



ХІМІЯ

УДК 544.6:544.3:628.4

DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.15.2026.13>

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕТВОРЕННЯ СИРОВИНИ ЯК ДЖЕРЕЛА УТВОРЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

В. С. Волошин¹, О. В. Кленін²

У роботі розглянуті питання специфіки походження промислових відходів в електрохімічних та споріднених із ними технологічних процесах, які децю відрізняються від аналогічних механізмів, притаманних іншим технологіям. Показано, що відходи електрохімічних технологій зазвичай мають властивості не первинної сировини, а принципово інших речовин, які створені завдяки діям електрохімічних сил атомарного рівня, що мають місце в таких реакціях, і пов'язані з уніфікованим принципом термодинамічної двоєдності, що передбачає подільність системи щодо термодинамічної нерівноважності сировинних складових. Зокрема, у таких процесах поряд із хімічними явищами мають місце тепло- і масообмін на мікроскопічному рівні, дифузійні та інші явища, які впливають на процеси відходоутворення. Метою досліджень є виявлення механізмів і створення умов для мінімізації відходів в електрохімічних технологічних процесах. Як основу таких досліджень запропоновано використання методів термодинамічного аналізу складних систем, що базується на принципах термодинамічної двоєдності як механізми відтворення та мінімізації відходів у межах самого технологічного процесу. Це потребує комплексного підходу до питань утворення відходів, які в цьому випадку є як продуктами хімічних реакцій, так і результатом термодинамічних процесів, не рахуючи допоміжних процесів, орієнтованих на перетворення побічних продуктів електрохімічних реакцій. Показано, що в таких технологіях існує кілька причин виникнення відходів, кожна з них вимагає свого механізму. Запропоновано розділяти промислові відходи на ті, що виходять унаслідок основних електрохімічних перетворень, і на ті, що стосуються забезпечення промислової технології. Термодинамічні умови через уведення додаткової енергії іншої якості (або зміну якості базової електричної енергії шляхом її модифікації), яка спроможна змінити стан відходоутворювальної частини сировини, можуть стати основою для мінімізації електрохімічних відходів. При цьому виконуються умови співвідношення між додатковою та базовою енергіями в пропорції $E_w^0 \leq 0,62 \cdot E^0$, що становить наукову та прикладну частину роботи.

Ключові слова: електрохімічні технології, відходи, принцип термодинамічної двоєдності, ентропія, термодинамічна нерівноважність.

¹ доктор технічних наук, професор,
професор кафедри промислової теплоенергетики
(Приазовський державний технічний університет, м. Дніпро)
e-mail: vsvlshn@gmsil.com
ORCID: 0009-0005-6809-6779

² доктор економічних наук, професор,
професор кафедри економічної інженерії
(Приазовський державний технічний університет, м. Дніпро)
e-mail: vipnsenat@gmail.com
ORCID: 0000-0003-3146-4847

THERMODYNAMIC FEATURES OF ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES FOR THE TRANSFORMATION OF RAW MATERIALS AS A SOURCE OF INDUSTRIAL WASTE GENERATION

V. S. Voloshyn, O. V. Klenin

The paper considers the issues of the specifics of the origin of industrial waste in electrochemical and related technological processes, which are somewhat different from similar mechanisms inherent in other technologies. It is shown that electrochemical waste, as a rule, has the properties not of primary raw materials, but fundamentally other substances that are created due to the action of electrochemical forces of the atomic level, which have a city in such reactions, and associated with the unified principle of thermodynamic duality, which includes the divisibility of the system in relation to its thermodynamic disequilibrium of raw material components. In particular, in such processes, along with chemical phenomena, there is heat and mass transfer at the microscopic level, diffusion, etc. phenomena. The purpose of the research is to identify mechanisms and create conditions for minimizing waste in electrochemical technological processes. As a basis for such research, the use of methods of thermodynamic analysis of complex systems, based on the principles of thermodynamic duality, as a mechanism for reproduction and minimization of waste within the technological process itself, is proposed. This requires an integrated approach to the issues of waste generation, which in this case are both products of chemical reactions and the result of thermodynamic processes, not counting auxiliary processes focused on the transformation of by-products of electrochemical reactions. It is shown that in such technologies there are several causes of waste, and each of them requires its own mechanism of waste generation. It is proposed to divide industrial waste into those resulting from the main electrochemical transformations and those related to the provision of industrial technology. Thermodynamic conditions, due to the introduction of additional energy of a different quality (or changing the quality of basic electrical energy by modifying it), which is able to change the state of the waste-generating part of raw materials, can become the basis for minimizing electrochemical waste. At the same time, the conditions of the ratio between additional and basic energies are met in the proportion $E_w^0 \leq 0,62 \cdot E^0$ that makes up the scientific and applied parts of the work.

Key words: electrochemical technologies, wastes, the principle of thermodynamic duality, entropy, thermodynamic disequilibrium.

