ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ» МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ» МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

КОШЕЛЬ СЕРГІЙ АНДРІЙОВИЧ

УДК 66.08

ДИСЕРТАЦІЯ

«ВИЗНАЧЕННЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЮНІВ В ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАНАХ ТА ЮННИХ РІДИНАХ МЕТОДОМ КОМП'ЮТЕРНОЇ РЕЗИСТОМЕТРІЇ»

161 Хімічні технології та інженерія16 Хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результати і текстів інших акторів мають посилання на відповіді джерела

_____ Сергій КОШЕЛЬ

Науковий керівник: Олег ЧЕРВАКОВ, доктор технічних наук, професор

Дніпро — 2023

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 хімікотехнологічний 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: ioнообмінних мембранах та смолах; розчинах лугів, кислот, солей та ioнних рідин. Метод полягає в поетапній обробці даних ioнної 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 ioнів в ioнообмінних матеріалах: смолах КУ-2-8, Purolite A400 та ін., в ioнообмінних мембранах типу Nafion, AIIIK та ін. Показано відповідність властивостей цих матеріалів паспортним даним, що підтверджує коректність методу диференційної itn-метрії для визначення транспортних властивостей ioнообмінних 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 AH-2ФH 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 (CH₃COOH) та неорганічних (H₂SO₄, H₃PO₄, H₃BO₃) 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 нагріванніохолодженні (діапазон температур 10-70 °C) у таких сполук гістерезис іонної провідності.

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 itnmetry 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.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Koshel N.D., Koshel S.A. Determining Conditional Constants of Conductometric Sensors. Surf. Engin. Appl.Electrochem. 2022. Vol. 58, P.540-547. <u>https://doi.org/10.3103/S1068375522050076</u> (SCOPUS)

Здобувачем сконструйовані проточні низькокочастотні двохелектродні сенсори КСН з платиновими електродами, Розроблена технологія калібрування сенсорів. Показано, що всі характерні параметри сенсорів, в тому числі «константа» сенсора, насправді залежать від виду розчиненої речовини

2. Koshel N.D., Koshel S.A., Polishchuk Y.V. Mathematical model of two-chamber elektrolyser dynamics for studying properties of ion exchange membranes based on proton ionic liquids. Український хімічний журнал, 2022. Vol.88(2). P.131-137. https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.02.2022.131-137

Здобувачем виконані розрахунки масообмінних процесів в двокамерному реакторі-електролізері при електролізі розчинів простих сильних електролітів NaOH i NaCl з сітковими електродами з платинованого титану. В експериментах контролювалась динаміка зміни концентрацій в камерах. Встановлено масовий баланс потоків речовин через іонообмінну мембрану шляхом вирішення системи рівнянь з 5-ма невідомими параметрами

3. Кошель Н.Д., Смирнова Е.В., Буртовая В.П., Кошель С.А. Оценка обменных свойств анионита АН-2ФН методом компьютерной резистометрии. Вопросы химии и химической технологии. 2018. №5, С. 23-30. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem 2018 5 5 (SCOPUS)

Здобувачем створена експериментальна установка для вивчення динаміки обмінних процесів в промислових іонітах. Для моніторингу складу розчину використано метод комп'ютерної резистометрії для сумішей розчину NaOH+NaCl з наступною комп'ютерною обробкою сигналу. Показано, що в умовах контролю гелевої дифузії в іонітах швидкість обміну не залежить від ступеню насичення іоніту. Визначені ізотерми рівноваги іонів OH i Cl, обмінна ємність смоли. 4. Кошель, С.А. Кошель Н.Д., Корпач С.В. Метод оцінювання чисел перенесення в іонообмінних матеріалах. Український хімічний журнал. 2022. №88(8) С.131-137. <u>https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.08.2022.79-96</u>

Здобувачем виконані розрахунки, які пропонує новий метод itn-метрії для точного визначення чисел перенесення в матеріалах з іонообмінними властивостями, (іонообмінні смоли, мембрани, іонні рідини.)

5. Koshel N.D., Koshel S.A., Gerasika N.S. Physical and Chemical Properties of Aqueous Solutions of Diethanolamine Borate. Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2023 Vol 59, P.163–171. <u>https://doi.org/10.3103/S1068375523020102</u> (SCOPUS)

Здобувачем виконано дослідження синтезованої на кафедрі ТПЖ та ХП іонної рідини на основі діетаноламіну і борної кислоти

6. Koshel, N.D., Koshel, S.A., Sverdlikovskaya, O.S., Chervakov, O.V. Equilibrium States in Aqueous Solutions of Some Ionic Liquids. Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2021. Vol.57, P.88–100. https://doi.org/10.3103/S1068375521010063 (SCOPUS)

Методами компьютерної резистометрії і pH-метрії досліджені фізико-хімічні властивості водних розчинів 6 зразків іонних рідин, синтезованих на основі продуктів взаємодії органічних і неорганічних кислот з ациклічними олігомерами.

7.Koshel, N.D., Smirnova, E.V., Koshel, S.A. Study of Ion Exchangers in Electric Fields Using Resistometric Measurement. Part 2. Methods and Equipment. Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2019. Vol.55, P.576–586. <u>https://doi.org/10.3103/S1068375519050065</u> (SCOPUS)

Здобувачем проаналізовано вплив електричних полів на іонний транспорт в системі іонообмінна смола-вода. Показано, що дія слабих електричних полів проявляється в порушенні форми поля і зміненні сумарної швидкості руху іонів в напрямі руху потоку води. Цей ефект при деяких умовах може бути позитивним. Експериментами доведено, що позитивний ефект проявляється для слабих іонообмінників в зростанні глибини перетворення смоли.

8. Свердліковська О.С., Черваков О.В., Феденко О.О., Кошель С.А., Левченко С.П. Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу. Монографія Розділ 3. Олігомерні та низькомолекулярні іонні рідини на основі продуктів взаємодії амінів з неорганічними кислотами. Дніпро, ДВНЗ «УДХТУ».- 2021, 198 с.

Здобувачем на основі методу комп'ютерної резистометрії виконані обрахунки експериментальних даних, одержаних при електрохімічних дослідженнях іонообмінних матеріалів. На основі цих даних зроблені висновки про найбільш вірогідні механізми руху іонів в водних розчинах ациклічних іонних рідин.

9. Костыря М.В., Корпач С.В., Кошель Н.Д., Кошель С.А. Электрохимия на службе енергетики. Тези доповідей XXIII Міжнародної науково-практичної онлайн-конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» 19-20 травня 2022 року КИЇВ, КПІ ім. Ігоря Сікорського, С.90-91; <u>https://www.ive.org.ua/wp-content/uploads/tezy-2022.pdf</u>

Здобувачем зроблено порівняння різних методів перетворення енергії і перспективи їх використання у майбутньому.

10. Кошель Н.Д., Кошель С.А., Поліщук Ю.В. Математична модель динаміки двокамерного електролізера для вивчення властивостей іонообмінних мембран на основі протонних іонних рідин. Тези доповідей І Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». 30 листопада 2022 року, КИЇВ НУХТ, С.293-295; <u>https://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/38982</u>

Здобувачем методом математичного моделювання проаналізовані дані, одержані при дослідженні іонообмінних мембран, синтезованих на основі протонних іонних рідин. Сформульована математична модель процесів у двокамерному електролізері

11. Кошель С.А., Кошель М.Д., Черваков О.В. Фізико-хімічні явища та процеси перенесення через плівкові іонообмінні мембрани, синтезовані на основі сумішей мурашиної кислоти, ПВС та діетаноламінборату при електролізі водних розчинів // Тези доповідей I Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». 30 листопада 2022 року, КИЇВ НУХТ, С.291-292 https://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/38982

Здобувачем вивчені процеси масообміну при електролізі розчинів NaOH у двокамерному електрохімічному реакторі з електродами з платинованого титану. На мембрані МА-40 по значенню зміни об'єма V камер (-) і (+) знайдена швидкість електроосмотичного перенесення води

12. Koshel N.D., Koshel S.A., Chervakov O.V., Andriyanova M.V. Determination of transfer numbers of proton-conducting membranes based on ammonium interpolymer complexes (AIPK). Тези доповідей І Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». 30 листопада 2022 року, КИЇВ НУХТ, C.283-284. <u>https://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/38982</u>

Здобувачем вивчений перенос іонів в іонообмінних мембранах нас основі інтерполімерних амонійних комплексів (АІПК). В експериментах в трикамерному реакторі-електролізері використовували нейтральні і іонообмінні мембрани. визначено точні значення чисел перенесення в даних мембранах.

13. Кошель Н.Д., Кошель С.А., Герасіка Н.С., Левченко Е.П., Черваков О.В. Фізико-хімічні властивості іонної рідини на основі діетаноламіну і борної кислоти. Тези доповідей Всеукраїнської наукової конференції ТАСХ «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів», 10 квітня 2021. Дніпро "Середняк Т.К." С.149-152; <u>https://dspace.dsau.dp.ua/handle/123456789/4417</u>

Здобувачем розглянуто задачу дослідження рівноважних станів водних розчинів іонної рідини на основі діетаноламін боратау. Виявлено, що продукт синтезу ДЕАБ є типовою іонної рідиною з уніполярним типом іонної провідності і великим числом перенесення аніона. Запропонована схема будови ДЕАБ у водному розчині

14. Koshel M.D., Koshel S.A. Mathematical simulation of the ion exchange system operation Тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції «КМОСС», 3-5 листопада 2021 року м. Дніпро, С.31-34; <u>https://udhtu.edu.ua/vii-mizhnarodna-naukovo-technichna-konferencziya-kmoss</u>

Здобувачем розглянута робота іонообмінної колони, заповненої сферичними кульками іонітів. Створена комп'ютерна програма в системі ТурбоПаскаль, яка моделює процеси очищення-регенерації в колоні

15. Кошель Н.Д., Кошель С.А., Свердликовская О.С., Черваков О.В. Физикохимические свойства водно-органических растворов некоторых ионных жидкостей. Тези доповідей V регіонального симпозіуму Міжнародної спілки електрохімії (ISE) «Перспективні матеріали і процеси в прикладній електрохімії», 2020. Тези доповідей КНУТиД, Київ, грудень 2020, С.232-239; <u>https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/16949</u>

Здобувачем розглянуті фізико-хімічні властивості водно-органічних розчинів низки іонних рідин. Сформульовані висновки про можливі механізми іонного транспорту.

16. Koshel N.D., Koshel S.A., Polishchuk Y.V. Environmental monitoring by the differential itn-metry method, Тези доповідей 5th International scientific and technical conference "Innovative development of resource-saving technologies and sustainable use of natural resources" 11 листопада 2022 року, Petrosani, Румунія C.44-46 https://www.upet.ro/cercetare/manifestari/Ukraine 2022 Book of Abstracts.pdf

Здобувачем запропоновано використання методу диференційної itn-метрії в роботах по дослідженню широкого кола проблем екологічного моніторингу та управлінню екологічними проектами.

17. Кошель С.А., Корпач С.В., Поліщук Ю.В., Кошель М.Д. Regularities of establishing ion-exchange equilibrium insolid-phase cationite. Тези доповідей III Міжнародної наукової конференції "Current problems of chemistry, materials science and ecology" Факультет хімії, екології та фармації Волинського національного університету ім. Лесі Українки, Луцьк, 14 червня 2023, C.24-27. https://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/22409

<u>Здобувачем розглянута проблема іонного перенесення в іонообмінних матеріалах в</u> електричних полях.

<u>18.</u> Кошель С.А., Кошель М.Д., Корпач С.В. Дослідження іонообмінних процесів системи прискореної регенерації іонітових смол в слабких електричних полях. Тези доповідей Міжнародної конференції з хімії, хімічної технології та екології, присвяченої 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського 26-29 вересня 2023 року, Київ. С.120-121. <u>http://tnr.kpi.ua/index.php/ua/menuscience-ua/menumitings-</u>ua/menumitingreport-ua

<u>Здобувачем розглянута проблема іонного перенесення в іонообмінних смолах при</u> накладанні на них слабих електричних полів.

3MICT

АНОТАЦІЯ2
ABSTRACT
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА 8
3MICT
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ16
ВСТУП 17
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ
1.1. Числа перенесення іонів в електролітних системах та мембранних
матеріалах
1.1.1. Методи визначення чисел перенесення
1.2. Структура та властивості іонообмінних мембран
1.2.1. Іонообмінні та транспортні процеси в мембранах
1.2. Особливості використання та регенерації іонообмінних смол
1.3. Особливості структури та іонного перенесення в іонних рідинах 38
1.3.1. Особливості будови протонних іонних рідин 43
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ 44
2.1. Вихідні речовини, матеріали, їхня характеристика 44
2.1.1. Мембрани серії MA та MK 44
2.1.2. Мембрани на основі амонієвих інтерполімерних комплексів 45
2.1.3. Іонні рідини
2.1.4. Іонообмінні смоли 49
2.2. Експериментальне обладнання 51
2.2.1. Проточний сенсор КСН 51
2.2.2. Система для вивчення впливу температури на іонну провідність
розчинів
2.2.3. Реактор-електролізер для дослідження процесів масоперенесення в
іонообмінних матеріалах

2.2.4. Установка IONIT для дослідження процесів масоперенесення в		
дисперсних системах (іонообмінних смолах)		
2.2.5. Модифікована конструкція установки IONIT-2 57		
РОЗДІЛ З. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ІОННОГО ОБМІНУ 58		
3.1. Контроль процесів іонного обміну в водних розчинах солей, лугів та		
іонних рідин		
3.1.1. Розробка резистометричного сенсору для визначення електричного		
опору водних розчинів електролітів		
3.1.2. Калібрування сенсорів 60		
3.1.3. Точність показань сенсорів		
3.2 Розробка методу визначення чисел перенесення іонів в іонообмінних		
матеріалах		
3.2.1. Техніка аналізу властивостей іонообмінних смол в процесі їх		
регенерації		
3.2.2. Механізм обміну в умовах рівноваги 70		
3.2.3. Дослідження електролізу розчину NaOH в РЕТ із сепаратором на		
основі смоли КУ-2-8		
3.2.4. Дослідження електролізу розчину NaCl в РЕТ із сепаратором на		
основі смоли Purolite A40077		
3.3. Дослідження іонообмінних процесів в іонітах методом комп'ютерної		
резистометрії		
3.3.1. Контроль стану системи іоніт-розчин методом комп'ютерної		
резистометрії		
3.3.2. Суспензійний режим іонного обміну в закритій установці		
3.3.3 Режим іонного обміну у закритій установці з міні-колонкою 88		
3.3.4. Режим іонного обміну у міні-колонці з протоком по відкритій схемі		
3.4. Оцінка обмінних властивостей аніоніта АН-2ФН		
3.5. Дослідження іонної провідності мембран АІПК 102		
3.7. Математична модель динаміки двохкамерного електролізера 103		

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕНЕСЕННЯ ІОНІВ В ІОНННИХ
РІДИНАХ
4.1. Дослідження електролітичних властивостей розчинів іонних рідин 110
4.1.1. Дослідження перенесення іонів у водних розчинах сульфатних
іонних рідин
4.1.2. Дослідження перенесення іонів в фосфатних іонних рідинах 115
4.1.3. Дослідження перенесення іонів в ІР на основі оцтової кислоти 120
4.2. Порівняльний аналіз властивостей іонних рідин 121
4.3.Дослідження структури та електролітичних властивостей IP на основі
ДЕАБ
ВИСНОВКИ138
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ140
ДОДАТОК А. Список публікацій за темою дисертації 148
ДОДАТОК Б. Схема контролера для візуалізації показань сенсорів 151
ДОДАТОК В Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в
навчальний процес ДВНЗ УДХТУ 152

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

(в алфавітному порядку)

АІПК	Амонієвий інтерполімерний комплекс
ДЕАБ	Діетаноламін борат
ДОЄ	динамічна обмінна ємність
EPC	Електрорушійна сила
КС	Кондуктометричний сенсор
КСН	кондуктометр сенсорний низькочастотний
IOM	Іонообмінна мембрана
IOC	Іонообмінна смола
IP	Іонна рідина
пдк	Потенціодинамічна крива
ПЕШ	Подвійний електричний шар
ПІР	Протонна іонна рідина
ПКМ	Полімерний композиційний матеріал;
Πርοε	Повна статична обмінна ємність
ПЧАС	Полімерні четвертинні амонійні солі
РДОЄ	Рівноважна динамічна обмінна ємність
РЕД	Реактор-електролізер двокамерний
PET	Реактор-електролізер трикамерний
PCOE	Рівноважна статична обмінна ємність
ЧП	Число перенесення
An	Аніон
itn	Ефективне число перенесення
K_S	Константа сенсора
Kt	Катіон

ВСТУП

Актуальність дослідження:

Іонообмінні матеріали все ширше впроваджуються у різні галузі промисловості, в усі види енергетики, металургійні і машинобудівні виробництва. Тому актуальним завданням сучасної науки є дослідження процесів перенесення в різних іонообмінних та мембранних матеріалах, а також створення нових методів для їх аналізу.

Сьогодні в промисловості якість іонообмінних мембран і смол оцінюють, виконуючи регулярну процедуру аналізу їх властивостей до іонного обміну, як елемент атестації діючого обладнання. Велика ціна іонообмінних смол для заповнення багатотонних установок для водопідготовки вимагає точного підтримання режиму їх роботи, що висуває підвищені вимоги до аналізу і контролю якості іонообмінних матеріалів.

При контролюванні властивостей твердофазних іонообмінних матеріалів проводиться аналіз до 15 показників, серед яких – механічна, хімічна, термічна, осмотична стійкість, сорбційна ємність, різні показники обмінної ємності (повної статичної ПСОЄ, рівноважної РСОЄ, динамічної ДОЄ, рівноважної динамічної РДОЄ та ін). Здатність іонообмінних матеріалів до іонного обміну в першу чергу характеризуються показниками перерахованих форм ємності, які залежать від концентрації іоногенних груп в іонообмінниках. Їх експериментальне визначення проводиться на окремих пробах за рахунок аналізу динаміки зміни концентрацій у визначеному об'ємі води. Контрольна атестація таких матеріалів на промислових підприємствах є затратною дією, яка вимагає наявності кваліфікованих кадрів, використання вартісного обладнання, а також додаткових витрат на придбання високочистих і дорогих хімічних речовин.

Слід відмітити, процеси, що відбуваються в твердофазних іонообмінних матеріалах (мембранах і смолах), рідких електролітних системах або іонних рідинах – це процеси перенесення іонів. Вони відіграють важливу роль у сучасних

технологіях систем водопідготовки, хімічних джерел струму (паливних елементів, літієвих джерел струму та ін.), електролізних установок (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.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами:

Робота є частиною досліджень, виконаних на кафедрі Технологій природних і синтетичних полімерів, жирів та харчової продукції ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» згідно з планами Міністерства освіти і науки України за темами: кафедральна науково-дослідна робота № 16/200499 за № держреєстрації 0120U101635 «Синтез та застосування функціональних добавок в харчових продуктах та полімерних матеріалах» з 01.2020 р. по 12.2022 р.; кафедральна науково-дослідна робота № 16/230599 за № держреєстрації 0123U103121 «Синтез та застосування продуктів переробки відновлювальної сировини в полімерних матеріалах та харчовій продукції» з 01.2023 по 12.2025 р.

Мета та завдання дослідження:

Мета роботи – розробка методів визначення чисел перенесення іонів в об'єктах, які мають іонообмінні властивості: іонні рідини, промислові мембрани для електролізу і електродіалізу, іонообмінні смоли для водоочищення та екстрагування у виробництвах різних галузей промисловості, головним чином хімічної, харчової та фармацевтичної.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Уточнити кінетичні закономірності процесів іонного обміну в твердофазних, рідиннофазних та багатофазних іонообмінних матеріалах.

2. Оцінити чинники, які впливають на швидкість іонного обміну в іонообмінних матеріалах різних типів в умовах встановлення обмінної рівноваги та під дією електричного струму.

3. Теоретично обґрунтувати метод диференційної itn-метрії для визначення ефективних чисел перенесення іонів.

4. Створити проточні сенсори для вимірювання іонної провідності розчинів.

5. Створити обладнання та методики для вивчення кінетики іонного обміну в іонообмінних матеріалах.

Об'єкт дослідження: транспортні та електрохімічні процеси в матеріалах з іонообмінними властивостями

Предмет дслідження: матеріали з іонообмінними властивостями – іонообмінні мембрани і смоли та іонні рідини

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Розроблено серію сенсорів КСН, процедуру калібрування та електронне обладнання для реєстрації їх показань. Сконструйований проточний сенсор для дослідження електричного опору невеликих (від 0,2 до 2 мл) порцій досліджуваної рідини.

2. Запропоновано теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений метод диференційної itn-метрії для визначення чисел перенесення в різних іонообмінних системах: іонообмінних мембранах та смолах, розчинах лугів, кислот, солей та іонних рідин.

3. Вперше за допомогою методу комп'ютерної резистометрії досліджено вплив електричних полів на процеси регенерації іонообмінних смол в лабораторних установках.

4. Встановлена залежність рівноважного стану системи розчин-іоніт і рівноважної обмінної ємності від концентрації модельних розчинів NaOH і NaCl в конвективній установці. Вперше показано, що швидкість обміну іонів в гелевому шарі іонітів не залежить від ступеня їх насичення модельнимим розчинами.

5. Розвинені наукові уявлення про особливості іонного транспорту в іонних рідинах. За допомогою методів комп'ютерної резистометрії та pH-метрії проведено комплексні дослідження розчинів іонних рідин – продуктів взаємодії органічних (CH₃COOH) та неорганічних (H₂SO₄, H₃PO₄, H₃BO₃) кислот з етаноламінами.

Практичне значення отриманих результатів:

Про ефективність запропонованої інструментальної техніки та розроблених методик розрахунку чисел перенесення в іонообмінних системах свідчить Акт впровадження в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ результатів дисертаційної роботи Сергія КОШЕЛЯ на тему «ВИЗНАЧЕННЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНЕСЕННЯ ІОНІВ В ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАНАХ ТА ІОННИХ РІДИНАХ МЕТОДОМ КОМП'ЮТЕРНОЇ РЕЗИСТОМЕТРІЇ» від 20.11.2023 р.

Результати роботи впроваджено в курси та практичні заняття освітніх компонентів «Сучасні методи водопідготовки» та «Комп'ютерні розрахунки в хімії та хімічних технологіях» освітньо-професійної та освітньо-наукової програм «Хімічні технології та інженерія» другого (магістерського) рівня підготовки за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія в межах навчального навантаження кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ.

Запропонований метод дає спрощену оцінку якості будь-якого рідиннофазного або твердофазного іонообмінного матеріалу в формі одного числа перенесення. Ця оцінка опосередковано характеризує таку ж саму властивість якості матеріалу, як і промислові методи, але досягається вона в 30-хвилинному електролізі простих речовин: лугу – NaOH, кислот – CH₃COOH або H₂SO₄, солі – NaCl.

Особистий внесок здобувача:

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному аналізі вітчизняних та зарубіжних джерел літератури та патентів, постановці та виконанні експериментальної частини та оброблення даних дослідження та формування у співавторстві з науковим керівником загальних положень та висновків роботи.

Апробація результатів дисертації:

Результати досліджень, що входять до дисертації, представлені та обговорені на 8 конференціях, а саме: XXIII міжнародній науково-практичній онлайнконференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ 2022р.); I Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології», (Київ 2022 р.); V Всеукраїнській науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (Дніпро 2021р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (Дніпро 2021); V регіональному симпозіуму Міжнародної спілки електрохімії (ISE) «Перспективні матеріали і процеси в прикладній електрохімії» (Київ 2020р); 5th International scientific and technical conference «Innovative development of resource-saving technologies and sustainable use of natural resources» (Petroşani, Romania 2022); III Міжнародній науковій конференції «Сигтепt problems of chemistry, materials science and ecology» (Луцьк 2023); Міжнародній конференції з хімії, хімічної технології та екології, присвяченої 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (Київ 2023).

Публікації:

Результати дисертації викладено у 18 друкованих роботах, серед них: 7 наукових статей (з них 5 проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus), 1 розділ колективної монографії, 10 тез та матеріалів доповідей на наукових конференціях.

Структура та об'єм роботи:

Дисертація викладена на 153 сторінках і складається з вступу, списку скорочень, 4 розділів, висновків, списку використаної літератури (95 джерел) та 3 додатків (А, Б, В). Робота містить 69 рисунків та 14 таблиць.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Числа перенесення іонів в електролітних системах та мембранних матеріалах

Іонообмінні матеріали мають широке застосування у різних процесах, пов'язаних з поділом та очищенням водних розчинів, які містять в своєму складі органічні та неорганічні сполуки, що здатні до електричної дисоціації. Вони використовуються в таких областях, як хімічна технологія, фармацевтика, харчова промисловість, енергетика та багато інших. У зв'язку з цим дослідження процесів, пов'язаних з дифузією іонів в іонообмінних матеріалах, має велику теоретичну та практичну значущість.

Число перенесення іонів є важливою характеристикою іонообмінних матеріалів, що визначає швидкість дифузії іонів у матеріалі та, відповідно, швидкість процесів зв'язування або видалення нецільових іоногенних домішок з рідин, що очищуються. Визначення цього показника в іонообмінних системах (твердофазних або рідкофазних) дозволить: ефективно контролювати та знизити витрати на технохімічний контроль якості існуючих промислових мембран для електролізу і електродіалізу, іонообмінних смол для водопідготовки; контролювати ефективність іонообмінного очищення водних розчинів від забруднюючих (нецільових) домішок у виробництвах різних галузей промисловості, головним чином хімічної, харчової та фармацевтичної [1].

Крім того, дослідження процесів перенесення (дифузії) іонів в іонообмінних матеріалах має як фундаментальне значення – для розуміння їх фізико-хімічних властивостей, так і практичне – дозволить розробляти нові матеріали та високоефективні технології створення сучасних електрохімічних пристроїв, літієвих або магнієвих джерел струму, паливних елементів, органічних сонячних елементів та ін. [2].

Зазвичай концентрації хімічних речовин можна визначити через іонну провідність розчину. В той же час, іонна провідність є властивість, яка залежить від

заряду і розмірів дисоційованих іонів у воді, протонних або апротонних розчинниках, а також від в'язкості досліджуваних розчинів (яка, в свою чергу, залежить концентрації іонів у розчині та температури, рівня структурування системи та ін.). Ці властивості (перенесення іонів) проявляються в формі фізичної рухомості іонів. Для багатьох речовин та їх розчинів дані іонної провідності наводяться в довідниках і монографіях [3-7].

1.1.1. Методи визначення чисел перенесення

Число перенесення (ЧП) іона, який розряджається – це частка кількості електрики, яку переносить даний іон. У перенесенні електричного заряду за закону Кольрауша приймають участь всі іони розчину:

$$Q_{sum} = Q^1 + Q^2 + Q^3 + \dots Q^m$$
(1.1)

де 1,2,3...т – порядковий номер іона;

Q – загальна кількість іонів.

Звідси для ЧП можна записати формулу:

$$n^m = \frac{Q^m}{Q_{SUM}}$$

(1.2)

Сума значень чисел перенесення всіх іонів (n^m) розчину дорівнює одиниці 1. Знаки зарядів тут всі позитивні (+), тому що кількість електрики, яку несе кожний іон, однакова при будь-якому напрямку руху іона.

Формула (1.2) справедлива, якщо всі іони мають однаковий (по модулю) заряд. Але якщо заряди відрізняються по величині (по модулю), формулу (1.2) треба уточнити як (1.3):

$$n^{m} = \lambda^{m} \cdot C_{z}^{m} / \sum \lambda^{m} \cdot C_{z}^{m}$$
(1.3)

де λ^m – молярна (еквівалентна) іонна провідність [Ом⁻¹см²моль⁻¹].

Для формули (1.3) необхідно уточнити розрахунок концентрації *С^m*, яка є концентрацією зарядів, а не іонів (молів). У одного моля двозарядних іонів концентрація зарядів вдвічі більша:

$$C_z^m = C_{mol}^m \cdot |z| \tag{1.4}$$

де *z* – модуль заряду

Для визначення чисел перенесення ioнiв можуть використовуватися методи, наведені нижче.

Метод перенесення дозволяє виміряти кількість іонів, які переносяться через мембрану за одиницю часу. Цей метод заснований на вимірюванні потоку іонів g через мембрану за відомого градієнта концентрації dC/dx та різниці потенціалів між поверхнями мембрани ΔE , B.

$$g = -D\frac{dC}{dx}$$
(1.5)

Головним завданням при використанні методу перенесення є першочергове визначення коефіцієнта дифузії, для якого існують такі методи:

Метод Фіка

Визначення коефіцієнта дифузії за методом Фіка засновано на вимірюванні концентрації розчиненої речовини у двох точках, розташованих на певній відстані один від одного. Коефіцієнт дифузії (*D*) може бути визначений за формулою:

$$D = \frac{Q \cdot l}{\Delta C} \tag{1.6}$$

де Q – кількість розчиненої речовини, що перейшла через площу S за час t;

l – відстань між точками вимірювання;

 ΔC – зміна концентрації розчиненої речовини на відстань l за час t.

Визначення методу коефіцієнта дифузії за швидкістю седиментації

Метод заснований на вимірюванні швидкості осадження частинок рідини. Коефіцієнт дифузії може бути визначений за такою формулою:

$$=\frac{kT}{6\pi\cdot\eta\cdot r}$$

(1.7)

25

де *k* – постійна Больцмана;

T – температура;

 η – в'язкість рідини;

r – радіус частинки.

