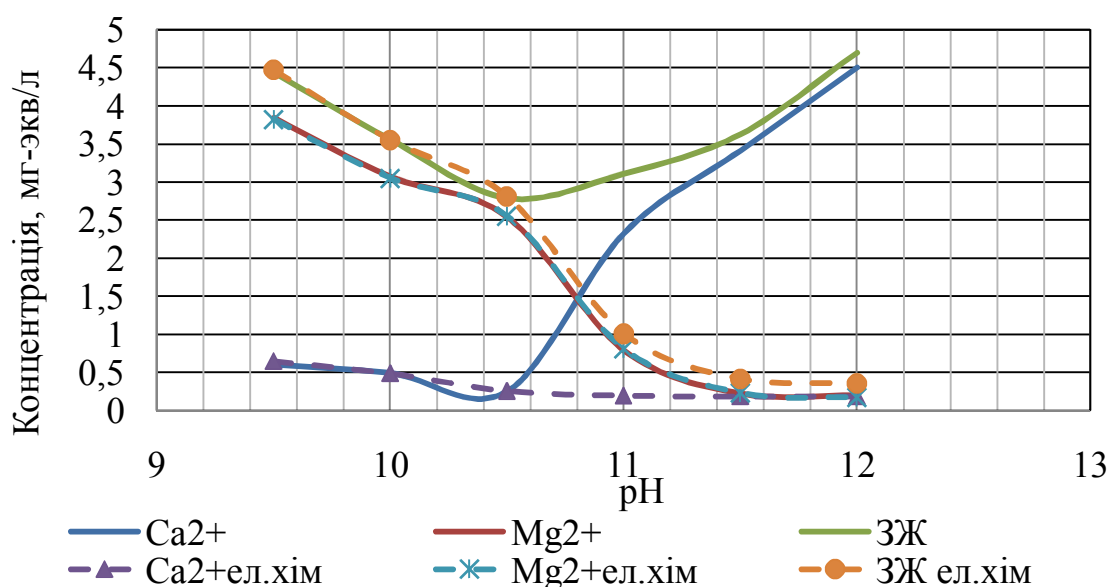
**Рисунок 1** – Схема лабораторної установки електромембранного пом'якшення води в динамічному режимі. 1 - збірник вихідної води, 2 - збірник анодного розчину, 3 - мембранний електролізер, 4, 5 - регулювальний вентиль, 6, 7 - повітряники, 8 - приймач католіту, 9 - приймач аноліту

Площа поверхні мембрани становила  $0,5 \text{ дм}^2$ . Лабораторна установка пом'якшення води працювала наступним чином: вхідна вода із збірника 1 подається у катодну камеру електромембранного апарата 3, яка відокремлена від анодної камери катіонообмінною мембраною СМІ – 7000 фірми «MembranesInternationalInc.». Під дією електричного струму катіони залишали анодну камеру і крізь катіонообмінну мембрану мігрували в катодну камеру, утворюючи луг. Луг вступає в реакцію з гідрокарбонатом кальцію та карбонатом магнію, з утворенням нерозчинних сполук карбонату кальцію та гідроксиду магнію. Вода з утвореними пластівцями жорсткості витікає з катодної камери електролізера і поступає у прийомний збірник 8, де пластівці відділяються від води у вигляді осадів. На початку процесу, оскільки в анодній камері мембранного електролізера 3 відсутній луг, в неї подавали модельний розчин із збірника 2, який було отримано шляхом содово-вапняного пом'якшення досліджуваної води. Відпрацьований анодний розчин накопичувався у збірнику 9. Після накопичення у збірнику 8 лужного католіту з нього вилучали осад жорсткості і освітлений католіт спрямовували у збірник 2. Витрату досліджуваної води та анодного розчину регулювали відповідно вентилями 4 та 5.

Як свідчать одержані з експериментів дані (табл. 1, рис. 2), у процесі електромембранної обробки води досягається значно більша глибина пом'якшення, ніж при содово-вапняній обробці: залишкова жорсткість після електромембранної обробки в 3-4 рази нижча, ніж після традиційного содово-вапняного пом'якшення. При чому при електромембранному пом'якшенні із зростанням рН концентрація загальної жорсткості монотонно знижується, досягаючи мінімальних значень при  $\text{pH}=11,5$ .

**Таблиця 1** – Показники якості води, пом'якшеної реагентним та електромембранними методами

Показник	Реагентний метод	Електромембранний метод
ЗЖ, мг·екв/дм <sup>3</sup>	1,1 – 1,4	0,3 – 0,4
Кальцієва жорсткість, мг·екв/дм <sup>3</sup>	0,2 - 0,3	0,15 - 0,25
Магнієва жорсткість, мг·екв/дм <sup>3</sup>	0,9 - 1,1	0,15 - 0,25
Сухий залишок, мг/дм <sup>3</sup>	850	730
Карбонатний індекс, (мг·екв/дм <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	0,35	0,12



**Рисунок 2**– Залежність залишкової концентрації сполук жорсткості від рН завершення процесу. Криві  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ЗЖ при содо-вапняному пом'якшенні;  $\text{Ca}^{2+}$  ел.хім,  $\text{Mg}^{2+}$  ел.хім, ЗЖ ел.хім – те ж при електромембранному пом'якшенні води

