

Бадесса Толера Седа

ПЕРЕНОС МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,

заслуженный деятель науки РФ,

Шапошник Владимир Алексеевич

Официальные оппоненты:

- **Кононенко Наталья Анатольевна -** доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», кафедра физической химии, профессор

- **Лазарев Сергей Иванович** - доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», кафедра прикладной геометрии и компьютерной графики, заведующий кафедрой

Ведущая организация: Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А»

Защита состоится 10 декабря 2015 г. в 16^{00} ч. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08. по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте http://www.science.vsu.ru.

Автореферат разослан 15 октября 2015 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Carus -

Семенова Галина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Электродиализ с ионообменными мембранами является наиболее экономически и экологически целесообразным методом очистки природных подземных, в том числе шахтных, вод. Фундаментом любого исследования в области чистой и прикладной химии являются представления о химических связях. К настоящему времени формируются научные основы представлений о природе химических связей в ионообменных мембранах, и их трансформации в процессах ионного обмена. Исследования, проведенные при анализе массопереноса ионов при электродиализе растворов однозарядных катионов и анионов, позволили сделать вывод об определяющей роли водородных связей при электромиграции ионов через ионообменные мембраны. Роль ионных связей остаётся до сих пор мало исследованной. Так как с увеличением заряда ионов увеличивается электростатическое взаимодействие между подвижными и фиксированными ионами, то актуальным является исследование электромиграции многозарядных ионов. Важность исследования определяет то, что именно многозарядные ионы образуют при электродиализе осадки малорастворимых блокирующие протекание электрического тока электролитов, электродиализатора и приводящие к остановке процесса деминерализации.

Высокоинтенсивный электродиализ проводят, как правило, при сверхпредельных плотностях тока. Однако превышение предельной диффузионной плотности тока на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора приводит к генерации водородных и гидроксильных ионов. В связи с этим проблемой является установление особенностей генерации водородных и гидроксильных ионов в растворах многозарядных ионов, связь их потоков с гидратацией ионов. Развитие этих представлений необходимо для уточнения типов химических связей противоионов и фиксированных ионов в ионообменниках, а также для дальнейшего развития теории необратимой диссоциации молекул воды на межфазных границах ионообменных мембран и растворов.

Цель работы - создание научных основ о природе химических связей при электромиграции ионов в ионообменных мембранах и при ионном обмене на основе экспериментального исследования транспорта ионов разного заряда в широком интервале плотностей тока, включающем сверхпредельные, квантовохимических расчетов структуры и электростатического взаимодействия фиксированных ионов и противоионов, а также спектроскопии импеданса.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- 1. Измерить потоки ионов разного заряда через ионообменные мембраны при электродиализе и интерпретировать их зависимость от величины заряда.
- 2. Провести квантово-химические расчет структуры катионообменных и анионообменных мембран в форме ионов разного заряда с целью расчета кулоновского взаимодействия противоионов и фиксированных ионов, а также для оценки энергии водородной связи между ними.

- 3. Измерить феноменологические коэффициенты проводимости в ионообменных мембранах методом спектроскопии импеданса в широком интервале частот для объяснения различий потоков ионов разного заряда.
- 4. Исследовать процесс необратимой диссоциации на границе катионообменной мембраны и раствора для интерпретации зависимости потоков водородных ионов от энергии гидратации противоионов и уточнения микроскопической модели процесса генерации водородных ионов при превышении предельной диффузионной плотности тока на ионообменной мембране.

Научная новизна.

Осуществлен неэмпирический квантово-химический расчет структуры элементарных звеньев полимерной ионообменной мембраны в форме многозарядных противоионов. Результаты квантово-химического расчета структуры ионообменника в форме многозарядных ионов позволили рассчитать электростатическое взаимодействие между фиксированными и подвижными ионами, оценить вклад ионной связи в энергию активации транспорта ионов в мембране.