Спектроскопічний метод визначення коефіцієнта дифузії

D

Метод спектроскопії використовує зміну інтенсивності світла, що проходить через розчин, залежно від часу. За час експерименту $\Delta \tau$ частинки поступово осідають з розчину і поглинання світла (розсіювання на частинках) зменшується, а прозорість розчину зростає. Вимірювання проводяться в осередку кювети, здатної до контрольованого перемішування. Коефіцієнт дифузії (*D*) може бути визначений за такою формулою [8]:

$$D = \frac{\pi^2 h^2 N}{3V \cdot \Delta \tau \cdot \ln(I_0/I_\tau)}$$
(1.8)

де *h* – товщина шару розчину;

N-кількість молекул;

V-об'єм комірки кювети;

 $\Delta \tau$ – час, протягом якого проводяться виміри;

*I*₀- початкова інтенсивність світла;

 I_{τ} – кінцева інтенсивність світла

Метод потенціометрії

Цей метод дозволяє вимірювати різницю потенціалів між електродами, розташованими на різних сторонах мембрани. При цьому відома різниця концентрацій іонів на обох сторонах мембрани. Потік іонів може бути визначений згідно із законом Фіка.

Метод амперометрії:

Метод ґрунтується на вимірюванні струму І, що протікає через мембрану за наявності градієнта концентрації іонів *dC/dx*. Потік g іонів визначається за формулою

$$g = \frac{I}{zF \cdot S} = -D\frac{dC}{dx}$$
(1.9)

де *I* – струм, що протікає через мембрану, А;

z – модуль заряду іона;

F – постійна Фарадея, 96500 Кл/моль;

S – площа мембрани, см²;

D-коефіцієнт дифузії іона, см²/с.

Метод ізотопної мітки

Метод ґрунтується на використанні ізотопів для маркування іонів. Марковані іони піддаються кількісному аналізу за допомогою методу мас-спектрометрії протягом певного часу ($\Delta \tau = \tau - \tau_0$). За час досліду концентрація ізотопної мітки змінюється від C_0 до C_t . Потік іонів (g) може бути визначений за формулою:

$$g = \frac{C_t - C_0}{\tau - \tau_0} \tag{1.10}$$

де C_{τ} і C_0 – концентрації маркованих іонів на кінцевому та початковому часових відповідно;

т, *т*₀ – відповідний час початку та кінця досвіду.

Вимірювання методом рухомої межі

У цьому методі електроліз проводять у вертикальній скляній трубці, обережно заповненою двома розчинами так, щоб між ними була видна різка межа (один розчин повинен бути забарвлений). Візуально вимірюється швидкість переміщення межі від початкового положення.

Вимірювання чисел перенесення методом Гітторфа.

Для вимірювання чисел перенесення за методом Гітторфа використовують вимірювальний реактор-електролізер розділений 2-ма сепараторами на три камери –

анодну, катодну і середню (рис. 1.1). У реактор залитий відомий об'єм *V* розчину із заданою концентрацією *C* електроліту КСІ.

Для визначення чисел перенесення іонів К⁺ і Cl⁻ через реактор пропускають певну кількість електрики, наприклад 1F (26.8 А·год) і вимірюють зміну концентрації КСl в анодній або катодній камерах.

При проходженні 1F електрики в катодній камері 1 моль іонів К⁺ буде відновлено і він перейде з розчину в металеву фазу. Одночасно в катодну камеру буде внесено електроміграцією *1-n*₊ моль з середньої камери. Тому сумарна зміна кількості моль в катодній камері К⁺ буде дорівнювати

$$\Delta m = -1 + n_+ = n_- \tag{1.11}$$

Таким чином, вимірявши концентрацію КСІ до і після електролізу, по величині ΔC обчислюють число перенесення аніона $\Delta m = \Delta C \cdot V = -n_{-}$. Така ж кількість моль аніонів СІ⁻ буде винесена з анодної камери і внесена до катодної, тобто закон електронейтральності дотримується в обох камерах[9]. Схема вимірювання чисел перенесення методом Гітторфа наведено на рисунку1.1.



Рисунок 1.1 – Схема вимірювання чисел перенесення методом Гітторфа

Визначення ЧП через дифузійний потенціал

Дифузія – процес перенесення іонів із області з високою концентрацією в область з низькою концентрацією:

$$g^m = -D^m \frac{dC^m_{mol}}{dx}$$

де g^m – молярний потік іонів [Моль/(с·см²)];

 D^m – коефіцієнт дифузії [см²/с].

Вираз dC^m_{mol}/dx – має назву «градієнт концентрації».

Утворення дифузійного потенціалу

На рисунку 1.2 показана для прикладу уявна межа розділу між двома розчинами HCl з різними концентраціями (зліва від межі концентрація вища). Це спрощене зображення подвійного електричного шару (ПЕШ). Практично межу можна утворити, відокремивши два розчини тонкою (20 мкм) полімерною мембраною на основі целюлози.

Оскільки рухомості іонів H⁺ і Cl⁻ різні, в процесі дифузії, потік швидших іонів водню буде більшим, ніж потік іонів хлору. Це створює (справа по рисунку 1.2) надлишок катіонів, тобто позитивного заряду в правій частині, внаслідок чого з лівого боку межі концентруватимуться надлишкові негативні заряди.



Рисунок 1.2 – Утворення дифузійного потенціалу на межі розділу двох розчинів з різними концентраціями електроліту. Довжина стрілок пропорційна рухомості іонів

При цьому електричне поле, яке діє в подвійному електричному шарі, гальмуватиме рух швидких катіонів (H⁺) і прискорюватиме рух повільних аніонів (Cl⁻), до тих пір, поки швидкості обох видів іонів не вирівняються. Тоді дифузія з лівого боку межі на правий буде переносити в цілому нейтральну речовину – HCl.

Таким чином, тут виникнення подвійного електричного шару і дифузійного потенціалу є автоматично діючим механізмом (електростатичний бар'єр), який не дозволяє порушувати електронейтральність обох фаз.

В процесі дифузії через межу двох розчинів на кожний іон діють дві сили що обумовлені градієнтом концентрації dC/dx і градієнтом напруженості електричного поля dE/dx всередині перехідного шару з дифузійним стрибком потенціалу. Якщо розрахувати швидкості руху кожного із іонів для простого однокомпонентного електроліту, одержимо вирази

$$\nu_{+} = -\nu_{+}^{0} \cdot \frac{RT}{z_{+}F} \cdot \frac{1}{C_{+}} \cdot \frac{dC_{+}}{dx} - \nu_{+}^{0} \cdot \frac{dE}{dx}$$

$$\nu_{-} = -\nu_{-}^{0} \cdot \frac{RT}{z_{-}F} \cdot \frac{1}{C_{-}} \cdot \frac{dC_{+}}{dx} - \nu_{-}^{0} \cdot \frac{dE}{dx}$$
(1.13)

(1.14)

так само v^{θ_+} і v^{θ} – фізичні рухомості іонів [см²/(с·B)], або [(см²/с)/B)].

Із рішення системи (13, 14) одержимо вираз для ефективного (усередненого) коефіцієнта дифузії $D_{e\phi}$, однакового для обох видів іонів (коефіцієнт дифузії електроліту) і дифузійного потенціалу E_D :

$$D_{e\phi} = \frac{(z_{+} + z_{-}) \cdot D_{+} \cdot D_{-}}{z_{+}D_{+} + z_{-}D_{-}}$$

$$E_{D} = \frac{z_{+}D_{+} - z_{-}D_{-}}{z_{+}D_{+} + z_{-}D_{-}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \binom{C_{2}}{C_{1}} = (t_{+} - t_{-}) \cdot \frac{RT}{F} \ln \binom{C_{2}}{C_{1}} \cdot$$

$$(1.15)$$

$$(1.16)$$

Рівняння (1.16) – формула Планка-Гендерсона.

Рівняння для дифузійного потенціалу в багатокомпонентних рідинах:

$$E_D = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{\sum \frac{\lambda_i}{z_i} \cdot (c_i^* - c_i)}{\sum \lambda_i \cdot (c_i^* - c_i)} \cdot \ln \frac{\sum \lambda_i \cdot c_i}{\sum \lambda_i \cdot c_i^*}$$
(1.17)

Із виразу (1.16) витікають декілька важливих висновків:

1. Якщо числа перенесення обох іонів однакові $n_{+} = n_{-}$ (або $D_{+} = D_{-}$, або $n_{+}^{0} = n_{-}^{0}$)) дифузійний потенціал не виникає. Таку властивість має електроліт KCl.

2. Знак дифузійного потенціалу (тобто розташування знаків заряду обкладок подвійного електричного шару) залежить від знаку різниці *n*₊-*n*₋, тобто від співвідношення чисел перенесення.

3. Максимальний дифузійний потенціал спостерігається в електролітах з числами перенесення іонів, які сильно відрізняються, тобто в кислотах та лугах, мінімальний – в солях.

4. Найбільший дифузійний потенціал виникає на спеціальних іонообмінних мембранах, в яких число перенесення одного іона близьке до одиниці, другого – близьке до нуля.

Для межі двох розчинів з однаковою молярною концентрацією двох речовин, які мають один спільний іон (наприклад HCl и KCl) теорія Планка-Гендерсона дає простіший вираз для дифузійного потенціалу

$$E_{D} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\lambda_{+}^{0} + \lambda_{-}^{0})_{1}}{(\lambda_{-}^{0} + \lambda_{-}^{0})_{2}}$$
(1.18)

Схема роботи електролізера для електролізу розчину NaOH наведено на рисунку 1.3.



Рисунок 1.3 – Схема роботи електролізера для електролізу розчину NaOH

В електролізері на негативному електроді в електроліті NaOH в катодній камері (–) відбувається процес утворення водню. У лужному середовищі, де іонів водню практично немає, на катоді розряджаються молекули води:

 $H_2O + e^- \rightarrow 1/2 H_2 + OH^-$.

На аноді (+) іде реакція:

 $H_2O - e^- = 1/2 O_2 + 2OH^-$.

Утворені в катодній реакції іони ОН[–] під дією електричного поля рухаються з камери (–) через мембрану до камери (+). Згідно з законом Фарадея вони рухаються зі швидкістю g_{OH} .

$$g_{0H} = -I \cdot q^{0H} \cdot (1 - n^+) = m/\tau$$
(1.19)

де *I* – сила струму, А;

 n^+ – число перенесення катіона Na⁺

m – маса іонів ОН⁻, які перенесено через мембрану, г.

 $q^{OH} = 1/26,8 -$ електрохімічний еквівалент іона ОН⁻, 0,0373 моль/А·год.

Таким чином, число перенесення катіона або аніона

$$itn^{+} = \frac{itn^{+}}{itn^{+} + itn^{-}}; itn^{-} = \frac{itn^{-}}{itn^{+} + itn^{-}}$$
(1.20)

показує, яку частку повного електричного заряду I_{τ} [А·год], що пройшов через електролізер, переносить катіон (*itn*⁺) або аніон (*itn*⁻).

У складних електролітах з багатьма (1...k) іонами числа перенесення кожного іона визначаються аналогічно:

$$itn^{m} = \frac{itn^{m}}{itn^{1} + itn^{2} + \dots itn^{m} + \dots itn^{k}}$$
(1.21) [10-12].

Аналізуючи наведену в розділі інформацію нами було зроблено висновок що найбільш зручним та простим у застосуванні методом визначення чисел перенесення іонів є метод Гітторфа. Для використання цього методу потрібна лише просто

лабораторна установка для електролізу, яка заповнюється простим сильним електролітом, наприклад, NaCl або KCl, для якого відомі точні довідкові значення чисел перенесення іонів. Після проведення електролізу методом Гітторфа обчислюють значення чисел перенесення в обох камерах – катодній *n_K* і анодній *n_A*.

1.2. Структура та властивості іонообмінних мембран

Мембрани, в першу чергу – іонообмінні, є основними матеріалами, які використовуються в процесах (технологіях), пов'язаних зі створенням електрохімічних пристроїв (паливних елементів, електролізних установок та ін.), використовуються в процесах водопідготовки, очистки (розділення) водних розчинів низькомолекулярних електролітів та харчових продуктів (наприклад, освітлення сиропів глюкози [1].

У іонообмінних процесах, найчастіше, використовують мембрани на основі полімерів, які мають в основному ланцюзі або бокових відгалуженнях іоногені (іонообмінні) групи. При цьому існують різні типи іонообмінних мембран, що відрізняються, як за природою (катіонні або аніонні) і вмістом функціональних груп, способом їх виготовлення та армування [13-16].

Наприклад, у мембранах Nafion іммобілізованими є сульфокислотні групи, розташовані в боковому ланцюзі полімерної матриці, як показано на рисунку 1.4:



Рисунок 1.4 – структурна формула мембрани Nafion

Величина заряду іонообмінних мембран визначається концентрацією іоногенних груп (тобто іонів, зв'язаних хімічно з елементами структури полімерної матриці даної мембрани; такі іони мають назву фіксованих), віднесеної до одиниці маси сухої мембрани, або до об'єму розчину в порах.

Іоногені полімери, які використовуються для виготовлення мембран, містять, як правило, карбоксильні, сульфо-, або четвертинні амонієві групи. Мембрани, які містять карбоксильні і сульфогрупи, є катіонообмінними, а які містять аміногрупи – аніонообмінними. Завдяки наявності безперервних гідрофільних каналів для цих матеріалів характерний транспортний механізм перенесення іонів. У той же час, можливість реалізації естафетного механізму (механізм Гротгуса), більшою мірою імовірно в полімерних матеріалах з підвищеним вмістом, наприклад, сульфокислотної складової [17-19].

Як іонообмінні мембрани можна використати також звичайні промислові дисперсні іонообмінні смоли, якщо запакувати порцію смоли в жорстку камеру з перфорованими стінками, яка буде проникна для електроліту, але затримувати сфероліти смоли, розмірами не більше 1 мм [20-21].

Спрощене схематичне зображення руху катіонів та аніонів в мембранах, контактуючих з розчином, показано на рисунку 1.5.



Рисунок 1.5 – Будова і схема роботи катіонообмінної мембрани з фіксованими аніонами (а) та аніонообмінної мембрани (б) з фіксованими катіонами

1.2.1. Іонообмінні та транспортні процеси в мембранах

Іонообмінні та транспортні процеси в мембранах – це група процесів, у яких електричний потенціал застосовується для транспортування та поділу іонів та інших заряджених частинок через мембрани. Ці процеси широко використовуються в різних областях, включаючи виробництво питної води, обробку стічних вод, очищення металевих поверхонь, електрохімічні процеси та багато інших. Іонообмінні властивості мембран застосовуються в різних областях, включаючи очищення води,

видобуток металів із руд, виробництво електролітів, поділ білків та інших біомолекул, а також у процесах електроосадження та електродіалізу. Основними типами промислових процесів, де застосуються мембрани є електроосмос та електродіаліз.

Електроосмос – це рух рідини під впливом електричного поля, що виникає у пористих мембрани, коли на них впливає електричне поле. Електроосмос широко використовується в різних технологічних процесах, пов'язаних із очищенням води, грунтів та відходів. Принцип роботи електроосмосу заснований на тому, що при дії електричного поля на пористе середовище в ньому виникає зарядова поляризація. Це означає, що на поверхні мембрани утворюється різниця потенціалів, що призводить до переміщення заряджених іонів в міжмакромолекулярному просторі матеріалу. Цей рух іонів призводить до того, що рідина починає рухатися у напрямку, протилежному до напряму електричного поля [22].

Електродіаліз – це процес спрямованого перенесення іонів під дією градієнта електричного потенціалу крізь мембранну систему, що складається з мембран, розміщених у розчині (рис.1.6). Якщо між парою електродів розмістити катіоно- й аніонообмінні мембрани і пропускати крізь камеру знесолення розчин, що містить бінарний електроліт Kt-An, де позначення Kt і An відповідають катіону й аніону відповідно, то з камери знесолення, обмеженої з боку анода аніонообмінною, а з боку катода – катіонообмінною мембраною, іони Kt і An будуть мігрувати в еквівалентних кількостях із розчину, що знесолюється, в електродні відділення – камери концентрування. Електродіаліз може бути використаний у різних процесах, таких як очищення води, видалення солей з води, вилучення цінних металів із розчинів та інших промислових процесах [23].



Рисунок 1.6 – Принципова схема процесу електродіалізу

Для проведення процесу електродіалізу використовують різні типи мембран. Катіонні мембрани пропускають катіони, але не пропускають аніони. Вони зазвичай виготовляються i3 сульфонованого полістиролу або поліефірсульфону та використовуються для поділу катіонів від сольових розчинів. Аніонні мембрани пропускають аніони, але не пропускають катіони. Вони зазвичай виготовляються із синтетичних полімерів, таких як полівініловий спирт, ацетилцелюлоза та інших, і використовуються для поділу аніонів від сольових розчинів. Крім того, в залежності від способу їх виготовлення, мембрани можуть бути плоскими, трубчастими або валковими, що вибір яких залежить від конструкції, геометричних параметрів та галузі застосування різних типів електродіалізних установок [24-27].

1.2. Особливості використання та регенерації іонообмінних смол

Іонообмінні смоли є нерозчинними, тому їх можна очищувати шляхом промивання великою кількістю води. Синтетичні іонообмінні смоли що мають відому будову, зазвичай чисті, тому при роботі з ними контролювати якість можна з великою

точністю за рахунок визначення концентрації обмінюваних іонів в рідкій (воді) та твердих фазах (смолі).

В технологіях водопідготовки іоніти працюють в періодичному режимі – циклах водоочищення (поглинання шкідливих домішок у воді, головним чином іонів, які чергуються з циклами регенерації іоніту. Регенерація здійснюється або лугом (катіонообмінники) або кислотою (аніонообмінними). А результатом процесу регенерації є відновлення поглинаючих властивостей смоли за рахунок відновлення іоногенних груп. Завдяки такому періодичному режимі роботи в промисловості іонообмінні смоли здатні експлуатуватись протягом багатьох років, і потребують лише періодичного коректування для компенсації деяких втрат.

Проблемою технології водопідготовки в промисловості є оцінка ефективності регенерація іонітів після знесолення води. Процес хімічної регенерації досить повільний і контролюється швидкістю дифузії іонів в смолі і у водному розчині.

Знесолення води з використанням іонітів – процес послідовного пропускання оброблюваної води через шари катіоніта і аніоніта, під час якого катіони в оброблюваній воді обмінюються на катіон H^+ , що міститься в катіоніті, а аніони з води обмінюються на аніони OH^- , що містяться в аніоніті і утворюють з катіоном H^+ воду. Регенерація H-катіонітів здійснюється розчином H_2SO_4 з концентрацією 1,5-3%. Потім іонообмінний матеріал 10-15 хвилин відмивають чистою водою до pH > 3,5.

Аніонітові колони завантажують слабоосновними аніонітами, які сорбують тільки аніони сильних кислот. Після проведення процесу очистки води колону «вимикають» на регенерацію при вмісті хлоридів в пробі води після аніоніту до 3 мг/кг (проскок Cl⁻ іона). Регенерація виснаженого аніоніту здійснюється 4%-ним розчином NaOH і відмиванням лужної водою і водою протягом 30 хвилин. Схему роботи та загальний вид IOC наведено на рисунку 1.7.


Рисунок 1.7 – Схема роботи та загальний вид іонообмінних смол (один шар частинок середнім діаметром ~1,5 мм

Слабоосновні аніоніти (наприклад, що містять в своїй структурі аміногрупи –NH₃, =NH₂ ≡NH) працездатні лише в кислих середовищах і можуть здійснювати іонний обмін тільки з аніонами сильних кислот (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻).

Сильноосновні (сильно дисоціюючі) аніоніти з групою –N⁺(R₃)OH⁻ вступають в обмінні реакції з аніонами як сильних, так і слабких кислот в широкій області pH.

Іонний обмін є зворотним процесом, в якому встановлюється рівновага між рухомими конкуруючими протиіонами A⁺ і B⁺ в полімерній матриці R і в розчині, згідно з законом діючих мас:

$$R-A + B^+ \leftrightarrow R-B + A^+ \tag{1.22}$$

де R-А – органічний аніон,

R-В –органічний катіон (елементи твердої структури смоли);

В⁺ і А⁺ неорганічні рухомі іони, які переходять між фазами смоли і води. Цей перехід і є головний процес іонного обміну.

Характеристики іонних рівноваг залежать від властивостей іоніту, властивостей і складу розчинів. Для розуміння властивостей іонітів важливо точне і однозначне визначення параметрів, які характеризують іонообмінну рівновагу [28-32]. 1.3. Особливості структури та іонного перенесення в іонних рідинах

Одними з цікавих речовин, здатних до іонного обміну, є іонні рідини (IP). Вони є перспективними для застосування в біотехнології, гідрометалургії, як компоненти електролітів для хімічних джерел струму тощо.

Іонні рідини – це розплави органічних солей, що знаходяться в рідкому стані в широкому інтервалі температур (з температурою плавлення до 100°С), найчастіше нижче за кімнатну і мають назву «RTIL» або «Room-Temperature Ionic Liquids» [33-34]. Найбільш розповсюдженими є іонні рідини, які складаються з об'ємних органічних катіонів і неорганічних або органічних аніонів.

Іонні рідини відносять до так званих «зелених розчинників», які відповідають принципам зеленої хімії. Деякі іонні рідини, наприклад, 1-бутил-3-метилімідазоліній хлорид є відносно ефективними розчинниками для целюлози [35-36].

Одним з найважливіших напрямів застосування IP є «зелена хімія» – створення нових матеріалів, що забезпечують у виробництві та застосуванні максимальний захист навколишнього середовища [37-38]. Створені з використанням IP добавки до палива, що знижують вміст вуглецевих частинок та летких органічних забруднювачів у вихлопних газах [39-40]. Запропоновано ряд інших реагентів на основі IP, здатних селективно реагувати на окремі речовини і бути індикаторами в хімічному аналізі [41]. Вони давно вже використовуються в мембранних технологіях [42-43].

Іонні рідини мають ряд унікальних властивостей, таких як низька температура замерзання, висока термічна стабільність та хороша розчинність у багатьох органічних розчинниках. З появою ІР з'явилася надія, що їх використання допоможе поліпшити деякі каталітичні процеси і створити принципово нові технології, що відповідають сучасним тенденціям «зеленої» хімії [44].

Протягом останнього десятиліття ІР широко досліджуються як мастильні матеріали та добавки до мастильних матеріалів. У роботах [45-46] повідомляється, що ІР можна використовувати як універсальні мастила для таких матеріалів як: сталь, алюміній, мідь, діоксид кремнію, нітрид кремнію, оксид алюмінію та сіалонова кераміка. Найбільш вивчені ІР тут зазвичай містять тетрафторборат (BF₄) та гексафторфосфат (PF₆) аніони. Ці аніони дуже чутливі до вологи і можуть

гідролізуватися з утворенням токсичних та корозійно-активних галогеноводневих сполук. Заміна BF₄, PF₆ та інших гідрофільних або галогеновмісних аніонів на більш гідрофобні або безгалогенні аніони – один з можливих шляхів, щоб уникнути корозії та токсичності. Схема синтезу безгалогенних IP наведена на рисунку 1.8



Рисунок 1.8 – Схема синтезу IP, що не містять галогени

Синтез органічних сполук: ІР можуть бути використані як замінники органічних розчинників у синтезі органічних сполук, що дозволяє знизити кількість та небезпеку використання токсичних розчинників. Летючі органічні розчинники, які створюють все більше забруднення повітря-загальні реакційні середовища для багатьох хімічних процесів. Їх не можна легко відокремити від бажаних продуктів реакції та важко переробити. У цьому контексті інтерес до іонних рідин як «зелених» розчинників полягає в їх надзвичайно низькому тиску насиченої пари та високій термічній стабільності, що пропонує такі переваги, як легкість утримання, відновлення продукту та можливість переробки. Крім того, такі властивості, як густина, температура плавлення, в'язкість, полярність, кислотний/основний характер, та ін. можна адаптувати шляхом відповідного вибору катіонного та/або аніонного компонента. Ці функції дозволяють використовувати ІР як потенційні альтернативні розчинники у різноманітних промислових хімічних процесах [47].

IP синтезовані з використанням органічних сполук, одержуваних з природної сировини, наприклад, амінокислот, деяких природних гетероциклічних сполук та ін;

вони мають виключно низький тиск насиченої пари; їх синтез включає «зелені» підходи, у тому числі відсутність розчинників, хлоридних та інших шкідливих з точки зору необхідності подальшої утилізації сполук, «зелені» ІР нетоксичні по відношенню як до теплокровних організмів, так і до гідробіонтів (екотоксичність) [48].

IP застосовувалися в технологіях очистки стічних вод, зокрема для видалення органічних забруднювачів. За їх участю були досліджені технології, направленні на зменшення викидів фенолу, хлор-та нітрофенолів, толуолу, бісфенолу A, фталатів, пестицидів, барвників та фармацевтичних препаратів тощо. Огляд [49] прояснює можливості застосування різних іонних рідин для очищення стічних вод і свідчить про універсальність іонних рідин у розробці швидких, ефективних і вибіркових процесів видалення різноманітних органічних забруднювачів. Широке впровадження технологій очищення стічних вод з використанням іонних рідин пов'язане з багатьма проблемами, включаючи вибір безпечних іонних рідин, технологічне застосування, високі вимоги до тестування для індивідуального використання та розширення всього процесу видалення забруднюючих речовин, утилізації та регенерації іонної рідини. Оцінка токсичності водорозчинних іонних рідин (IP) ϵ основною проблемою через широке застосування IP і, отже, та можливий негативний вплив IP на навколишнє середовище.

За останні кілька десятиліть іонні рідини як електроліти викликали значний інтерес у літій-іонних батареях, суперконденсаторах, в електрохімічних сенсорах та сонячних елементах [50-51]. Такі властивості ІР, як висока іонна провідність, низька температура плавлення (нижче 100 °C), широке вікно електрохімічного потенціалу (до 5-6 В порівняно з Li+/Li), хороша термічна стабільність, негорючість, низька леткість роблять їх важливими для джерел струму наступного покоління [52-53].

Таким чином, IP можуть бути використані в багатьох областях, пов'язаних з промисловістю та наукою, щоб знизити шкідливий вплив на навколишнє середовище.

Серед переваг, притаманних іонним рідинам, слід відмітити наступне:

1. Низька токсичність: ІР мають низьку токсичність, що робить їх безпечними для використання в різних процесах. 2. Висока термічна стабільність: ІР можуть витримувати високі температури без розкладу, що робить їх придатними для використання в процесах, пов'язаних з високими температурами.

3. Висока іонна провідність, що робить їх корисними для використання в електрохімічних процесах.

4. Широкий діапазон в'язкості.

5. Хімічна стабільність.

6. Висока розчинність в органічних речовинах: ІР можуть розчинятися в органічних розчинниках та нафтопродуктах, що робить їх корисними для використання в процесах очищення забруднених вод і ґрунту.

7. Можливість вибору та налаштування властивостей: ІР можуть мати різні властивості в залежності від вибору катіона та аніона, що дозволяє налаштовувати їх для конкретних процесів [54].

За іонними рідинами щорічно у пресі з'являється понад 2000 публікацій. Переважно це зумовлено потребою їх практичного застосування у нових матеріалах і технологіях.

Розробці методів синтезу іонних рідин присвячена достатньо велика кількість оглядових статей [55-61]. В той же час існує проблема отримання високочистих IP. Це обумовлює необхідність видалення побічних продуктів, які зазвичай є залишками вихідних сполук, що використовувались при їх синтезі – зокрема, солей або кислот. Ці забруднюючі речовини не бувають повністю розчинними в обраному розчиннику, що це вимагає додаткового очищення IP. Протягом останніх десятиліть дослідники робили великі спроби відновлення та переробки IP.

Так, в роботах [62-64] автори пропонують використовувати для очищення іонних рідин такі методи як дистиляція, екстракція, адсорбція, мембранне розділення, водна двофазна екстракція, кристалізація, розділення силовим полем та інші.

Серед цих методів дистиляція та екстракція є двома найбільш часто використовуваними способами. Перегонка, особливо вакуумна перегонка, зазвичай використовується як кінцевий етап для відділення летких продуктів від ІР. Коли йдеться про нелеткі або термічно чутливі речовини, кращим вибором є екстракція.

Адсорбція вважається надійним і неруйнівним способом відновлення ІР з водного розчину. Тим не менш, десорбція адсорбованих ІР ще має довгий шлях.

Загальна будова іонної рідини включає катіон і аніон, які пов'язані ковалентним або іонним зв'язком, що забезпечує рідину незвичайними властивостями. Деякі іонні рідини можуть залишатися рідкими при низьких температурах і мають дуже низький паровий тиск.

Катіони та аніони, що використовуються для створення іонних рідин, можуть бути різними, і, отже, вони можуть мати різні фізичні та хімічні властивості. Деякі типи катіонів, що використовуються для створення іонних рідин, включають імідазоліній, піролідиній, амоній і фосфоній, а деякі типи аніонів, включають галогеніди, борати, тетрафенілборати, трифлати та інші наведено на рисунку 1.9.



Рисунок 1.9 – Деякі хімічні структури типових катіонів та аніонів, що використовуються в протонних, апротонних, дікатіонних, полімерних, магнітних і сольватних іонних рідинах [65]

Загальна формула іонної рідини може бути представлена як [Kt][An], де K_t – катіон, An – аніон. Наприклад, іонна рідина, що складається з катіону імідазолінію та аніону тетрафенілборату, має формулу [C₂mim][BPh₄] [66-67].