Вступ

Утворення промислових відходів, як складової мінеральних ресурсів, має як свої світоглядні описи (Волошин, 2024а; Волошин, 2024b), так і специфічні механізми (Волошин і Бурко, 2025а; Волошин і Бурко 2025b; Волошин, 2025), притаманні різним видам промислового виробництва. Знання у сфері методології та механізмів утворення промислових відходів є актуальними як основа для мінімізації таких відходів у межах самого технологічного процесу. Специфіка походження промислових відходів в електрохімічних технологічних процесах декілька відрізняється від аналогічних механізмів, притаманних іншим технологіям. Електрохімічні відходи зазвичай мають властивості не первинної сировини, а принципово інших речовин, які створені завдяки діям електрохімічних сил атомарного рівня, що мають місце в таких реакціях, і пов'язані з уніфікованим принципом термодинамічної двоєдності, що передбачає подільність системи щодо термодинамічної нерівноважності стосовно сировинних складових. Зокрема, у таких

процесах поряд із хімічними явищами має місце тепло- і масообмін на мікроскопічному рівні, дифузійні та інші явища. Метою дослідження є виявлення механізмів та створення умов для мінімізації промислових відходів в електрохімічних технологічних процесах.

Матеріал і методи

Основні закономірності, що лежать в основі процесів відходоутворення в електрохімічних технологіях, пов'язані з такими залежностями: електрохімічний потенціал μ_i , який визначає рушійну силу транспорту іонів у таких реакціях і зрештою визначає величину диференційованої частини вихідної сировини у створенні як основного продукту технології, так і його побічних продуктів (відходів); електрохімічна спорідненість A_{er} та електродний потенціал E , що пов'язують реакції зі зміною вільної енергії та ентропії; і саме ентропія (S) яка, як міра розупорядкованості, зростає в незворотних процесах, її виробництво пов'язане з матеріальними потоками (струм, іонний транспорт) і термодинамічними силами ($\nabla \mu_i$, A_{er}), що сприяють появленню відходу.

Запропонований підхід до проблеми відходоутворення для такої специфічної моделі стосовно технологічних процесів, пов'язаних з електрохімічними законами, являє собою комплексні взаємини не тільки хімічних явищ, а й технологічно обґрунтованих процесів тепломасоперенесення, механічних та мікрохімічних взаємодій, унаслідок яких можна отримати лінійку хімічних та пов'язаних із ними технологічних відходів, характерних для таких виробництв.

Математичний апарат для опису таких залежностей досить відомий із багатьох публікацій (Prigogine & Defay 1967; Bard & Faulkner 2001; Bird et al., 2002), на які ми посилатимемося в цій роботі. Підкреслимо тільки ті залежності, що безпосередньо стосуються предмета нашого дослідження і не мають інтерпретацій в сучасній літературі.

Зміна ентропії (ΔS), як міра неупорядкованості системи, пов'язана з тепловими та кореспондуючими з ними незворотними процесами. В електрохімічних системах зміна ентропії системи й оточення описується так: $dS_{total} = dS_{syst} + dS_{round} \geq 0$. Як аналог термодинамічного потенціалу для електрохімічних процесів застосовується вільна енергія Гіббса (G) або її зміну (ΔG) у вигляді $\Delta G = -nFE$. Співвідношенням між електрохімічним потенціалом та ентропією скористуємося через диференціал вільної енергії Гіббса для електрохімічної системи $dG = -SdT + VdP + \sum \hat{\mu}_i dN_i + \sum q_k d\phi_k$, де q_k – заряд, пов'язаний із фазою k ; ϕ_k – її потенціал. Зміна ентропії пов'язана з температурою і складом таким чином $(\frac{\partial S}{\partial N_i})_{T,P,N,\phi} = -(\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial T})_{P,S,\phi}$. Зв'язок електрохімічної спорідненості й ентропії системи як фактора відходоутворення випробуємо через рівняння $\dot{s} = \frac{A_e}{T} v \geq 0$, де $v = \frac{dx}{dt}$ – швидкість реакції.

Наведемо умови нерівноважної термодинаміки для електрохімічних систем: потоки (струм I , потік іонів J_i) пов'язані з узагальненими силами (градієнт електрохімічного потенціалу – $\nabla \hat{\mu}_i$; спорідненість $\frac{A_e}{T}$) через лінійні співвідношення $I = L_{jj}(-\frac{\nabla \hat{\mu}_e}{T})$, $J_i = L_{ij}(-\frac{\nabla \hat{\mu}_i}{T})$, де L_{ij} – феноменологічні коефіцієнти (провідність, дифузійні коефіцієнти), $\hat{\mu}_e$ – електрохімічний потенціал електронів. Тут виробництво ентропії $\dot{s} = \sum J_i(-\frac{\nabla \hat{\mu}_i}{T}) + \frac{A_e I}{T} v \geq 0$.

Результати

Загалом електрохімічні процеси – це стійкий та ефективно регульований напрям, що забезпечує високий ступінь чистоти продукції, відносно невеликий хімічний вплив на навколишнє середовище та широкий діапа-

зон застосування. Електрохімічна технологія у своїх схемах надає низку інших відходів, пов'язаних з її забезпеченням.

Загальні розрахункові дані механізмів відходоутворення для деяких із відомих та найбільш уживаних технологічних процесів створені з урахуванням вихідних даних згідно з джерелами (Ghan, 2008; Tromans, 2000; Chen et al., 2003; Atkins & de Paula, 2018). Вихідні дані та результати для аналізу таких технологічних процесів із позицій їх відходоутворення наведені в табл. 1.