Из сравнения длин водородных связей между атомами кислорода и водорода гидратных оболочек сделан вывод о слабой зависимости энергии водородной связи от заряда ионов. Показано, что ионные связи трёхзарядных катионов дают такой же вклад в общую энергию взаимодействия фиксированных ионов и противоионов, как и водородные связи, в то время как для однозарядных энергии водородных связей являются определяющими ионов электромиграции ионов через ионообменную мембрану. Сравнение рассчитанных энергий активации ионов разного заряда с экспериментальными величинами, найденными методом спектроскопии импеданса, показали их удовлетворительное согласование.

Методом избирательной поляризации ионообменных мембран установлено, что поток эквивалентов не зависит от величины заряда в области низких и средних величин плотностей тока. Анализом данных спектроскопии импеданса показано, что контактно - разностный метод измерения приводит к меньшим величинам электрического сопротивления, что даёт ему преимущество перед контактным методом.

Предложен метод избирательной поляризации катионообменной мембраны для измерения потоков водородных ионов при плотностях тока выше предельных диффузионных. Развита микроскопическая модель генерации водородных ионов на межфазной границе мембраны и раствора. Проведены квантово — химические расчеты энергий гидратации и показано, что потоки водородных ионов экспоненциально убывают при возрастании энергии гидратации противоиона.

Практическая значимость работы.

Исследование переноса ионов многозарядных катионов, образующих осадки в секциях концентрирования, позволило найти параметры процесса деминерализации природных вод методом электродиализа, при которых

предотвращается осадкообразование. Дано объяснение механизму растворения осадков при реверсивном электродиализе.

Результаты работы могут быть использованы для создания электродиализных установок, в которых при выборе любых типов ионообменных мембран и плотности тока отсутствует осадкообразование, являющееся главным препятствием при деминерализации солоноватых вод.

Положения, выносимые на защиту:

- 1. Наблюдаемое экспериментально увеличение энергии активации процесса ионов через мембрану МК-40 и МА-41 по мере роста заряда иона, более значимое для катионов, прежде всего обусловлено усилением электростатического взаимодействия фиксированных ионов и противоионов. Вклад энергии водородных связей остаётся практически постоянным, что подтверждено данными ab initio квантово-химического расчета.
- 2. Молярные потоки катионов различного заряда, измеренные при фиксированной плотности постоянного тока, падают с ростом зарядового числа из-за нарастающего электростатического взаимодействия между катионом и сульфогруппой мембраны, однако совпадают практически полностью между собой после перехода к нормальной концентрации.
- 3. Установленное опытным путём нелинейное увеличение как удельной, так и молярной электропроводности ионообменных мембран обоих типов по мере роста частоты переменного тока (в интервале 0.1÷ 18 МГц) предположительно обусловлено не релаксационным эффектом, а облегчением процесса растяжения электростатической связи ион противоион, менее выраженным с ростом зарядового числа.
- 4. Поток ионов гидроксония, генерируемых на границе мембрана МК-40 / раствор при сверхпредельных плотностях постоянного тока, последовательно снижается с увеличением положительного заряда противоиона, что обусловлено экспоненциальным ростом его энергии гидратации.

апробация Публикации И работы. По материалам диссертации опубликовано работ, которых 14 научных ИЗ статей В журналах рекомендованных ВАК РФ, и 7 тезисов научных конференций. Результаты работы доложены на Международной конференции по ионному переносу в органических и неорганических мембранах (Краснодар, 2014, 2015), на XIV конференции по физико-химическим основам ионообменных и хроматографических процессов и Третьем Всероссийском симпозиуме в Воронеже (2014), на Всероссийской конференции по мембранам и мембранной технологии (Владимир, 2013), научных сессиях химического факультета Воронежского государственного университета (2014, 2015).

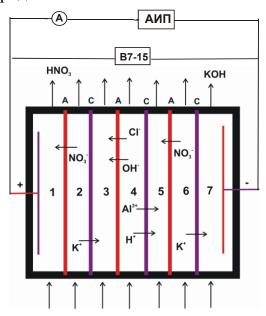
Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 144 страницах машинописного текста, включает 81 рисунок, 6 таблиц, списка литературы из 137 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования, цели и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан обзор работ по селективности ионообменников, квантово – химическим методам расчета их структуры и краткий анализ работ по электродиализу с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами.