1.3.1. Особливості будови протонних іонних рідин

Протонні іонні рідини утворюються при перенесенні протона під час реакції між еквімолярною сумішшю кислоти і лугу Бернстеда. Наявність рухомого протона і є головною ознакою протонних іонних рідин. Завдяки тому, що головні реагенти – кислоти і луги доступні у чистому вигляді практично без домішок, процес їх нейтралізації може давати іонну рідину високої чистоти. При цьому встановлено, що високоякісні іонні рідини синтезують ПІР нейтралізацією органічних третинних амінів з органічними і неорганічними кислотами [68-69].

Маючи такі ж властивості, як і апротонні IP (широкий температурний інтервал рідинного стану, низький тиск парів, висока розчинююча здатність, широке електрохімічне вікно, висока термостабільність та іонну провідність) вони мають в своєму складі «активний» рухомий протон.

Протонні іонні рідини одержують в результаті перенесення протона від кислоти Бренстеда (А) до лугу Бренстеда (В):

$$\mathbf{B} + \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{H}\mathbf{B}^{+} + \mathbf{A}^{-} [70].$$

В залежності від сили кислоти і лугу, використаних для синтезу іонних рідин, можливі різні варіанти протікання процесу перенесення (рис.1.10): а) головним чином утворились неіонізовані кислота і луг, доля іонних форм мала; (b) кислота і луг зв'язані водневими зв'язками, утворився воднево-звязаний комплекс без перенесення протона; (c) утворилась протонна іонна рідина (перенос протона здійснився, при цьому іони не пов'язані між собою; (d) утворилась протонна іонна рідина, перенос протона здійснився, при цьому іони пов'язані між собою водневими зв'язками.



Рисунок 1.10 – Можливі результати протікання реакції

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вихідні речовини, матеріали, їхня характеристика

2.1.1. Мембрани серії МА та МК

Гетерогенні мембрани МА (аніонообмінні) та МК (катіонообмінні) випускаються на основі різних іонітів в виді листів товщиною 0,3-0,5 мм і розміром 500х1000 мм, або у вигляді безперервної полоси шириною 1 м. Мембрани отримують шляхом змішування порошкового іоніту з термопластом (поліетиленом), з наступним гарячим вальцюванням суміші і формування плівки (0,3-0,35 мм) методом каландрування при 130-150 С. Поверхні мембрани армують капроновою або лавсановою тканиною при 160-170 С [71].

Показник	МК-40	MA-40
Функціональні групи	SO ₃ H	NR ₃ ⁺ , =NH, =N
Вміст іоніту, %	65	55
Міцність при розриві в набряклому стані, Па, не менше	1300	1300
Відносне видовження при розриві, %, не менше	20	20
Зміна геометричних розмірів при набряканні, %:		
по довжині	8±2	8±2
по товщині	30±5	30±5
Вміст вологи, %, не більше	40 + 5	40 + 5
Повна обмінна ємність, мг-екв/г, по 0,1 н. НС1 NaOH	2,6±0,3	3,8±0,4
Електричний опір в 0,6 н NaCl, не більше:		
поверхневий, Ом см ²	12	12
питомий Ом см	220	240
Число перенесення в 0,01-0,2 н NaCl, не менше	0,98	0,94

Таблиця 2.1 – Властивості гетерогенних іонообмінных мембран

Марка	МК-40	MA-40
Іонна форма	Na ⁺	Cl⁻
Густина, 10 ³ кг/м ³	Повітряно-сухий	Повітряно-сухий
	1,25	1,27
Вміст вологи,%	Повітряно-сухий	Повітряно-сухий
	5,6	6,5

Таблиця 2.2. – Густина і вміст вологи гетерогенних мембран

Таблиця 2.3 – Іонна провідність гетерогенних мембран в 0,1 н розчинах електролітів у воді (10⁵См/м)

Електроліт	MK-40	MA-40
NaCl	3,9	5,8
Na ₂ SO ₄	4,1	1,2
HC1	33,0	10,4
HNO ₃	27,8	6,5
H_2SO_4	23,0	1,8
NaOH	4,1	2,0

2.1.2. Мембрани на основі амонієвих інтерполімерних комплексів

Особливий інтерес при синтезі плівкових полімерів викликає використання амонієвих інтерполімерних комплексів (АШК). Вони нерозчинні у воді, прозорі, але мають малу міцність. В таблиці 2.4 наведені найважливіші параметри мембран АШК, виготовлених і досліджених на кафедрі ТПЖ та ХП.

Мембрани АІПК синтезовані в ДВНЗ УДХТУ в дві стадії:

1 стадія – синтез фор-інтерполімерного комплекса шляхом конденсації гомополімеру епіхлоргідрина і полі-4-вінілпіридину до ступеню перетворення функціональних груп 10-15%;

2 стадія – формування плівкового матеріалу шляхом поливання форінтерполімерного комплекса на скляну або фторопластову поверхню з наступною конденсацією полімерів до більш глибоких ступенів перетворення. Для одержання фор-інтерполімерного комплексу (у Cl⁻-формі) готували розчини гомополімеру епіхлоргідрину і полі-4-вінілпіридину в суміші органічних розчинників ацетон-тетрагідрофуран і проводили конденсацію при постійному перемішуванні і температурі 40-50°С протягом 1-1.5 годин.

На другій стадії охолоджений до 20-25°С розчин фор-інтерполімерного комплексу виливали на скляну або фторопластову підкладку. Після чого здійснювали кінцеву конденсацію 1.5-2 години при температурі 100-120°С з одночасним видаленням розчинників до одержання однорідного прозорого плівкового матеріалу, нерозчинного у воді і органічних розчинниках. Одержані мембрани промивали водою і висушували при температурі 60-80°С. Переведення АІПК з СІ⁻-форми в $H_2PO_4^{-}$ -форму відбувався за методикою, описаною в роботі [72].

матеріал	Структурна формула	% H ₃ PO ₄ в сухій мембрані	Товщина, мкм	Міцність на розрив, МПа	Відносне видовжен ня, %
АІПК (Cl ⁻ -форма)	$CH_{2}-CH-O-CH_{2}-CH-O-CH_{2}-CH-O-CH_{2}-CH-O-CH_{2}$	_	40	9,6	58,0
АІПК (H ₂ PO ₄ форма)	$-CH_{2}-CH-O-CH-O-CH_{2}-CH-O-CH_{2}-CH-O-CH_{2}-CH-O-CH-O-CH_{2}-CH-O-CH-O-CH-O-CH-O-CH-O-CH-O-CH-O-CH-$	19,8		39,4	16,9
АІПК (H ₂ PO ₄ ⁻ -форма) 3 надлишком кислоти	$-CH_2-CH-O-CH_2-CH-O$ CH_2	54,1	20	0,8	52,2

Таблиця 2.4 – характеристики мембран АІПК

2.1.3. Іонні рідини

Протонні іонні рідини – ПІР (PIL – Proton Ionic Liquids) на основі амонійних олігоефірів – водорозчинних сполук з органічними катіонами і неорганічними аніонами (залишками сульфатної: ПІР(І), ПІР(ІІ); ортофосфатної: ПІР(ІІ), ПІР(IV), ПІР(V), та оцтової ПІР(VI) кислот). Досліджені нами ПІР були отримані взаємодією моноетанолміну та діетаноламіну з відповідними кислотами за методиками, наведеними в роботі [73]. Вірогідні структури досліджених ПІР (І-VI) наведено на рисунку 2.1. Підтвердження структури та складу подібних речовин є достатньо складною процедурою, яка вимагає використання методів ІЧ-спектроскопії, ЯМР та елементного аналізу та ін., які зазвичай використовуються на практиці хімікамиорганіками. В той же час визначення чистоти отриманих сполук, через наявність домішок є достатньо складною задачею, та вимагає пошуку нових, нетрадиційних методів їх визначення.



Рисунок 2.1 – Вірогідні структури досліджених ПІР (І-VІ)

Наряду з оцінкою чистоти синтезованих сполук, цікавим є аналіз продуктів дисоціації ПІР у воді, та оцінка вкладу важких органічних іонів та їх неорганічних або органічних протиіонів в іонну провідність та потенційну здатність до іонного обміну. Як нами було встановлено, таку оцінку можна зробити з використанням методу комп'ютерної резистометрії. Концентрацію зарядів визначали експериментально і на основі отриманих даних встановлювали, які іони переносять електричний заряд.

Діетаноламін борат є одним з перспективних варіантів іонної рідини. Його отримують взаємодією борної кислоти і діетаноламіна, який широко використовують як інгібітор корозії металів, антисептик, антипірен для деревини. Схему синтезу ДЕАБ наведено на рисунку 2.2.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \text{HN} & + \text{B(OH)}_3 \end{array} \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array} \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{} \text{HN} & \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array} \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{OH}]{} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \text{CH}_$$

Рисунок 2.2 – Схема синтезу ДЕАБ

Структура ДЕАБ була підтверджена методом ІЧ-Фурьє спектроскопії [74] та ЯМР-спектроскопії.

Синтез ДЕАБ з використанням ДЕА (98%) та борної кислоти (кваліфікації хч) проводили змішуванням компонентів і в гліцериновій бані при 120-125°С протягом 2 годин. Після відгонки води одержували прозору дуже в'язку рідину з виходом 94,74%. Продукт розчиняється у воді, частково в п-ксилолі і уайт-спіриті.

Вимірюванням концентраційних і температурних залежностей, іонної провідності та pH водних розчинів ДЕАБ (5%), з використанням положень теорії іонної провідності та електролітичної дисоціації, були визначені типи і заряди носіїв заряду та внесок носіїв заряду в іонну провідність розчинів ДЕАБ.

2.1.4. Іонообмінні смоли

В дослідженнях впливу конфігурації електричних полів на головні функціональні характеристики промислових іонообмінних смол використовували катіоніт КУ-2-8.

Розглянуто механізм впливу слабих електричних полів на кінетику обмінних процесів. В процесі іонного обміну в системі суміші іоніт-модельний розчин NaCl + NaOH реєстрували динаміку зміни хімічного складу рідини шляхом вимірювання іонної провідності методом комп'ютерної резистометрії з проточним сенсором КСH і наступною обробкою сигналу.

Серед аніонообмінників в дослідженнях використовували промислову смолу АН-2ФН, а також Purolite A400 [75-77].

Структура полімерної матриці	Полістирол, зшитий дивінілбензолом
Фізична форма та зовнішній вигляд	Прозорі золотисті сфери
Функціональні групи	Четвертинний амоній І типу
Іонна форма	Cl
Діапазон розміру частинок	+1,2 мм <2%, -0,3 мм <1%
Утримання вологи, форма Cl	48-54%
Оборотне набухання $Cl^- \rightarrow OH^-$	20% макс.
Повна обмінна ємність, форма Cl ⁻ ,	
мокрий, об'ємний	1,3 екв/л
суха вага	3,7 екв/кг
Діапазон pH, стабільність, форма OH	0-8
Робоча температура, форма Cl	До 100°С (212°F)
Робоча температура, форма ОН	До 60°С (140°F)

Таблиця 2.5 – Харастеристики смоли Purolite A400

Полімерна матриця	Гелевий кополімер стиролу і дивінілбензолу
Активні функціональні групи	сульфогрупи
Зовнішній вигляд	сферичні зерна від жовтого до темно- коричневого кольору
Розмір зерен у набряклому стані, мм	0,315-1,25
Об'ємна частка робочої фракції, %	98
Ефективний розмір зерен, мм	0,40-0,55
Коефіцієнт однорідності	1,7
Повна статична обмінна ємність,	
ммоль/см ³	≤2,0
Масова частка вологи, %	48-58
Питомий об'єм в Н-формі, см ³ /г	≥2,7
Осмотична стабільність, %	98

Таблиця 2.6 – Характеристики іонообмінної смоли КУ-2-8.

Функціональні групи	Вторинні, третинні аліфатичні аміногрупи та фенольні групи
Зовнішній вигляд	Коричневі або червонувато-коричневі зерна неправильної форми
Розмір зерен, мм	0,4—2,0
Об'ємна частка робочої фракції, %	92
Коефіцієнт однорідності	1,7
Повна статична обмінна ємність, ммоль/см ³	≤2,0
Масова частка вологи, %	≥10
Питомий об'єм в ОН-формі, см ³ /г	2,6 ±0,3

Таблиця 2.7 – Характеристики іонообмінної смоли АН-2ФН

2.2. Експериментальне обладнання

Для визначення чисел перенесення використовувалося обладнання, яке дозволяє визначити електричний опір водних розчинів солей, лугів та іонних рідин. На основі отриманих даних розраховувалися показники іонної провідності та чисел перенесення іонів, що містилися у розчині. Для визначення електричного опору досліджуваних розчинів використовували розроблені нами сенсорні низькочастотні кондуктометри з сенсорами серії КСН.

2.2.1. Проточний сенсор КСН

Проточний сенсор типу КСН (рис.2.3) призначений для вимірювання опорів розчинів в мікро об'ємах до 4-5 мм³. Основою конструкції сенсора є скляна трубка

діаметром 3 мм, в яку вмонтовані 2 електроди з платинового дроту. Електроди герметично вмонтовані в нижню частину трубки, занурену в досліджуваний розчин. Кінці електродів виведені через просвердлені в стінці трубки отвори, герметично заповнені полімерним герметиком назовні. Провідники від обох платинових електродів припаяні до них і намотані на зовнішню частину корпусу скляної трубки, і також герметично покриті епоксидною смолою.



Рисунок 2.3 – Схема конструкції сенсору КСН

2.2.2. Система для вивчення впливу температури на іонну провідність розчинів

Для вивчення впливу температури на властивості водних розчинів рідинних іонообмінників використовували інерційний термостат в ємності з об'ємом води 5 л і зовнішнім нагрівачем (рис.2.4).

Робочою частиною системи є стакан з нержавіючої сталі об'ємом 50 мл. Стакан занурений у воду, і в нього заливають незначну кількість розчину, 0.2-0.3 мл. Така кількість забезпечує рівномірний розподіл температури по об'єму порції без примусового перемішування. А використання сенсора КСН з висотою робочої частини 2 мм дає можливість в об'ємі 0.2-0.3 мл виконати вимірювання іонної провідності, занурюючи розчин нижній край сенсора КСН.

Для інтенсифікації теплообміну в стакані вода в термостаті перемішується зовнішньою мішалкою. А для запобігання випаровування порції розчину в стакані

при вимірах стакан закривають кришкою з отвором, через який вставляють трубку сенсора.



Рисунок 2.4 – Схема інерційного термостата для вивчення впливу температури на іонну провідність рідких електролітів та іонних рідин: 1 – корпус; 2 – вода; 3 – стакан з нержавіючої сталі; 4 – досліджувана порція розчину; 5 – термометр; 6 – мішалка для води; 7 – сенсор КСН; 8 – важка підставка. для утримання стакана.

2.2.3. Реактор-електролізер для дослідження процесів масоперенесення в іонообмінних матеріалах

Для вивчення процесів масообміну і чисел перенесення в іонообмінних мембранах розроблений реактор-електролізер двокамерний (РЕД). Реактор складається з двох пластмасових корпусів 80х50х20 мм (рис.2.5). В середині кожного корпусу вирізані частки 70х20х20 мм, які і є камерами реактора. Обидва корпуси стягуються 4-ма болтами. Між корпусами затискається досліджувана мембрана. Система, яка забезпечує проведення експерименту, додатково містить блок сенсора КСН з пристроями прокачування розчину, електронний блок для візуалізації показань сенсора КСН, систему вимірювання кількості розчину в обох камерах РЕД. Обидва електроди виготовлені з сітки з платинованого титану (розмір зануреної частиниточний габарит робочої камери, 70 х 20х20 мм)



Рисунок 2.5 – Схема будови та зовнішній вигляд реактора електролизера двокамерного РЕД

Для проведення досліджень процесів масообміну і чисел перенесення в іонообмінних смолах та іонних рідинах в реактор-електролізер може додаватися додаткова середня камера (рис. 2.6), обмежена з двох сторін нефільтруючими мембранами, виготовленими з целюлозної плівки товщиною 100 мкм.



Рисунок 2.6 – Схема будови та зовнішній вигляд трикамерного реактораелектролізера трикамерного (РЕТ)

Позначення на риснку: 1, 2 – катодна і анодна частини корпусу реактора, виготовленого з поліметилметакрилату (органічного скла); 3 – катод; 4 –

нефільтруючі плівки з целюлози товщиною 100 мкм; 5 – перфоровані нікелеві пластини товщиною 50 мкм; 6 – середня робоча камера для досліджуваного іонообмінника; 7 – електроліт; 8 – анод; 9 – гумові герметизуючі прокладки товщиною 0,5 мм.

Така конструкція реактору електролізеру дає змогу проводити дослідження массообмінних процесів в дуже невеликих об'ємах (до 5 мл) досліджуваних речовин (диспергованих іонообмінних смол та іонних рідин).

Для вимірювання іонної провідності тонких та не армованих мембран типу АШК методом іtn-резистометрії був сконструйований пристрій (рис. 2.7) що встановлюється в реактор-електролізер і обмежує габаритні розміри вікна для мембрани, що дозволяє проводити дослідження мембран гранично малої площі. Він складається з двох товстих (10 мм) симетрично розташованих пластин (1), які не деформуються при стисканні. Точність співпадіння відносного положення обох пластин забезпечена двома спеціальними штифтами на пластинах (2), знизу і зверху. В кожній з пластин відфрезерувано прямокутна область (4) розміром 10х30 мм, на яку накладали зволожену і розправлену мембрану.



Рисунок 2.7 – Пристрій для роботи з надтонкими мембранами, де: 1 – корпус пластини; 2 – резинова прокладка; 3 – вікно для вимірювання опору мембрани; 4 – розмір зразка мембрани для вимірювань

2.2.4. Установка IONIT для дослідження процесів масоперенесення в дисперсних системах (іонообмінних смолах)

Для вивчення процесів іонного обміну в промислових іонітах були сконструйовані установки серії ІОΝІТ (рис.2.8).



Рисунок 2.8 – Схема будови установки IONIT: 1 – корпус із нержавіючої сталі, 2 – мішалка з електроприводом; 3 – варіант сенсора КСН в стальному корпусі; 4 – резистометр; 5 – внутрішній нагрівач в стальному корпусі; 7 – контактний термометр; 8 – фільтр для затримки кульок іонітів

Корпус установки – циліндр із нержавіючої сталі, з термостабілізаційним шаром на зовнішній поверхні. Мішалка (2) з електроприводом, сенсор іонної провідності (3) розчину КСН, контактний термометр (7) з електромагнітними реле встановлені на кришку установки. Окремо встановлено перистальтичні насоси для перекачки розчину через трубку сенсора КСН (8).

В корпус установки завантажується точно виміряна кількість іонообмінної смоли і точно виміряна кількість бідистильованої води. Відмітки часу починаються з моменту завантаження установки і автоматично записуються з інтервалом 2 с безпосередньо в таблицю EXCEL комп'ютера через проміжний пристрій.

2.2.5. Модифікована конструкція установки IONIT-2

Модифікована установка IONIT-2 (рис. 2.9) призначена для роботи в умовах продувки через досліджуваний розчин водню, необхідного для гальмування наслідків можливої карбонізації лугів (продукт іонного обміну). Система генерації водню електролізом NaOH змонтована окремо і містить двокамерний електролізер (14), систему очищення і зволоження водню (15).



Рисунок 2.9 – Схема установки з генератором водню для дослідження динаміки іонного обміну

Установка IONIT-2 змонтована в сталевому корпусі діаметром 100 мм та висотою 103 мм. На бічну поверхню установки, для обігріву, намотано ніхромовий дріт (2). закритий азбестовим шаром. Регулювання температури забезпечуються блоком з контактного термометра (3) та реле (4). Система терморегулювання працює від трансформатора (5) з вихідною напругою до 50 В. В установці передбачено циркуляцію розчину пропелерною мішалкою (6) з електродвигуном, що працює від регульованого джерела постійної напруги (7). Циркуляція розчину призначена для забезпечення однорідності температурного та концентраційного полів в установці.

Для запобігання контакту хімічної системи установки із зовнішньою атмосферою в щільно закриту кришкою внутрішню камеру установки подавали чистий водень від мембранного електролізера (14) через ємність з водою (15), що поглинає пари електроліту.

РОЗДІЛ З. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ІОННОГО ОБМІНУ

3.1. Контроль процесів іонного обміну в водних розчинах солей, лугів та іонних рідин

В сучасних технологіях широко використовують регулятори і контролюючі прилади з вмонтованими сенсорами концентрацій речовин (кондуктометрами) або пов'язаних з концентраціями значень питомої іонної провідності розчинів к.

3.1.1. Розробка резистометричного сенсору для визначення електричного опору водних розчинів електролітів

В рамках даного розділу, за метою була розробка недорого, простого у використанні та ефективного сенсору для дослідження властивостей рідин з іонною провідністю. Сконструйовані нами прилади на основі сенсорів серії КСН призначені для реєстрації опору розчину в швидких обмінних процесах безпосередньо в розчині без відбирання проб [78].

Прилад складається з електронного блоку (додаток Б) і виносного сенсора. Корпус сенсора виконано з скляної трубки, з внутрішнім діаметром 30 мм. Він працює на частоті імпульсного знакозмінного струму частотою 4 кГц. Завдяки відсутності електрохімічного руйнування стало можливим використання двохелектродної схеми сенсора. Електроди виготовлені з платини, що дає можливість використовувати сенсор при необхідності також і в кислотних розчинах.

У електронній схемі резистометра (Додаток Б) процесор формує стабілізовану напругу 5 В. Ця напруга надходить на два окремі входи мікропроцесора. Процесор програмно формує однакові пари прямокутних імпульсів напруги протилежної полярності, щоб сумарний струм був нульовим, що гарантує відсутність електрохімічних реакцій навіть при низьких частотах. Імпульсний струм проходить через дільник напруги (рис. 3.1).



Рисунок 3.1 – Принцип вимірювання опору в резистометрах серії КСН

Дільник напруги складається з двох опорів – опору розчину R_X і резистора $R_2 =$ const = 677 Ом. У позитивному імпульсі струму вимірюється падіння напруги U_2 на резисторі R_2 , а опір розчину обчислюється програмою так:

$$I = \frac{U_0}{R_X + R_2} = \frac{U_X}{R_X}$$

$$U_X \cdot (R_X + R_2) = U_0 \cdot R_X = U_X \cdot R_X + U_X \cdot R_2$$

$$U_X \qquad (3.1)$$

$$U_X = U_0$$

$$U_0$$

$$R_X = R_2 \cdot \frac{U_X}{U_0 - U_2}$$
, afo $R_X = R_2 \cdot \frac{U_0}{U_2} - R_2$
(3.3)

Метою використання кондуктометричних сенсорів є визначення концентрації С або однієї речовини, або сукупності деяких відомих речовин. Зв'язок між значенням к середовища і концентрацією визначається законом Ома для провідника довжиною *L*:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{L}{S}$$
(3.4)

де S-площа перетину провідника,

 $L/S = K_S$ – константа сенсора

Із рівняння (3.4) розмірність константи $K_S -$ см $^{-1}$, а за даними калібрування підраховується і значення константи в калібрувальному розчині:

$$K_s = R \cdot \kappa^{-1}$$

(3.5)

60

На перший погляд значення $K_S = L/S$ повинно визначатись лише геометрією робочої частини сенсора. Але насправді калібровка дає значення K_S , яке залежить від виду калібрувального розчину (речовини) і концентрації.

Метою кондуктометричного аналізу є визначення концентрації досліджуваної речовини у розчині. Ця операція виконується через емпіричний вираз:

$$C = K_{S3} \cdot R^{-1} \tag{3.6}$$

де *R*-безпосереднє значення сигналу сенсора, а константа K_{S3} – додатковий параметр з розмірністю [Ом·г-екв·См⁻¹].

Простий вираз (3.6), закладений в програму роботи вимірювального приладу, по сигналу сенсора може видати управляючу команду в потрібній формі (як число на екрані якогось приладу або як команда на відповідний регулятор промислової системи).

Якщо кондуктометр призначено для використання в широкій області концентрацій, область розділяють на декілька зон і для кожної зони виконують окрему операцію калібрування та визначають всі функціональні параметри сенсора.

3.1.2. Калібрування сенсорів

Кожний сенсор КСН має індивідуальні неповторні характеристики, зареєстровані у технічному описанні приладу. Це три головних параметри – умовна «константа» сенсора K_s, хімічний склад розчину, в якому проводилось калібрування, та інтервал концентрацій розчину, де гарантується помилка в межах *ε* ≤ ±1%.

Калібрування здійснювали, виконуючи прямий експеримент.

Готували розчин обраного електроліту C_0 з початковим об'ємом V_0 і заданою температурою.

Поступово додавали точно зважені порції води dV і проточним сенсором вимірювали значення опору R_N і підраховували значення концентрації C_N , в N-ному рядку стовпця вимірів, $N = 1 \dots N_F$.

Концентрацію підраховували з рівняння для даного сенсора:

$$C_N = \frac{K_S}{R_N}$$

(3.7)

Точну форму концентраційної функції іонної провідності знаходили з довідника апроксимацією

$$\lambda = a_0 + a_1 \cdot C + a_2 \cdot C^2 \tag{3.8}$$

На рисунках 3.2 та 3.3 показаний результат дослідів, виконаних з використанням сенсора КСН-23 в розчині NaOH, С \leq 0.5 моль/л. Точки побудовані на графіках за формулою (3.5) при трьох довільно обраних значеннях константи сенсора K_S . Лінії – апроксимація точкових графіків поліномом 2 ступеню по формулі (3.8). Константи підбирались такими, щоб лінії апроксимації екстраполювались точно на лінію С=0,02 моль/л. Точки в області С<0.02 моль/л довідникові дані для електроліту NaOH [79].



Рисунок 3.2 – Залежність іонної провідності розчинів NaOH від концентрації за даними калібрування сенсора КСН-23 при різних значеннях *K*_{S.}



Рисунок 3.3 – Калібраційні графіки сенсора КСН-23 в розчинах NaOH+NaCl, C= 0.1-1 моль/л. Відношення NaOH:NaCl = 1:2. Початковий фрагмент графіка 0-0.1 моль/л – апроксимація даних довідника

Досліди проводили з розчинами NaCl, NaOH, Na₂CO₃, CH₃COOH і сенсорами, КСН-22, КСН-23. В кожному досліді сигнал сенсора за допомогою спеціально сконструйованого мікропроцесорного резистометра передавався або на дисплей резистометра (для повільних процесів), або в EXCEL-таблицю комп'ютера (для швидких процесів в досліджуваних розчині), де оброблявся спеціальними математичними алгоритмами для фіксації результатів.

Головною кількісною характеристикою сенсора є «константа сенсора». Насправді цей параметр не є константа. Він залежить від хімічного складу досліджуваного розчину і концентрацій компонентів

При математичній обробці даних досліду підбирали таке значення K_s , при якому експериментальні точки на графіку 1/R = f(C), співпадали з графіком апроксимації поліномом 3 ступеню. Знайдене таким чином значення константи сенсора K_s вірне лише для даного розчину і даних умов. Знайдені емпіричні значення констант сенсорів наведені в таблиці 3.1

Електроліт	K_S , cm ⁻¹	K_{SI} , См·см ⁻¹ г-екв ⁻³	K_{S3} , г-екв \cdot Ом	
КСН-22				
NaOH	2,45	200–210	12–20	
		$K_{SI} = 198,28-231,63 \times (C)$	$K_{S3} = 11,469 -$	
		$+203,04 \times (C)^2$	$3,7515(1/R)+14718(1/R)^2$	
NaCl	4,15	150–293	$20-32 K_{S3} =$	
		$K_{SI} = 198,28-231,63 \times (C)$	20,681+631,31(1/ <i>R</i>)+3498,7(1/ <i>R</i>) ²	
		$+203,04\times(C)^{2}$		
	<u> </u>	КСН-23		
NaOH	7	100	41–31	
			$K_{S3} =$	
			30,336+302,73(1/R)+34710(1/R) ²	
NaCl	5,5	85	71–62	
			$K_{S3} = 60,666 + 1526,5(1/R) -$	
			$10004(1/R)^2$	
Na ₂ CO ₃	5,2	60	95–66	
			$K_{S3} = 64,06+2000(1/R)$	
			$+603099(1/R)^2$	
NaOH +	13	1000	69,8–45,5	
NaCl, 1:2			$K_{S3} =$	
			43,945+461,27(1/R)+60018(1/R) ²	
NaOH +	11	700-200	61,2–36,1	
NaCl, 2:1			$K_{S3} =$	
			34,233+294,55(1/R)+43457(1/R) ²	
H ₂ SO ₄	0,3	-	-	
CH ₃ COOH	5,5	-	-	

Таблиця 3.1 – Значення «констант» *K*^S сенсорів КСН-22, КСН-23

3.1.3. Точність показань сенсорів

Серію калібрувальних дослідів було виконано для того, щоб встановити межі допустимої похибки сенсора і області, в яких сенсор забезпечує найменшу похибку 1-2%. Точне значення знаходиться приблизно при значенні опору резистора $R_2 = 677$ Ом, який є елементом електронної схеми (рис. 3.1). При зростанні або зменшенні сигналу сенсора похибка зростає (рис. 3.4).