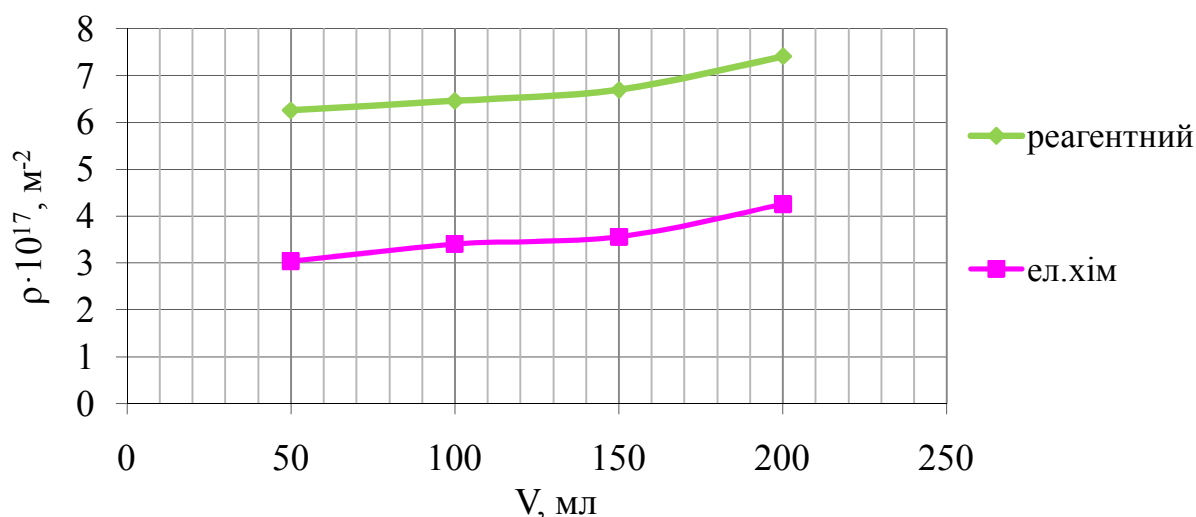
Наступною важливою задачею досліджень електромембранного пом'якшення води в динамічних умовах стало порівняння фільтраційних та седиментаційних властивостей осадів, які утворюються при реагентному та електрохімічному пом'якшенні. В якості вхідної використовували водопровідну воду з ЗЖ 7,0 мг·екв/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{Ca}^{2+}}$  5,1 мг·екв/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{Mg}^{2+}}$  1,9 мг·екв/дм<sup>3</sup>. Оброблену воду з осадом фільтрували крізь фільтрувальний папір на воронці Бюхнера. Питому продуктивність процесу фільтрування розраховували за рівнянням:

$$\frac{dV}{Sd\tau} = \frac{\Delta P}{\mu(R_{oc} + R_{ф.п.})} \quad (22)$$

де:  $\mu$  - динамічний коефіцієнт в'язкості води, що обробляється, Па·с;  $R_{oc}$  і  $R_{ф.п.}$  – опір шару осаду та фільтрувальної перегородки відповідно, м<sup>-1</sup>;  $S$  – площа фільтру,

$m^2$ ;  $dt$  – часовий інтервал, с;  $dV$  – об'єм фільтрату, отриманий за час  $dt$ ,  $m^3$ ;  $\Delta P$  – перепад тиску фільтрування, Па.

Наведені на рис. 3 дані свідчать, що питомий опір осаду, отриманого при електромембранному пом'якшенні води, значно менший, ніж при реагентній обробці. Зазначену різницю можна пояснити лише іншою структурою осаду, який утворюється при електрохімічній обробці. Такий осад має істотно кращі фільтрувальні властивості.



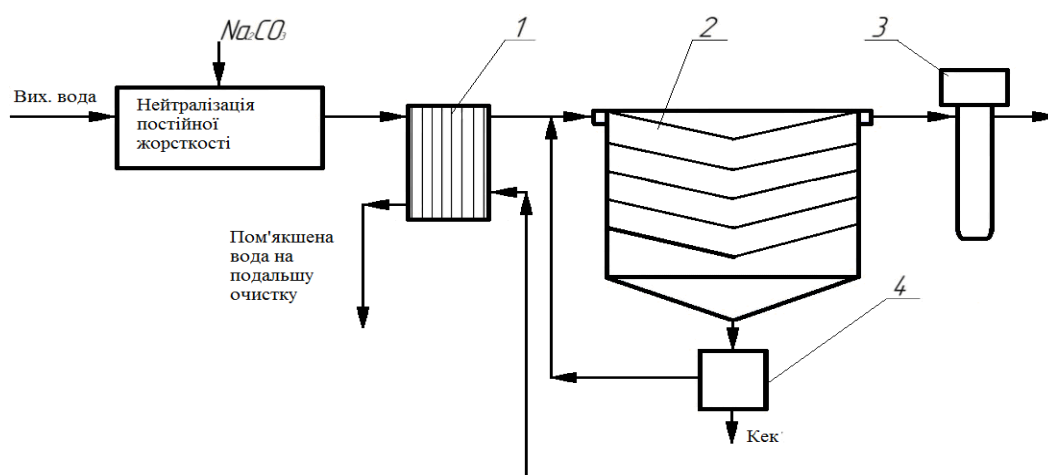
**Рисунок 3** – Зміна питомого опору осаду при фільтруванні

В результаті фільтрування води, обробленої електромембранним методом, крізь сітку фільтру після наливання на ній шару осаду фільтрат утворюється прозорий, із залишковою жорсткістю 0,4 мг-екв/дм<sup>3</sup> (що майже в 6 разів нижче, ніж при аналогічній содово-вапняній реагентній обробці).

