АНОТАЦІЯ

Кошель С.А. Визначення чисел перенесення іонів в полімерних мембранах та іонних рідинах методом комп'ютерної резистометрії – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко- технологічний університет», Дніпро, 2023.

Аналіз здатності іонообмінних мембран і смол до іонного обміну є важливим завданням для обов'язкової регулярної процедури атестації діючого обладнання. Це обумовлено значними цінами на промислові іонообмінні смоли, особливо продукцію ведучих закордонних виробників. Підтримання нормального режиму їх роботи робить особливо важливими вимоги до аналізу і контролю якості іонообмінних матеріалів.

Контроль якості іонообмінних матеріалів виконується як визначення стійкості матеріалу до впливу чинників різної природи (механічної, хімічної, термічної, осмотичної), показники обмінної ємності (повної статичної ПСОЄ, рівноважної РСОЄ, динамічної ДОЄ, рівноважної динамічної РДОЄ та ін). Значення вказаних показників ємності залежать від концентрації іоногенних груп в іонообмінниках. Вони змінюються в процесі експлуатації (погіршуються), тому є необхідність їх регулярного контролю на окремих пробах.

Процеси, які здійснюються в іонообмінних мембранах і смолах, електролітних системах або іонних рідинах – це процеси перенесення іонів. Вони відбуваються у сучасних технологіях систем водопідготовки, хімічних джерелах струму (паливних елементах, літієвих джерелах струму та ін.), електролізних установках (виробництво лугів і хлору), технологіях одержання чистого водню, тощо. Числа перенесення тут можуть виконувати роль

спрощеного критерію, який характеризує іонообмінні та електрохімічні властивості досліджуваних матеріалів.

В дисертаційній роботі було отримано наступні результати:

Теоретично обґрунтовано метод комп'ютерної резистометрії для визначення іонної провідності розчинів електролітів. Розроблено серію протічних кондуктометричних сенсорів КСН та електронне обладнання для реєстрації їх показань. Конструкція протічного сенсору дає змогу використовувати його для вимірювання порцій досліджуваної рідини від 2 до 0,2 мл.

Створено процедуру калібрування розроблених кондуктометричних сенсорів. Встановлено, що їх головна характеристика – «константа сенсора» (K_S), є умовним параметром. Числове значення K_S залежить не тільки від типу та конструкції сенсора, але й від хімічного типу досліджуваної індивідуальної речовини або їх комбінації.

Запропоновано теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений метод диференційної itn-метрії для визначення чисел перенесення в: іонообмінних мембранах та смолах; розчинах лугів, кислот, солей та іонних рідин. Метод полягає в поетапній обробці даних іонної провідності розчинів електролітів, отриманих при електролізі із подальшим розрахунком функції зміни концентрації в катодній і анодній камерах у часі. На основі експериментальних даних розраховані числа перенесення відповідних іонів в іонообмінних матеріалах: смолах КУ-2-8, Purolite A400 та ін., в іонообмінних мембранах типу Nafion, АІПК та ін. Показано відповідність властивостей цих матеріалів паспортним даним, що підтверджує коректність методу диференційної itn-метрії для визначення транспортних властивостей іонообмінних смол і мембран.

Вперше за допомогою методу комп'ютерної резистометрії досліджено вплив електричного поля на процеси регенерації іонообмінних смол в лабораторних установках. Показано, що при пропусканні струму в діапазоні значень 1–3 мА, в системі виникає деформоване електричне поле градієнта

потенціалу, на яке накладається поле градієнта концентрації. В результаті взаємодії обох полів міграційно-дифузійні потоки іонів через поверхню частинки змінюють свій кутовий напрям в діапазоні від 0 до 2π (360°). Сумарний ефект зміни середньої швидкості рідини в напрямку її руху буде найбільшим при співпаданні напрямків векторів градієнта електричного і дифузійного полів, та найменшим при протилежних напрямках обох векторів.

Встановлена залежність рівноважного стану системи розчин-іоніт і рівноважної обмінної ємності від концентрації модельних розчинів NaOH і NaCl. Вперше показано, що швидкість обмінного процесу визначається дифузією іонів в гелевій фазі іоніту і є постійною та не залежить від ступеня насичення іоніту. Створена експериментальна установка IONIT для моніторингу динаміки обмінних процесів в промислових іонітах з обробкою сигналу методом комп'ютерної резистометрії. Визначені ізотерми рівноваги іонів OH^- і Cl^-, обмінна ємність іонообмінних смол АН-2ФН та Purolite A400.

Розвинені наукові уявлення про структуру та особливості іонного транспорту в іонних рідинах. За допомогою методів комп'ютерної резистометрії та pH-метрії проведено комплексне дослідження розчинів іонних рідин – продуктів взаємодії органічних (CH_3COOH) та неорганічних (H_2SO_4, H_3PO_4, H_3BO_3) кислот з етаноламінами. Встановлені залежності питомої іонної провідності та pH від концентрації, температурні нахили та енергія активації іонної провідності. Показано що важкі (M= 200-300 г/моль) органічні катіони практично не переносять струм і мало впливають на іонну провідність розчину. Також показано що при нагріванні-охолодженні (діапазон температур 10-70 °C) у таких сполук гістерезис іонної провідності розчину відсутній, що є наслідком термічної стійкості.

Було створено математичну модель процесів у двокамерному електролізері, яка містить систему рівнянь масового балансу з 5 невідомими параметрами, які підлягають визначенню і відображують миттєві значення невідомих масових потоків компонентів. Математичне моделювання дає можливість порівнювати мембрани з метою покращення їх функціональних

властивостей (обмінна ємність, механічна, хімічна, електроосмотична стійкість, тощо).