Рисунок 3.4 – Залежність середньоквадратичної похибки показання сенсора КСН-23 від логарифма показання опору розчину. Дослід виконано в розчині NaOH

Розгляд процедури калібрування кондуктометричних сенсорів показує, що їх головна характеристика K_s , що позначається терміном «константа сенсора», в дійсності є умовним параметром, числове значення якого залежить не тільки від типу та конструкції сенсора, але і від області його експлуатації — хімічного типу, що визначається речовини чи комбінації речовин. Наближено значення «константи» можна оцінити з геометричних параметрів робочої зони сенсора. Всі інші характеристики сенсора також є змінними величинами, але залежать не тільки від хімічного типу розчину, а й від його концентрації. У вигляді функціональних залежностей вони можуть бути визначені шляхом обробки даних калібрування сенсора та довідкових даних про фізико-хімічні властивості середовища, в якому проводиться вимірювання

3.2 Розробка методу визначення чисел перенесення іонів в іонообмінних матеріалах

Числа перенесення іонів дають непряму оцінку якості іонообмінників. Для точного визначення чисел перенесення іонів у матеріалах з іонообмінними властивостями — іонообмінних мембранах, іонообмінних смолах рідиннофазних іонообмінниках та іонних рідинах, нами було розроблено новий метод диференційної іtп-метрії. Метод використано для надання альтернативної спрощеної оцінки функціональних властивостей іонообмінних матеріалів, які використовують на підприємствах різних галузей промисловості. Первинним результатом кожного експерименту були функції динаміки зміни концентрації електроліту $C(\tau)$ у катодній та анодній камерах реактора-електролізера, де в процесі електролізу фіксували динаміку показань розробленого нами проточного резистометричного сенсора КСН. Ефективне число перенесення іtп визначали математичним обробленням даних за допомогою системи апроксимаційних функцій [80].

Метод являє собою електроліз розчину простого електроліту, наприклад, NaOH чи NaCl, протягом до $\tau_{MAX} \approx 30$ хвилин. В результаті електролізу одержують кількісну характеристику іонообмінного матеріалу — число перенесення рухомого іона. Електроліз проводять в двокамерному реакторі-електролізері з катодною (-) і анодною (+) камерами, які розділяє досліджувана іонообмінна мембрана. Протягом електролізу в камерах концентрація електроліту змінюється в інтервалі від значення C_0 на початку досліду до значення C_{τ} в кінці досліду В результаті експерименту одержують дві функції залежності числа перенесення від часу. Вони підраховуються як результат процесів масообміну в обох камерах реактора-електролізера електроміграції іонів та електродних реакціях:

$$n_{1}^{+}(\tau) = \frac{(C_{0} - C_{\tau}) \cdot V_{\tau}}{((I \cdot \tau)/26, 8)}$$

$$n_{2}^{+}(\tau) = 1 - \frac{(C_{\tau} - C_{0})}{C_{\tau}}$$
(3.9)

(3.10)

де *V* τ – об'єм електроліту в камері, що може змінюватися протягом досліду,

(*I* τ) – поступово зростаюча кількість пропущеного протягом електролізу заряду.

Формула (3.9) враховує, що можлива зміна об'єму розчину в камері $V(\tau)$ в експерименті досить помітна. А формула (3.10) вірна лише при незмінному об'ємі електроліту *V=const* у тій камері реактора-електролізера, в якій вивчаються процеси.

Первинними результатами експерименту є значення опору розчину $R\tau$ (10–15 точок), миттєве значення струму $I(\tau)$ і момент здійснення виміру. Цей пакет даних обраховується спеціальним алгоритмом, у якому використані програми табличного процесора Excel і апроксимаційні формули, головним чином у вигляді лінійних поліномів до 3 ступеню. Сукупність послідовно проведених математичних процедур і технічних елементів інтерфейсу з комп'ютером складає сутність розробленого нами методу комп'ютерної резистометрії.

Еквівалентну (молярну) іонну провідність λ визначають як зворотне значення добутку $1/(R\tau \cdot C)$, залежного від концентрації С

$$\frac{1}{R_{\tau}} \approx \lambda \cdot C$$

(3.11)

Таким чином можна отримати для кожної з камер дискретний ряд точних значень числа перенесення $n = f(\tau)$.

Методом комп'ютерної резистометрії одержують для обох камер дискретні рядки значень числа перенесення, $n = f(\tau)$.

Кожний рядок точно відображує результат експерименту, записаного в моменти вимірювання. Але рядок має досить значні випадкові відхилення значень $R\tau$ та $I\tau$. Флуктуації утворюються внаслідок коливань показань вимірюваних параметрів (R, Om та I, A) і значень моментів вимірювання τ . Наявність флуктуацій параметрів і не дозволяє визначити одне число $n^+=itn^*$, яке було б характеристикою досліджуваного матеріалу.

Для виключення впливу флуктуацій, в методі диференційної іtn-метрії рядки первинних функцій $R(\tau)$ та $I(\tau)$ замінюють їх математичним моделями у форміі

апроксимаційних поліномів до 3-го порядку типу $y=a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3$. Ці функції не мають розривів або стрибків, тому їх використання дає можливість перейти від дискретних до безперервних функцій. Саме з цих функцій будують спеціальну Ψ_{τ} функцію диференціала числа перенесення:

$$\Psi_{\tau} = itn^* \cdot \frac{\Delta itn^*}{\Delta \tau}$$
(3.12)

Для деяких гомогенних мембран у розчині NaOH.на рисунку 3.5 наведено приклад побудови функцій Ч₁.



Рисунок 3.5 – Ѱт -функції диференціалу числа перенесення itn* у малому (а) і великому (б) масштабах для гомогенних мембран із целюлози, MA-40 і Nafion-117

Точне значення ефективного числа перенесення itn* одержують екстраполяцією функції Ψ_{τ} , одержаної в експерименті, на початок цього ж експеримента $\tau=0$. Інколи будемо використовувати таку форму позначення: n^{Na} =itn*=0,0157. Така форма означає, що в цьому контексті окремий символ (*n*) є лише позначенням змінного числа перенесення, значення якого залежить від невідомих чинників і не є достатньо інформативним. Запис n^{Na} =0,0157 був би невірним, бо вступав би у протиріччя із змінністю значень n^{Na} у часі.

Для мембрани МА-40 знайдено значення ефективного числа перенесення катіона *n*^{*Na*}=itn*=0,0157. На мембрані з целюлози, просоченого розчином NaOH,

знайдено n^{Na} =itn*=0,1901, що збігається з довідковими даними [81]. Узгоджується з літературними даними [82] також значення n^{Na} =itn*=0,96 для мембрани Nafion. На рисунку 3.5а для зручності використано шкалу з максимальним значенням $(1-\Psi\tau) = 0,2$

Таким чином, для спрощених умов (бінарний електроліт, гомогенна мембрана) метод диференційної іtn-метрії дозволяє точно визначати число перенесення іонів Na⁺.

Але немає ніяких протипоказань для того, щоб цей метод використати також у складніших умовах для інших об'єктів, наприклад, для диспергованих іонообмінних смол.

Дослідження виконувались на виготовленій нами експериментальній установці РЕТ (розділ 2.2.3, рис. 1.6) з електродами в формі платинованої титанової сітки. В обидві камери заливали по 19–23 см³ розчину відповідно до програми досліду. Камера із змінною товщиною 0,5-2 мм обмежена з обох боків целофановими мембранами товщиною 100 мкм.

Слід зауважити, що картина електричного поля в камерах реактораелектролізера визначається його конструкцією. Для попередження негативного впливу електричного поля на точність вимірювань потрібно, щоб поле було однорідним, а поле на зображенні (рис.3.6) мало б вигляд прямих горизонтальних ліній. Ці умови відповідали б рівномірному розподіленню густини струму по площі електродів 2×5 см². Для забезпечення однорідності електричного поля обидва електроди із титанової платинованої сітки виготовлені з габаритним розміром, рівним робочій площі камер у площині, перпендикулярній до ліній струму.



Рисунок 3.6 – Схема нелінійного електричного поля в трикамерному реакторіелектролізері РЕТ, яке виникає при невідповідності розмірів електродів та електродних камер: 1 – катод; 2 – анод; 3 – середня робоча камера для досліджуваного іонообмінника; 4 – нефільтруючі целюлозної плівки 100 мкм; 5 – перфоровані пластини з нікелю

3.2.1. Техніка аналізу властивостей іонообмінних смол в процесі їх регенерації Внутрішня камера реактора-електролізера РЕТ призначена для досліджень матеріалів, які відрізняються від простих мембран фізичною будовою (порошки, суспензії рідина/тверда фаза, емульсії рідина/рідина), але здійснюють ту ж саму функцію об'єкта, для якого потрібно виміряти число перенесення.

При вивченні властивостей диспергованих іонообмінних смол камеру щільно заповнювали частинками іонообмінної смоли, наприклад, аніонітом purolite A-400 або катіонітом КУ-2-8. З метою запобігання можливих рухів частинок смоли камеру стискували між перфорованими пластинами з нікелею. Повний скомпонований пакет герметично стискували чотирма болтами. У досліді сенсором КСН кожні 1-3 хвилини вимірювали значення параметрів в катодній і анодній камерах реактораелектролізера. Комп'ютерним обробленням цих даних одержували функції часової динаміки концентрацій C(t) у катодній та анодній камерах. В експериментах тривалістю 30 хвилин (по 15 хвилин для вимірювань у кожній камері) для оброблення первинних даних використовували метод комп'ютерної резистометрії. Спеціальне математичне оброблення результатів масообмінних процесів, які здійснювали в катодній та анодній камерах реактора-електролізера, виконували за програмами апроксимації поліномами 2-3 ступенів. Результатом математичного оброблення було визначення числа перенесення іона, концентрацію якого фіксували в експерименті.

3.2.2. Механізм обміну в умовах рівноваги.

Проаналізуємо закономірності встановлення іонообмінної рівноваги в твердій фазі на прикладі насиченої розчином NaOH відомої катіонообмінної смоли KУ-2-8 у робочій Na⁺-формі і повною обмінною ємністю 1,9 моль/кг. У практиці досліджень процесів іонного обміну рівноважний стан системи смола-розчин можна досягнути в скляному хімічному стакані, який заповнюють сумішшю зваженої кількості смоли і води. Суміш постійно перемішують і витримують декілька годин, спостерігаючи зміну концентрації рухомого іона, який переходить із смоли у розчин. Паралельно із смоли у розчин рухаються протиіони. Розглянемо тепер одну частинку іонообмінної смоли КУ-2-8, у якій містяться рухомі протиіони Na⁺ і фіксовані аніони OH⁻, які хімічно зв'язані з елементами структури в матриці смоли.



Рисунок 3.7 – Профілі концентрацій іонів у смолі в окремі послідовні моменти часу (а) і часова зміна концентрації рухомого іона C_{cp} (б)

При $\tau \to \infty$ залежність $C_{cep}(\tau)$ асимптотично наближається до межі C_{cep}^{max} . Зелена діагональ— динаміка часової зміни середньої концентрації в процесі насичення або регенерації (нелінійна шкала часу)

Розглянемо модель частинки смоли, яка має форму пластинки (рисунок 3.7а), яка контактує з ідеально гомогенізованим розчином NaOH. Приймемо, що концентрації компонентів в об'ємі частинки в процесі встановлення обмінної рівноваги змінюються так, як показано на рисунку. Але сама частинка залишається однорідною і має середню концентрацію C_{cep} . Це припущення не пошкоджує результати наступного теоретичного аналізу, але попереджує виникнення математичних ускладнень.

Звернемо увагу на те, що на рисунку 3.76 графік $C_{cp}(\tau)$ має характерну для дифузійних процесів експоненційну монотонну форму:

$$C_{cep} = C_{cep}^{max} \cdot [1 - \exp(-\tau)]$$
(3.13)

Але тут аргументом експоненти є розмірне число τ . Вираз (3.13) буде коректнішим, якщо в показник експоненти ввести характерний час процесу τ^* . Тоді показником експоненти буде безрозмірне число

$$C_{cep} = C_{cep}^{max} \cdot \left[1 - \exp(-\frac{\tau}{\tau^*}) \right]$$
(3.13)

де значення виразу в квадратних дужках $C_{cep}/C_{cep}^{Max} = (1 - e^{-1}) = 0,631.$

$$\frac{d}{d\tau}C_{cep} = -\exp(-\frac{\tau}{\tau^*})$$
(3.14)

Похідна від (3.13) має від'ємне значення бо у процесі іонного обміну швидкість дифузійного процесу зменшується внаслідок опору середовища дифузійному потоку, а параметр т* якраз і характеризує цю швидкість.

Зауважимо, що максимальна концентрація NaOH у насиченому іонами Na⁺ іоніті КУ-2-8 дорівнює 0,0265 моль·см⁻³. У водному середовищі, яке контактує із смолою, концентрація іонів Na⁺ на 3 порядки менша і практично нульова у порівнянні

з фазою іоніту. У процесі іонного обміну у смолі рухаються іони Na⁺ та іони OH⁻., які утворюють два потоки однакових зарядів і з протилежними знаками –Обидва іонні потоки рухаються паралельно в одному напрямку, бо в процесі іонного обміну один з іонів поглинається, а другий одночасно утворюється:

$$R-SO_3Na^+ \leftrightarrow R-SO_3+Na^+$$

(3.15)

Тут позначення відповідає фрагменту структури смоли R-SO₃⁻, зв'язаному з іоном Na⁺ хімічними зв'язками, а символ ↔ відповідає рівноважному стану обмінного процесу.

Внаслідок впливу механізмів іонного обміну в процесі руху у твердій фазі смоли одні іони поглинаються і їх концентрація спадає до найменшого рівня на виході. Іони протилежного знаку переходять у контактуючий розчин, і їх концентрація в смолі теж спадає.

В об'ємі смоли конвекція відсутня, тому в дифузійному процесі там формуються концентраційні функції C(x), і градієнти концентрації іонів. Градієнти $(dC/dx)^{Na}$ і $(dC/dx)^{Cl}$, також змінюються синхронно і за напрямком і за значеннями.

У фізичному експерименті можна перш за все вимірювати зміну концентрації розчину. Тривалість досліду т_{ЕХ} із постійним перемішуванням триває кілька годин.

В роботі смола збіднюється, і графіки концентрацій на рис. 3.7 теж змінюються з часом. Але в короткому експерименті зміна стану іонообмінної смоли незначна у порівнянні з багатодобовими циклами поглинання домішок – регенерації. Концентраційні функції іонів при цьому практично стаціонарні, а формульовані висновки – коректними.

У дифузійному шарі розчину товщиною Δ , набагато більшої товщин δ дифузної частини ПЕШ (подвійного електричного шару, $\Delta >>\delta$), формується деякий ефективний коефіцієнт дифузії D_{\pm} та співпадаючі швидкості і напрями руху іонів, $g^{OH} = g^{Na}$:

$$D_{\pm} = \frac{2D^{Na} \cdot D^{OH}}{D^{Na} + D^{OH}}$$
(3.16)
$$g^{OH} = -D_{\pm} \cdot \frac{dC^{OH}}{\Delta}$$

$$g^{Na} = -D_{\pm} \cdot \frac{dC^{Na}}{\Delta}$$
(3.17)

(3.18)

Дифузійний потенціал утворюється в розчинах, де є градієнт концентрації електроліту і відмінні рухливості іонів. Утворюється він і на поверхні іоніту. У відповідності з рівнянням Планка-Гендерсона [95], на межі розділу фаз виникає дифузійний потенціал, який є лінійною функцією різниці чисел перенесення іонів:

$$E_{DIF} = \frac{D^{Na} - D^{OH}}{D^{Na} + D^{OH}} \cdot \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right) = (n^{Na} - n^{OH}) \cdot \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$
(3.19)

де *C*₂ і *C*₁ – концентрації на межі фаз.

:

Однаковість потоків обох іонів через межу розділу фаз забезпечують електричні поля, які виникають в обох фазах і автоматично підтримують необхідні для цього концентраційні профілі $C^{OH}(x) = C^{Na}(x)$ у фазах.

Якщо використати формулу Нернста – Ейнштейна:

$$D = \nu^0 \cdot \left(\frac{RT}{zF}\right) \tag{3.20}$$

де v^0 – рухливість іона за умови $C \rightarrow 0$, для простого електроліту при $v_+ = v_-$, то отримаємо вирази для обох іонних потоків:

$$g^{OH} = \frac{RT}{z_+F} \cdot \frac{1}{C_+} \cdot \frac{dC_+}{dx} - \nu_+^0 \cdot \frac{dE}{dx}$$
(3.21)

$$g^{Na} = \frac{RT}{z_-F} \cdot \frac{1}{C_-} \cdot \frac{dC_-}{dx} - \nu_-^0 \cdot \frac{dE}{dx}$$
(3.22)

Згідно із законом електронейтральності обидва потоки однакові. При рівновазі однаковими будуть і градієнти концентрації для обох іонів. При інтегруванні системи (3.21, 3.22) підраховують ефективний коефіцієнт дифузії D^{\pm} за (3.16) та значення дифузійного потенціалу E_{DIF} по (3.19).

Із системи рівнянь Планка-Гендерсона (3.21, 3.22) видно, що дифузійний потенціал набуває такого значення, при якому дифузійна і міграційна складові протилежні за напрямом (обидва доданки в кожному рівнянні) і зрівнюються між собою.

У рішенні (3.21, 3.22) по координаті *х* на рис. 3.7а змінюються числа перенесення обох іонів. В електроліті числа перенесення такі ж самі, що у розчині NaOH : $n^{Na}=0,38$, $n^{OH}=0,62$. У твердій фазі смоли КУ-2-8 у напрямі межі x=0 числа перенесення змінюються – для іона n^{Na} ЧП зростає, а для n^{OH} – зменшується. При $\tau \rightarrow \infty$ профіль концентрації повинен стати лінійним, а числа перенесення при x=0 мають бути $n^{Na}=1$, $n^{OH}=0$. Реально в першому наближенні профілі концентрації можна вважати як стаціонарні. Таким чином, їх використання для аналізу рівнянь (3.20 – 3.22) є припустимим.

3.2.3. Дослідження електролізу розчину NaOH в РЕТ із сепаратором на основі смоли КУ-2-8.

Проаналізуємо параметри процесів в електролізі розчину із стиснутим шаром катіоніту КУ-2-8 у середній камері 6 реактора-електролізера (розділ 2.2.3, рис.2.6). Об'єм камери (–) 20 см³ та камери (+) 22,85 см³. Те, що NaOH є простим повністю дисоційований електролітом, забезпечує точність розрахунків експериментальних даних і одержання коректних висновків.

В дослідах об'єм смоли в камері 6 з товщиною 0,16 см був 0,16*10 = 1,6 см³. Якщо припустити частку об'єму простору між частинками смоли при конфігурації сфер за формулою Гауса як 26%, тоді об'єм смоли буде 1,6*(1-0,26) =1,184 см³. При щільності смоли 1,06 г/см³ маса порції смоли буде рівна 1,184·1,06=1,255 г. При цих умовах теоретична повна статична обмінна ємність (ПСОЄ) порції КУ-2-8 рівна 1,255 Γ ×0,0265 моль·см⁻³= 0,03138 моль. Запишемо вирази для потоків Na⁺ і OH– при електролізі в частинці смоли, контактуючій з розчином NaOH:

$$g_{MIGR}^{Na} = \frac{I \cdot q^{Na}}{\tau} \cdot n^{Na}; \ g_{MIGR}^{OH} = \frac{I \cdot q^{OH}}{\tau} \cdot n^{OH}$$
(3.23)

де n^{Na} , $n^{OH}=1-n^{Na}$ – табличні числа перенесення іонів, $-n^{OH}=0,62$, $n^{Na}=0,38$ [79].

Для електродної реакції вирази (3.23) не містять значень чисел перенесення. Числа q^{Na}= 0,858 і q^{OH}= 0,634 г/(А·год) – електрохімічні еквіваленти іонів.

Із рівняння (3.23) знайдемо зміну мас іонів у камері (–) протягом експерименту τ=15 хвилин (нижні індекси _{MIGR, REAC} означають іонну міграцію і реакцію):

$$m^i = (I \cdot \tau) \cdot q$$

 $m^{Na}_{MIGR} = 1,12 \cdot 10^{-6}, m^{OH}_{MIGR} = -1,83 \cdot 10^{-6}, m^{OH}_{REAC} = 2,95 \cdot 10^{-6}, m^{H20}_{REAC} = -2,95 \cdot 10^{-6}$

⁶ моль.

Аналогічний результат одержимо по камері (+):

 $m^{Na}_{MIGR} = -1,30 \cdot 10^{-5}, m^{OH}_{MIGR} = 2,12 \cdot 10^{-5}, m^{OH}_{REAC} = -3,41 \cdot 10^{-5}, m^{H20}_{REAC} = 4,27 \cdot 10^{-5}$ моль

Числа перенесення для бінарного електроліту NaOH розраховували за простими формулами, які утворені з рівнянь балансу (3.9) і (3.10) камери (–):

$$n_1(\tau) = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V_\tau}{((I \cdot \tau)/26,8))}; \ n_2(\tau) = \frac{(C_\tau - C_0)}{C \cdot \tau}$$
(3.25)

(3.24)

Елемент процесу	КУ-2-8 NaOH
Сумарний баланс мас, камера (–), моль	9,03.10-7
Сумарний баланс мас, камера (+), моль	$-2,17 \cdot 10^{-5}$
Повна статична обмінна ємність, моль/кг	1,9
ПСОЄ порції смоли 1,255 г, моль	0,03138
Експеримент,	
камера (–), прибуток NaOH, моль	0,0000382
камера (+), втрата NaOH, моль	0,0000366
Динаміка концентрації в камерах	
камера (–), моль/л	0,0200-0,0181
камера (+), моль/л	0,0200-0,0173
Itn*(Na ⁺), розрахунок по камері (–)	0,924
Itn*(Na ⁺), розрахунок по камері (+)	0,910
$\Psi(\tau \rightarrow 0, Na^+)$, розрахунок по камері (–)	1,002
$\Psi(\tau \rightarrow 0, Na^+)$, розрахунок по камері (+)	-0,999

Таблиця 3.2 – Параметри процесу електролізу розчину NaOH

Itn*– екстрапольоване на початок досліду τ→0 значення диференціалу Ψфункції, яке відображує незалежне від умов число перенесення катіона.



Рисунок 3.8 – Графік функції катіона для смоли КУ-2-8 та Purolite A400

3.2.4. Дослідження електролізу розчину NaCl в PET із сепаратором на основі смоли Purolite A400

Проаналізуємо тепер інтерпретацію результатів електролізу розчину NaCl при наявності аніоніту PuroliteA-400. В процесі електролізу в результаті катодної реакції

$$H_2O + e \rightarrow 1/2 H_2 + OH^-$$

(3.26)

утворюються іони ОН⁻, і відбувається перенесення заряду трьома іонами – Na⁺, OH⁻ і Cl⁻.

На жаль, виміряне значення питомої іонної провідності к при наявності трьох іонів неоднозначне, бо дає два значення концентрації. Це зауваження пояснює рисунок 3.9, де зображені калібрувальні графіки сенсора КСН-23 в розчинах NaOH+NaCl. Графіки побудовані на основі точних довідникових даних електропровідності іонів, апроксимованих поліномами 2-го порядку.

З рисунку 3.9-а бачимо, що значення к=0,007 Ом⁻¹·см⁻¹ спостерігається при двох концентраціях – 0,039 і 0,05 моль/л. Якщо провести лінію по ординаті к – при концентрації 0,045 моль/л можна одержати два значення к – 0,006 і 0,0078 Ом⁻¹·см^{-1.}



Рисунок 3.9 – Калібрувальні графіки сенсора КСН-23 і тривимірний аналог графіків α=C^{NaOH}/(C ^{NaOH} +C ^{NaCl}) – відношення концентрацій в розчині NaOH +NaCl



Рисунок 3.10 – Розраховані графіки динаміки концентрацій іонів Na⁺, OH⁻ і Cl⁻ за даними експерименту в камері (–) реактора-електролізера. Експериментальні точки апроксимовані поліномом другого порядку

Неоднозначність концентрацій зумовлює і неоднозначність змісту чисел перенесення. Визначимо їх так.

На рисунку 3.10 наведені розраховані з експериментальних даних $d(I\tau) = f(\tau)$ дискретні графіки динаміки іонних концентрацій в камері (–). В катодній реакції іон Cl[–] не приймає участі, але мігрує в полі градієнта потенціалу і дає внесок в підрахунки чисел перенесення.

Розрахована по експериментальних концентрація іона OH⁻ нелінійно зростає в досліді. Розбіг розрахованих значень концентрацій в точках I(τ) великий, і апроксимаційний графік на рис. 3.10 починається не з нуля.

$$C^{OH} = 1 \cdot 10^{-6} + 9 \cdot 10^{-7} \tau - 2 \cdot 10^{-7} \tau^2, C^{Na} = C^{OH} + C^{Cl}, \text{ моль· см}^{-3}$$
(3.27)

Результати розрахунків параметрів процесу в камері (–) наведені в таблиці 3.3.

Частка	концентрації С, моль/л	λ , Ом ⁻¹ моль ⁻¹ см ²	$\kappa = C \cdot \lambda, C \mathbf{M} \cdot \mathbf{C} \mathbf{M}^{-1}$	$n^{Z}(\Pi)$
Na ⁺	0,218	42	0,013	0,111
Cl-	0,564	63,5	0,053	0,438
OH ⁻	0,218	170	0,055	0,451
сума	1	191,5	0,121	1

Таблиця 3.3 – Характеристики іонів при електролізі розчину NaCl

В таблиці 3.3. наведені числа перенесення, підраховані найпростішим способом як частка питомої іонної провідності кожного іона:

$$n^{Z} = \frac{\kappa^{Z}}{\sum_{1}^{3} \kappa^{Z}}, z \in \operatorname{Na^{+},OH^{-},Cl^{-}}$$
(3.28)

і стосуються вони лише розведених розчинів іонів Na⁺ + OH⁻ + Cl⁻ з при $C \le 0,2$ моль/л. Як видно, обидва аніони мають великі значення чисел перенесення, іон Cl⁻ через високу концентрацію, а іон OH⁻ завдяки великій аномальній рухомості. Відносна сума чисел перенесення аніонів досягає 89%, в той час як частка іона Na⁺ мінімальна і складає ≈11%.

Зауважимо, що такий складний макропористий «сепаратор» як щільний шар сферичних частинок іоніту частково пропускає струм через електроліт в проникних порах. Там локальні числа перенесення близькі до теоретичних даних таблиці 3.3. А шар стиснених часток іоніту слугує як паралельна лінія протікання струму через тверду фазу, і в твердій фазі числа перенесення мають інші значення. Ці міркування показують, що визначені з дослідних даних числа перенесення іонів n^{Z} відображують не властивості матеріалу іоніту, а змінні властивості шару смоли, які залежать від товщини шару, густини упаковки частинок і їх розподілу по площі перетину струму. Проте, одержані значення n^{Z} дають корисну інформацію як критерій для порівняння властивостей різноманітних іонообмінників, або для моніторингу динаміки роботи іонообмінних систем у промислових виробництвах.

Параметри процесу електролізу розчину NaCl показані в таблиці 3.4.

Елемент процесу	Purolite A400 NaCl
Сумарний баланс мас, камера (–), моль	2,7.10-5
Сумарний баланс мас, камера (+), моль	5,7.10-5
(ПОЄ) теоретична ємність, моль/кг	1,3
Повна теоретична ємність порції (ПОЄ) моль	0,00219
камера (–), прибуток NaOH, моль	5,361.10-7
камера (+), втрата NaOH, моль	-5,36110 ⁻⁷
камера (–), прибуток NaCl, моль	3,740.10-5
камера (+), втрата NaCl, моль	5,361.10-7
Динаміка концентрацій	
камера (–), прибуток NaOH, моль	0-6,38 10 ⁻⁶
камера (+), втрата NaOH, моль	0-5,36 10 ⁻⁷
камера (–), прибуток NaCl, моль	4,0.10-5-3,740.10-5
камера (+), втрата NaCl, моль	4,0.10-5-4,457.10-5
Itn*(Cl ⁻), камера (-) / камера (+)	0,952 / 1,081
Ψ(τ→0, Cl ⁻), камера (-) / камера (+)	0,991 / 1,00015
1-Ψ(τ→0, Cl ⁻), камера (-) / камера (+)	0,25.10-5

Таблиця 3.4 – Параметри процесу електролізу розчину NaCl в камерах

Аналіз даних в таблицях 3.2-3.4 показує що значення чисел перенесення itn*, підраховані для обох камер реактора-електролізера, близькі до характеристик відомих промислових аніонітів і катіонітів, одержані в розчинах NaOH i NaCl.

Можна зробити висновок, що метод диференційної itn-метрії придатний з деякими зауваженнями до інтерпретації висновків і для складніших багатофазних систем.

3.3. Дослідження іонообмінних процесів в іонітах методом комп'ютерної резистометрії

Відомо, що кінетика процесів іонного обміну контролюється швидкістю дифузії іонів у твердій фазі і сильно відрізняється у численних типів іонітів. Прискорити дифузійний процес у твердій фазі можливо при накладенні слабких електричні полів [83].