Для визначення енергетичних характеристик мембранного електролізу був виготовлений стендовий електролізер (технологічна схема установки представлена на рис.4), що складається з двох біполярних електромембранних комірок з робочою площею мембран 2 дм<sup>2</sup>. Пуск відбувався при подачі до аноліту водопровідної води, попередньо пом'якшеної реагентним шляхом. Після виходу установки на стаціонарний режим (досягнення рНкатоліту 11,5), до аноліту подавали воду з катодних камер після вилучення осадів сполук жорсткості. Процес електромембранного пом'якшення вели при напрузі на комірки електролізеру 12,0 В та рівноважній густині струму 68 А/м<sup>2</sup>. При цьому коефіцієнт використання струму склав 88%, а питомі витрати електроенергії на процес – 3,6 кВт·год/м<sup>3</sup>.

Установка працює наступним чином: вхідна вода потрапляє до катодних камер електролізеру 1, де відбувається переніс в неї катіонів з анодних камер крізь катіонообмінні мембрани. При цьому рН води зростає, і сполуки жорсткості

випадають в осад у вигляді  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , утворюючи пластівці. В результаті електропом'якшення з катодних камер електролізера 1 витікає вода з уже сформованими пластівцями осаду.



**Рисунок 4** – Технологічна схема стендової установки електромембранного пом'якшення води: 1 – біполярний мембранний електролізер; 2 – контактний освітлювач; 3 – фільтр тонкого очищення; 4 – вакуумний фільтр

Зазначений осад істотно легший, ніж традиційний шлам при реагентно-содово-вапняному пом'якшенні, оскільки він містить приблизно в 3 рази більше легких сполук магнію, ніж осад содово-вапняного пом'якшення. Тому даний осад може бути відділений не тільки в громіздкому та габаритному контактному освітлювачі 2, але і в інших, більш компактних апаратах - флотаторі або безнапірному сітчастому фільтрі з коміркою сітки 10 мкм. Показники якості води після обробки представлені в табл. 2.

**Таблиця 2** – Усереднені показники якості вхідної та очищеної води

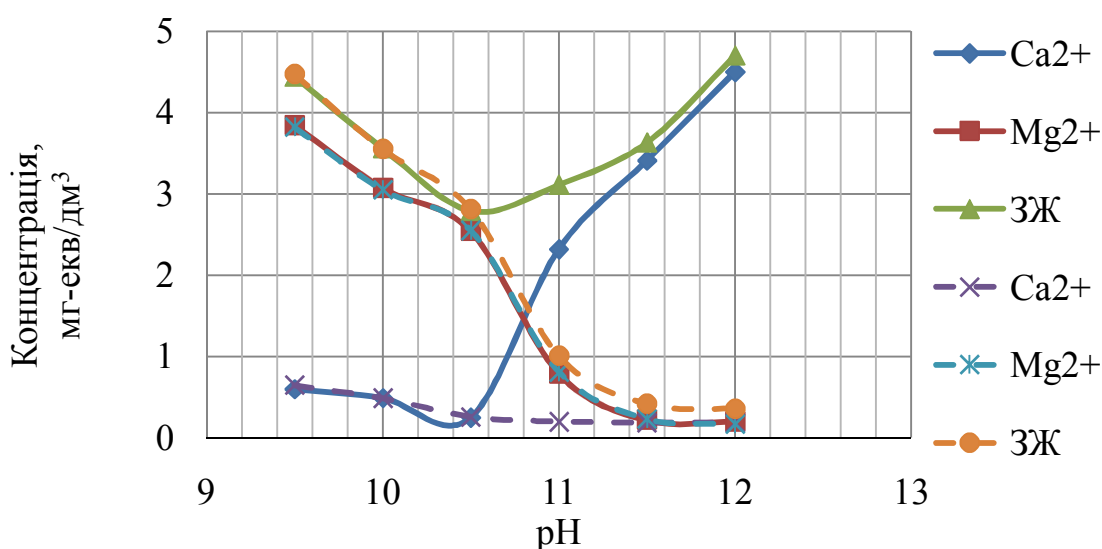
Показник	вхідна вода	очищена вода
ЗЖ, мг·екв/дм <sup>3</sup>	6,8	0,4
Концентрація $\text{Ca}^{2+}$ , мг·екв/дм <sup>3</sup>	4,6	0,2
Загальна лужність, мг-екв/дм <sup>3</sup>	7,0	0,6
pH	7,2	6,8
Сухий залишок, мг/дм <sup>3</sup>	850	730
Карбонатний індекс, (мг-екв/дм <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	32,2	0,12

Як видно, загальна жорсткість пом'якшеної води знижується у 17 разів (тобто на 94,17 %), а карбонатний індекс до  $0,12 \text{ (мг-екв/дм}^3\text{)}^2$  (тобто на 99,63 %).

У **четвертому розділі** представлено дані дослідження процесу електромембранного пом'якшення високомінералізованих шахтних і промислових стічних вод з високим вмістом органічних речовин. Солевміст в таких водах становив 3000 - 10000 мг/дм<sup>3</sup> і більше. Відносно великі концентрації хлоридів призводять до того, що при електромембранній обробці на анодах замість кисню

починає виділятися вільний хлор. Це становитиме певну екологічну небезпеку й потребуватиме встановлення пристроїв для очищення анодних газів.