Кожен з електрохімічних процесів, що вказані в таблиці 1, має специфічний зв'язок з відходами як продуктами хімічних реакцій і, як результат, організацією власне технологічного процесу. Підсумкові дані розрахунків наведені в наступній таблиці-резюме.

Як підсумок такого аналізу, у трьох розглянутих технологіях особливості природи термодинамічних механізмів відходоутворення такі:

- у гальванічних технологіях у механізмах відходоутворення домінує масоперенесення й ентропійне розсіювання;
 - в електролізі води переважає чиста енергетична дисипація без утворення матеріальних відходів;
 - в очищенні води присутній механізм хімічного формування осадів з мінімальними енергетичними витратами на їх появу.
- Загальним тут є чітка залежність цих процесів від їх термодинаміки, супутньої до хімічного стану системи.

Більш детально розглянемо ці явища на прикладах мінімізації відходів у рамках технологічного процесу електролізу води. Ми навмисно вибрали для дослідження методи електролізу води через те, що вони можуть позиціонуватися як практично безвідхідні технології, якщо мати на увазі власне процес електролізу, коли під дією електричного струму відбувається розкладання води на молекули водню та кисню. Ми розглянемо три найбільш широко використовувані технології електролізу води (за типом електрода, робочої температури, використовуваними матеріалами, ефективністю та вартістю), що описані в (Hauch et al., 2008; O'Hayre et al., 2008; Smolinka et al., 2011):

- лужний електроліз води (AwE) пов'язаний із лужними електролітами ($KOH/NaOH$) та недорогими нікелевими електродами;
- твердооксидний електроліз води (SOEC) з твердим керамічним електролітом ($Zr O_2$) та метало-керамічними електродами;

Таблиця 1

Порівняльні розрахункові дані для технологічних процесів,
пов'язаних з електрохімічними явищами

Показник	Технологічний процес		
	Гальваніка	Електроліз	Очищення води
Призначення	Нанесення металевих шарів із захисними або декоративними властивостями	Синтез / розкладання речовин під дією електричного струму	Видалення забруднень із використанням анодних і катодних реакцій
Електроліт	Водний розчин	Вода чи сіль	Природна / стічна вода
Електроди	Розчинні / інертні	Інертні / реактивні	Інертні або Fe/Al
Напруга (В)	1-10	1,8-3,5	5-15
Струм щільність (А/дм ²)	1-10	100-10 000	5-20
ККД	80-95 %	65-80 %	70-99 % (за видаленням)
Особливості технологічної системи	Анод (розчинний): Ni0→Ni2++2e- Катод: Ni2++2e-→Ni0	Анод: 2H2O→O2+4H++4e- Катод: 4H2O+4e-→2H2+4OH- Підсумок: 2H2O→2H2+O2	Анод алюмінієвий: Al→Al3++3e- Катод: Cr6++3e-→Cr3+ Осаду: Al3++3OH-→Al(OH)3↓
Сировина, т	Розчин NiSO ₄ – 0,3 Покриття (Ni) – 0,05	Вода – 1,0	Забруднена вода – 1,0
Продукція, т/т	...	Водень – 0,112 Кисень – 0,888	Очищена вода – 0,995
Відходи, т/т	Шлам, стоки – 0,02	-	Шлам – 0,005
Енерговитрати, кДж/т	650-900	12 600-18 000	1800-7200
Хімічний потенціал, μ	9,6 кДж/моль	ΔG = 237,2 кДж/моль, ΔH = 286 кДж/моль ΔS = 163,2 Дж/моль	19,89 кДж/моль
Продукційна частина, J ₀ , моль	Осад нікелю – 854	Розкладання H ₂ O – 1244 моль H ₂	55 333,0
Відходоутворювальна частина, J _w , моль	342		65,0
Термодинамічні сили, кДж/(мольК ²)			
- продуктоутворення, X ₀ ;	0,897	1,9	0,675
- відходоутворення, X _w	0,202	-	0,15
Швидкість зміни ентропії, Дж/К			
- продуктоутворення, ΔS ₀ ;	-766,5	2363,6	37 300,0
- відходоутворення, ΔS _w	+68,4	-	6,5

– у протон-обмінному методі (РЕМ) використовується полімерна мембрана, платинові або іридієві електроди.

Вид базової енергії E₀ для всіх варіантів – постійний електричний струм.

Базовою технологією вважатимемо найбільш поширену модифікацію лужного електролізу, в якому джерелом зовнішньої енергії є електрична енергія (постійний струм) обсягом 26–30 ГДж/т вихідної води.