Во второй главе приведены материалы, из которых изготовлены аппараты для электродиализа и измерения импеданса, даны характеристики ионообменных мембран. Описан принцип избирательной поляризации мембран, применяемый в данной работе, и схема, иллюстрирующая направления потоков ионов через ионообменные мембраны в широком интервале плотностей тока, включающем сверхпредельные плотности тока, представлена на рис. катионообменной были использованы гетерогенные мембраны марки МК-40, а в качестве анионообменной были использованы анионообменные мембраны марки MA-41 производства ОАО «Щекиноазот». В секцию 4 подавался 0.01 моль/л раствор хлорида исследуемого иона, в секции 1,3,5,7 0.02 моль/л, а в секции 2 и 6 моль/л растворы нитрата калия. Сущность метода избирательной поляризации заключалась в том, что на катионообменной мембране, разделяющей секции 4 и 5, предельная плотность тока превышалась при 0.255 мА/см², а на анионообменной мембране, разделяющей секции 5 и 6, при данных условиях эксперимента предельная диффузионная плотность тока не превышалась. В результате в секции 5 не образовывались осадки малорастворимых солей или гидроксидов многозарядных катионов.



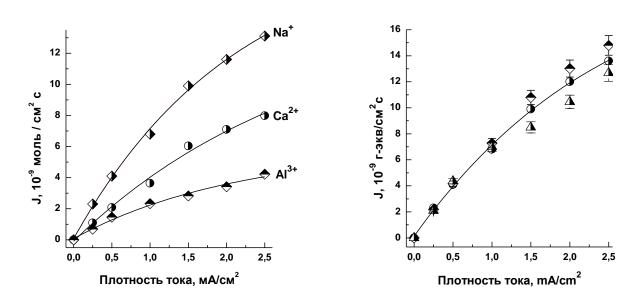
P и с. 1. Схема электродиализатора с чередующимися катионообменными (C) и анионообменными (A) мембранами. 1-7 — номера секций. ИПТ источник постоянного тока, A-амперметр, B7-15 вольтметр с высоким входным электросопротивлением.

Изложены методы пламенной фотометрии, используемые для анализа ионов щелочноземельных металлов, потенциометрический щелочных измерения концентрации водородных ионов с помощью стеклянного электрода. метод абсорбционной спектрофотометрии, примененный для анализа ионов алюминия. Изложены методы измерения импеданса в широком интервале частот переменного тока, активного электросопротивления мембран, удельной электропроводности измерения энергий методика активации И Измерения электропроводности разного заряда. были ионов проведены импедансметрами низкой частоты TESLA BM 507 в интервале от 5 до 500 кГц и высокой частоты 3535 LCR HITESTER HIOKI Е.Е. в интервале от 100 кГц до 120 Описана конструкция ячейки для кондуктометрических измерений контактным и контактно – разностным методами.

Приведена последовательность методов вычисления электростатического взаимодействия фиксированных противоионов, ионов И основанная применении квантово – химического неэмпирического метода для расчета ионообменников структуры элементарных звеньев последующим использованием интегрального закона Кулона для вида оценки взаимодействия и модифицированной теории Дебая для расчета диэлектрической проницаемости.

В третьей главе приведены результаты экспериментов по электродиализу ионов разного заряда, применению метода импедансной спектроскопии для измерения активного электрического сопротивления, ёмкости и индуктивности ионообменных мембран в формах с различным зарядом ионов.

Рис.1 показывает зависимость потоков ионов (J) через катионообменную мембрану, разделяющую секции 4 и 5, от плотности тока (j) для катионов с разным числом зарядов.

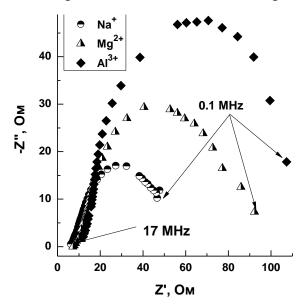


P и с. 2. Зависимости потоков ионов от плотности тока через катионообменную мембрану MK-40 при электродиализе.