Іншою проблемою при очищенні промислових стічних вод з високим солевмістом є органічні забруднення, що можуть викликати отруєння катіонообмінних мембран, а також відкладення продуктів їх окислення на анодах, пасивуючи останні. В експериментальних дослідженнях електромембранного пом'якшення з використанням розробленого аноду вивчали ефективність процесу при обробці 2-х типів промислових стічних вод з високим солевмістом: з відносно низьким вмістом органічних забруднень (шахтні води) (рис.5) та з відносно високим вмістом органічних забруднень (стічні води гідророзриву та супутні пластові води, що утворюються при видобуванні вуглеводнів). Як видно, з підвищенням рН загальна жорсткість шахтної води при електромембранному пом'якшенні монотонно знижується, досягаючи мінімальних значень при рН=11,5, так само, як і при електромембранному пом'якшенні природних вод з низьким солевмістом (рис.2). Мінімум залишкової жорсткості, що досягається при електромембранному пом'якшенні води (0,3 - 0,4 мг-екв/дм<sup>3</sup>) приблизно в 7 разів нижча, ніж аналогічний показник, досягнутий при реагентній обробці (2,05 - 3,05 мг-екв/дм<sup>3</sup>). Особливістю процесу в умовах високої жорсткості та відносно невеликої лужності високо мінералізованих вод є необхідність, внаслідок утворення значної кількості осадів, додавання кальцинованої соди не до, а після коригування рН води електромембранним шляхом. Загалом підвищений солевміст шахтної води не впливав на перебіг процесу її електромембранного пом'якшення.



**Рисунок 5** – Залежність середніх концентрацій катіонів кальцію та магнію від рН при содо-вапняному (суцільні лінії) та електромембранному (пунктир) пом'якшенні мінералізованих шахтних вод Червоноградського гірничо-промислового регіону

Відпрацьована рідина гідророзриву містить 38000 мг/дм<sup>3</sup> мінеральних солей та високу концентрацію органічних речовин (ХСК 2400 мг/дм<sup>3</sup>). При електромембранному пом'якшенні відпрацьованої рідини гідророзриву загальна



жорсткість знижується до 0,4 – 0,3 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а реагентна обробка максимально знижує залишкову жорсткість рідини гідророзриву лише до 3,0 мг-екв/дм<sup>3</sup> (табл. 3). Загалом динаміка досліджуваних показників відпрацьованої рідини гідророзриву та пластової води при реагентному та електромембранному пом'якшенні не відрізняється від такої для шахтної води та маломінералізованих вод.

**Таблиця 3** – Ефективність пом'якшення промислових стічних вод з високим солевмістом

Промислові стічні води	Показники вихідної води			
	ХСК, мг/дм <sup>3</sup>	Солевміст, мг/дм <sup>3</sup>	ЗЖ, мг-екв/дм <sup>3</sup>	Ефект зниження ЗЖ, %
Шахтні	20	11821,6	48,9	99,2
Гідророзриву	2400	36361	90	99,5

Наявність значної кількості органічних речовин в рідині гідророзриву не призводить до отруєння катіонообмінної мембрани. Короткочасні ресурсні випробування, проведені протягом 800 год, не виявили зростання напруги електролізу або зменшення густини струму. В той же час частина органічних речовин окислювалась при проходженні розчину крізь аноліт. ХСК при цьому зменшувалось з 2816 до 2250 – 2260 мг/дм<sup>3</sup>, тобто приблизно на 20%. Відкладення смол на аноді не відбувалося.

Ряд електролітів при виробництві гальванічних покриттів містить значні концентрації трилону-Б, який може давати комплексні сполуки з катіонами жорсткості. Встановлено, що при обробці води сильними окисниками (озон) відбувається руйнування комплексних органічних лігандів. Після озонування вода піддається содово-вапняній або електромембранній обробці. На основі проведених досліджень розроблені схеми безстічної переробки високо-мінералізованих стічних вод, що містять комплексні сполуки та високу концентрацію органічних речовин, з отриманням очищеної технологічної води й мінеральних солей у вигляді товарних продуктів та композиційного палива.

У **п'ятому розділі** представлено техніко-економічний аналіз двох розроблених варіантів конструкції апаратів для електромембранного пом'якшення води: для обробки природних вод з мінералізацією до 3000 мг/дм<sup>3</sup> та для глибокого пом'якшення промислових стічних вод з солевмістом більше 3000 мг/дм<sup>3</sup>. За реальними даними розраховано вартість виготовлення даних апаратів, яка становить відповідно 14410 та 12693 USD.

Розраховано собівартість електромембранного пом'якшення трьох типів вод. Вартість реагентів та енергоресурсів при електромембранному пом'якшенні водопровідної води склала 0,39USD/м<sup>3</sup> (при використанні традиційних методів – 0,44USD/м<sup>3</sup>), при електромембранному пом'якшенні шахтної води з солевмістом 11000 мг/дм<sup>3</sup> – 0,64USD/м<sup>3</sup>, при використанні традиційних методів – 1,16 USD/м<sup>3</sup>, при електромембранному пом'якшенні відпрацьованої рідини гідророзриву з солевмістом 38000 мг/дм<sup>3</sup> – 0,29USD/м<sup>3</sup>, при традиційному двоступеневому реагентному пом'якшенні – 0,42USD/м<sup>3</sup>.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі науково обґрунтовано та розроблено метод і обладнання для підвищення технічної та економічної ефективності пом'якшення природних і промислових стічних вод за допомогою розробленого двоокисносвинцевого аноду. На підставі проведеного дисертаційного дослідження можна зробити наступні висновки:

1. Аналіз сучасного стану проблеми пом'якшення природних і стічних вод в промисловому водокористуванні показав, що широке використання високоєфективних електромембранних методів обмежено відсутністю малобюджетних анодних матеріалів, стійких під час електролізу вод різного складу.

2. Розроблено стійкий (не менше 8000 год) в агресивних середовищах металоксидний анод, що не містить благородних металів, для електромембранного пом'якшення води.

3. Досліджено процес електромембранного пом'якшення природної та водопровідної води. Встановлено, що при мембранному електролізі ефективність використання струму значною мірою залежить від рН католіту і, меншою мірою, від густини струму. Виведено математичну модель залежності ефективності використання струму від параметрів електролізу. Відхилення розрахункових значень ефективності використання струму від даних експериментальних досліджень не перевищує 0,5 %.