У найменш поширеній SOEC-технології з твердооксидними компонентами замість сировинної води використовується високо-температурна пара 700 ÷ 1000 в енергетичному еквіваленті 4 ÷ 5 ГДж/т води, що подається на катодну сторону $H_2O^{(c)} + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$

з подальшою міграцією іонів до анода $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$. Таку теплову енергію тільки апріорно можна вважати додатковою енергією (E_w⁰), якщо враховувати, що зменшуються втрати з корозією і теплові втрати від води, що охолоджується (Laguna-Bercero, 2014). Але слід визнати, що подача додаткової енергії перегрітої пари в цій технології здійснюється для збільшення виходу корисного продукту, а не для зниження вихідної частини системи. У підсумку це дає E₀ = 19 ÷ 23 ГДж/т вихідної води. Технологія супроводжується високими втратами тепла. Як термодинамічна система, вона характеризується вимогою високих значень термодинамічних сил ($X_w^0 = 2,0165 \cdot 10^4 \frac{\text{кДж}}{\text{т сиров.}}$),

Таблиця 2

Аналітичні дані про термодинамічні механізми відходоутворення в електрохімічних технологічних процесах

Технологічний процес	Джерела відходоутворення (термодинамічні механізми)	Керуючі термодинамічні параметри	Характер відходів та їх енерго-ентропійний профіль	Короткий професійний висновок
Гальваніка (електрохімічне осадження Ni)	– Розчинення анода Ni → формування йонів Ni ²⁺ (позитивний μ , енергетичний внесок 9,6 кДж/моль). – Висока локальна неповна ефективність осадження → утворення шламів. – В'язкі процеси перенесення та масопереносу сприяють зростанню ентропії	– Відходоутворювальна сила $X_w = 0.202$ кДж/(моль·K ²). – $\Delta S_w = +68.4$ Дж/К (позитивний приріст ентропії). – Відходоутворювальна частина $J_w = 342$ Дж/моль	– Осади Ni(OH) ₂ , стічні води, іонні залишки. – Енергія відходів невисока, але ентропія шламів підвищена, що знижує можливість прямого повернення у процес без попереднього кондиціонування	Відходи формуються переважно через неповне осадження та ентропійне розсіювання маси, характерне для гальванічних ванн. Система відносно керована завдяки оптимізації масоперенесення
Електроліз води	– Розрив хімічних зв'язків у H ₂ O ($\Delta G = 237,2$ кДж/моль) створює високий енергетичний потенціал системи. – Відсутність твердих відходів, але значні теплові втрати й електричне дисипативне тепло спричиняють зростання ентропії	– Найвища продукційна сила $X_0 \approx 1,9$ кДж/(моль·K ²). – $\Delta S_0 = +2363,6$ Дж/К – домінуючий ентропійний потік у системі. – J_0 (продукційна частина) = 55 333 Дж/моль – максимальна серед процесів	– Твердих відходів немає, але існують теплові втрати, газові домішки, деградація електродів. – Висока ентропійність побічних потоків пов'язана з дисипацією електричної енергії	Відходоутворення має переважно енергетично-ентропійний характер: система мінімізує вільну енергію через теплові втрати. Матеріальні відходи майже відсутні
Електрохімічне очищення води (сольовий/ Al-анод)	– Окиснення Al: Al → Al ³⁺ + 3e ⁻ з подальшим утворенням Al(OH) ₃ ↓ (висока $\mu = 19,89$ кДж/моль). – Коагуляція і перенесення домішок призводить утворення органо-мінеральних шламів	– Відходоутворювальна сила $X_w = 0,15$ кДж/(моль·K ²). – $\Delta S_w \approx +6.5$ Дж/К (найнижча серед розглянутих). – $J_w = 65$ Дж/моль — низька енергія утворення відходів	– Коагуляційні шлами Al(OH) ₃ , органічні домішки, мікрочастинки. – Низька енергетичність та відносно низька ентропія, що підвищує можливість повторного осадження або рекуперації	Відходи мають чітко виражену хімічну природу (гідроксиди металів). Процес добре контрольований і генерує стабільні осади з низькою термодинамічною енергією

здатних у рамках самого технологічного процесу впоратися з такими відходами, як кераміка, та вирішити проблеми зі складністю їхньої мінімізації. При цьому позитивна зміна ентропії самого технологічного процесу більш ніж у два рази вища, ніж для PEM- або AwE-технологій. І цей показник значно віддалений від теоретично можливого мінімуму відходоутворення для технології електролізу води.

Протон-обмінний метод електролізу води (PEM) потребує зовнішнього джерела постійного струму високої щільності (щільність струму $1 \div 3$ А/(кВ·см) з енерговитратами $20 \div 22$ ГДж/т вихідної води (Barbir, 2012). У цьому випадку ми маємо справу з моди-

фікованою базовою енергією (E_0), негативна роль якої збільшується щодо побічних відходів технологічного процесу – посилюється зношування протонно-обмінної мембрани шляхом руйнування її полімерних ланцюгів, посилюється іонізація нікелю та хрому, які осаджуються на електродах, знижуючи їх провідність. Розрахунки показують, що якісна стабілізація джерела живлення з мінімальними пульсаціями й управління струмом в діапазоні $(0,5-2,0)$ А/см² замість максимальних $3,0$ А/см² різко знижує локальну хімічну деградацію мембрани на 25 % зі зниженням корозійних змін для нікелю / хрому через зниження електрохімічної активності (Carmo et al., 2013).

Ще більш відчутний результат для таких технологій приносять якісно нові імпульсні джерела живлення, наприклад із частотою $1 \div 10$ кГц, які здатні забезпечувати режим чергування високої та низької щільності струму ($0,1 \div 1,0$ А/см²) і дають змогу суттєво знизити непрямі теплові навантаження й утворення радикалів.