Рисунок 2 (слева) показывает, что потоки катионов в молях уменьшаются с увеличением заряда и потоки многозарядных ионов меньше, чем однозарядных. Рисунок 2 (справа) представляет ту же зависимость потоков в грамм-эквивалентах, которая в области плотностей тока ниже предельных диффузионных и выше вплоть до четырёхкратного превышения остаётся постоянной. Различия появляются при появлении осцилляций концентрационного поля в области сверхпредельных плотностей тока.

Материал третьей главы включает результаты измерения кинетических характеристик ионообменных мембран (сопротивления, удельной и молярной электропроводности) методом спектроскопии импеданса, которые позволяют ответить на важные вопросы о выборе корректной методики измерения электропроводности, высокочастотной зависимости электропроводности ионообменных мембран и найти корреляцию между кондуктометрическими измерениями и результатами электродиализа.

Рис. 3 показывает результаты измерения импеданса катионообменной мембраны МК-40 контактно-разностным методом. Так как импеданс является комплексным электросопротивлением в цепи переменного тока, и функцией сопротивления, ёмкости и индуктивности, то его представляют в пространстве или плоскости. Данный рисунок даёт зависимость импеданса от электрического сопротивления и электрического ёмкости, где функцией является мнимая составляющая, определяющая ёмкостную часть импеданса, а аргументом действительная часть, определяющая активное сопротивление.

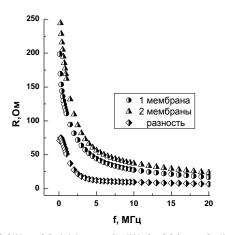


 $P\ u\ c.\ 3.\ Импедансы\ катионообменной\ мембраны\ MK-40\ для\ форм\ катионов\ натрия, кальция\ u\ алюминия.$

Наибольшую величину имеют импеданс мембраны в форме трехзарядного катиона алюминия, имеющего наименьшую электрическую подвижность. Наименьшую величину имеет импеданс мембраны в форме однозарядного иона

натрия. В работе приведены данные об измерении импедансов анионообменной мембраны МА-41 в форме ионов хлорида, сульфата и фосфата

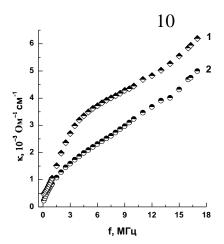
Проекция импеданса на действительную ось даёт величину активного электросопротивления, которые импедансметр 3535 LCR HITESTER HIOKI выполняет с помощью встроенных программ. Рис. 4 показывает результат измерения активного электросопротивления катионообменной мембраны МК-40 как функции частоты переменного тока. Из данных рисунка следует, что зависимости активного электросопротивления экспоненциально убывают с увеличением частоты переменного тока, причем существует во всей области частот значимая разница между электросопротивлением одной мембраны (контактный метод) и разности двух и одной мембран (контактно-разностный метод).



P и с. 4. Зависимость величины активного электросопротивления катионообменной мембраны MK-40 в форме катионов кальция от частоты переменного тока. Данные, полученные для других форм катионообменной и анионообменной

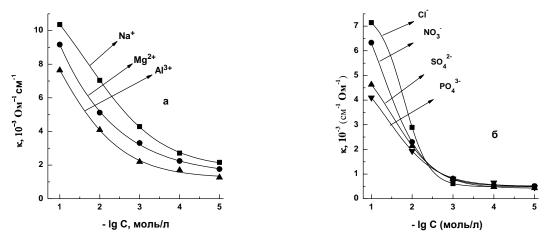
мембран, сохраняют такую зависимость. По полученным величинам активных электросопротивлений R были рассчитаны удельные электропроводности κ катионообменных и анионообменных мембран в различных ионных формах.

Рис. 5 показывает зависимость величины удельной электропроводности катионообменной мембраны МК-40 в форме ионов алюминия от частоты переменного тока, измеренные контактно – разностным (1) и контактным (2) методами. Так как удельная электропроводность, измеренная контактно - разностным методом значимо выше удельной электропроводности найденной контактным методом, то может быть сделан вывод о наличии дополнительного электросопротивления между электродом и мембраной, которое устраняет вычитание электросопротивления одной мембраны из двух мембран. В связи с этим было отдано предпочтение контактно-разностному методу.