4. Встановлено, що електромембранна обробка збільшує глибину пом'якшення води до  $0,4 \text{ мг} \cdot \text{екв} / \text{дм}^3$  тобто є у 4,5 – 6 разів ефективнішою, порівняно з реагентно-содово-вапняною обробкою ( $1,8\text{-}2,4 \text{ мг} \cdot \text{екв} / \text{дм}^3$ ). Осади, отримані в результаті електромембранного пом'якшення води, мають значно більший вміст гідроксиду магнію, ніж при содово-вапняній обробці, і можуть використовуватися як сировина у будівельній індустрії. Встановлено, що фільтрувальні властивості осаду, отриманого при електромембранному пом'якшенні, у 2,5 – 3,0 рази кращі, ніж при реагентній обробці.

5. Встановлено, що в результаті електромембранної обробки карбонатний індекс пом'якшеної води знижується на 99,63 % - до  $0,12 \text{ (мг} \cdot \text{екв} / \text{дм}^3)^2$ , а загальна жорсткість – на 94,17 %. Таким чином, оброблену в електромембранному апараті воду можна безпосередньо спрямовувати на підживлення теплових мереж з рН менше 8,5 та температурою до  $150^\circ\text{C}$  без додаткової іонообмінної обробки.

6. Показано, що високий солевміст стічної води (шахтних вод, відпрацьованої рідини гідророзриву та пластових вод) не впливає на перебіг процесу електромембранного пом'якшення. Значний вміст органічних речовин також не впливає на перебіг електромембранного пом'якшення води за умови, що ці речовини не здатні утворювати комплексні сполуки з катіонами жорсткості.

7. Доведено, що попереднє окислення промислових стічних вод, які містять органічні речовини, здатні утворювати комплексні сполуки з кальцієм та магнієм (наприклад, ЕДТА), руйнує комплексотворювач, після чого при електромембранній обробці відбувається ефективне осадження катіонів жорсткості з відповідним глибоким пом'якшенням води.

8. Розроблено два режимиелектромембранного пом'якшення води: для обробки природних вод з мінералізацією до 3000 мг/дм<sup>3</sup> та для глибокого пом'якшення промислових стічних вод з солевмістом більше 3000 мг/дм<sup>3</sup>. Розраховано вартість виготовлення апаратівелектромембранного пом'якшення, яка становить відповідно 14410 та 12693 USD.

9. Розраховано собівартість електромембранного пом'якшення трьох типів вод: природної води, шахтної води(солевміст 11000 мг/дм<sup>3</sup>), відпрацьованої рідини гідророзриву (солевміст 38000 мг/дм<sup>3</sup>, ХСК 42000 мг/дм<sup>3</sup>).Собівартість електромембранного пом'якшення води склала 0,39, 0,64, та0,29 USD/м<sup>3</sup>відповідно,що на 11,4%, 45%,31%нижче відповідних показників при хімічному пом'якшенні. Термін окупності пом'якшення природної води – 9,33, шахтної–1,15, рідини гідророзриву – 1,961 років відповідно. Розробленоконструкції та схемипроцесу електромембранного пом'якшення, яківпроваджено на промислових об'єктах.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Михайленко В. Г. Розсіююча здатність лужних електролітів для осадження PbO<sub>2</sub> / В. Г. Михайленко, О. В. Антонов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Серія : «Хімія, хімічна технологія та екологія». – 2006. – № 13. – С. 103–106. *Особистий внесок автора: зроблено огляд лужних електролітів для осадження PbO<sub>2</sub>.*

2. Тарелін А. О. Ресурсозберігаюча технологія підготовки води для газотурбінних установок «Водолій» / А. О. Тарелін, В. Г. Михайленко, О. І. Князева, А. В. Антонов // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2009. – №4/5 (40). – С. 65–69. *Особистий внесок автора: розроблено схему, що вбудовується в існуючі схеми підготовки води.*

3. Антонов А. В. Технология покрытия металлической основы диоксидом свинца из щелочного электролита / А. В. Антонов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Серія : «Хімія, хімічна технологія та екологія». – 2013. – № 47. – С. 15–25.

4. Антонов О. В. Перспективы эксплуатации мембранного оборудования в водоочистных системах / О. В. Антонов, В. О. Юрченко, В. Г. Михайленко // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА, ХОТВ АБУ, 2015. – Вип. 3 (81). – С. 121–124. *Особистий внесок автора: розраховано параметри схеми підготовки води з використанням мембранного електролізу.*

5. Юрченко В. О. Дослідження електро- та баромембранної переробки стічної рідини гідророзриву / В. О. Юрченко, В. Г. Михайленко, О. В. Антонов, О. І. Князева // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА, ХОТВ АБУ, 2015. – Вип. 4 (82). – С. 168–172. *Особистий внесок автора: розраховано параметри схеми очистки високомінералізованої води з використанням мембранного електролізу.*

6. Антонов А. В. Очистка теплосетевой воды электромембранным методом / А. В. Антонов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Серія : «Енергетичні та теплотехнічні процеси й

устаткування». – 2016. – № 10 (1182). – С. 148–152. *Особистий внесок автора: розроблено схему, що вбудовується в існуючі схеми підготовки води для теплових мереж.*

7. Михайленко В. Г. Електро мембранне пом'якшення живильної води тепломереж / В. Г. Михайленко, О. В. Антонов, О. І. Лук'янова // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2017. – Вип. 28. – С. 220–226. *Особистий внесок автора: розроблено математичну модель залежності ефективності використання струму від параметрів електролізу та виконано експерименти з оцінки її адекватності.*