Ключові слова: ІОННА ПРОВІДНІСТЬ, ІОННИЙ ОБМІН, ІОННІ РІДИНИ, ІОНООБМІННІ СМОЛИ, ОЛІГОМЕРИ, МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ, МЕМБРАНИ, ЧИСЛА ПЕРЕНЕСЕННЯ.

ABSTRACT

Koshel S.A. Determination of ion transfer numbers in polymer membranes and ionic liquids by the computer resistometry method – Qualifying scientific work on the copyright of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 Chemical technologies and engineering (field of knowledge 16 Chemical engineering and bioengineering). – State higher educational institution "Ukrainian State Chemical and Technological University", Dnipro, 2023.

Analyzing the ability of ion exchange membranes and resins to ion exchange is an important task for the mandatory regular procedure of certification of operating equipment. This is due to high prices for industrial ion-exchange resins, especially the products of leading foreign manufacturers. Maintaining the normal mode of their operation makes the requirements for the analysis and quality control of ion exchange materials particularly important.

Quality control of ion-exchange materials is performed as a determination of material stability (mechanical, chemical, thermal, osmotic), sorption capacity, various indicators of exchange capacity (full static PSOE, equilibrium RSOE, dynamic DOE, equilibrium dynamic RDOE, etc.). The values of the indicated indicators of the shape of the container depend on the concentration of ionogenic groups in the ion exchangers. They change in the process of functioning (deteriorate), so they also need to be regularly monitored on individual samples.

Processes carried out in ion-exchange membranes and resins, electrolyte systems or ionic liquids are ion transfer processes. They occur in modern technologies of water treatment systems, chemical current sources (fuel cells, lithium current sources, etc.), electrolysis plants (alkali and chlorine production), pure hydrogen production technologies, etc. Transfer numbers here can perform the role of a simplified criterion that characterizes the ion exchange and electrochemical properties of the studied materials.

The following results were obtained in the dissertation work:

The method of computer resistometry for determining the ionic conductivity of electrolyte solutions is theoretically substantiated. A series of flow-through conductometric KSN sensors and electronic equipment for recording their readings have been developed. The design of the flow sensor allows you to use it to measure portions of the tested liquid from 2 to 0.2 ml.

The calibration procedure of the developed conductometric sensors was created. It was established that their main characteristic is the "sensor constant" (KS), which is a conditional parameter. The numerical value of KS depends not only on the type and design of the sensor, but also on the chemical type of the investigated individual substance or their combination.

A theoretically justified and experimentally confirmed method of differential itn-metry for determining transfer numbers in: ion-exchange membranes and resins is proposed; solutions of alkalis, acids, salts and ionic liquids. The method consists in the step-by-step processing of data on the ionic conductivity of electrolyte solutions obtained during electrolysis followed by the calculation of the function of the change in concentration in the cathode and anode chambers over time. On the basis of experimental data, the transfer numbers of the corresponding ions in ion-exchange materials: KU-2-8 resins, Purolite A400, etc., in ion-exchange membranes such as Nafion, AIPK, etc., were calculated. The correspondence of the properties of these materials with the passport data is shown, which confirms the correctness of the differential itn-metry method for determining the transport properties of ion exchange resins and membranes.

For the first time, using the method of computer resistometry, the effect of an electric field on the regeneration processes of ion exchange resins in laboratory installations was investigated. It is shown that when passing a current in the range of 1–3 mA, a deformed electric field of the potential gradient appears in the system, on which the field of the concentration gradient is superimposed. As a result of the interaction of both fields, the migration and diffusion flows of ions through the surface of the particle change their angular direction in the range from 0 to 2π (360o).

The total effect of the change in the average velocity of the liquid in the direction of its movement will be the greatest when the directions of the gradient vectors of the electric and diffusion fields coincide, and the smallest – when the directions of both vectors are opposite.

The dependence of the equilibrium state of the solution-ionite system and the equilibrium exchange capacity on the concentration of the NaOH and NaCl model solutions was established. It was shown for the first time that the speed of the exchange process is determined by the diffusion of ions in the gel phase of the ionite and is constant and does not depend on the degree of saturation of the ionite. An experimental IONIT installation was created for monitoring the dynamics of exchange processes in industrial ionites with signal processing by computer resistometry. Equilibrium isotherms of OH– and Cl– ions, exchange capacity of AN-2FN and Purolite A400 ion exchange resins were determined.

Developed scientific ideas about the structure and features of ion transport in ionic liquids. Using the methods of computer resistometry and pH-metry, a comprehensive study of solutions of ionic liquids - products of the interaction of organic (CH3COOH) and inorganic (H2SO4, H3PO4, H3BO3) acids with ethanolamines was carried out. The dependences of specific ionic conductivity and pH on concentration, temperature slopes and activation energy of ionic conductivity were established. It is shown that heavy (M= 200-300 g/mol) organic cations practically do not carry current and have little effect on the ionic conductivity of the solution. It is also shown that during heating-cooling (temperature range 10-70 oC) such compounds have no hysteresis of the ionic conductivity of the solution, which is a consequence of thermal stability.

A mathematical model of processes in a two-chamber electrolyzer was created, which contains a system of mass balance equations with 5 unknown parameters that are subject to determination and reflect the instantaneous values of the unknown mass flows of components. Mathematical modeling makes it possible to compare membranes in order to improve their functional properties (exchange capacity, mechanical, chemical, electroosmotic resistance, etc.).

Key words: ION CONDUCTIVITY, ION EXCHANGE, IONIC LIQUIDS, ION EXCHANGE RESINS, OLIGOMERS, MATHEMATICAL MODEL, MEMBRANES, TRANSFER NUMBERS.