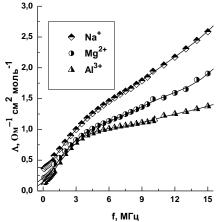
P и с. 5. Зависимость удельной электропроводности мембраны MK-40 в форме ионов алюминия в равновесии с чистой водой от частоты переменного тока (1 — результаты измерения контактно - разностным методом, 2 — контактным методом).

Рисунки ба и бб показывают концентрационные зависимости величин удельной электропроводности катионообменной и анионообменной мембран для разных форм с разным зарядом ионов.



P и с. 6. Зависимости удельной электропроводности мембран MK-40 (a) и MA- 41(б) от концентрации равновесного раствора.

Рисунки 6 а и б показывают, что при разбавлении равновесного раствора удельная электропроводность стремится к постоянной величине, поэтому мы отмывали мембраны, предварительно переведенные в солевын формы, чистой водой. В этом случае мембраны не содержали необменно сорбированный измерения электролит И давали истинные величины удельной возможность отсутствует электропроводности. Такая при использовании разностного метода, поэтому предложенный контактно-разностный метод может быть применен в любом интервале концентраций равновесного раствора. Для катионообменной мембраны сохраняется различие между величинами удельной электропроводности ионных форм разной величины заряда, в то время как анионообменной мембраны при высокой степени разбавления эти различия исчезают в связи с гидролизом и превращением многозарядных ионов в однозарядные.



P и с. 7. Зависимость молярной электропроводности катионообменной мембраны MK-40 от частоты переменного тока.

Рис. 7 показывает молярные электропроводности как функции частоты тока в высокочастотной области электромагнитного спектра. переменного Наибольшая величина молярной электропроводности была получена мембраны в форме однозарядного иона натрия. Меньшую величину имела молярная электропроводность мембраны в форме двухзарядного иона магния, а минимальную форме трёхзарядного катиона алюминия. Между полученными функциями сохранялся общий Они показывали признак. электропроводностей для увеличение молярных всех ионных форм переменного увеличении частоты тока. Увеличение молярных электропроводностей при увеличении частоты переменного тока в области высоких частот характерно и для растворов электролитов (эффект Дебая – Фалькенгагена). Однако, если эффект Дебая – Фалькенгагена интерпретируется снижением релаксационного торможения при движении ионов в электрическом поле, то увеличение молярных электропроводностей мембран мы объясняем уменьшением фиксированными растяжения связей между ионами противоионами.

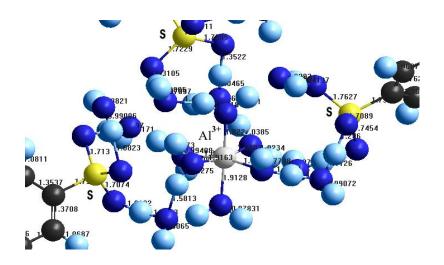
В четвертой главе рассмотрена проблема химической связи между фиксированными ионами и противоионами. Первые представления о химических связях при ионном обмене и электромиграции ионов в мембранах были основаны на концепции контактных ионных пар и электростатической теории. Отсутствие согласования между рассчитанными и экспериментальными величинами привели к представлениям о доминирующей роли водородной связи, которая соединяет атомы кислорода и водорода гидратированных молекул фиксированных ионов и противоионов. Для катионов щелочных металлов такие представления привели к удовлетворительному согласованию экспериментальных энергий активации с энергиями водородной связи. В настоящей работе были изучены структуры, рассчитаны энергии многозарядных противоионов, которые привели к более общим представлениям о природе химической связи в ионообменниках. Рис. 8 показывает структуру ионогенной группы сульфокатионообменника в форме ионов кальция.

Для расчета структуры сульфокатионообменников и бензилтриметиламмония в разных ионных формах был применен метод МММО, использующий на первой стадии расчета метод молекулярной механики (ММ), а на второй стадии метод молекулярных орбиталей (MO). Последовательное применение молекулярной механики MM+, AMBER, OPLS, позволяет рассчитать параметры структур молекул с жесткими связями (hard chemistry). Вследствие гидратации противоионов и фиксированных ионов между молекулами воды в гидратах образуются водородные связи, создающие сложную супрамолекулярную структуру, сочетающую ковалентные и межмолекулярные связи, которые требуют для расчета применения метода линейных комбинаций атомных орбиталей (МО ЛКАО). Поэтому на втором этапе мы применяли неэмпирические наборы минимальных базисных методы квантовой химии, использующие функций STO-3G для многозарядных и базисных функций 6-31G** однозарядных ионов.