Наведемо методику розрахунку динаміки зміни відходів для PEM-технології з урахуванням застосування модифікованої енергії (E_0^m). Основну увагу приділимо стабілізації щільності струму та заміні матеріалів (корозійно-стійкі покриття та покращені мембрани), оскільки ці заходи найбільш ефективні для мінімізації відходів у рамках самої технології електролізу. Розрахунки будуть орієнтовані на типову PEM-систему із щільністю струму $1\text{--}3$ А/см², що забезпечує виробництво водню з 1 т води (1000 кг), та надаватимуть оцінки скороченню відходів.

Вихідні дані для системи PEM (Bessarabov et al., 2015):

– продуктивність: 1 т води \rightarrow 111,11 кг H₂ (за реакцією $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$);

– енерговитрати: візьмемо $\sim 41,5$ кВт·год/кг H₂ з ККД 80 %. Разом: $111,11 \cdot 41,5 = 4611$ кВт·год = 6,600 МДж/т води;

– щільність струму $0,1 \div 2,0$ А/см²;

– термін служби мембрани 30 000 годин (типове значення з 2 А/см²).

– площа мембрани для системи, що виробляє 1 кг H₂/год зі струмом 2 А/см². Струм на 1 кг водню $\approx 33,600$ А (за Фарадеєм, 2 F/моль H₂). Тоді площа мембрани $\frac{33600}{2} = 16\,800$ см² = 1,68 м². Для 111,11 кг H₂/год: $1,68 \cdot 111,11 \approx 187$ м².

Оцінювані нами відходи (базовий сценарій):

– знос мембрани: маса мембрани (Nafion, товщина $\sim 0,1$ мм, щільність ~ 2 г/см³); об'єм мембрани $187 \cdot 0,01 = 1,87$ см³/мм² мембрани. Для 1 т води (виробництво 111,11 кг H₂ за ~ 111 годин при 1 кг H₂/год): відходи мембрани: $\frac{0,7}{30000} \cdot 111 \approx 0,00259$ кг/т води;

– продукти корозії (нікель, хром), концентрація іонів у стоках $\sim 0,05$ мг/л (середнє значення). Об'єм води в системі для 1 т води ~ 1000 л (циркуляція). Маса іонів: $0,05 \cdot 1000 = 50$ мг = 0,00005 кг/т води.

Заходи та розрахунки щодо управління струмом як модифікованою енергією у системі та з впливом на електрохімічні процеси, пов'язані з корозією нікель-хрому в системі, можуть включати таке (табл. 3).

1. Якісна стабілізація щільності струму й імпульсний режим заради ефекту зни-

ження втрат на мембрану має такі дані. Зниження щільності струму з 2 до 1 А/см² та використання імпульсного режиму (частота 5 кГц, 50 % часу включення) як спосіб впливу на стан мембрани зменшує утворення радикалів (HO^\bullet) на ~ 50 %, оскільки швидкість побічних реакцій пропорційна струму. При цьому розрахунковий термін служби мембрани збільшується з 30 000 до 45 000 годин (на 50 %). Імпульсний режим знижує теплові навантаження на 10–15 %, додаючи ~ 5000 годин напруження. Підсумковий термін служби: $\sim 50\,000$ годин. Відходи мембрани: $\frac{0,7}{50000} \cdot 111 \approx 0,00155$ кг/т води. Розрахункове зниження відходів: $\frac{0,00259 - 0,00155}{0,00259} = 40\%$.

2. Ефект на корозію викладений у такій редакції. Зниження струму з 2 до 1 А/см зменшує виділення іонів нікелю / хрому на ~ 50 %. Імпульсний режим додатково знижує корозію на 10–20 % (через менший час впливу). Нова концентрація іонів: $0,05 \cdot 0,4 \approx 0,02$ мг/л. Маса іонів: $0,02 \cdot 1000 = 20$ мг = 0,00002 кг/т води. Розрахункове зниження відходів: $\frac{0,00005 - 0,00002}{0,00005} = 60\%$.

3. Енерговитрати, як одна з найбільш впливових статей відходоутворення в таких технологіях, мають свої особливості. Зниження струму збільшує площу мембрани вдвічі (до 374 м²), але енерговитрати залишаються $\sim 16,600$ МДж/т води, оскільки ККД не змінюється.

4. Заміна матеріалів. Використання титанових біполярних пластин із вуглецевим покриттям і посиленою мембраною (Nafion з антиоксидантами) дає зниження відходів мембранного матеріалу на 46 %, зменшення корозії на 90 % (Bessarabov et al., 2015).

5. Розглянемо комбінований ефект від керування струмом імпульсного режиму та посиленої мембрани (зведені дані наведено в табл. 3). Розрахункове відходоутворення $\frac{0,7}{65000} \cdot 111 = 0,00119$ кг/т води, зниження відходів $\frac{0,00259 - 0,00119}{0,00259} = 54\%$.