Деякі найпростіші закономірності цього явища можна уявити якісно. На рисунку 3.10 можна побачити механізм ефекту прискорення обмінного процесу. При накладанні однорідного електричного поля на окрему частинку іоніту виникає тривимірна поверхня, утворена векторами результуючої швидкості рухливих іонів, яка набуває форми еліпсоїда. Ця геометрична фігура зміщена в напрямі градієнта потенціалу електричного поля dE/dx щодо центру частки. Це зміщення тим більше, чим більший градієнт потенціалу поля. Асиметрія профілю швидкостей щодо поверхні частки порушує баланс іонних потоків через межу поділу фаз і викликає прискорення потоку іонів. Ефект відповідає різниці двох ділянок площі перерізу еліпсоїда, розділених точками його перетину з контуром частинки та розташованих на фронтальній та тильній сторонах частинки. Найбільший ефект прискорення буде помітний при співпаданні напрямків векторів градієнта електричного і дифузійного тполів, найменший – при протилежних напрямках обох векторів.



Рисунок 3.11 – Схема взаємодії дифузійного та електричного полів у сферичній частинці іоніту в однорідному електричному полі. (а) – орієнтація дифузійного (1) і електричного (2) полів та результуючого поля швидкостей рухомих іонів (3) у діаметральному перерізі сферичної частки іоніту. (б) – переріз еліпсоїдного поля швидкостей рухомих іонів (F) щодо перерізу частинки (S)

Описана найпростіша картина взаємодії полів насправді набагато складніша. У іонообмінній колонці частки контактують між собою, а їх електричні поля перекриваються та деформуються. Крім того, потік рідкої фази між частинками вносить додатковий чинник дифузійного гальмування в рідині. Ще один негативний діючий чинник - виникнення електричного поля в електропровідній рідинній фазі. Струм у такої двофазної дискретної системи протікає паралельно в обох фазах. При цьому частина струму у фазі іоніту, яка якраз і утворює ефект прискорення іонного обміну, зменшується пропорційно зростанню іонної провідності рідкої фази, бо струм обирає напрямок з меншим опором.

Можна грубо оцінити умови існування ефекту прискорення загального процесу. Швидкість руху іона під дією напруженості електричного поля визначається як

$$\nu = \frac{z \cdot \lambda}{F} \cdot \left(\frac{dE}{dx}\right)$$
(3.29)

де множник перед дужками – фізична рухливість даного типу іонів *v*⁰ (швидкість руху в полі напруженістю 1 В/см), що визначається з рівняння Нернста-Ейнштейна;

z – заряд іона;

F = 96500 Кл/моль – число Фарадея;

 λ – еквівалентна іонна провідність іона.

Для іонів (крім іонів H⁺ та OH⁻) граничне значення λ у сильно розведених водних розчинах становить близько 40–60 См·см²/моль, а в твердій фазі іоніту – на 1-2 порядки менше. Звідси фізична рухливість однозарядного іона в іоніті можна оцінити величиною $v^0 = \lambda/F \approx 0,00005 \text{ см}^2/(\text{B·c})$. Якщо прийняти коефіцієнт дифузії у твердій фазі $D\approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, тобто на порядок меншим, ніж у розчині, швидкість дифузійного потоку іонів $v_{\partial i\phi}$ можна приблизно оцінити для частинок радіусом r =0,05 см як $v_{\partial i\phi} \approx D/r = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$. Оцінка за співвідношенням (3.29) показує, що електроміграційна складова швидкості іонів $v_{\text{мігр}}$, порівнянна з дифузійною швидкістю, виникає при напруженості електричного поля 1-2 В/см і густині струму меншою ніж 1 мА/см². Проте реально через паралельне протікання струму по іоніту та розчину частина струму протікає у розчині. Частка струму, що протікає через іоніт, приблизно пропорційна частці його іонної провідності в сумарній величині, тому ефективність корисної дії струму менша наведених оцінок, особливо у розчинах з високими концентраціями, наприклад, при регенерації іонітів ($C \approx 1$ моль/л). В цих умовах ефект прискорення обміну також існує і спостерігається при більш високих значеннях струму.

Описані особливості впливу електричного поля на процес іонного обміну, а також різноманіття можливих форм електричних полів, типів іонітів та характеру обмінних процесів потребують більш детального аналізу результатів взаємодії електричного та дифузійного полів в іонітах Для вивчення явищ, що виникають при накладенні електричного поля на специфічний подвійний дифузійний процес в іонітах, необхідні спеціальні нетрадиційні методи, відповідне обладнання та техніка експериментів. Розглянута далі техніка досліджень іонообмінних процесів дозволяє суттєво прискорити визначення властивостей іонітів, яке зазвичай виконується традиційними хіміко-аналітичними методами.

3.3.1. Контроль стану системи іоніт-розчин методом комп'ютерної резистометрії

Дослідження динаміки обмінних процесів вимагає безперервного контролю складу оброблюваного розчину.

Для проведення досліджень нами було створено установку для вивчення кінетики іонного обміну в іонітах (розділ 2.2.5 рис.2.9). Безперервний моніторинг складу розчинів використовували запропонованим нами методом комп'ютерної резистометрії. Іонні провідності *к* солей істотно відрізняються від провідності лугів та кислот внаслідок аномального механізму перенесення іонів H⁺ та OH⁻ у водних розчинах. Ця різниця і дозволяє використовувати їх для точного визначення складу змішаного бінарного розчину Вона зберігається за будь-яких температур, проте характер температурної залежності іонної провідності значно відрізняється для розчинів NaCl та NaOH.

Програма комп'ютерної обробки сигналу резистометричного сенсору дозволяє визначити концентрації окремих компонентів розчину шляхом порівняння виміряної питомої іонної провідності розчину з її теоретичним значенням для заданої температури. Теоретичне значення питомої іонної провідності обчислюється шляхом апроксимації відомих довідкових даних. Кінцевим результатом розрахункового алгоритму є нелінійна залежність частки NaCl у змішаному розчині, $\alpha_S = C_S/C_{SA}$, від його питомої електропровідності κ_{SA} .

В дослідах використані три режими іонного обміну, які відрізняються умовами перебігу процесу та особливостями одержуваної інформації.

3.3.2. Суспензійний режим іонного обміну в закритій установці

Наявність системи регульованої циркуляції розчину за замкненою схемою дає можливість досліджувати обмінні процеси в суспензійному режимі, коли порція іоніту вільно обертається у розчині. Суспензійний режим забезпечує рівномірне та інтенсивне омивання кожної частки по всій поверхні, різко посилює конвекцію рідини поблизу поверхні частинок і зводить до мінімуму концентраційні обмеження в розчині, тобто дає інформацію про кінетику обмінних процесів лише у твердій фазі. Це важлива перевага, характерна тільки для результатів, одержуваних у суспензійному режимі. Суспензійний режим має деяку якісну аналогію з умовами роботи дискового обертового електрода в електрохімії, що в обох випадках дозволяє розділяти ефекти дифузійної та активаційної кінетики.

Оскільки процес обміну протікає в замкнутому об'ємі рідини, він є нестаціонарним і в загальному вигляді описується рівнянням першого порядку:

$$\frac{da_S}{d\tau} = f(C_{SA}, a_S) \tag{3.30}$$

Конкретний вид рішення цього рівняння

$$a_S = f(\mathcal{C}_{SA}, \tau)$$

(3.31)

визначається умовами кінетики процесу – залежністю швидкості обміну від концентрації бінарного розчину C_{SA} , від співвідношення концентрацій компонентів α_S , від вимог гідродинаміки. Встановлення форми функції (3.31) і є завдання експерименту.

Характерна риса суспензійного режиму полягає в тому, що в ньому неможливо створити всередині частинок іоніту однаково орієнтоване електричне поле через хаотичний рух частинок у вільному конвективному потоці. Якщо ж накласти постійне електричне поле на суспензію, яка обертається при перемішуванні розчину, механізм явища можна розглядати як дію електричного поля, що обертається, на нерухомі частинки, розташовані в різних геометричних положеннях. Ймовірно, вплив такого поля можна виявити, хоча через неоднорідність системи його аналіз суттєво ускладнюється. Є відомості про те, що вплив нестаціонарного та неорієнтованого електричного поля на процеси в іонітах дає позитивний ефект.

Суспензійний режим іонного обміну, що дозволяє виділити тільки кінетичні властивості твердої фази, особливо корисний для визначення найважливіших характеристик обмінних процесів – обмінної ємності різних форм, ізотерм розподілу іонів, констант рівноваги та ін. При моделюванні обмінних процесів результати експериментів в електричних полях інтерпретуються не однозначно через неоднорідність поля.

На рисунку 3.11 наведено первинні результати експериментів, виконаних у суспензійному режимі при регенерації повністю виснаженого аніоніту АН-2-ФН розчинами NaOH різних концентрацій. Перед дослідом іоніт перетворювали у хлоридну форму витримкою 1 годину в установці з постійним перемішуванням розчину 1 моль/л NaCl, потім промивали у дистильованій воді. Реєстрацію даних кожного експерименту починали з моменту занурення порції іоніту в попередньо нагрітий до постійної температури та умовах постійного перемішування розчину одного компонента, у даному прикладі – NaOH. У процесі обміну періодично записували показання резистометра та моменту часу виміру.



Рисунок 3.12 – Динаміка регенерації аніоніту АН-2ФН в ОН-форму розчинами NaOH в області концентрацій *C*_{SA} < 0,1 моль/л (числа на графіках). Суспензійний режим процесу

На початкових ділянках графіків спостерігається нелінійна динаміка у формі, близькій до логарифмічної. Можна показати, що у перші хвилини швидкість обміну контролюється дифузією іонів у розчині.

Кінцеві ділянки всіх графіків являють собою горизонтальні лінії, що відповідає встановленню на межі фаз рівноважного стану, коли процес сорбції припиняється. Параметри рівноважного стану є найбільш важливою частиною інформації, на підставі якої можна розрахувати далі характерні параметри іоніту та обмінного процесу загалом.

Середні ділянки графіків мають практично лінійну форму, тобто похідна (3.30) $d\alpha/d\tau$ є константою, пропорціональною швидкості обмінного процесу. Згідно з рівнянням Фіка густина потоку дифузії, тобто швидкість процесу обміну, має у часі змінюватися пропорційно градієнту концентрації:

$$g = -D\frac{dC}{dx}$$

(3.32)

У твердій фазі під дією відповідних градієнтів концентрації dC/dx рухаються два потоки однозарядних іонів (Cl⁻i OH⁻) паралельно, але у протилежних напрямках. Згідно вимогам закону електронейтральності обидва потоки повинні рухатись з однаковою швидкістю. Ця вимога задовольняється за рахунок того, що градієнти концентрації обох іонів змінюються синхронно, але у різних напрямках – один зростає у процесі регенерації (для іона OH⁻), а другий (для іона Cl⁻) зменшується. При цьому середнє значення дифузійного потоку, спільне для обох іонів, залишається однаковим і постійним, як і спільний ефективний коефіцієнт дифузії, незалежно від змінного складу іонного середовища у твердій фазі, I це означає постійну швидкість дифузії відповідно до рівнянням (3.32). Таким чином, лінійність основної ділянки графіка динаміки є однозначним доказом

Описаний механізм подвійного іонного потоку в іоніті дуже схожий на відомий механізм виникнення подвійного електричного чи дифузійного шару на межі між розчинами простого електроліту з різними концентраціями [3]. Іонні потоки в плоскому дифузійному шарі в одновимірному випадку в простому електроліті описуються рівняннями, які містять дифузійну та електроміграційну складові:

$$g_{+} = -D_{+} \frac{dC_{+}}{dx} - \frac{z_{+}F}{RT} \cdot (D \cdot C)_{+} \frac{dE}{dx}$$

$$g_{-} = -D_{-} \frac{dC_{-}}{dx} - \frac{z_{-}F}{RT} \cdot (D \cdot C)_{-} \frac{dE}{dx}$$

$$(3.33)$$

де *D*₊, *D*₋ – коефіцієнти дифузії;

С+, С- концентрації;

z₊, *z*₋ – заряди іонів (з урахуванням знаку).

Інтегруванням цієї системи рівнянь знаходять величину дифузійного потенціалу та значення ефективного коефіцієнта дифузії D_{EFF} . Дифузійний потенціал E_D уповільнює дифузійний потік швидших іонів і прискорює потік більше повільних. В результаті у приграничному шарі встановлюється деякий ефективний коефіцієнт дифузії, однаковий для обох іонів (знак z_{-} тут береться позитивним):

$$D_{EFF} = \frac{(z_+ + z_-)D_+D_-}{z_+D_+ + z_-D_-}$$
(3.35)

Обидва іони електроліту, що мають протилежні знаки, дифундують проти градієнта концентрації в одному напрямку та з рівними швидкостями, не порушуючи закону електронейтральності. Відмінність цього механізму від механізму іонних потоків в іоніті полягає в тому, що в дифузійному шарі в одному напрямку рухаються іони протилежних знаків, а в іоніті - рухаються іони одного знаку, але в протилежних напрямках.

3.3.3 Режим іонного обміну у закритій установці з міні-колонкою

Важливою частиною установки є знімна міні-колонка (8, рис. 2.8), що має вигляд скляного циліндра діаметром 20 мм, у нижній частині якого розташований шар іоніту товщиною 3-4 см між двома щільно вставленими сітками. При швидкості потоку розчину 0,1 см/с час проходження порції розчину через міні-колонку становить не більше 10-20 секунд, тому іоніт по всій товщині знаходиться в однакових умовах і практично однорідний за ступенем насичення чи регенерації. Міні-колонка спеціально і сконструйована так, щоб за рахунок однорідності спростити та зробити більш точним та достовірним аналіз експериментальних даних.

Невелика товщина шару іоніту та його незначний гідравлічний опір шару дозволяють практично повністю позбутися застійних явищ, а для сильно набрякаючих іонітів легко їх долати без застосування спеціальних допоміжних операцій. Міні-колонка дає можливість проводити процес іонного обміну при незмінному розташуванні частинок, тобто моделювати роботу в умовах, близьких до промислових.

Таким чином, в установці із замкненою схемою циркуляції процес протікає у нестаціонарному режимі, у якому склад розчину безперервно змінюється у часі. Завдяки фіксованому розташуванню частинок іоніту в міні-колонці можна створювати електричне поле заданої напруженості, орієнтації, форми та динаміки.

Таким чином, в установці з міні-колонкою створюються такі ж умови, як і в установці з суспензійним режимом, тому динамічні характеристики процесу повинні мати якісно аналогічну форму.

На рисунку 3.13 показано динаміку ступеню насичення двох аніонітів відносно їх ТОЕ, отриманої в установці в міні-колонці. Як видно з рисунка, форма динамічної кривої в АН-2-ФН дещо інша, ніж у суспензійному режимі – монотонна, а середня лінійна ділянка не виражена. Тривалість процесу незначно зросла, що вказує на найбільш ймовірну причину – більш високий опір перенесення в рідкій фазі через щільність розташування частинок і невелику концентрацію іонів, що абсорбуються. Очевидно, монотонна форма динамічної кривої відображує особливості міжфазного обміну в умовах колонки – нерівнодоступність поверхні частинок у щільному шарі, внаслідок чого дифузійний опір у розчині проявляється протягом усього процесу. На іонітах, що характеризуються великою швидкістю обміну (Purolite A-400), процес абсорбції йде так швидко, що нелінійність робочої ділянки можна помітити лише в розтягнутому масштабі по осі часу.



Рисунок 3.13 – Динаміка абсорбції іонів СІ⁻аніонітами Purolite A-400 (1) і АН-2-ФН (2) з розчину 0,02 моль/л NaCl у колонці. Температура 24,2 °C



Рисунок 3.14 – Динаміка накопичення іонів ОН⁻ (абсорбції іонів Cl⁻) з розчину 0,2 моль/л NaCl аніонітом Purolite A-400 в електричному полі в міні-колонці. Числа на графіках – густина струму, мА/см². Температура 24,2 °C

Ефект прискорення, оцінений з моменту виходу на горизонтальну ділянку, виражений слабо. Можна відзначити лише деяке незначне, практично в межах відтворюваності, зниження обмінної ємності при накладенні електричного поля. Можливо, ефект дії електричного поля слабкий через велику швидкість адсорбції іонів на смолі Purolite A-400

3.3.4. Режим іонного обміну у міні-колонці з протоком по відкритій схемі

Третій варіант режиму роботи іонообмінника – традиційний проточний режим поглинання домішки з розчину чи регенерації іоніту в міні-колонці. У схемі з відкритим протоком стан системи також нестаціонарний, тому на виході міні-колонки опір розчину теж має реєструватися безперервно. При цьому в колонках великої висоти основним інформативним параметром є час до проскоку, який фіксує момент, коли в розчині на виході з'являються непоглинені іони. До цього моменту на виході фіксується квазістаціонарний стан із постійною нульовою концентрацією іону, що поглинається. Час між початком перехідного процесу (початковий момент фіксації проскоку) та його закінченням (коли досягнутий стан рівноваги між фазами розчину та іоніту та припинився процесу обміну) у високих колонках помітний. На відміну від високих колонок, в описаній вище міні-колонці ситуація інша. Шар іоніту у першому наближенні працює як умовно «тонкий» і однорідний по всій висоті, він поступово змінює свій стан у процесі. При цьому на виході міні-колонки відразу ж виникає постійний «перехідний процес» – склад розчину змінюється безперервно, від початку процесу до досягнення стану рівноваги. Інформаційним параметром є швидкість обміну, що визначається як похідна сигналу по часу.

Метод з відкритим протоком також дозволяє накладати на іоніт орієнтоване електричне поле, визначати вплив різних факторів на кінетику процесу та рівноважні параметри.

У відкритій схемі розчин з виходу з міні-колонки направляється в проточний сенсор.

На рисунку 3.15 показано динаміку абсорбції іонів СГ у відкритій схемі на лабораторній колонці більшої ємності (суха маса аніоніту Purolite A-400 50 г, висота шару 8 см, перетин 9 см²). Ця конструкція колонки мала принципові недоліки — неоднорідність розподілу швидкості рідини по перетину, електрофоретична деформація форми шару іоніту, неоднорідність електричного поля по перетину, капілярні ефекти при витіканні розчину та ін. Проте отримані в ній результати ілюструють особливості форми графіків динаміки процесу та характер одержуваної інформації у відкритій схемі протоку. Ця аналогія зберігається якісно і в міні-колонці, де зазначені негативні явища відсутні.



Рисунок 3.15 – Динаміка десорбції іонів ОН⁻ (абсорбції іонів Cl⁻) у проточній колонці у розчині 0,02 моль/л NaCl. Аніоніт Purolite A-400. Температура 27 °C. Числа на кривих – густина струму, мА/см²

Загальна форма динамічних кривих С(т) має пік на початковій ділянці. При встановленні режиму з колонки виходить вода, яка спочатку заповнювала поровий простір. Далі на виході колонки концентрація C_A продукту реакції обміну OH^- швидко збільшується. Максимум концентрації зазначається, коли досягає виходу фронт потоку з початковою концентрацією NaCl $C_S = C_{SA}$. В даному випадку в максимумі ступінь перетворення розчину, що дорівнює відношенню концентрації продукту (OH⁻) C_A до сумарної концентрації $C_{SA} = C_S + C_A$, неповна та складає ~ 0,01/0,02 = 0,5. Поєднання загальної невеликої висоти шару 8 см та відносно великий швидкості протоку 1,3 см/хв недостатньо для повного поглинання хлорид-іонів. Після досягнення максимуму на основній ділянці динамічної кривої швидкість обмінної реакції та концентрація продукту поступово знижуються. Можна помітити, що максимум на графіку (рис. 3.15) розташований приблизно на 12-15 хвилині та відповідає часу насичення смоли у міні-колонці на графіках рисунках 3.12 та 3.13 Отже, тривалість висхідних ділянок на графіку рисунку 3.14 відповідає часу насичення частки іоніту. Можна також помітити, що нахил початкової ділянки, пропорційний швидкості обмінного процесу, при дії електричного поля збільшується, то є виявляється позитивний кінетичний ефект навіть за великої швидкості процесу.

Характер динамічних кривих колонки $C_A(\tau)$ на рисунку 3.15 показує, що на робочій ділянці (на правому схилі) вони можуть бути апроксимовані експоненційною функцією:

$$C_A = C_m \exp(-\tau/\tau^*) \tag{3.36}$$

де *С_m* – параметр, близький до концентрації точці максимуму;

 τ^* – характерний масштаб часу перехідного процесу.

Для кривих 2, 1, 0 на рисунку 3.14 значення τ^* дорівнюють відповідно 11, 33, 51 хвилині. Зазначимо, що ці числа залежать від конкретної маси іоніту в колонці та швидкості протікання розчину. Тому вони мають значення лише для порівняння впливу різних умов процесу як спрощена числова характеристика форми графіків динаміки процесу у конкретній колонці.

Як видно з порівняння графіків, при накладенні електричного поля обмінна ємність аніоніту Purolite A-400, відповідна інтегралам функцій $C_A(\tau)$ помітно зменшується.

З рисунку 3.16 можна бачити, що поглинання хлорид-іонів слабоосновним аніонітом АН-2ФН має іншу форму.



Рисунок 3.16 – Динаміка абсорбції іонів Cl⁻ у проточній колонці розчину 0,02 M NaCl. Аніоніт АН-2ФН. Температура 27°С: 1 – без струму; 2 – густина струму 2,2 мА/см²

Тут спочатку на виході колонки реєструється ділянка падіння концентрації іона, що абсорбується. Він відповідає початковому нестаціонарному процесу витіснення з колонки води після промивання робочим розчином з початковою концентрацією C_S = C_{SA} . Далі формується основна ділянка кривої з приблизно постійним ступенем вилучення хлорид-іонів (1– α_S) = (1– C_S/C_{SA}). Наприкінці цієї ділянки спостерігається стрибок до значення $\alpha_S \sim 0.8$.

Порівнюючи дві наведені на рисунку 3.16 динамічні криві процесу, можна бачити, що на основній ділянці середня глибина вилучення хлорид-іонів $(1-\alpha_S)$ в результаті дії електричного поля збільшилася майже в два рази. Приблизно так само збільшився і час до моменту стрибка на кривих динаміки, від ≈ 120 до ≈ 240 хвилин, тобто умовний аналог «часу до проскоку». Обидва ефекти показують значне зростання обмінної ємності іоніту при накладенні постійного електричного поля.

З аналізу даних, отриманих у мініколонці, в конвективній установці та в проточній колонці і показаних на рисунках 3.13–3.16, можна зробити попередній висновок про те, що ефекти впливу слабких електричних полів на процеси іонного обміну в більшій мірою виявляються на слабоосновних іонітах з загальмованим обмінним процесом.

Таким чином, використовуючи комбінацію різних експериментальних режимів проведення обмінного процесу, можна найбільш повно і достовірно оцінювати властивості іонообмінних матеріалів.

ВИСНОВОК

Розглянута тут технологія експерименту для визначення обмінних властивостей іонітів необхідна для одержання надійних даних про вплив електричних полів на обмінні процеси в іонітах. У науковій та технічній літературі проблема впливу електричних полів на процеси іонного обміну мало згадується. Тим не менше саме явище існує і впливає на процеси відомі як «електродеіонізація», або безперервна деіонізація [84].

Метод комп'ютерної резистометрії в роботі використовувався для безперервної реєстрації опору розчину у конвективній установці та наступній комп'ютерній обробці сигналу спеціальними програмами. На першому етапі визначали динаміку зміни складу розчину в процесі, а на другому етапі – обмінні характеристики іоніту.

Для надійності та достовірності результатів аналізу процесів іонного обміну зручно використовувати комплекс методів. Найбільш інформативними є три методи.

1. Організація у конвективній установці суспензійного режиму з малою кількістю іоніту. Метод дозволяє отримувати інформацію лише про властивості твердої фази.

2. Організація процесу у міні-колонці (шар 3-4 см, перетин 3,14 см²), вбудованою в конвективну установку. Оптимальне співвідношення між об'ємом

робочої камери колонки та об'ємом іоніту, тобто поруватість зваженого шару складає 50-70%.

3. Відкрита схема протікання розчину через міні-колонку із реєстрацією опору безпосередньо на виході. Легко організувати ще один цікавий режим, який вимагатиме деяких конструктивних змін системи – режим псевдозрідження, або киплячого шару Він давно використовується в промисловості для інтенсифікації процесів масообміну.

Отримувана інформація після первинної обробки експериментальних даних і аналізу отриманих результатів дозволяє прогнозувати результат наступного експерименту, тобто послідовно і невпинно крок за кроком наближатись до оптимальних характеристик конкретних іонообмінних матеріалів.

3.4. Оцінка обмінних властивостей аніоніта АН-2ФН

Завданням даної роботи було відпрацювання швидкого нехімічного (безреагентного) методу моніторингу обмінних процесів і визначення ефективності роботи іонообмінних смол на прикладі слабоосновного аніоніту АН-2ФН за допомогою методу комп'ютерної резистометрії [85].

Процеси, які здійснюються в роботі дослідних установок в твердій фазі при відсутності дифузійного гальмування в рідинній фазі, є гелева дифузія. Такі умови виникають., якщо процес вести при інтенсивній конвекції розчину, а досліджувана порція смоли знаходиться як суспензія в невеликій концентрації. При цьому частинки ІОС вільно омиваються розчином і утворюються розчини з відомою сумарною концентрацією. Це дозволяє по значенню питомої іонної провідності суміші NaCl+NaOH точно визначити частки обох компонентів. Результатом алгоритму розрахунків є нелінійна залежність частки NaCl $\alpha_s = C_s / C_{s_A}$ від його питомої електропровідності κ_{SA}

$$\kappa_{SA} = C_{SA} \cdot \alpha_S \cdot \left[\lambda_S^0 \cdot k_S \cdot \sqrt{C_{SA} \cdot \alpha_S}\right] + C_{SA} \cdot (1 - \alpha_S) \cdot \left[\lambda_A^0 \cdot k_A \cdot \sqrt{C_{SA} \cdot \alpha_S}\right]$$
(3.37)

Рівняння (3.37) у відповідності з правилом Кольрауша показує питому іонну провідність суміші NaCl+NaOH як адитивну суму питомих іонниї провідностей окремих компонентів, $\kappa_{SA} = C_A \cdot \lambda_A + C_S \cdot \lambda_S$, які не взаємодіють між собою. Іонні провідності кожного компонента, λ_S , λ_A визначаються апроксимацією довідникових даних для кожного в формі рівняння Кольрауша.

$$\lambda = \lambda^0 - k \cdot \sqrt{C} \tag{3.38}$$

Температурні залежності коефіцієнтів k(t) і молярних іонних провідностей $\lambda^0(t)$ визначали апроксимацією довідникових даних поліномами третього порядку.

В загальному випадку, коли невідома сумарна концентрація компонентів (відома початкова концентрація протягом досліду змінюється), алгоритм також дає рішення задачі визначення відносних часток. Але для цього потрібно виконати два експерименти протягом однакового інтервалу часу $\Delta \tau$ розчину з початковим складом C^0_{S}, C^0_A і цього ж розчину, частково розведеного водою.

Підготовка та проведення експерименту. Точно зважену порцію аніоніту AH-2ФH (10-50 г) спочатку замочували у розчині 1 моль/см³ NaCl для зменшення осмотичного удару (захисту від розтріскування) та витримували 24 години. Після цього порцію промивали дистилятом, фільтрувальним папером видаляли залишки води та зважували (мокра вага). Вимірювали опори чистих розчинів NaCl і NaOH з заданими концентраціями в чотирьох циклах обробки порції смоли розчином NaOH C_{SA} =0.04 моль/л (0.6 л). В кінці першого циклу встановлювалась обмінна рівновага з постійним значенням α_s . Далі іоніт промивали, а для наступного циклу заливали свіжу порцію розчину NaOH, C_{SA} =0.04 моль/л (0.6 л) і записували динаміку показань сенсора до нового стану обмінної рівноваги. Аналогічно формували наступні цикли 3 і 4 до повного насичення смоли. Первинні дані дослідів $\kappa = f(\tau)$ обробляли спеціальною комп'ютерною програмою, яка формує динаміку процесу іонного обміну у вигляді функції $\alpha_s = f(\tau)$.

Метод був перевірений на розчинах в інтервалі концентрацій *C*_{SA}<0.04 моль/л і температур 15-25 °C. Метод виявився придатним також в інтервалі 0.02 – 1 моль/л. Результат показаний на рисунку 3.17.



Рисунок 3.17 – Динаміка регенерації іоніту АН-2ФН в ОН⁻ форму розчинами NaOH

Форма всіх графіків динаміки обміну показує наявність трьох різних елементів: 1) Нелінійна початкова ділянка (до 5-10 хвилин), на якій форма функції $\alpha_S = f(\tau)$ близька до логарифмічної. Для процесу, який лімітується дифузією в рідині, на сферичних частинках смоли по Гельферіху існує співвідношення

$$\log(1 - \alpha_S) = -\frac{B}{2,303} \cdot \tau \tag{3.39}$$

де константа перенесення *B* визначається через коефіцієнт дифузії *D*, товщину плівки рідини на сферичній частинці смоли r_0 , рівноважний коефіцієнт розподілу $\phi = C_{TB}/C_{PP}$ сорбуємого іона між твердою фазою і рівноважним розчином C_{PP} як

$$B = \frac{3D}{r_0 \cdot \Delta \cdot \varphi} \tag{3.40}$$

2) Лінійна ділянка яка відповідає лімітуючій дії гелевої дифузії в твердій фазі іоніту.

3) Горизонтальна ділянка що відображає стан рівноваги.