#### **Статті у наукових виданнях інших держав та видані іноземною мовою:**

8. Антонов А. В. Исследование стабильности щелочного комплексного электролита для электроосаждения диоксида свинца / А. В. Антонов, В. Г. Михайленко // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 12 (19). – С. 114–117. *Особистий внесок автора: визначено вплив різних факторів на стабільність лужного комплексного електроліту та визначено шляхи поліпшення стабільності.*

9. Михайленко В. Г. Исследование процесса электроосаждения диоксида свинца из щелочных электролитов / В. Г. Михайленко, А. В. Антонов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – Том XXII. – № 2. – С. 29–35. *Особистий внесок автора: визначено вплив різних факторів на стабільність лужного комплексного електроліту та визначено шляхи поліпшення стабільності.*

10. Tarelin A. A. Resource-saving complex for mine water demineralization / A. A. Tarelin, V. H. Mykhailenko, O. V. Antonov, A. A. Tarelin // Journal of mechanical engineering. – 2018. – Vol. 21. – №1. – P. 55–58. *Особистий внесок автора: запропоновано схему очистки високомінералізованої води з використанням мембранного електролізу, та розраховано математичні параметри.*

#### **Статті, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

11. Михайленко В. Г. Застосування двоокисно-свинцевого покриття для отримання біполярних електродів / В. Г. Михайленко, А. В. Антонов // Труды Одесского политехнического университета: Научный и производственно-практический сборник по техническим и естественным наукам. – 2006. – Вып. 2(26). – С. 208–212. *Особистий внесок автора: огляд матеріалів, що застосовуються для отримання активного покриття аноду та огляд методів одержання  $PbO_2$ .*

12. Аксьонова О. Ф. Удосконалення існуючої схеми підготовки води для виробництва води питної фасованої / О. Ф. Аксьонова, В. Г. Михайленко, О. О. Любавіна, О. В. Антонов // Харчова наука і технологія. – 2012. – № 1(18). – С. 19–23. *Особистий внесок автора: розраховано параметри схеми підготовки води з використанням мембранного електролізу.*

13. Тарелин А. А. Влияние примесей питательной воды на надежность котлотурбинного оборудования / А. А. Тарелин, В. Г. Михайленко, А. Е. Хиневич, Е. Ф. Лукьянов, О. И. Князева, Т. С. Витковская, А. В. Антонов // Современная наука : исследования, идеи, результаты, технологии. – 2013. – № (13). – С. 92–98.

*Особистий внесок автора: розраховано математичну модель схеми підготовки води з використанням мембранного електролізу.*

14. Юрченко В. О. Бессточная переработка отработанных вод гидрофрекинга / В. О. Юрченко, В. Г. Михайленко, О. І. Князева, О. В. Антонов // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2015. – Вип. 25. – С. 314–320. *Особистий внесок автора: розраховано параметри схеми очистки високомінералізованої води, та води що містить органічні домішки з використанням мембранного електролізу.*

15. Юрченко В. О. Лабораторные исследования реагентного и электрохимического умягчения модельных растворов природных вод / В. О. Юрченко, В. Г. Михайленко, О. В. Антонов // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА, ХОТВ АБУ, 2016. – Вип. 3 (85). – С. 136–140. *Особистий внесок автора: розраховано параметри схеми підготовки води з використанням мембранного електролізу.*

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

16. Михайленко В. Г. Обезжелезивание маломинерализованных артезианских вод, содержащих сероводород / В. Г. Михайленко, О. О. Любавина, О. В. Антонов // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов : Междунар. практ. конф., 13 – 17 июня 2005 г. : тезисы докл. – Алушта, АР Крым, 2005. – Т. 2. – С. 577–579. *Особистий внесок автора: зроблено огляд методів знезалізнення, що використовуються в водопідготовці.*

17. Михайленко В. Г. Економіко-компенсаційний механізм вирішення екологічних проблем / В. Г. Михайленко, О. В. Антонов // Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов : II Междунар. науч.-практ. конф. студ. и молодых ученых, 2007 г. : тезисы докл. – Харьков : ХНАДУ, 2007. – С. 70–72. *Особистий внесок автора: зроблено огляд утворення, складу та об'ємів промислових стічних вод.*

18. Михайленко В. Г. Электрохимичне пом'якшення води – шлях до безвідходної водопідготовки / В. Г. Михайленко, О. І. Князева, О. В. Антонов // Сучасний ринок товарів та проблеми здорового харчування : Всеукраїнська науково-практична конференція присвячена 20-річчю з дня заснування товарознавчого факультету, 21 – 22 жовтня 2009 р. : тези доп. – Харків : ХДУХТ, 2009. – С. 195–196. *Особистий внесок автора: розраховано параметри схеми підготовки води з використанням мембранного електролізу.*

19. Антонов О. В. Ресурсні випробовування анодів з плюмбум двооксиду електроосажденного на неіржавіючу сталь / В. Г. Михайленко, О. І. Князева, О. В. Антонов // Молодіжний електрохімічний форум : Науково-технічна конф., 22 – 25 вересня 2009 р. : тези доп. – Харків : НТУ «ХП», 2009. – С. 96. *Особистий внесок автора: розрахунок результатів стендових випробувань анодів на основі плюмбум двооксиду.*

20. Аксьонова О. Ф. Маловідхідна технологія кондиціонування природних та стічних вод / О. Ф. Аксьонова, О. В. Антонов // Екологія. Людина. Суспільство : XIII Міжнар. наук.-практ. конф. студ., асп. та молодих вчених, 19 – 23 травня 2010 р.