Зниження струму, імпульсний режим та титанові пластини зменшують концентрацію іонів до $\sim 0,003$ мг/л, що впливає на корозію (Bessarabov et al., 2015). Маса іонів: $0,003 \cdot 1000 = 3$ мг = 0,000003 кг/т води. Зниження відходів $\frac{0,00005 - 0,000003}{0,00005} = 94\%$.

Комбінація заходів збільшує енерговитрати на $\sim 5\text{--}10$ % через імпульсний режим і більшу площу мембрани: $16,600 \cdot 1,1 \approx 18,260$ МДж/т води.

Таким чином, якісно модифікована зовнішня енергія у вигляді імпульсного режиму струму змінної щільності ($0,1 \div 1$) А/см²,

спільно із застосуванням титанових пластин і посилених мембран дає максимально можливе зниження відходів у рамках самого технологічного процесу на 54 % мембранних відходів і 16 % корозії.

Ми навели розрахункові дані щодо реальних технологічних відходів, які супроводжують зазначені вище модифікації технології електролізу води (табл. 4), щоб уточнити їх можливості для забезпечення мінімізації відходів у рамках власне технологічного процесу.

Обговорення

Завершуючи розгляд, проаналізуємо теоретичні аспекти функціонування системи електролізу води з позицій її мінімальних відходоутворювальних термодинамічних харак-

теристик, які отримані за методикою, що описана в роботі (Волошин, 2024b) (рис. 1).

Відомо, що під час розкладання води за реакцією $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$, ентропія системи зростає, оскільки газоподібні продукти (H_2 та O_2) мають істотно вищу ентропію порівняно з рідкою фазою вихідної води. Однак реальний технологічний процес електролізу супроводжується не лише зміною хімічної ентропії, але й додатковими ентропійними внесками, зумовленими енергоспоживанням, тепловими втратами, деградацією матеріалів та іншими невідворотними явищами, що значно збільшують загальне зростання ентропії системи.

Для ідеалізованої хімічної реакції, яка характеризується мінімальними невідворот-

Таблиця 3

Зведені розрахункові дані, що характеризують стан відходоутворення в PEM-технології електролізу води в разі використання якісно модифікованої зовнішньої енергії (E_0^*) у вигляді імпульсного струму із щільністю, що змінюється

Сценарій технологічного процесу	Відходи від мембрани, кг/т H_2O	Відходи від корозії, кг/т H_2O	Енерговитрати МДж/т H_2O
Базовий (2 А/см ²)	0,00259	0,00005	16 600
Стабілізація струму ($1 \frac{A}{cm^2} + \text{імпульси}$)	0,00155	0,00002	17 430
Нові матеріали	0,00141	0,000005	16 600 (+3740 на виробництво)
Комбінований: управління струмом і нові покриття мембран та електродів	0,00119	0,000003	18,260

Таблиця 4

Технологічні відходи в системах електролізу води та їх термодинамічні показники

Найменування технології	Побічні відходи в технології	Величина, кг/т H_2O	X_w^0 кДж/ т H_2O	ΔS кДж/К $\lambda > 0,5$
Протонно-обмінна мембрана PEM, $T = 353 K$ $E_0 = 22$ ГДж/т	1. Знос мембрани (Nafion) 2. Продукти корозії (Pt, Ir) 3. Забруднена вода після охолодження	~ 0,2 – 0,3 ~ 0,1 (Pt, Ir) ~ 100 (у перерахунку на H_2O для охолодження)	10 139,58	40,11 $\lambda = 0,86$
Лужний електроліз $A\omega E$, $T = 343 K$ $E_0 = 30$ ГДж/т	1. Забруднений електроліт (KOH) 2. Продукт корозії (Ni, Fe) 3. Знос мембрани (Zr O_2) 4. Теплові втрати	~ 1,9 (KOH) ~ 0,5 тв. відходів 150–200 (у перерахунку на H_2O для охолодження)	11 426,6	39,72 $\lambda = 0,69$
Твердооксидний електроліз SOEC, $T = 1073 K$ $E_0 = 15$ ГДж/т	1. Знос керамічних електролітів (Zr O_2 , YSZ) 2. Продукти корозії (Ni, Cr) 3. Високотемпературні теплоносії	0,4 (кераміка) 0,1–0,2 (Ni, Cr) 50 (у перерахунку на H_2O для охолодження)	19 081,6	15,99 $\lambda = 0,58$

ними втратами, феноменологічний коефіцієнт λ (Волошин, 2024а) наближається до значення 1,0, що відповідає мінімальному рівню термодинамічних втрат і фактично нульовому надлишковому відходоутворенню (параметр $X_w^0 \rightarrow 0$, а приріст ентропії ΔS наближається до нуля).