Таким чином форма графіка дає привід стверджувати, що в умовах конвективного режиму установки лімітуючим механізмом є гальмування перенесення іонів в розчині на межі розділення фаз.

Особливе значення має середня лінійна частина графіків. Їх нахил $d\alpha_s/d\tau$ залежить від C_{SA} , бо дифузійний потік пропорційний різниці концентрації між фазами на межі розділу. Лінійність графіків ілюструє особливість подвійної дифузії в твердій фазі, що є наслідком рішень рівнянь Нернста-Планка : в твердій фазі під дією градієнтів концентрації $dC_s/dx = dC_A/dx$ рухаються два потоки іонів (Cl⁻, OH⁻) однакових зарядів, але в протилежних напрямках і з однаковою швидкістю внаслідок дії закону електронейтральності. Тому градієнти концентрацій змінюються синхронно, але в протилежних напрямках. Саме тому їх спільне середнє значення залишається постійним, як і однаковий ефективний коефіцієнт дифузії.

Таким чином, лінійність ділянок 2 графіків динаміки є доказом того, що в фазі смоли лімітує гелева дифузія.

За даними про рівноважні стани системи АН-2ФН – NaCl, NaOH, які встановлені в 4-х циклах при постійному значенні C_{SA} можна одержати ізотерми еквівалентних часток NaCl ($X_S = C_S/C_{SA}$) та NaOH ($X_A = C_A/C_{SA}$) в стані рівноваги (рисунок 3.18).



Рисунок 3.18. – Ізотерми обміну іона «А» в бінарній системі «А» + «В»

Для кожної точки ізотерми (тобто складу X^{A}_{PP} , $X^{B}_{PP} = 1 - X^{A}_{PP}$ іона A, $\phi_{A} = X^{A}_{IOC} / X^{A}_{PP}$ можна визначити коефіцієнт розподілу іона A, ϕ_{A} , як відношення значення ординати до абсциси. Тут відношення $\phi_{A} = (X_{A})_{IOC} / (X_{A})_{PP} > 1$ показує, що частка іона «А» в ІОС більша, ніж в розчині, тобто селективно така ІОС абсорбує переважно протиіон «А». Для іона «В» ізотерма вигнута вправо і симетрична ізотермі «А», а частка іона «В» в розчині більша, ніж в ІОС.

По об'єму розчину в установці V_{PP} і об'єму порції іоніту V_{TB} можна підрахувати концентрацію регенеранту ОН[–] в твердій фазі іоніту в стані іонообмінної рівноваги:

$$C_A^{TB} = \left[\frac{C_{SA} \cdot \alpha_S \cdot V_{PP}}{V_{TB}}\right]$$
(3.41)

З рисунку 3.20 можна бачити, що рівноважна концентрація іонів регенеранту ОН⁻ в твердій фазі із зростанням концентрації регенеранту (NaOH) також зростає по приблизно експоненційному закону:

$$C_A^{TB} = \varepsilon \cdot \left[1 - exp\left(\frac{C_{SA}}{C_E}\right) \right]$$
(3.42)

Тут множник є=1.4 є асимптотою функції (3.42) і відповідає максимальному значенню рівноважної обмінної ємкості при регенерації іоніту концентрованими розчинами. Константа C_E є ознакою функції (3.42). Із рисунка видно, що високий ступінь регенерації аніоніта АН-2ФН досягається при концентрації регенеранту є ≈ 2 $C_E = 0.6$ моль/л.

За даними про рівноважні стани можна одержати систему ізотерм в еквівалентних частках (рисунку 3.19).



Рисунок 3.19. – Ізотерми рівноваги іонів Cl⁻ і OH⁻ в еквівалентних частках в процесі регенерації для значень C_{SA} 0.01, 0.02, 0.04 при 25 °C

Тут кожна з трьох точок C_{SA} належить тільки одній ізотермі, а спільними є крайні точки на діагоналі. Рисунок 3.20. показує простішу форму ізотерми рівноваги



Рисунок 3.20 – Залежність рівноважної концентрації NaOH в твердій фазі від концентрації NaOH в розчині при 25 °C

Загальну інформацію про рівноважні параметри системи АН-2ФН – NaCl– NaOH можна подати в двох формах-як ізотерми еквівалентних часток цих речовин в обох фазах в станах рівноваги (рисунок 3.19) і як ізотерми рівноважних концентрацій NaCl і NaOH в обох фазах (рисунки 3.20, 3.21):



Рисунок 3.21 – Рівноважні концентрації NaCl і NaOH в регенераційному циклі при 25°С для значень загальної концентрації *C*_{SA} =0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 моль/л. Сині точки – іон Cl⁻, червоні – іон OH⁻

З первинних графіків динаміки регенерації можна визначити кінетичну характеристику іоніту – залежність швидкості обміну g екв/(хв·г) в об'ємі розчину V_{PP} установки від початкової концентрації регенеранту C_{SA} :

$$g = \frac{d(\alpha_S}{d\tau} \cdot V_{PP} \cdot C_{SA}$$
(3.43)

На рисунку 3.22 наведена розрахована кінетична характеристика процесу обміну. Вона точно апроксимується виразом

 $g=3\cdot10^{-8}+5\cdot10^{-5}\cdot C_{SA}+0,002\cdot C_{SA}^2+0,0016\cdot C_{SA}^3$



О 0,05 0,1 С_{SA} екв/л Рисунок 3.22 – Залежність швидкості іонного обміну в умовах гелевої дифузії від

початкової концентрації регенеранту при 25 °С

Показана кінетична залежність визначається механізмом гелевої дифузії в твердій фазі, який являється лімітуючим у продовж всього процесу, виключаючи початковий фрагмент графіків динаміки(5-10 хвилин). При цьому значення параметра g, як і загальна концентрація C_{SA} впродовж всього процесу не змінюється.

Так в роботі показано, що в умовах коли процес контролюється гелевою дифузією в твердій фазі, швидкість процесу іонного обміну не залежить від ступеня насиченості іоніту. Розглянутий інструментальний метод дослідження може бути використаний для швидкого безреагентного визначення обмінної ємності іонітів

(3.43)

3.5. Дослідження іонної провідності мембран АШК

Властивості мембран на основі амонієвих інтерполімерних комплексів (АШК) вивчали методом електролізу в трикамерному реакторі-електролізері (рис.2.6 розділ 2), використовуючи спеціальний пристрій (рис. 2.4 розділ 2) для фіксації тонких та неармованих мембран АШК (≈ 20 мкм) Пристрій складався з двох жорстких пластин товщиною по 10 мм, з прямокутними вікнами 10×30 мм, між якими затискувався фрагмент мембрани.[86]. Методом диференційної іtп-метрії, за результатами дослідів, встановлювали значення Ψ_τ-функції. При екстраполяції цієї функції на початок досліду т→0 одержували абсолютне значення числа перенесення



Рисунок 3.23 – Розрахована Ψ_τ – функція диференціала числа перенесення протонів n⁺ для досліджених мембран АШК: I – АШК(I), який містить 30%(мас) H₃PO₄; II – АШК(II), який містить 50%(мас) H₃PO₄, товщина 20 мкм; III – АШК(III), у СІ⁻ формі, товщина 40 мкм

 Ψ_{τ} -функція відображує часову динаміку числа перенесення іона. Число Ψ_{τ} , яке на графіку екстраполюється в точку $\tau \rightarrow 0$ і є точним значенням числа перенесення катіона, яке не залежить від умов. Зауважимо, що деяке коливання значення функції $\Psi_{\tau}(\tau \rightarrow 0)$ на осях не є потрібною характеристикою мембрани, а лише ілюструє близькість числа перенесення $\Psi_{\tau}(\tau \rightarrow 0)$ до одиниці, тобто високу протонну провідність. Таблиця 3.5. – Числа перенесення мембран типу АІПК та Nafion-117 за експериментальними даними

	Nafion-117	AIIIK(III)	AIПK(I)	AIПK(II)
1	0.990	0,986	1,063	1,092
2		1,00001	0,981	0,952
3			0,9991	1,092
4			1,01	0,986

Показано, що питомий електроопір мембран АІПК, синтезованих на основі полі-4-вінилпіридину та поліепіхлоргідрину при їх роботі в лужному електроліті на порядок менший у порівнянні з протонообмінником Nafion-117.

Числа перенесення, визначені для досліджених мембран (для кожної – декілька паралельних дослідів), наведені в таблиці 3.5.

3.7. Математична модель динаміки двохкамерного електролізера

В цій роботі досліджувався процес електролізу однокомпонентних розчинів NaOH та NaCl у двокамерному електрохімічному реакторі з сітчастими електродами на основі платинованого титану. Система електролізу призначена для встановлення балансу потоків перенесення компонентів через іонообмінну мембрану, властивості якої вивчаються [87].

Математична модель експерименту представляє собою систему рівнянь, до якої входять 5 заданих параметрів, зокрема: струм, початкова концентрація NaOH, товщина мембрани, початкові параметри іонної провідності. В результаті математичного моделювання визначено 5 невідомих параметрів процесу, серед яких невідоме число перенесення протиіону у мембрані, коефіцієнт дифузії електроліту, константа електроосмотичного потоку та емпіричні параметри апроксимуючих виразів. Встановлені загальні порівняльні властивості катіонообмінних і аніонообмінних мембран, а саме напрямки і значення часової зміни потоків

компонентів (іонів і води), тобто числові характеристики кінетики масообміну у мембран.

Електролізер має об'ємом 22 см³ в кожній камері. Камери розділені іонообмінною мембраною. Сітчасті електроди, виготовлені з платинованого титану. Електроліз здійснюється в розчинах при С < 0,02 моль/л. За даними довідників розраховували іонну провідність розчинів і порівнювали її з результатами вимірювань.

Міграційний потік іонів ОН⁻ g_{OH}^{M} і рівний йому молярний потік іонів Na+ пропорційні потоку зарядів $I \cdot \tau$ (А·хвилин) і числу перенесення у катіонів n+ згідно рівнянню

$$g_{OH}^{M} = I \cdot \tau \cdot \frac{1}{26,8} \cdot (n^{+})$$
(3.44)

Через мембрану здійснюється також дифузійний потік

$$g_{NaOH}^{D} = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$
(3.45)

В електрохімічній реакції в катодній камері витрачається вода,

$$g_{H_2O}^R = I \cdot \tau \cdot 0,891 \tag{3.46}$$

Паралельно через мембрану здійснюється досить значний електроосмотичний потік

$$g_{H_2O}^{OSM} = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{4\pi\mu} \cdot \left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{81 \cdot 8, 12 \cdot 10^{-12} \cdot \zeta}{4 \cdot 3, 14 \cdot 8, 9 \cdot 10^{-4}} \cdot \left(\frac{I}{\kappa \cdot \delta}\right)$$
(3.47)

Вираз (4) незручний для використання в математичній моделі, бо містить не зовсім точно визначаєме значення дзета-потенціалу ζ . Крім того, значення δ в знаменнику означає, що при зростанні товщини мембрани електроосмотичний потік

має зменшуватися. Реально ж швидкість електроосмотичного потоку є постійною величиною, яка пропорційна струму і не залежить від товщини мембрани .

Тому в математичній моделі використано більш надійне і простіше рівняння, до якого входить лише один невідомий параметр k^{OSM} (моль/(А·хвилину)– потік g_{H2O}^{OCM} при значенні струму 1 А):

$$g_{H_2O}^{OSM} = k^{OSM} \cdot I \tag{3.48}$$

Математична модель електролізу є система з 5 рівнянь, а також для апроксимації нелінійних концентраційних залежностей іонної провідності $\kappa = f(C)$ в області до 1 моль/л використано одне експоненційне рівняння:

$$\kappa = \kappa_0 + (\kappa_{MAX} - \kappa_0) \cdot \left[1 - exp\left(\frac{C}{F_E}\right)\right]$$
(3.49)

де F_E – характерний параметр функції $\kappa = f(C)$ в точках з початковим і максимальним значеннями концентрації на інтервалі тривалості експерименту 30 хвилин.

Математична модель вирішується числовим методом, а результатом є група з 5 параметрів, що визначаються. В таблицях 3.6 та 3.7 наводяться основні параметри моделі.

Таблиця 3.6. – Розраховані невідомі параметри експерименту на прикладі мембрани МФ-4СК в електроліті NaOH (моль/хв)

Швидкість	$g_{\it NaOH}{}^M$	g_{H2O}^R	$g_{\it NaOH}^{\it DIF}$	g_{H2O}^{OSM}	g_{SUM}
дифузійних потоків					
Моль/хв	0,000274	0,008259	-2,58.10-8	0,004230	0,012763

Таблиця 3.7. – Довільно задані параметри процесу в комірці на початку експерименту. Мембрана МФ-4СК, електроліт – NaOH

<i>Ι,<u>Α</u></i>	к, См/см	б, см	С, моль/л
0,0091764	0,0017	0,02	0,0038

З таблиці 3.6 можна бачити, яку роль в масовому балансі відіграють для заданих умов різні механізми перенесення компонентів. В даному випадку міграційний і дифузійний потоки NaOH мають незначний вплив на сумарний баланс (0,000274 - 2,58·10⁻⁸)/ 0,012763, близько 2%. В той же час витрата води в реакції (0,008259) і електроосмотичний потік (0,004230) моль/хвилину співрозмірні з сумарним потоком (0,012763) моль/хвилину.

Таким чином, обираючи бажані умови, математична модель показує відповідний пакет балансових потоків для порівняльного аналізу

Візуально ступінь точності можна побачити, звіривши розраховані (наближені) графіки з експериментальними даними на рисунках 3.24 і 3.25



Рисунок 3.24 – Динаміка зміни концентрації на прикладі мембрани МФ-4СК в електроліті NaOH; 1 – модельний експеримент, 2 – апроксимація по лінії тренду (парабола 2-го порядку), 3 – побудова (за формулою наближення) параболи в точках з інтервалом в 1 хвилину



Рисунок 3.25 – Динаміка зміни сумарної концентрації масових потоків; 1 – експериментальні дані для мембрани МФ-4СК в розчині NaOH, 2 – апроксимація

графіка сумарної масової витрати всіх компонентів *g^{SUM}* (рівняння 3.44-3.49)

Загальним результатом експерименту є залежність $C=f(\tau)$ в інтервалі 30 хв. Всі інші параметри є первинними проміжними даними, з яких формується кінцевий результат. На рисунках 3.24 і 3.25 наведено результати експерименту на мембрані МФ-4СК у розчині NaOH з початковою концентрацією 0,004 моль/л. Форми графіків на рисунках 3.24 і 3.25 не зовсім збігаються між собою, оскільки в розрахунках використовуються лише 5 невідомих параметрів, наведених у табл. узгодженість у вигляді графіків. Але це не обов'язково, тому що для порівняння важлива лише якісна подібність форми графіків на рисунках 3.24 і 3.25, побудованих в одному масштабі (тут 0,006 моль/л × 30 хвилин). Ця подібність є підставою для висновку, що значення невідомих параметрів досліджуваної мембрани (табл. 3.6) визначені правильно.

Модифікація мембран різними способами дозволяє змінювати їх окремі властивості в широкому діапазоні. Це основна мета модифікації, а математична модель є лише зручним інструментом для ідентифікації та аналізу цих змін. З таблиці 3.6 видно, яку роль у балансі мас відіграють для заданих умов різні механізми перенесення компонентів. При цьому міграційні та дифузійні потоки NaOH мало впливають на загальний баланс, (не більше 2%). При цьому швидкість потоку води в реакції (0,008259 моль/хв) і електроосмотичний потік (0,004230 моль/хв) пропорційні загальному потоку (0,012763 моль/хв). Таким чином, вибираючи потрібні умови, математична модель показує відповідний пакет балансових потоків для порівняльного аналізу. Зазначимо, що дослідження в розчинах NaCl можливі лише на мембранах, стійких до розчиненого хлору, навіть при низьких густинах струму. Цій умові задовольняють гетерогенні мембрани серій MK-40 і MA-40. Також зауважимо, що функція $C(\tau)$ являє собою ефект зміни концентрації електроліту в катодній камері для конкретної мембрани.



Рисунок 3.26 – Зміна в часі числа перенесення аніону; 1 – розрахована за рівнянням (3.50), 2 – розрахунок з урахуванням електроосмосу (3.51). Електроліт NaCl, мембрана MA-40

Під час експерименту всі зміни стану системи накопичуються в розчині. Отже, числа перенесення, розраховані за рівнянням. (3.50), які дають значення результату як константу, завжди зменшується з часом (рис. 3.26, крива 1).

$$n_{2} = 1 - \frac{(C_{\tau} - C_{0})}{C_{\tau}}$$

$$n_{1} = 1 - \frac{(C_{\tau} - C_{0}) \cdot V_{\tau}}{(\frac{I\tau}{26,8})}$$
(3.50)

(3.51)

Потужним фактором є електроосмос води з камери (-) в камеру (+). Швидкість електроосмотичного перенесення води знаходили на мембрані МА-40 за величиною зміни об'єму V камер (-) та (+).

Загалом формула (3.50) не враховує об'єм камер і непридатна для врахування перенесення води електроосмосом. Але через те, що ефект водоперенесення все ж існує (незалежно від формули), для його врахування був використаний формальний підхід. За результатами експерименту за 90 хвилин було перенесено 6 см3 при постійному падінні струму від 18 до 3 мА, а заряд тривав лише 0,012 Ам·год. Отже, електроосмотичний ефект можна оцінити як:
9=0,006 л/0,012 А·год = 0,5 л/А·год

Зрозуміло, що отримане число 9 є випадковим, оскільки в кожному вимірюванні воно сильно залежить від конкретних умов експерименту, таких як історія набухання мембрани, а також параметрів, які постійно змінюються протягом експерименту (концентрація електроліту, струм, миттєві значення ефективного коефіцієнта дифузії електроліту та ін.). Рівняння 3.52 сформовано на основі даних точного експерименту з мембраною МА-40.

$$V = V_0 - \vartheta^* (I \cdot \tau)$$

Це, як правило, формальний вираз для об'єму катодної камери в певний момент часу τ , де ($I \cdot \tau$) – кількість втраченого заряду, що постійно зростає.

Рівняння (3.52) було використано для розрахунку числа переносів аніонів через мембрану МА-40 (рис. 3.26). З результату видно, що врахування електроосмосу дає значне уточнення розрахунку. Розраховане середнє значення числа перенесення хлорид-іонів зросло з 0,76 до 0,96. Але деякий невеликий нахил (рис 3.24) все ж існує. Це означає, що в процесі електролізу з мембраною МА-40 спостерігається дія невідомих факторів, не врахованих математичною моделлю.

Висновок

Математична модель містить систему рівнянь балансу мас з п'ятьма невідомими параметрами, що визначаються та відображають динаміку зміни миттєвих значень невідомих масових витрат компонентів.

Експериментальні дослідження процесів перенесення компонентів системи (балансу мас) у двокамерному електролізері з платинованими титановими електродами показали високу точність і відтворюваність результатів вимірювання чисел перенесення в іонообмінних мембранах.

Показано повну відповідність між експериментальними даними та результатом їх математичного моделювання. Обробка даних простого експерименту в двокамерному електролізері з використанням математичної моделі дає можливість точно визначити властивості мембран. Це зручний інструмент для вивчення та порівняння водорозчинних іонообмінників з метою оптимізації їх властивостей.

(3.52)

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕНЕСЕННЯ ІОНІВ В ІОНННИХ РІДИНАХ

4.1. Дослідження електролітичних властивостей розчинів іонних рідин

Завдання дослідження полягало в тому, щоб у водних розчинах протонних іонних рідин виміряти концентраційні та температурні залежності питомої іонної провідності і водневого показника (pH) після чого, на підставі відомих теорій іонної провідності та електролітичної дисоціації визначити типи носіїв заряду та їх відносний внесок у іонну провідність. Це дозволяло робити деякі висновки про кореляцію між фізико-хімічними властивостями водних розчинів іонних рідин та їх передбачуваною будовою. Вивчали властивості невеликої групи ПІР на основі амонієвих олігоефірів – водорозчинних сполук з органічними катіонами та неорганічними аніонами (залишками сірчаної, ортофосфорної та оцтової кислот). Дослідження виконували методом комп'ютерної резистометрії [88].

4.1.1. Дослідження перенесення іонів у водних розчинах сульфатних іонних рідин

Розглянемо типову техніку аналізу результатів експериментів на прикладі іонних рідин ПІР(І), М=189 г/моль і ПІР(ІІ), М=272 г/моль.

Експериментальну залежність $\kappa(C)$ від концентрації ПІР(І) показано на рисунку 4.1. Вона має нелінійну форму. Нелінійність може бути пов'язана з двома причинами: 1 – нелінійність є ознакою сильних електролітів, що проявляється як гальмівна дія міжіонної взаємодії у водних розчинах олігомерів; 2 – нелінійність може проявлятися як гальмівна дія в'язкого розчину самого олігомеру з гідратованими молекулами, що характерно для колоїдних розчинів.



Рисунок 4.1 – Виміряна концентраційна залежність питомої іонної провідності *к*(*C*) Н₂SO₄ і водного розчину іонної рідини ПІР(І)

З рисунку 4.2 видно, що в розчинах H_2SO_4 в аналогічній області концентрацій, (до 3%) розчину олігомеру нелінійність функції к(С) малопомітна. Звідси випливає, що у водному розчині ПІР(І) ефект нелінійності є результатом дії в'язкості, яка визначається катіонною олігомерною складовою.

Додаткову інформацію можна отримати, порівнюючи дані резистометрії і pHметрії. Експериментальна залежність pH від концентрації розчину ПІР(І) дає можливість підрахувати концентрації іонів H⁺ на всьому дослідженому інтервалі концентрацій ПІР(І) за виразом:

$$pH = -\log(C_{H^+}), a fo C_{H^+} = 10^{-(pH)}$$
(4.1)

і звідси знайти питому іонну провідність. Якщо припущення про склад розчину вірне (носій заряду – іон водню), тоді можна розрахувати його pH і порівняти з експериментальними даними.

Як видно з рис. 4.2, отримані нами експериментальні дані повністю узгоджуються з розрахунковими. Це могло б підтвердити припущення про те, що іонна провідність розчину забезпечується катіонами водню. Однак це припущення суперечить тому факту, що катіоном в ПІР(І) є олігомер. Видима залежність рН від концентрації ПІР(І) у водному розчині може мати інше пояснення.



Рисунок 4.2 – Розрахована (лінія квадратів) концентраційна залежність pH для розчину ПІР(І) і експериментальна залежність (круглі точки) при температурі 15 °C

Більш правильною і несуперечливою є інша модель іонної провідності розчинів ПІР(І), що переважно визначається наявністю в розчині аніону HSO₄⁻. Вона заснована на гіпотезі про те, що в результаті дисоціації ПІР(І) в воді утворюються низькомолекулярний неорганічний аніон і катіон олігомерної складової ПІР(І)–R⁺.

Питому іонну провідність розчину ПІР(І) з концентрацією C_0 в даній моделі визначаємо як результат неповної дисоціації залишку сульфатної кислоти, що входить до складу молекули олігомера R⁺HSO₄⁻, в кілька стадій, як показано нижче:

А) $R^+HSO_4^- \rightarrow R^+ + HSO_4^-$; α_2 (основна реакція, що визначається дисоціацією іонної рідини у воді);

B₁) H₂SO₄ → H⁺ + HSO₄⁻; α₁, K_{dl} = 1,2·10⁻² (реакція дисоціації слідів кислоти, що не повністю прореагувала в процесі синтезу іонної рідини;

B₂)
$$HSO_4^- \to H^+ + SO_4^{2-}, \ \alpha_3. \ K_{d2} = 10^{-7}$$
 (4.2)

Концентрації компонентів при цьому будуть такими:

$$C_{H+} = C_0 \times (\alpha_1 + \alpha_3) \text{ (реакції A, B}_2);$$

$$C_{HSO_4^-} = C_0 \times \alpha_2 \text{ (реакція A)};$$

$$C_{SO_4^{2-}} = C_0 \times \alpha_3 \text{ (реакція B}_2);$$

$$C_{R+} = C_0 \times \alpha_2 \to 0 \text{ (реакція A)}$$
(4.3)

Останнє число можна ігнорувати, оскільки органічний іон R⁺ через великий розмір практично не приймає участі в перенесенні зарядів.

Для другої стадії дисоціації HSO₄⁻ (4.2 реакція B₂) можна записати рівняння:

$$K_{d_2} = \frac{\alpha_2^2 C_2}{1 - \alpha_2}$$
(4.4)

Звідси визначаємо значення α₂:

$$\alpha_{2} = -\frac{K_{d_{2}}}{2C_{2}} + \sqrt{\left(\frac{K_{d_{2}}}{C_{2}}\right)^{2} + \frac{K_{d_{2}}}{C_{2}}}$$
(4.3)

де C_2 – молярна концентрація іона HSO_4^- .

Тоді ступінь дисоціації *α* кислотного залишку в експериментах буде визначати значення функції *к*(*C*) таким чином:

$$\kappa(\mathcal{C}) = \frac{\mathcal{C}_0}{1000} \cdot \left\{ \left[\lambda_{\mathrm{H}^+} \cdot (\alpha_1 + \alpha_3) \right] + \left[\lambda_{\mathrm{HSO}_4^-} \cdot \alpha_2 \right] + \left[\lambda_{\mathrm{SO}_4^{2-}} \cdot \alpha_3 \right] \right\}$$
(4.4)

Результати розрахунків за моделлю HSO_4^- наведено на рис. 4.3. Вони показують повну відповідність розрахованих і експериментальних даних pH(C). Це доводить правильність припущення про те, що основними носіями заряду є продукти дисоціації неорганічного залишку. Наведені на рис. 4.2 і 4.3 залежності pH від концентрації речовини ПІР(І) отримані двома різними способами і практично повністю збігаються. Результати розрахунку по моделі HSO_4^- показують, яким чином пояснюється незрозуміла закономірність, наведена на рис. 4.3.



Рисунок 4.3 – Розраховані з резистометричних даних концентраційні залежності рН (а) та питомої іонної провідності к (б) для розчинів ПІР(І). Порожні квадрати – прямий експеримент при 18°С

Однак розрахована за рівнянням (4.4) концентраційна залежність питомої іонної провідності узгоджується з експериментом тільки в розведених розчинах. При збільшенні концентрації ПІР(І) вона виявляється вдвічі меншою за виміряну. Ця розбіжність може означати, що в розчині діє паралельний механізм. В результаті його дії молекула ПІР(І) при дисоціації утворює додатково ще один іон H⁺, який бере участь в реакціях (4.2). Найімовірніше це міг бути, наприклад, залишок кислоти, що не прореагував в процесі синтезу іонної рідини і бере участь в іонній провідності по реакції В₁ в системі (4.2). Константа дисоціації H₂SO₄ (10⁻²) велика, тому і внесок в іонну провідність залишку сульфатної кислоти, що не прореагував, великий.

На рис. 4.3-б графік, позначений (H⁺)×2, показує розраховану залежність к(C) з урахуванням утворення другого іона H⁺. Вона виявилася досить близькою до експериментальної залежності к(C).

Ці результати дають підстави вважати, що після дисоціації ПІР(І) і структурно схожої ПІР(ІІ) при розчиненні у воді іонна будова в розчині може відрізнятися від іонної будови безводного олігомеру. Можливо, що в величину іонної провідності свій внесок вносить і олігомерна складова ПІР(І) – катіон R⁺.

Можна припустити деякий вплив на питому іонну провідність ще одного механізму. Молекула ПІР(ІІ) містить в основному ланцюзі групу –NH–, яка здатна взаємодіяти з молекулами води і утворювати гідроксид алкіл амонію.

Тому в розчині ПІР(ІІ) більш високе значення pH=2,7–3,5 у порівнянні зі значенням pH=1-2 у ПІР(І) пояснюється наявністю вищевказаної основної групи, яка і призводить до зниження кислотності розчинів.

4.1.2. Дослідження перенесення іонів в фосфатних іонних рідинах

У фосфатної іонної рідини ПІР(ІІІ) з М=264 г·моль⁻¹ формальна концентрація 20%-го розчину дорівнює 0,075 М. З урахуванням дещо більшої густини це число буде меншим, близько 0,06 М. Розрахунок питомої іонної провідності іонів H⁺ в розчинах при таких концентраціях дає значення к=0,018–0,019 См·см⁻¹. Ці значення практично збігаються з результатами вимірів.

Звідси випливало, що олігомер ПІР(ІІІ) у водному розчині малодисоційований і його дисоціація повинна підкорятися закону діючих мас, або при С—0 закону розведення Оствальда:

$$\alpha = \sqrt[2]{K_d/C} \tag{4.5}$$

де α – ступінь дисоціації; K_d – константа дисоціації;

С – молярна концентрація речовини ПІР(ІІІ).

На рис. 4.4а наведені експериментальні точки залежності pH(C) для двох окремих дослідів. Обидва результати практично повністю співпали між собою на спільній ділянці (5-10 %), що вказує на дію однієї й тієї ж закономірності. Суцільними лініями показані ці ж залежності, розраховані за значеннями концентрації іонів водню.



Рисунок 4.4 – Залежність рН і питомої іонної провідності при 18°С від концентрації ПІР(ІІІ). Порожні квадрати – дані двох експериментів. Апроксимовані поліномами лінії – результат розрахунку двома способами: 1 – з даних дисоціації H₃PO₄ згідно закону розбавлення Оствальда при K_d =(0,8–2)·10⁻⁸ моль/л; 2 – за результатами аналізу продуктів дисоціації H₃PO₄

Найбільша відповідність спостерігається при значеннях K_d =8·10⁻⁸ М для ділянки 0–10%, і K_d = 2·10⁻⁸ М для ділянки 5–20%.