: тези доп. – Київ : НТУУ «КПІ», 2010. – С. 93–94. *Особистий внесок автора: зроблено огляд технологій очистки природних вод.*

21. Любавіна О. О. Особливості використання мембранних установок у харчовій промисловості / О. О. Любавіна, В. Г. Михайленко, О. В. Антонов // Химия и технология жиров. Перспективы развития масложировой отрасли : IV Междунар. науч.-техн. конф. Отр. изд. промышленности Украины «Масложировой комплекс», 25 – 26 мая 2011 г. : тезисы докл. – Алушта, 2011. – С. 60. *Особистий внесок автора: розраховано параметри схеми підготовки води з використанням мембранного електролізу.*

22. Михайленко В. Г. Очистка промышленных стоков методом электромембранного умягчения / В. Г. Михайленко, В. А. Юрченко, О. В. Антонов / Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов : III Междунар. молодежн. науч. конф., 10 – 11 ноября 2015 г. : сборник докладов. – Белгород, 2015. – Ч. 2. – С. 17–19. *Особистий внесок автора: розраховано параметри схеми очистки високомінералізованої води з використанням мембранного електролізу.*

23. Антонов А. В. Разработка стойкого анода для процессов очистки сточных вод методом электромембранного умягчения / А. В. Антонов // Сучасні проблеми машинобудування : Конференція молодих вчених та спеціалістів, 16–19 листопада 2015 р. : тези доп. – Харків : ІПМаш НАН України, 2015. – С. 32.

24. Антонов О. В. Дослідження електромембранного пом'якшення шахтної води / О. В. Антонов, В. Г. Михайленко // Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей природной среды : VI Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых и специалистов, 22 – 23 марта 2017 г. : сборник научных трудов. – Харьков : ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», 2017. – С. 262–267. *Особистий внесок автора: розраховано параметри схеми пом'якшення шахтної води з використанням мембранного електролізу. Досліджено фільтрувальні властивості осадів, що утворюються.*

25. Юрченко В. О. Підвищення екологічної безпеки споживання водних ресурсів на промислових підприємствах / В. О. Юрченко, П. С. Іванін, О. В. Антонов, М. П. Родіонов / Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд : Міжнар. наук. конф., 18 – 19 жовтня 2017 р. : тези доп. – Харків : ХНУБА, 2017. – С. 41–43. *Особистий внесок автора: запропоновано, проведено розрахунки схеми пом'якшення води для промислових підприємств, з використанням мембранного електролізу.*

26. Антонов О. В. Пом'якшення живильної води котлів низького тиску електромембранним шляхом / О. В. Антонов, В. Г. Михайленко // Вода в харчовій промисловості : IX Всеукраїнська наук.-практ. конф. молодих учених, аспірантів і студентів, 3 – 4 квітня 2018 р. : тези доп. – Одеса : ОНАХТ, 2018. – С. 105–107. *Особистий внесок автора: сформульовано концепцію та розраховано параметри схеми підготовки води з використанням мембранного електролізу.*

27. Юрченко В. О. Електромембранне пом'якшення шахтних стічних вод / В. О. Юрченко, О. В. Антонов // 73 Наук.-техн. конф. Харківського національного

університету будівництва та архітектури, 6 – 7 лютого 2018 р. : тези доп. – Харків : ХНУБА, 2018. – С. 82–83. *Особистий внесок автора: Сформульовано концепцію пом'якшення шахтних високомінералізованих вод. Досліджено фільтрувальні властивості осадів, що утворюються.*

#### **Патенти:**

28. Патент України на корисну модель 38849 UA, МПК С25В 11/00 (2009) Спосіб електроосадженняплюмбум двооксиду / В. Г. Михайленко, О. В. Антонов; заявник Харківський державний університет харчування та торгівлі. – № u200808705 ; заявл. 01.07.2008 ; опубл. 26.01.2009, Бюл. № 2, 2009 р. *Особистий внесок автора: Особистий внесок автора: виконано порівняння з аналогом, сформульовано опис способу отримання, принципу роботи та формулу винаходу.*

29. Патент України на винахід 113118UA, МПК С02F 1/04 (2006.01) С02F 1/20 (2006.01) С02F 1/44 (2006.01) С02F 1/52 (2006.01) С02F9/02 (2006.01) В01D 61/02 (2006.01) В01D 61/14 (2006.01) Спосіб безстічної утилізації стічних вод, забруднених мінеральними й органічними речовинами / Тарелін А. О., Кравченко О. В., Михайленко В. Г., Суворова І. Г., Баранов І. А., Тарелін А. А., Антонов О. В., Князева О. І.; заявник Науково-технічний концерн «Інститут проблем машинобудування» НАН України. – № a201508446 ; заявл. 28.08.2015 ; опубл. 12.12.2016, Бюл. №23, 2016 р. *Особистий внесок автора: виконано порівняння з аналогами, сформульовано принцип утилізації таких стоків.*

### **АНОТАЦІЯ**

**Антонов О.В. Підвищення експлуатаційної ефективності пом'якшення природних і стічних вод.**– Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.04 - водопостачання, каналізація. - Харківський національний університет будівництва та архітектури, Харків, 2018.

Дисертацію присвячено вирішенню актуального питання – розробці та впровадженню економічних, ефективних, ресурсозаощаджуючих електромембранних методів пом'якшення води. Розроблено технологію отримання малобюджетного промислового аноду. Встановлено, що при генерації луку мембранним електролізом ефективність використання струму значною мірою залежить від рН католіту і, меншою мірою, від густини струму. Виведено математичну модель залежності ефективності використання струму від параметрів електролізу. Електромембранна обробка знижує жорсткість води до 0,4 мг·екв/дм<sup>3</sup> (у 4,5 – 6 разів ефективніше, порівняно з реагентною содово-вапняною обробкою). Осади, отримані в результаті електромембранного пом'якшення води, мають кращі фільтрувальні властивості, ніж при реагентній обробці. Високий солевміст та ХСК стічної води (шахтних вод, відпрацьованої рідини гідророзриву та пластових вод) не впливає на перебіг процесу електромембранного пом'якшення. Собівартість електромембранного пом'якшення склала 0,39– 0,29 USD/м<sup>3</sup>, що на 11,4%– 31% нижче показників при хімічному пом'якшенні. Розроблені схеми

процесу електромембранного пом'якшення води й конструкції електромембранних апаратів передані для промислового впровадження.