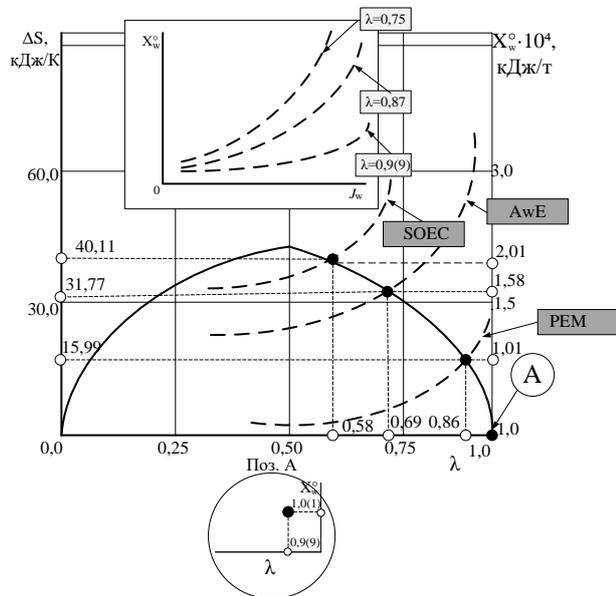


Рис. 1. Залежність термодинамічних параметрів, що відповідають за мінімізацію відходоутворення в технології електролізу води

У реальних промислових умовах ситуація істотно відрізняється. Відповідні розрахункові термодинамічні параметри, що кількісно характеризують процеси утворення відходів (забруднений електроліт, продукти корозії та деградації електродів і мембрани, матеріали допоміжних конструктивних елементів, а також неминучі теплові втрати), значно перевищують теоретичні мінімальні значення, а узагальнений феноменологічний коефіцієнт для систем у стані слабкої термодинамічної нерівноваги істотно від-

хиляється від ідеального значення $\lambda = 1,0$. Це підтверджується отриманими оцінками для різних типів електролізерів: ($\lambda_{PEM} = 0,86, \lambda_{AwE} = 0,69, \lambda_{SOEC} = 0,58$). Такі значення демонструють, що сучасні промислові технології електролізу суттєво поступаються теоретичному мінімуму відходоутворення (див. рис. 1), що обумовлено комплексом незворотних процесів, притаманних реальним електрохімічним системам.

Висновки

1. Унікальна специфіка походження промислових відходів у електрохімічних технологічних процесах декілька відрізняється від аналогічних механізмів, притаманних іншим технологіям. Такі відходи зазвичай мають властивості не первинної сировини, а принципово інших речовин, які створені завдяки діям електрохімічних сил атомарного рівня, що мають місце в таких реакціях, і пов'язані з уніфікованим принципом термодинамічної двоєдності, що передбачає подільність системи щодо термодинамічної нерівноважності.

2. Механізми утворення відходів тут пов'язані як із типовою енергетичною дисипацією та ентропійним розсіюванням, так і з хімічними процесами, унаслідок яких отримуються якісно нові речовини, визначально не притаманні сировинній базі цих технологій.

3. Вважаючи, що основним джерелом базової енергії в цих технологіях є електричний струм, у роботі передбачаються два варіанти для механізмів мінімізації таких відходів: це зміна якості базової електричної енергії шляхом її модифікації або введення додаткової енергії іншої якості, що спроможна змінити стан тієї частини сировини в технологічному процесі, яка зазвичай іде у відходи. При цьому співвідношення додаткової та базової енергій у технологічному процесі не повинно перевищувати значення 0,62.

Список використаної літератури

- Волошин В.С. Відходи та їх природа. Маріуполь – Київ : СПД Самченко, 2024а. 630 с.
Волошин В.С. Відходи та термодинаміка. Маріуполь – Київ : СПД Самченко, 2024b. 80 с.
Волошин В.С. Використання металургійних відходів для виробництва геополімерів. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення : зб. наук. статей. Харків : УкрНДІЕП, 2025. С. 109–116.
Волошин В.С., Бурко В.А. Інверсійні механізми мінімізації промислових відходів у технологічних процесах. Екологічна безпека: проблеми та шляхи вирішення : зб. наук. статей. Харків : УкрНДІЕП, 2025а. С. 142–151.
Волошин В.С., Бурко В.А. Особливості мінімізації відходів у технологічному процесі виробництва хліба. Вісник Приазовського державного технічного університету. Сер. Технічні науки. 2025b. Вип. 51. С. 223–230. <https://doi.org/10.31498/2225-6733.51.2025.344955>

- Atkins P., de Paula J. Physical Chemistry. 11th Edition. Oxford : Oxford University Press, 2018. P. 188–240.
- Barbir F. PEM Fuel Cells: Theory and Practice. San Diego : Academic Press, Elsevier, 2012. 456 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387710-9.00001-3>.
- Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2nd ed. New York : Wiley, 2001. 864 p.
- Bessarabov D., Wang H., Li H., Zhao N. PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. CRC Press (Taylor & Francis), 2015. 401 p. <https://doi.org/10.1201/b19096>.
- Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport Phenomena. Revised 2nd ed. New York : John Wiley & Sons, 2002. P. 895–912.
- Carmo M., Fritz D.L., Mergel J., Stolten D. Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. Issue 12. Amsterdam. P. 4901–4934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
- Chen G., Chen X., Yue P.-L. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology. *Elsevier*. 2003. Vol. 38. P. 11–41. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00046-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00046-6).
- Ghan J. Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells. Springer, 2008. P. 23–65.
- Hauch A., Ebbesen S.D., Jensen S.H., Mogensen M. Highly Efficient High Temperature Electrolysis. *Journal of Materials Chemistry (Royal Society of Chemistry)*. Amsterdam, 2008. Vol. 18. Issue 20. P. 2331–2340. <https://doi.org/10.1039/B716068A>.
- Laguna-Bercero M.A. Recent Advances in High Temperature Electrolysis Using Solid Oxide Fuel Cells: A Review. *Journal of Power Sources*. 2014. P. 72–94. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.021>.
- O Hayre R., Cha S.-W., Colella W., Prinz F.-B. Fuel Cell Fundamentals. New York : John Wiley & Sons, 2008. 604 p.
- Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. London : Longmans, 1967. 543 p.
- Smolinka T., Gunther M., Garcke J. NOW Study: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien. Freiburg : Fraunhofer ISE, 2011. 445 p.
- Tromans D. Thermodynamics of the hydrogen evolution reaction. *Hydrometallurgy. Elsevier*. 2000. Vol. 62. P. 135–150. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00136-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00136-9).