Цей висновок був зроблений із загальних міркувань про те, що молекула ПІР(ІІІ) дисоціює, утворюючи один іон H⁺. Висновок можна уточнити, якщо проаналізувати на підставі відомих довідкових даних схему дисоціації ортофосфорної кислоти. Її використано в синтезі ПІР(ІІІ) і вона може бути присутньою в складі продуктів дисоціації олігомеру в воді:

$$H_{3}PO_{4} \rightarrow H^{+} + H_{2}PO_{4}^{-}, \ \alpha_{1}, \ K_{d1} = 7,5 \cdot 10^{-3};$$

$$H_{2}PO_{4}^{-} \rightarrow H^{+} + HPO_{4}^{2-}, \ \alpha_{2}, \ K_{d2} = 6,2 \cdot 10^{-8};$$

$$HPO_{4}^{2-} \rightarrow H^{+} + PO_{4}^{3-}, \ \alpha_{3}, \ K_{d3} = 5 \cdot 10^{-13}.$$
(4.6)

Концентрацію іонів H⁺ можна розрахувати звідси через ступені дисоціації α₁, α₂, α₃ окремих стадій за виразом

$$C_{H^+} = C_{MAC} \cdot \alpha_1 \cdot (1 + \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_3)$$
(4.7)

причому третій доданок в дужках (4.7) практично не дає внесок в суму.

Розрахунки показали, що практично повне узгодження з експериментом досягається тільки в тому випадку, коли в (4.7) значення α_1 брали з коефіцієнтами 0,0018 (дослід C=0–10%) и 0,0012 (дослід C=10–20%). Це може означати, що в розчині відсутні молекули H₃PO₄. У розчин надходять тільки іони H₂PO₄⁻ в результаті дисоціації фосфатної групи, яка присутня в олігомерних продуктах. Цей висновок узгоджується з відомою діаграмою C(pH) для продуктів дисоціації ортофосфорної кислоти (рис. 4.5). В інтервалі pH≈4–5 в розчині дійсно переважають аніони H₂PO₄⁻.



Рисунок 4.5 – Залежність складу продуктів дисоціації H₃PO₄ від pH

У сполуки ПІР(IV) значення рН при всіх концентраціях лежать в нейтральній і слаболужній області (рН≈7,2–7,6). В цій області концентрації іонів Н⁺ и ОН⁻ знаходяться на рівні 10⁻⁶–10⁻⁷ моль/л (рис. 4.6).

Низькі концентрації іонів H⁺ и OH⁻ в області нейтральних значень pH не можуть пояснити виміряну досить значну іонну провідність розчинів ПІР(IV) к≈0,01–0,015 См·см⁻¹. Якщо головними носіями рухомих зарядів є продукти 2-ї і 3-ї стадій дисоціації за схемою HPO₄^{2–}+H₂PO₄[–]+PO₄^{3–}, то їх сумарну іонну провідність можна розрахувати. За умови $\lambda_{H^+}=0$ (відсутність іонів H⁺), розрахована питома іонна провідність буде такого ж порядку, як і виміряна в розбавленому розчині, і при цьому значення pH не змінюється.



Рисунок 4.6 – Залежність pH (а) і питомої іонної провідності к (б) від концентрації ПІР(IV). Криву «2+3» розраховано зі даними 2-і 3-й стадій дисоціації ортофосфорної кислоти (4.6). Порожні квадрати – дані експерименту

На рисунку 4.5 можна бачити, що в області pH 7–8 водний розчин дійсно містить рівні частки іонів HPO₄^{2–} і H₂PO₄[–], що і підтверджують дані резистометрії. Якби в розчині існували іони як продукт дисоціації стадії 1, іонна провідність була б в 3-4 рази більшою і рівень pH досягав би значень 2-3. Тому є підстави вважати, що за участю –NH– груп у воді утворюються гідроксиди алкіламонію, які і дають спостережуваний в дослідах слабкий лужний ефект. А іонна провідність забезпечується аніонами – продуктом гідролізу фосфатної групи H₂PO₄[–] і подальшої її дисоціації – HPO₄^{2–}. Вважається, що органічні фосфати є сильнішими кислотами, ніж H₃PO₄, тому на рис. 4.6 крива «2+3», яка цей фактор не враховує, повинна мати більший нахил і зміщуватися в напрямку виміряних даних.

Температурну залежність іонної провідності розчинів іонної рідини ПІР(IV) вимірювали на окремій порції розчину в інтервалі температур 10-66°С. Графіки температурної залежності іонної провідності на прямому і зворотному ході близькі до лінійних і в межах точності вимірювань збігаються. Це відповідає відсутності ефектів гістерезису. Зазначені особливості можна пояснити тим, що залишки ортофосфорної кислоти сприяють зниженню парціального тиску водяної пари і уповільнюють випаровування.

Температурний нахил іонної провідності для розчину 21% складає *dк/dt*=0,000439 См/см/°С. Для розчину 11,3% нахил *dк/dt* =0,000288 См/см/°С.

У розчинів олігомеру ПІР(V), як і в ПІР(IV) спостерігається сильна нелінійність залежності $\kappa(C)$ (рис. 4.7).



Рисунок 4.7 – Залежність pH (а) і питомої іонної провідності к (б) від концентрації сполуки ПІР(V). Порожні квадрати – дані експериментів. Графік рОН розраховано по провідності іона ОН[–]

Значення pH показують досить велику основність, але концентрація іонів OH⁻, визначена з експериментальних величин pH, забезпечує питому іонну провідність лише на третину. Можна припустити, що два вільних амінних фрагменти (–NH–) у молекулі олігомеру утворюють іони OH⁻ аналогічно утворенню [NH₄]⁺OH⁻ при гидролізі аміаку. Але така гіпотеза не узгоджується одночасно з обома експериментальними функціями, к(C) і pH(C). Як видно з графіків, в даних експерименту є протиріччя. Підвищені значення pH≈12,5 і, відповідно, низькі концентрації іонів гідроксилу C_(OH)≈10⁻⁸ моль/л не відповідають високій іонній провідності. Пояснити це протиріччя можна, якщо взяти до уваги, що при гідролізі середнього амінного фрагменту відщеплюється аніон дигідрофосфату HPO₄²⁻. Така гібридна модель пояснює іонну провідність розчину наявністю аніонів, а великі значення pH – відносно незалежним процесом утворення гідроксид алкіламонієвих фрагментів. Ця модель підтверджується діаграмою на рисунку 4.5 – при значеннях pH≈9–9,4, які визначені в експериментах, водний розчин продуктів дисоціації ортофосфатної кислоти містить практично тільки іони HPO₄^{2–}.

Привертає увагу те, що при розведенні розчинів ПІР(V) значення рН майже не зменшується, тоді як в розчинах ПІР(IV) навпаки – помітно зростає. Цей факт свідчить про те, що в сполуці ПІР(IV), де є тільки одна вільна аміногрупа, що утворює гідроксидіалкіламонієві фрагменти, її дисоціація з утворенням іонів ОН[–] прискорюється.

Температурна залежність питомої іонної провідності для розчину 20% лінійна, з нахилом *dк/dt*=0,000329 См/см/°С.

4.1.3. Дослідження перенесення іонів в IP на основі оцтової кислоти

Сполука ПІР(VI) є продуктом нейтралізації моноетаноламіну (MEA) оцтовою кислотою. Моноетаноламін – найстабільніший аміноспирт з константою дисоціації pK=9,5 (слабка основа).



Рисунок 4.8 – Експериментальна концентраційна залежність pH (a) і питомої іонної провідності (б) розчинів ПІР(VI) при 23°С і 10-12°С. Порожні квадрати – експеримент. Графік залежності pH(C) розраховано за даними резистометрії

За відомими закономірностями органічної хімії, при взаємодії етаноламінів з карбоновими кислотами, в залежності від умов синтезу при підвищених температурах можуть утворюватися гідроксиетиламіди, або їх сольова форма (при кімнатній температурі), як показано на схемі нижче:

$$NH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-OH + H_{3}C-CH_{2}-OH + H_{3}-CH_{2}-OH + H_{3}-CH_{3}-OH + H_{3}-OH + H_{3}-CH_{3}-OH + H_{3}-OH + H_{3}-O$$

Рисунок 4.9 – Схема синтезу ПІР(VI)

Порівнюючи отримані експериментальні дані і відомі табличні дані для всіх учасників системи, можна помітити, що питома іонна провідність продукту синтезу майже в 20 разів більше, ніж у самій оцтової кислоти. Лужні властивості розчину ПІР(VI) визначаються аміном, який входить до складу молекули ПІР(VI) і її дисоціацією при розчиненні в воді. З даних розрахунку концентраційної залежності питомої іонної провідності слідує, що виміряне значення pH=8,5 досягається за умови, що дисоціація ПІР(VI) приводить до утворення іона ОН⁻. Але при цьому концентрація іонів ОН⁻ в розчині виявляється незначною ($\approx 7 \cdot 10^{-9}$ M), тому вони не змогли б дати помітний внесок в іонну провідність.

Таким чином, відомі властивості ні МЕА, ні оцтової кислоти не пояснюють механізм іонної провідності водного розчину продукту їх взаємодії. Вірогідно, що, механізм утворення ПІР(VI) відрізняється від припущення, представленого на рисунку 4.9.

Температурна залежність іонної провідності розчинів ПІР(VI) $\kappa(t)$ має практично лінійну форму, тому реєструвалася в області невеликих температур, де ще помітно не проявляються ефекти випаровування. Температурний нахил становить dk/dt=0,000892 См·см⁻¹·°C⁻¹.

4.2. Порівняльний аналіз властивостей іонних рідин

Інформацію про загальні властивості системи вивчених іонних рідин можна отримати, порівнюючи їх фізико-хімічні характеристики. Вони відрізняються між

собою значеннями pH, неорганічними кислотами, молярними масами. На рис. 4.10 показані концентраційні залежності питомої іонної провідності як важливої характерної ознаки іонних рідин.



Рисунок 4.10 – Концентраційні залежності питомої іонної провідності водних розчинів іонних рідин

Іонна провідність розчинів іонних рідин досить висока, приблизно така, як у водних розчинах неорганічних солей, і сильно змінюється в ряду досліджених ПІР.

Найбільша вона в сульфатних ПІР-ПІР(І), ПІР(ІІ), найменша – в фосфатних ПІР-ПІР(ІІ), ПІР(ІV) і в ПІР(V). Для всіх ПІР залежність к(С) має спільну ознаку – сильно виражену нелінійність.

Другою важливою характеристикою водних розчинів ПІР є значення pH.

На рис. 4.11 показані концентраційні залежності pH досліджених іонних рідин. Як видно з графіків, при розведенні, або концентруванні водних розчинів у всіх типів іонних рідин значення pH змінюються в досить вузьких рамках – порядку одиниці. Це означає, що механізм іонної провідності при значному розведенні водних розчинів іонних рідин не змінюється, незважаючи на те, що він різний у різних типів рідин.



Рисунок 4.11 – Залежність pH від концентрації для водних розчинів іонних рідин. Позначення іонних рідин вказано на графіках

Порівнюючи всі досліджені іонні рідини, можна констатувати, що існує очевидна кореляція між їх значеннями pH (рис. 4.11) і питомою іонною провідністю у водних розчинах (рис. 4.10). Кореляція, показана на рисунку 4.12, має цікаву закономірність – питома іонна провідність залежить від pH тільки в інтервалі pH=0-4, тоді як при pH=4-10 іонна провідність практично не залежить від pH. У сульфатних ПІР(I), ПІР(II) іонна провідність забезпечується вільними іонами H⁺ із аніонів HSO₄⁻. В ПІР(II) внесок в іонну провідність вносять OH⁻ групи алкіламонієвих фрагментів, утворюваних при взаємодії вільних груп –NH– Це і призводить до зменшення іонної провідності розчину. Три інших сполуки ПІР(II), ПІР(IV) и ПІР(V), є фосфатними естерами. У них із продуктів дисоціації фосфатних груп утворюються малорухливі аніони H₂PO₄⁻ і HPO₄²⁻. Тому у всіх фосфатних ефірів питома іонна провідність приблизно однакова і значно менше, ніж у ПІР(I) і ПІР(II).



Рисунок 4.12 – Кореляція між pH і питомою іонної провідністю к водних розчинів досліджених іонних рідин

Додаткові пояснення можна отримати, порівнюючи для різних іонних рідин температурні нахили питомої іонної провідності, $d\kappa/dt$ (рис. 4.13). Температурна залежність $\kappa(t)$ пов'язана з енергією активації E_A носіїв заряду в рідинних провідниках рівнянням Арреніуса в формі

$$\kappa = \kappa_0 \exp\left(-E_A/RT\right) \tag{4.8}$$

де *к*₀ – константа; Т=(t+273) – температура за абсолютною шкалою; R=8,314 Дж/(моль.⁰С) – газова константа.

Енергія активації E_A відповідно до теорії абсолютних швидкостей реакцій Ейрінга означає мінімальну енергію, необхідну для переходу іона з одного стійкого стану до іншого через енергетичний бар'єр. Дані розрахунків енергії активації носіїв заряду в розчинах окремих іонних рідин, виконані за рівнянням (4.8), показують, що значення $d\kappa/dt$ для іонів H⁺ у водних розчинах на один-два порядки менше, ніж у розчинах всіх іонних рідин (точка H⁺ на рис. 4.13а). Але енергія активації іонної



Рисунок 4.13 – Кореляція між pH і температурним нахилом іонної провідності водних розчинів іонних рідин в питомій формі (*dк/dt*)/*к* (a) і енергією активації іонної провідності (б)

Відомо, що іони H⁺ и OH⁻ в водних розчинах рухаються по аномальному механізму перескоками протона між контактуючими парами іон гідроксонію – молекула води (естафетний механізм). Внаслідок цього в лугах формальний рух іонів OH⁻ фактично є рухом протонів в протилежному напрямку, тобто носій рухомого заряду один і той же – протон. Але характерна константа перенесення – гранична еквівалентна іонна провідність іона OH⁻ при C \rightarrow 0 λ_0 =171, вдвічі менша, ніж у іона H⁺ (λ_0 =350). Тому з ростом pH приблизно вдвічі зростає і енергія активації іонної провідності водних розчинів іонних рідин, де носіями заряду є іони H⁺ (рис. 4.13,6). У розчинах фосфатних олігоестерів ПІР(ІІІ), ПІР(IV), ПІР(V) носіями рухомих зарядів є малорухливі аніони, тому їх енергія активації іонної провідності Е_A більша.

4.3. Дослідження структури та електролітичних властивостей ІР на основі ДЕАБ

ДЕАБ є продуктом взаємодії борної кислоти та діетаноламіну. Його широко використовують як інгібітор корозії металів, а також як антисептик та антипірен для деревини. Ефіри борної кислоти давно вже використовувалися як змочуючі та детергентні композиції. Властивостям та вивчення ефірів борної кислоти присвячено ряд наукових праць [89-91]. Структура та властивості описаних продуктів залежить від типу аміноспирту, мольного співвідношення реагуючих компонентів та умов синтезу боратних похідних.

Тим не менш, досі немає несуперечливої точки зору щодо складу та структури продуктів синтезу. У роботах [74, 92] вивчено систему борна кислота-діетаноламінвода, при еквімолярному співвідношенні кислоти і спирту (в цьому випадку рН розчинів становить 10,2) методами ІЧ-Фур'є спектроскопії, ЯМР-спектроскопії та кількісного органічного елементного аналізу. При цьому було констатовано можливість утворення у водному розчині наступної структури (рис. 4.14):



Рисунок 4.14 – Передбачувана структура ДЕАБ

При співставленні ЯМР спектрів продуктів реакцій у водному середовищі та після висушування, встановлено, що при висушуванні в процесі внутрішньомолекулярної конденсації формується неіоногенна циклічна структура та її таутомерна форма (рис 4.15):



Рисунок – 4.15 Схема утворення таутомерної форми ДЕАБ

При цьому масове співвідношення таутомерів становить 1:1. Висновки про відсутність амонієвих груп у висушених зразках діетиламіноборатів були підтверджені аналізом отриманих спектрів ¹Н у диметилсульфоксиді.

Фактично ці варіанти є гіпотетичними формами загальної структури (рис.4.14) ДЕАБ. На наш погляд, вони не відображають структуру аміноборатів у водних розчинах, а також не вносять будь-яких нових уявлень до загальної термодинамічної форми запису рівноваг у системах, де фігурують лише низькомолекулярний або олігомерний іон R+ та неорганічні іони електроліту, найчастіше іони H⁺ та OH⁻ або іони, що беруть участь у процесі синтезу.

Завдання даних досліджень полягало у вимірюванні концентраційних та температурних залежностей питомої іонної провідності *к* та pH діетаноламін борату, і на підставі відомих теорій іонної провідності та електролітичної дисоціації визначити типи та внесок носіїв заряду в іонну провідність синтезованої IP.

Дослідження виконували методом комп'ютерної резистометрії. Експериментально оцінювали також можливість перебігу нерівноважних динамічних процесів, електрохімічну стабільність IP (ДЕАБ) у широкій області потенціалів.

Експеримент при різних температурах виконували в тонкостінній стальній склянці 50 мл з кришкою. Склянку міцно закріплювали в масивному утримувачі та розміщували в інерційному термостаті. Це ємність, що містить 4 л води. Вимірювання опору проводили періодично в процесі нагрівання або охолодження термостата. При досягненні бажаної температури нагрівач відключали, вирівнювали температурне поле мішалкою, знімали кришку, занурювали сенсор та вимірювали опір. При вимірюваннях рідину 3-5 разів прокачували зворотно-поступальними рухами через робочу камеру сенсора для прогрівання сенсора до температури розчину на прямому ході ($dT/d\tau$ >0) та охолодження на зворотному ($dT/d\tau$ <0). Опір після встановлення постійного значення записували. Після кожного вимірювання склянку закривали кришкою для захисту від втрат води випаровуванням і вмикали нагрівач на 3-4 хвилини для переходу до наступного значення температури.

Спеціальна конструкція проточного сенсора з робочою циліндричною камерою d=3 мм і h=4 мм дозволяла працювати з незначними порціями розчинів об'ємом 30-50 мм³.

У всіх дослідах використовували сенсор КСН-19 з константою *S/L*=6,8 см⁻¹.

Для проведення досліджень у ДВНЗ УДХТУ було синтезовано ДЕАБ, з якого потім готували його розбавлені водні розчини – концентрацією 5%. Далі методом комп'ютерної резистометрії вимірювали питому іонну провідність к цих розчинів та її залежність від температури та концентрації ІР.

На рис. 4.16 представлені графіки κ (*C*) розведених водних розчинів ДЕАБ. Графіки на рис.4.16а показують, що питома іонна провідність електролітів нелінійно підвищується із зростанням температури.



Рисунок 4.16 – Залежність питомої іонної провідності κ (а) та рH(б) водного розчину ДЕАБ від його концентрації (мас.%) при 20°С. Графіки апроксимовані кубічними поліномами $y=a_0+a_1\cdot x+a_2\cdot x^2+a_3\cdot x^3$

Важливу інформацію було отримано з температурної залежності $\kappa(t)$, показаної на рис. 4.17. Прямий та зворотний хід кривих $\kappa(t)$ збігаються, тобто. Випаровування було незначне. При вимірюваннях залежності $\kappa(t)$ утворення конденсату на кришці вимірювального склянки при максимальній температурі 70°C також не спостерігалося. Температурного розкладання ІР у водному розчині (тобто аномалій ходу кривих $\kappa(t)$ немає). Ці факти свідчать про відсутність процесів розкладання (гідролізу) ДЕАБ у воді при температурах до 70°C.



Рисунок 4.17 – Залежність питомої іонної провідності к См/см водного розчину С=3,5 моль/л ДЕАБ від температури

Цікаві результати дає аналіз температурних нахилів питомої іонної провідності, dк/dt, Cм/см/°C, наведених у таблиці 4.1.

Об'єкт	Концентрація,	Температурный нахил
	моль/л	<i>dк/dt</i> , См/(см град)
Діетаноламін борат	3,5	0,00020
Іон ОН-	0,058	0,00020
	0,1	0,00035
	1,0	0,00345
	3,5	0,01208

Таблиця 4.1 – Температурні нахили іонної провідності ДЕАБ та іонів ОН-

За даними таблиці 4.1, розчин 3,5 моль/л ДЕАБ має нахил 0,00020 См/см/°С. Такий нахил, за довідковими даними, має питома іонна провідність дуже розведеного розчину іонів ОН⁻ при 25 °C, C = 0,058 моль/л.

З рисунку 4.16а можна бачити, що виміряна питома іонна провідність 5% розчину при 27 °С дорівнює 0,0062 См/см, що практично повністю відповідає довідковим даним і також підтверджує високу точність методу та відтворюваність результатів.

Але при концентрації іонів ОН[–] 3,5 моль/л, як у ДЕАБ, нахил дорівнював би 0,01208 См/см/°С, тобто у 58 разів більший. Таким чином, дуже маленький температурний нахил для концентрованих розчинів ДЕАБ вказує на те, що температура мало впливає на її іонну провідність. А те, що нахил такий самий, як у розведеного розчину іонів ОН[–], C=0,058 моль/л, свідчить про те, що іонна провідність даної ІР може забезпечуватися іонами ОН[–].

Ще одним доказом цього висновку є те, що при виміряному значенні pH =9,5 (рис. 4.16-б), розрахована по pH питома іонна провідність *к*~0,052 См/см близько збігається з виміряним значенням провідності *к*=0,053 См/см при 27 °C.

Рисунок 4.18 показує, що в інтервалі від 0 до 0,6 моль/л значення pH практично не залежить від концентрації ДЕАБ та близько до pH розчину аміаку при концентрації 1 моль/л. Експериментальні дані (2) не змінювалися протягом тривалого часу при повторних дослідах з однією і тією ж порцією ДЕАБ вихідної концентрації 10% мас (0,6 моль/л). Це свідчить про високу хімічну стабільність водних розчинів ДЕАБ. Водний розчин ДЕАБ справді повністю складається з іонів. Але оскільки тут один з органічних іонів з відносно великою молярною масою (131), основними носіями зарядів є неорганічні іони H⁺ і OH⁻. Тому розчин у цілому повинен мати уніполярну провідність певного рівня (1–18/149 = 0,88). Наявність уніполярної іонної провідності є найважливішою ознакою іонної рідини.



Рисунок 4.18 – Області pH розчинів 10% (0.6 моль/л): 1 – ДЕАБ, 2 – pH водного розчину аміаку, NH₄OH

Питома іонна провідність водних розчинів зазвичай збільшується зі зростанням температури. При цьому температурний нахил іонної провідності становить для іона OH– $d\lambda/dt = 3,732 \text{ Cm}\cdot\text{cm}^2/\text{моль}/^{\circ}\text{C}$, що набагато більше, ніж для ДЕАБ при C=3,5 моль/л, де $d\lambda/dt = 7 \cdot 10^{-7}$. См·см²/моль/°C Таке невелике значення $d\lambda/dt$ у розчині ДЕАБ відразу свідчить про те, що органічний катіон у порівнянні з аніоном OH⁻ грає незначну роль у перенесенні заряду. Справді, еквівалентна іонна провідність розчину 5% ДЕАБ (3,5 моль·/л) дорівнює =2·10⁻⁵ Cм·см²/моль/°C, тобто. Органічний катіон практично робить незначний внесок в іонну провідність, а частка його участі в перенесенні заряду становить величину =2·10⁻⁵/(2·10⁻⁵+198) ~10⁻⁷.Всі наведені дані вказували на те, що продукт синтезу ДЕАБ повинен бути типовою іонною рідиною з уніполярним типом іонної провідності та близьким до 100% числом перенесення аніону. Ця гіпотеза була підтверджена в серії прямих експериментів на лабораторній моделі електродіалізу з рідинною мембраною ДЕАБ.

На основі аналізу даних резистометрії та рН-метрії на рис. 4.19 нами запропоновано схему будови ДЕАБ у водному розчині.



Рисунок 4.19 – Схема можливих перетворень ДЕАБ у водному розчині

Згідно з представленою схемою, представленою на рис. 4.19, у водному розчині встановлюються рівноваги трьох реакцій. В результаті реакції 1 відбувається

підлужування розчину, реакції 2 – підкислення. Для деяких реакцій, приближених до показаних на рисунку 4.19, у літературі можна знайти константи рівноваги. Проте дані різних джерел дуже різняться.

У зв'язку з цим, цікавим було розрахувати концентрації іонів H⁺ і OH⁻, обчислити результуюче значення pH та порівняти його з виміряною величиною. Близький збіг обох величин був би надійним доказом того, що показана на рисунку 4.19 схема (2) будови діетаноламін боратів (ДЕАБ) у водному розчині є достовірною.

Реакції, показані на рисунку 4.19, можна скорочено записати як

 $R + H_2O \leftrightarrow R^+H + OH^-$ (4.8) $R + H_2O \leftrightarrow R-OH^- + H^+$

(4.9)

а відповідні константи дисоціації

$$K_{D1} = \frac{[R^+H] \cdot [OH^-]}{[R]} \cdot \frac{f_{R^+H}f_{OH^-}}{f_R}, K_{D2} = \frac{[R - OH^-] \cdot [H^+]}{[R]} \cdot \frac{f_{R^-OH^-}f_{H^+}}{f_R}$$
(4.10)

де у квадратних дужках – концентрації відповідних компонентів, f – коефіцієнти активності,

R – борорганічний цикл.

Для реакції дисоціації (4.8) у розчині при 25 °С наведено значення констант дисоціації діетаноламонієвого іону $R^+H(K_{D1})$ та діетаноламіну R- $OH^-(K_{D2})$, рівні 4,4· 10^{-6} моль/л та 1,08· 10^{-5} моль/л. Середній іонний коефіцієнт активності NaOH при 25 °С дорівнює за довідковими даними 0,835 при C=3,5 моль/л або 0,725 при C=0,2 моль/л. Відповідні іонні коефіцієнти активності в даному випадку 1-1 електролітів визначаються як

$$f_{\pm} = \sqrt[2]{f_{+}^{1^{+}}} \cdot f_{-}^{1^{-}}$$
, Звідки $f_{+}^{1^{+}} = f_{-}^{1^{-}} = \sqrt{f_{\pm}}$ (4.11)

Для наведених умов отримаємо $f_{+}^{1^{+}} = f_{-}^{1^{-}} = 0,914$ (3,5 моль/л) або 0,851 (0,2 моль/л).

Таким чином, із рівняння (4.10) для реакції 3 (рис 4.19) запишемо:

$$K_{D1} = \frac{[C^{R+H}] \cdot [C]}{[C]} \cdot \frac{0.914 \cdot 0.914}{0.835} = 4.4 \cdot 10^{-6} \text{моль/л}$$
(4.12)

Таким чином, дисоціація органічної молекули ІР ДЕАБ у водному розчині незначна.

Для реакції (4.9) даних про константу дисоціації немає. Тому спробуємо в інший спосіб оцінити умови її протікання. Для цього розкладемо сумарний процес на три умовно незалежні послідовні елементи.

Якби спочатку пройшла тільки реакція 1, концентрація іонів ОН⁻ дорівнювала б 0,43 моль/л, при цьому за розрахунком значення рН мало б бути рівним 13,63.

Друга незалежна реакція (з параметрами дисоціації H₃BO₃) дає іони водню при pH=4,76 і при цьому концентрація іонів H⁺ повинна бути за розрахунком 0,21 моль/л. У загальному єдиному процесі ця кількість іонів H⁺ компенсує половину іонів OH⁻, тоді їх залишається експериментально знайдена кількість 0.43-0.21 = 0.22 моль/л.

При цьому різниця значень pH у двох окремих умовно незалежних реакціях дорівнює 13,63 – 4,76 = 8,9, що досить близько до дослідного значення pH = 9,5.

Ці міркування показують, що обидві реакції йдуть паралельно у співвідношенні 1:1.

Для оцінки хімічної стабільності ДЕАБ було проведено потенціодинамічні дослідження 5% водного розчину. На рисунку 4.20-а показана потенціодинамічна крива (ПДК), записана на дуже малій швидкості розгортки 2 мВ/с. Це майже стаціонарний, майже рівноважний режим. Можна бачити, що графіки ПДК прямого та зворотного ходу збігаються, причому в області потенціалів до виділення кисню не виявляється жодних піків або зламів, які б вказували на наявність електрохімічного окиснення катіону борорганічного циклу. На рис. 4.20-б при більш швидкій розгортці 5 мВ/с в області E>0 графіки ПДК прямого та зворотного ходу не збігаються через

кінцеву швидкість адсорбції-десорбції катіону борорганічного циклу. В області *E*<0 спостерігається оборотний процес виділення водню і відсутні будь-які ознаки відновлення органічної складової ІР. Ділянка *E* від -2 до -3В ілюструє коливальний



Рисунк 4.20 – Потенціодинамічні криві 5% розчину ДЕАБ при 24 °С. Потенціал щодо Ag/AgCl. A) розгортка 2 мB/с, цикл E = -0.5 ..+3B, б) розгортка 5 мB/с, цикл E = -3 ..+3B

На рис. 4.19 показано динаміку зміни потенціалу та струму на першому циклі прямого ходу при швидкості розгортки 2 мВ/с. Наприкінці графіка видно ділянку стаціонарного коливального процесу, що відповідає інтенсивному виділенню кисню. На попередній ділянці Е>2В спостерігалося накопичення дрібних бульбашок кисню, які адсорбовані на поверхні електрода.