**Ключові слова:** пом'якшення природних і стічних вод, електромембранні процеси, малобюджетний анод, ефективність використання струму, глибина пом'якшення, фільтрувальні властивості осаду, концентровані стічні води, апарати для електромембранного пом'якшення.

## АННОТАЦІЯ

**Антонов А.В. Повышение эксплуатационной эффективности умягчения природных и сточных вод. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.04 – водоснабжение, канализация. - Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, Харьков, 2018.

Диссертационная работа посвящена решению актуального вопроса – разработке и внедрению экономически эффективных, электромембранных, ресурсосберегающих методов умягчения воды. Для реализации электрохимического метода умягчения воды была разработана ресурсосберегающая технология получения стенового, а затем и промышленного диоксидно-плюмбитного анода. Проведенные ресурсные испытания показали его стойкость в различных видах высокоминерализованных вод, особенно в смешанных хлоридно-сульфатных растворах, что соответствует большинству составов шахтных вод.

Для исследования процесса электромембранного умягчения в динамических условиях был собран стендовый аппарат с площадью мембраны 0,5 дм<sup>2</sup>. На основании данных, полученных при работе на этой установке, рассчитали математические зависимости коэффициента использования тока при электромембранном регулировании рН католита и разработали математическую модель зависимости эффективности использования тока от параметров электролиза. В результате умягчения на стендовом аппарате вод, которые моделируют составы природных и технических, используемых в теплосетях, были получены зависимости остаточной концентрации жесткости от рН завершения процесса. Оптимальный рН завершения процесса умягчения составил 11,5 – 12,0, остаточная жесткость – 0,4 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Шлам, получаемый при электромембранном умягчении, имеет лучшие фильтровальные характеристики и содержит большее количество гидроксида магния, чем шлам, полученный при стандартном реагентном умягчении.

Исследован процесс электромембранного умягчения вод с высокой минерализацией, высоким содержанием органических веществ, а также содержащих органические комплексообразователи. Установлено, что высокая минерализация не влияет на процесс умягчения воды. Органические вещества также не мешали процессу умягчения и не оседали на поверхности электродов и мембран. На основании проведенных исследований была предложена бессточная схема умягчения вод, содержащих органические комплексные соединения, с предварительным озонированием и получением товарных продуктов – минеральных солей, композиционного топлива.



Разработаны два варианта конструкции промышленных аппаратов для электромембранного умягчения вод с солесодержанием до  $3000 \text{ мг/дм}^3$  и для высокоминерализованных стоков с солесодержанием выше  $3000 \text{ мг/дм}^3$ . Рассчитана стоимость обоих аппаратов которая составила соответственно 14410 и 12693 USD. Также рассчитана себестоимость умягчения трех типов вод: водопроводной –  $0,39 \text{ USD/м}^3$ , шахтной воды с минерализацией  $11000 \text{ мг/дм}^3$  –  $0,64 \text{ USD/м}^3$  и отработанной жидкости гидроразрыва с минерализацией  $38000 \text{ мг/дм}^3$  и ХПК  $42000 \text{ мг/дм}^3$  –  $0,29 \text{ USD/м}^3$ .

Разработанные схемы процесса электромембранного умягчения воды, конструкции электромембранных аппаратов, переданы в ТОВ НВП «Екопром» для использования в проектах реконструкции систем очистки природных и сточных вод.

**Ключевые слова:** умягчение природных и сточных вод, электромембранные процессы, малобюджетный анод, эффективность использования тока, глубина умягчения, фильтровальные свойства осадка, концентрированные сточные воды, аппараты для электромембранного умягчения.

## ABSTRACT

**Antonov O.V. Increasing the operational efficiency of natural and waste water softening.** – Manuscript

The thesis is submitted to obtain the Candidate of Technical Sciences Degree on the specialty 05.23.04 – water supply, sewerage. Kharkov National University of Construction and Architecture, Kharkov, 2018.

The dissertation is devoted to the solution of the topical issue - the development and implementation of economical, efficient, resource-saving electromembrane methods of water softening. The technology for obtaining a low-budget industrial anode has been developed. It has been established that in the generation of alkali by membrane electrolysis, the efficiency of current use to a large extent depends on the pH of the catholyte and, to a lesser extent, on the density of the current. The mathematical model of the dependence of the use of current on the parameters of electrolysis is derived. Electromembrane treatment reduces water hardness to  $0.4 \text{ mg}\cdot\text{ekv/dm}^3$  (4.5 - 6 times more efficient than reagent soda-lime treatment). The sediments obtained as a result of electromembrane water softening have better filtering properties than reactants. High sulfur content and COD in sewage (mine water, waste water of hydraulic fracturing and formation water) do not affect the process of electromembrane softening. The cost of electromembrane softening was  $0,39 - 0,29 \text{ USD/м}^3$ , which is 11.4% – 31% lower than the indicators for chemical softening. The schemes of the electromembrane water softening process and the design of the electromembrane apparatus have been developed for industrial implementation.

**Key words:** softening of natural water and sewage, electromembrane processes, low budget anode, efficiency of current use, depth of softening, filtration properties of sediment, concentrated waste water, apparatus for electromembrane softening.