References

- Voloshyn, V.S. (2024a). Vidkhody ta ikh pryroda [Waste and its nature]. Mariupol – Kyiv: SPD Samchenko, 630 p. [in Ukrainian].
- Voloshyn, V.S. (2024b). Vidkhody ta termodynamika [Waste and thermodynamics]. Mariupol – Kyiv: SPD Samchenko, 80 p. [in Ukrainian].
- Voloshyn, V.S. (2025). Vykorystannia metalurhiinykh vidkhodiv dlia vyrobnytstva heopolimeriv [Use of metallurgical waste for the production of geopolymers]. *Zbirnyk naukovykh statei "Ekolohichna bezpeka: problemy i shliakhy vyrishennia" [Collection of scientific articles "Environmental safety: problems and ways of solving"]*. Kharkiv: UkrNDIEP, pp. 109–116 [in Ukrainian].
- Voloshyn, V.S., & Burko, V.A. (2025a). Inversiini mekhanizmy minimizatsii promyslovykh vidkhodiv u tekhnolohichnykh protsesakh [Inversion mechanisms of industrial waste minimization in technological processes]. *Zbirnyk naukovykh statei "Ekolohichna bezpeka: problemy i shliakhy vyrishennia" [Collection of scientific articles "Environmental safety: problems and ways of solving"]*. Kharkiv: UkrNDIEP, pp. 142–151 [in Ukrainian].
- Voloshyn, V.S., & Burko, V.A. (2025b). Osoblyvosti minimizatsii vidkhodiv u tekhnolohichnomu protsesi vyrobnytstva khliba [Features of waste minimization in the technological process of bread production]. *Visnyk Pryazovskoho derzhavnogo tekhnichnoho universytetu. Ser. Tekhnichni nauky [Reporter of the Priazovskyi State Technical University. Section: Technical Sciences]*, 51, 223–230. <https://doi.org/10.31498/2225-6733.51.2025.344955> [in Ukrainian].
- Atkins, P., & de Paula, J. (2018). Physical Chemistry. 11th Edition. Oxford: Oxford University Press, pp. 188–240 [in English].
- Barbir, F. (2012). PEM Fuel Cells: Theory and Practice. San Diego: Academic Press, Elsevier, 456 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387710-9.00001-3> [in English].
- Bard, A.J., & Faulkner, L.R. (2001). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2nd ed. New York: Wiley, 864 p. [in English].

Bessarabov, D., Wang, H., Li, H., & Zhao, N. (2015). PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. CRC Press (Taylor & Francis), 401 p. <https://doi.org/10.1201/b19096> [in English].

Bird, R.B., Stewart, W.E., & Lightfoot, E.N. (2002). Transport Phenomena. Revised 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, pp. 895–912 [in English].

Carmo, M., Fritz, D.L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (12), 4901–4934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151> [in English].

Chen, G., Chen, X., & Yue, P.-L. (2003). Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology. *Elsevier*, 38, 11–41. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00046-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00046-6) [in English].

Ghan, J. (2008). Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells. Springer, pp. 23–65 [in English].

Hauch, A., Ebbesen, S.D., Jensen, S.H., & Mogensen, M. (2008). Highly Efficient High Temperature Electrolysis. *Journal of Materials Chemistry (Royal Society of Chemistry)*, 18 (20), 2331–2340. <https://doi.org/10.1039/B716068A> [in English].

Laguna-Bercero, M.A. (2014). Recent Advances in High Temperature Electrolysis Using Solid Oxide Fuel Cells: A Review. *Journal of Power Sources*, 72–94. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.021> [in English].

O Hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W., & Prinz, F.-B. (2008). Fuel Cell Fundamentals. New York: John Wiley & Sons, 604 p. [in English].

Prigogine, I., & Defay, R. (1967). Chemical Thermodynamics. London: Longmans, 543 p. [in English].

Smolinka, T., Gunther, M., & Garcke, J. (2011). NOW Study: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien. Freiburg: Fraunhofer ISE, 445 p. [in German/English].

Tromans, D. (2000). Thermodynamics of the hydrogen evolution reaction. *Hydrometallurgy. Elsevier*, 62, 135–150. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00136-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00136-9) [in English].

Дата першого надходження статті до видання: 08.12.2025

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 15.01.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 31.03.2026

Стаття поширюється на умовах
ліцензії відкритого доступу (CC BY 4.0)