Рисунок 4.21 – Динаміка струму та потенціалу на прямому ході розгортки 2 мВ/с (по ПДК на рис. 4.20а)

Важливу інформацію про процеси дисоціації у водному розчині ДЕАБ дають дослідження редокс-методом Кларка-Нікольського [93-94]. Метод аналізує взаємозв'язок між окислювальним потенціалом системи *E* та pH. Окислювальний потенціал Е розчину дорівнює ЕРС гальванічного елемента без перенесення.

Деякі експериментальні дані, отримані цим методом, показано на рисунках 4.22 та 4.23.



Рисунок 4.22 – Зміна потенціалу *E* та pH та похідної *dE/dpH* реакцій 1-3 на платиновому електроді при додаванні краплями насиченого розчину борної кислоти до водного розчину іонної рідини – ДЕАБ. Маса однієї краплі 0,018 г

Скористаємося теоретичним положенням методу Кларка-Нікольського у тому, що точці мінімуму кривої *E*(pH) на рис.4.21 відповідає умова

$$pH_{MIN} = \frac{pK_{Red1} + pK_{Red2}}{2}, \text{ ta } E^0_{MIN} = E^0 + 2,3\frac{RT}{2F}\log[K_{Red1} + \sqrt{K_{Red1} \cdot pK_{Red2}}]$$
(4.13)

де K_{Red1} і K_{Red2} – константи протолітичної дисоціації відновленої форми досліджуваної системи.

Значення *Е*⁰ відповідає окисному потенціалу при рівності концентрацій окисленої та відновленої форм.

Криві залежності *E*(pH) для 5% водного розчину ДЕАБ наведено на рисунку 4.23.



Рисунок 4.23 – Залежність *E*(pH) та *dE/dpH* для 5% водного розчину ДЕАБ. Лінійна апроксимація побудована за експериментальними даними (точки)

Метод Кларка-Нікольського у формі двох рівнянь (4.13) дозволяє визначити лише обидві константи K_{Red1} и K_{Red2} спільно, при довільному їх співвідношенні. Якщо вони однакові, середнє значення константи дорівнює 6·10⁻⁵. Це число визначимо з рівняння (4.13), згідно з яким при $K_{Red1}=K_{Red2}$ у точці мінімуму на рис. 11 при $E_{MIN}=0$ має бути. pH=4,22

Для того щоб встановити співвідношення між константами дисоціації, скористаємося тим, що за нахилом лінійних графіків на рисунку 23 можна розрахувати значення dE/dpH=63,82 для області pH=9-12 і dE/dpH=-75,77 області pH=2-3. Таким чином, співвідношення між ними виявляється рівним $K_{Red2}/K_{Red1}=82/75,77=0,842$. Розрахунки показують, що це співвідношення констант підпорядковується лінійному закону K_{Red1} и K_{Red2} 1,19 (рис. 4.24), де коефіцієнт 1,19 – нахил лінійного графіка $K_{Red2}=f(K_{Red1})$.



Рисунок 4.24 – Співвідношення між константами дисоціації K_{Red1} и K_{Red2}

Звідси отримаємо, що $K_{Red2} = 6 \cdot 10^{-5} \cdot 0.842 = 5.05 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а $K_{Red1} = 5.05 \cdot 10^{-5} \cdot 1.19 = 5.95 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Близькі значення обох констант рівноваги відповідають близьким значенням кінетичних характеристик реакцій. Це підтверджує зроблений раніше висновок про те, що реакції 1 і 2, представлені на рис. 4.19, йдуть у співвідношенні 1:1.

ВИСНОВКИ

1. 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.

2. 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.

3. обґрунтований Запропоновано теоретично та експериментально підтверджений метод диференційної іtп-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, АШК та ін. Показано відповідність властивостей цих матеріалів паспортним даним, що підтверджує коректність методу диференційної іtn-метрії для визначення транспортних властивостей іонообмінних смол і мембран.

4. 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.

5. Встановлена залежність рівноважного стану системи розчин-іоніт і рівноважної обмінної ємності від концентрації модельних розчинів NaOH i 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 КУ-2-8, AH-2ФH та Purolite A400.

6. Розвинені наукові уявлення про структуру та особливості іонного транспорту в іонних рідинах. За допомогою методів комп'ютерної резистометрії та рН-метрії проведено комплексне дослідження розчинів іонних рідин – продуктів взаємодії органічних (CH₃COOH) та неорганічних (H₂SO₄, H₃PO₄, H₃BO₃) кислот з етаноламінами. Встановлені залежності питомої іонної провідності та рН 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 величину іонної провідності розчину. Також показано що при нагріванні-охолодженні (діапазон температур 10-70°C) у таких сполук гістерезис іонної провідності розчину відсутній, що є наслідком їх термічної стабільності в дослідженому діапазоні температур.

7. 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).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Андріянова М. В., Головенко В. О., Голуб Л. С., Черваков О. В., Руднєва Л. Л. Математичне моделювання процесу іонообмінного очищення сиропів у крахмалопатоковій промисловості. *Науковий вісник Полтавського університету* економіки і торгівлі. 2022. №3. С.5-9.

2. Shembel E., Chervakov O., Markevych A., Kolomoiets O., Maksyuta I., Redko V., Polishchuk Y., Zaderey N., Pysny V., Koltsov N. Solid Polymer Electrolytes and Modified Electrodes are Basis for New Generation of High-Energy Lithium Batteries, Safety, Wide Operating Temperature, High Energy and Low Price. ECS Transactions, 2020. Vol. 99, No 1. P. 75-81.

3. Zoski C. G. Handbook of electrochemistry. Elsevier, 2006. 893p.

4. Zawodzinski T., Neeman M., Sillerud L., Gottesfeld S. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *The Journal of Physical Chemistry*. 1991. Vol. 95, No 15. P. 6040-6044.

5. Kłos A., Wierzba S., Application of conductometric and pH metric measurements in determining the kinetics and equilibrium parameters of the heterophasic ion exchange: Metal cation-proton. *Electrochemistry Communications*. 2019. Vol. 102. P 5-12.

 Pagliara S., Dettmer S.L., Misiunas K. et al. Diffusion coefficients and particle transport in synthetic membrane channels. *The European Physical Journal Special Topics*.
 2014. Vol. 223. P. 3145–3163.

7. Frade J.R., Kharton V.V., Yaremchenko A.A. Applicability of emf measurements under external load resistance conditions for ion transport number determination. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2006. Vol. 10. P. 96–103.

 Petrášek Z., Schwille P., Precise Measurement of Diffusion Coefficients using Scanning Fluorescence Correlation Spectroscopy. *Biophysical Journal*. 2008. Vol. 94, No 4. P. 1437-1448. 9. Кошель М.Д. Основи теорії електрохімічних систем і процесів: навч. Посіб. / ред. М.Д. Кошель. Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2011. 216 с.

10. Janata J. Principles of Chemical Sensors. Springer New York, 2009. 373p.

11. Kosheli N., Smyrnova O., Kostyrya M. The study of ion exchange kinetics on the anionite in weak electric fields. *Materials Science and Condensed Matter Physics*. Chişinău, Moldova, 12-16 septembrie 2016. C. 340-340.

12. Кошель Н.Д., Костыря М.В. Кондуктометрический метод количественного анализа двухкомпонентных растворов электролитов. Электронная обработка материалов. 2017. № 53. С. 103-109.

13. Pabby, A.K., Rizvi, S.S.H., Requena, A.M.S. Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. Boca Raton, 2008. 1184p.

14. Jin R., Liang W., Yubin H., Zhengjin Y., Yaoming W., Chenxiao J., Liang G., Bakangura E., Tongwen X. Ion exchange membranes: New developments and applications. *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 522, P. 267-291.

15. Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review. *Journal of Membrane Science*. 2018. Vol. 555, P. 429-454.

16. Drouin N., Kubáň P., Rudaz S., Schappler J. Electromembrane extraction: Overview of the last decade. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 113, P. 357-363.

 Mamunya Y.P., Iurzhenko M., Lebedev E., Levchenko V., Chervakov O., Matkovska O., Sverdlikovska O. Електроактивні полімерні матеріали: Київ, 2013.
 395с.

18. Fane A. G., Wang R., Jia Y. Membrane technology: past, present and future. *Membrane and desalination technologies*. 2011. Vol.13. P. 1-45.

19. Martins R. O., Araújo G.L., Simas R.C., Chaves A.R. Electromembrane extraction (EME): Fundamentals and applications. *Talanta Open*, 2023. Vol. 7. P. 100-200.

20. Кошель Н.Д., Смирнова Е.В. Нестационарные электрохимические процессы в ионитах. Электронная обработка материалов. 2020. №56. С. 45-55.

21. Arar Ö., Yüksel Ü., Kabay N., Yüksel M. Various applications of

electrodeionization (EDI) method for water treatment A short review. *Desalination*. 2014. Vol. 342. P. 16-22.

22. Slater, G.W., Tessier, F., Kopecka, K. The Electroosmotic Flow (EOF). *Microengineering in Biotechnology*. 2009. Vol 583. P. 121-134.

23. Дзязько Ю., Атаманюк В. Метод електродейонізації та його застосування для очищення природних та стічних вод від йонів важких металів. 2004.

24. Ying M., Chuyang Y. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. *Desalination*. 2017. Vol. 425. P. 156-174.

25. Alvarado L., Chen A. Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications. *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 132. P. 583-597.

26. Deng D., Aouad W., Braff W.A., Schlumpberger S., Suss M.E., Bazant M.Z. Water purification by shock electrodialysis: Deionization, filtration, separation, and disinfection. *Desalination*. 2015. Vol. 357. P. 77-83.

27. Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science* 2005. Vol. 263. P. 1-29.

28. Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. Математическое моделирование процесса регенерации ионита в ионообменной колонке. *Вопросы химии и химической технологии*.-2008.-№1. С. 152-155.

29. Koshell N. D., Smyrnova O.V., Kostyrya M.V. The study of ion exchange kinetics on the anionite in weak electric fields. 8-th internfcional conference on Materials Science & Condensed Matter Physics. September 12-16, Chisinau, Moldova. 2016. P.1332.

30. Chandrasekara N.P.G.N., Pashley R.M. Study of a new process for the efficient regeneration of ion exchange resins. *Desalination*. 2015. Vol. 357. P. 131-139.

31. Vijay S., Dr C. Ion exchange resins and their applications. *Journal of Drug Delivery & Therapeutics*. 2014. – Vol. 4, №. 4. P. 115-123.

32. Кошель Н. Д., Магдыч Е. А., Акимов А. М. Регенерация ионита в электрическом поле в ионообменной колонке. Экспериментальные результаты *Bonp. химии и хим. технологии.* 2008. №. 5. С. 147-149.

33. Pandey S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Analytica Chimica Acta*. 2006. Vol. 556, № 1. Pages 38-45.

34. Lei Z. Introduction: ionic liquids. *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117, № 10.
 P. 6633-6635.

35. Ghandi K., A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*. 2014. Vol. 4 No. 1, P 44-53.

36. Welton, T. Ionic liquids: a brief history. *Biophys.* 2018. Vol. 10, P. 691–706.

37. Holbrey J., Rogers D. Green Chemistry and Ionic Liquids: Synergies and Ironies. *ACS Symposium Series* 2002. Vol. 818. P. 2-14.

38. Zhang S. Ionic liquid-based green processes for energy production. *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43, №. 22. P. 7838-7869.

39. Luo H. Biodiesel production using alkaline ionic liquid and adopted as lubricity additive for low-sulfur diesel fuel. *Bioresource technology*. 2013. Vol. 140. P. 337-341.

40. Rynkowska E., Fatyeyeva K., Kujawski W. Application of polymer-based membranes containing ionic liquids in membrane separation processes: A critical review. *Reviews in Chemical Engineering*. 2018. Vol. 34, №. 3. P. 341-363.

41. Koel M. Ionic liquids in chemical analysis. CRC press. 2008. 209p.

42. Filimon A. Green blends based on ionic liquids with improved performance for membrane technology: Perspectives for environmental applications. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23, №. 14. P. 7961.

43. Malik M. A., Hashim M. A., Nabi F. Ionic liquids in supported liquid membrane technology. *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 171, №. 1. P. 242-254.

44. Holbrey J. D., Turner M. B., Rogers R. D. Selection of ionic liquids for green chemical applications. *ACS Symposium Series*. 2003. Vol. 856 P. 1-12.

45. Gusain R. Halogen-free bis (imidazolium)/bis (ammonium)-di [bis (salicylato) borate] ionic liquids as energy-efficient and environmentally friendly lubricant additives. *ACS applied materials & interfaces*. 2014. Vol. 6, №. 17. P. 15318-15328.

46. Shah F. U. Novel halogen-free chelated orthoborate–phosphonium ionic liquids: synthesis and tribophysical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13, №. 28. P. 12865-12873.

47. Mallakpour S., Dinari M. Ionic liquids as green solvents: progress and

prospects. Green solvents II: properties and applications of ionic liquids. 2012. P. 1-32.

48. Zhao H., Xia S., Ma P. Use of ionic liquids as 'green'solvents for extractions. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology. 2005. Vol. 80, №. 10. P. 1089-1096.

49. Isosaari P., Srivastava V., Sillanpää M. Ionic liquid-based water treatment technologies for organic pollutants: Current status and future prospects of ionic liquid mediated technologies. *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 690. P. 604-619.

50. Tiago G. A. O. Application of ionic liquids in electrochemistry—Recent advances. *Molecules*. 2020. Vol. 25, №. 24. P. 5812.

51. Wei D., Ivaska A. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. *Analytica chimica acta*. 2008. Vol. 607, №. 2. P. 126-135.

52. Hagiwara R., Lee J. S. Ionic liquids for electrochemical devices. *Electrochemistry*. 2007. Vol. 75. №. 1. P. 23-34.

53. Ray A., Saruhan B. Application of ionic liquids for batteries and supercapacitors. *Materials*. 2021. Vol. 14, №. 11. P. 2942.

54. Martins M. A. P. et al. Ionic liquids in heterocyclic synthesis. *Chemical reviews*. 2008. Vol. 108, №. 6. P. 2015-2050.

55. Kianfar E., Mafi S. Ionic liquids: properties, application, and synthesis. *Fine Chemical Engineering*. 2021. P. 22-31.

56. Singh S. K., Savoy A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 297. P. 112038.

57. Jeon Y. et al. Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*. 2008. Vol. 112, №. 15. P. 4735-4740.

58. Martins M. A. P. et al. Ionic liquids in heterocyclic synthesis. *Chemical reviews*. 2008. Vol. 108, №. 6. P. 2015-2050.

59. Li Z. et al. Ionic liquids for synthesis of inorganic nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008. Vol. 12, №. 1. P. 1-8.

60. Bhatt V. D., Gohil K. Ion exchange synthesis and thermal characteristics of some based ionic liquids. *Bulletin of Materials Science*. 2013. Vol. 36, №. 6. P. 1121-1125.
61. Wasserscheid P., Keim W. Ionic liquids—new "solutions" for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2000. Vol. 39, №. 21. P. 3772-3789.

62. Zhou J. et al. Recovery and purification of ionic liquids from solutions: a review. *Rsc Advances*. 2018. Vol. 8, №. 57. P. 32832-32864.

63. König A. et al. Ultra-purification of ionic liquids by melt crystallization. *Chemical Engineering Research and Design*. 2008. Vol. 86, №. 7. P. 775-780.

64. Davis Jr J. H. et al. Synthesis and purification of ionic liquids. *Ionic Liquids in Synthesis*. 2002. P. 7-40.

65. Hayes R., Warr G. G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chemical reviews*. 2015. Vol. 115, №. 13. P. 6357-6426.

66. Jeon Y. et al. Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*. 2008. – Vol. 112, – №. 15. P. 4735-4740.

67. Castner Jr E. W. et al. Ionic liquids: Structure and photochemical reactions. *Annual review of physical chemistry*. 2011. Vol. 62. P. 85-105.

68. Greaves T. L., Drummond C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. *Chemical reviews*. 2008. Vol. 108, №. 1. P. 206-237.

69. Belieres J. P., Angell C. A. Protic ionic liquids: preparation, characterization, and proton free energy level representation. *The Journal of Physical Chemistry*. 2007. Vol. 111, №. 18. P. 4926-4937.

70. Nuthakki B. Protic ionic liquids and ionicity. *Australian journal of chemistry*. 2007. Vol. 60, №. 1. P. 21-28.

71. Мовчанюк О. М., Гомеля Н. Д. Гетерогенные ионообменные целлюлозные мембраны для электродиализа. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2016. №. 4. С. 51-60.

72. Андріянова М.В. Синтез и исследование свойств полимерных четвертичных аммониевых солей для ионпроводящих материалов. дис канд. хім. наук. 02.00.06. Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2009.- 144с.

73. Koshel, N.D., Koshel, S.A., Sverdlikovskaya, O.S., Chervakov, O.V. Equilibrium States in Aqueous Solutions of Some Ionic Liquids. Surf. Engin. Appl.Electrochem. 2021 Vol.57, P.88–100.

74. Levchenko Y. et al. Development of Coalescents for Paints and Varnishes Based on Ionic Liquids–The Products of Diethanolamine and Inorganic Acids Interaction. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. Vol. 2, №. 6. P. 110.

75. Technical Data Purolite A-400 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://image.indotrading.com/co12472/pdf/p130094/a400%20baru.pdf

76. ГОСТ 20301-74. Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия

77. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия

78. Koshel N.D., Koshel S.A. Determining Conditional Constants of Conductometric Sensors. *Surf. Engin. Appl.Electrochem.* 2022 Vol. 58, P.540-547.

79. Никольский Б. П. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы. Справочник химика. 1965. 1008с.

80. Кошель, С.А. Кошель Н.Д., Корпач С.В. Метод оцінювання чисел перенесення в іонообмінних матеріапах. *Український хімічний журнал*. 2022. №88(8) С.131-137.

81. Teorell T. Ionic transference numbers in cellophane membranes. *The Journal* of General Physiology. 1936. Vol. 19, №. 6. P. 917-927.

82. Choi P., Jalani N. H., Datta R. Thermodynamics and proton transport in nafion:
I. membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152, №. 3. P. 84.

83. Koshel, N.D., Smirnova, E.V., Koshel, S.A. Study of Ion Exchangers in Electric Fields Using Resistometric Measurement. Part 2. Methods and Equipment. *Surf. Engin. Appl.Electrochem*.2019 Vol.55, P.576–586.

84. Alvarado L., Chen A. Electrodeionization: principles, strategies and applications. *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 132. P. 583-597.

85. Кошель Н.Д., Смирнова Е.В., Буртовая В.П., Кошель С.А. Оценка обменных свойств анионита АН-2ФН методом компьютерной резистометрии. Вопросы химии и химической технологии. 2018. №5, С. 23-30. 86. Koshel N.D., Koshel S.A., Chervakov O.V., Andriyanova M.V. Determination of transfer numbers of proton – conducting membranes based on ammonium interpolymer complex (AIPK) Тези доповідей І Міжнародної науково–практичної конференції "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології". 30 листопада 2022 року, КИЇВ НУХТ, С.283-284.

87. Koshel N.D., Koshel S.A., Polishchuk Y.V. Mathematical model of twochamber elektrolyser dynamics for studying properties of ion exchange membranes based on proton ionic liquids. *Український хімічний журнал*, 2022. Vol.88(2). P.131-137.

88. Koshel, N.D., Koshel, S.A., Sverdlikovskaya, O.S., Chervakov, O.V. Equilibrium States in Aqueous Solutions of Some Ionic Liquids. *Surf. Engin. Appl.Electrochem.* 2021. Vol.57. P.88–100.

89. Shi M. et al. Diethanol ammonium-borate based polybetaine with tunable UCST phase transition. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2016. Vol. 34. P. 777-784.

90. Stepina I. Creating an effective wood protectors from boric acid and aminoalcohols. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. Vol. 403, №. 1. P. 012151.

91. Chiappe C. et al. Novel (glycerol) borate-based ionic liquids: An experimental and theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry*. 2010. Vol. 114, №. 15.P. 5082-5088.

92. Koshel N.D., Koshel S.A., Gerasika, N.S. Physical and Chemical Properties of Aqueous Solutions of Diethanolamine Borate. Surf. Engin. Appl.Electrochem. 2023 Vol 59, P.163–171.

93. Clark M. Recent Studies on Reversible Oxidation-Reduction in Organic Systems. *Chemical Reviews*. 1925. Vol. 2, №. 1. P. 127-178.

94. Б.П.Никольский. Термодинамика и строение растворов. Вид-во. АН СССР. 1959. 126 с.

95. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія. Київ: Либідь. 1993. 544с.

ДОДАТОК А. Список публікацій за темою дисертації

1. Koshel N.D., Koshel S.A. Determining Conditional Constants of Conductometric Sensors. Surf. Engin. Appl.Electrochem. 2022. Vol. 58, P.540-547. <u>https://doi.org/10.3103/S1068375522050076</u> (SCOPUS)

2. Koshel N.D., Koshel S.A., Polishchuk Y.V. Mathematical model of two-chamber elektrolyser dynamics for studying properties of ion exchange membranes based on proton ionic liquids. Український хімічний журнал, 2022. Vol.88(2). P.131-137. https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.02.2022.131-137

3. Кошель Н.Д., Смирнова Е.В., Буртовая В.П., Кошель С.А. Оценка обменных свойств анионита АН-2ФН методом компьютерной резистометрии. Вопросы химии и химической технологии. 2018. №5, С. 23-30. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem_2018_5_5 (SCOPUS)

4. Кошель, С.А. Кошель Н.Д., Корпач С.В. Метод оцінювання чисел перенесення в іонообмінних матеріалах. Український хімічний журнал. 2022. №88(8) С.131-137. <u>https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.08.2022.79-96</u>

5. Koshel N.D., Koshel S.A., Gerasika N.S. Physical and Chemical Properties of Aqueous Solutions of Diethanolamine Borate. Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2023 Vol 59, P.163–171. <u>https://doi.org/10.3103/S1068375523020102</u> (SCOPUS)

 Koshel, N.D., Koshel, S.A., Sverdlikovskaya, O.S., Chervakov, O.V. Equilibrium States in Aqueous Solutions of Some Ionic Liquids. Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2021. Vol.57, P.88–100. <u>https://doi.org/10.3103/S1068375521010063</u> (SCOPUS)

7.Koshel, N.D., Smirnova, E.V., Koshel, S.A. Study of Ion Exchangers in Electric Fields Using Resistometric Measurement. Part 2. Methods and Equipment. Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2019. Vol.55, P.576–586. <u>https://doi.org/10.3103/S1068375519050065</u> (SCOPUS)

8. Свердліковська О.С., Черваков О.В., Феденко О.О., Кошель С.А., Левченко Є.П. Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу. Монографія Розділ 3. Олігомерні та низькомолекулярні іонні рідини на основі продуктів взаємодії амінів з неорганічними кислотами. Дніпро, ДВНЗ «УДХТУ».- 2021, 198 с.

9. Костыря М.В., Корпач С.В., Кошель Н.Д., Кошель С.А. Электрохимия на службе енергетики. Тези доповідей XXIII Міжнародної науково-практичної онлайн-конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» 19-20 травня 2022 року КИЇВ, КПІ ім. Ігоря Сікорського, С.90-91; <u>https://www.ive.org.ua/wp-content/uploads/tezy-2022.pdf</u>

10. Кошель Н.Д., Кошель С.А., Поліщук Ю.В. Математична модель динаміки двокамерного електролізера для вивчення властивостей іонообмінних мембран на основі протонних іонних рідин. Тези доповідей І Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». 30 листопада 2022 року, КИЇВ НУХТ, С.293-295; <u>https://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/38982</u>

11. Кошель С.А., Кошель М.Д., Черваков О.В. Фізико-хімічні явища та процеси перенесення через плівкові іонообмінні мембрани, синтезовані на основі сумішей мурашиної кислоти, ПВС та діетаноламінборату при електролізі водних розчинів // Тези доповідей I Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». 30 листопада 2022 року, КИЇВ НУХТ, С.291-292 https://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/38982

12. Koshel N.D., Koshel S.A., Chervakov O.V., Andriyanova M.V. Determination of transfer numbers of proton-conducting membranes based on ammonium interpolymer complexes (AIPK). Тези доповідей І Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». 30 листопада 2022 року, КИЇВ НУХТ, C.283-284. <u>https://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/38982</u>

13. Кошель Н.Д., Кошель С.А., Герасіка Н.С., Левченко Е.П., Черваков О.В. Фізико-хімічні властивості іонної рідини на основі діетаноламіну і борної кислоти. Тези доповідей Всеукраїнської наукової конференції ТАСХ «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів», 10 квітня 2021. Дніпро "Середняк Т.К." С.149-152; <u>https://dspace.dsau.dp.ua/handle/123456789/4417</u>

14. Koshel M.D., Koshel S.A. Mathematical simulation of the ion exchange system operation Тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції «КМОСС»,

3-5 листопада 2021 року м. Дніпро, С.31-34; <u>https://udhtu.edu.ua/vii-mizhnarodna-naukovo-technichna-konferencziya-kmoss</u>

15. Кошель Н.Д., Кошель С.А., Свердликовская О.С., Черваков О.В. Физикохимические свойства водно-органических растворов некоторых ионных жидкостей. Тези доповідей V регіонального симпозіуму Міжнародної спілки електрохімії (ISE) «Перспективні матеріали і процеси в прикладній електрохімії», 2020. Тези доповідей КНУТиД, Київ, грудень 2020, С.232-239; https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/16949

16. Koshel N.D., Koshel S.A., Polishchuk Y.V. Environmental monitoring by the differential itn-metry method, Тези доповідей 5th International scientific and technical conference "Innovative development of resource-saving technologies and sustainable use of natural resources" 11 листопада 2022 року, Petrosani, Румунія C.44-46 <u>https://www.upet.ro/cercetare/manifestari/Ukraine 2022 Book of Abstracts.pdf</u>

17. Кошель С.А., Корпач С.В., Поліщук Ю.В., Кошель М.Д. Regularities of establishing ion-exchange equilibrium insolid-phase cationite. Тези доповідей III Міжнародної наукової конференції "Current problems of chemistry, materials science and ecology" Факультет хімії, екології та фармації Волинського національного університету ім. Лесі Українки, Луцьк, 14 червня 2023, C.24-27. https://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/22409

<u>18.</u> Кошель С.А., Кошель М.Д., Корпач С.В. Дослідження іонообмінних процесів системи прискореної регенерації іонітових смол в слабких електричних полях. Тези доповідей Міжнародної конференції з хімії, хімічної технології та екології, присвяченої 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського 26-29 вересня 2023 року, Київ. С.120-121. <u>http://tnr.kpi.ua/index.php/ua/menuscience-ua/menumitings-ua/menumitingreport-ua</u>

ДОДАТОК Б. Схема контролера для візуалізації показань сенсорів



ДОДАТОК В Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ

ЗАТВЕРДЖУЮ



Акт

впровадження в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ результатів дисертаційної роботи Сергія КОШЕЛЯ на тему «ВИЗНАЧЕННЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСУ ІОНІВ В ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАНАХ ТА ІОННИХ РІДИНАХ МЕТОДОМ КОМП'ЮТЕРНОЇ РЕЗИСТОМЕТРІЇ»

Комісія у складі:

Голова комісії:

Ігор КОВАЛЕНКО, зав.каф. ТНР та Е, д-р техн. наук, проф.Члени комісії:

- Лілія ФРОЛОВА, проф. каф ТНР та Е, д-р техн. наук, проф.;
- Наталія МАКАРЧЕНКО, доц. каф ТНР та Е, канд. техн. наук, доц.;
- Юлія ПОЛІЩУК, доц. каф ТНР та Е, канд. техн. наук, доц.

яка затверджена на засіданні кафедри технології неорганічних речовин та екології (ТНР та Е), протокол №2 від 27.09.2023 р. цим актом засвідчує, що результати дисертаційної роботи Сергія КОШЕЛЯ на тему «ВИЗНАЧЕННЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСУ ІОНІВ В ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАНАХ ТА ІОННИХ РІДИНАХ МЕТОДОМ КОМП'ЮТЕРНОЇ РЕЗИСТОМЕТРІЇ», а саме: установки для дослідження і моделювання процесів іонного обміну в

природних і синтетичних іонообмінних смолах в автоматичних безперервних режимах вимірювань; програми на мові Ci++ ДЛЯ керування мікропроцесорними пристроями в системі дослідження і моделювання процесів іонного обміну; програми в системі ТУРБОПАСКАЛЬ для математичної обробки даних дослідження процесів іонного обміну, математичного моделювання процесів і візуалізації результатів, впроваджено в курси та практичні заняття освітніх компонентів «Сучасні методи водопідготовки» та «Комп'ютерні розрахунки в хімії та хімічних технологіях» освітньо-професійної та освітньо-наукової програм «Хімічні технології та інженерія» другого (магістерського) рівня підготовки за спеціальністю 161 - Хімічні технології та інженерія в межах навчального навантаження кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ.

Голова комісії:

Ігор КОВАЛЕНКО

Члени комісії:

Лілія ФРОЛОВА

Наталія МАКАРЧЕНКО Юлія ПОЛІЩУК