Массоперенос происходит при наложении на стохастическое движение, возникающее при флуктуации, направленной силы, вызванной градиентами обобщенных термодинамических сил. Для переноса многозарядного иона требуется одновременное возникновение нескольких флуктуаций, которые являются независимыми событиями и поэтому вероятность их описывается произведением вероятностей отрыва противоиона от каждого фиксированного иона.

$$p = \prod_{i=1}^{i=z} p_i \tag{1}$$

Вследствие этого вероятность одновременного отрыва трёхзарядного иона от трёх фиксированных ионов мала и следует принять стадийный механизм, при котором противоион отрывается при первой флуктуации только от одного фиксированного иона и проходит треть пути, который проходит однозарядных ион, получив энергию равную флуктуации.



Р и с. 9. Фрагмент структуры сульфокатионообменника в форме трёхзарядного катиона алюминия (ионы алюминия и серы показаны символами).

Рис. 9 показывает элементарное звено структуры сульфокатионообменника в форме трёхзарядного иона алюминия. Для электромиграции трёхзарядного иона необходимы три флуктуации, при получении энергии каждой их них, противоион проходит треть расстояния между фиксированными ионами. Это объясняется соотношение между потоками ионов натрия, кальция и алюминия, полученными при электродиализе.

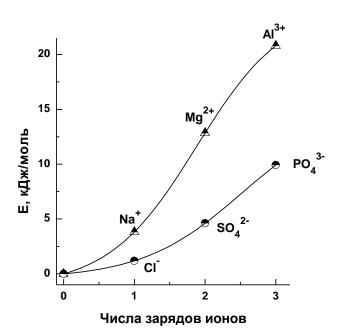
Непосредственный расчет энергий структур ионообменников приводит к значительным ошибкам, так как приходится находить разности из очень больших величин. В связи с этим нами был предложен подход, при котором определяется электростатическое взаимодействие между атомом кислорода фиксированного иона. Для расчета электростатического взаимодействия мы использовали интегральную форму закона Кулона

$$E = \frac{z_{+}z_{-}e_{o}^{2}}{\varepsilon r} \tag{2}$$

где z_- - число зарядов аниона, z_+ - число зарядов катиона, рассчитанных квантово- химическим методом, е — заряд электрона, r - расстояние между анионом и катионом, ε - диэлектрическая проницаемость. Диэлектрическая проницаемость в соответствии с теорией Дебая и её современной модификацией является функцией расстояния между зарядами и рассчитывается по уравнению:

$$\varepsilon(r) = 78 - 77 \left(\frac{r}{2.5}\right)^2 \frac{e^{r/2.5}}{\left(e^{r/2.5} - 1\right)^2} \tag{3}$$

Результаты расчета электростатического взаимодействия представлены на рис. 11.



P и с. 10. Зависимость энергии отрыва катионов и анионов от фиксированных ионов от числа зарядов

Как показывают результаты расчета энергия отрыва противоиона от фиксированного иона экспоненциально увеличивается с увеличением числа

заряда иона. Энергия водородной связи, определенная по модели димера воды, мало изменяется с ростом заряда противоиона. Для соответствия модели натурному объекту мы определяли по оптимизированной структуре межъядерные расстояния, которые входили в интервал 1.7 – 1.8 Å, характерный для структур чистой воды. Сумму энергий водородной связи и электростатического взаимодействия противоионов и фиксированных ионов принимали в качестве рассчитанной энергии активации.

Экспериментально были методом импедансной спектроскопии определены зависимости удельных электропроводностей от температуры в интервале от 20 до 50°С и по уравнению Аррениуса найдены экспериментальные величины энергий активации. Сравнение рассчитанных и экспериментальных величин энергий активации приведено в таблице 2.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные величины энергий активации ионов в ионообменных мембранах

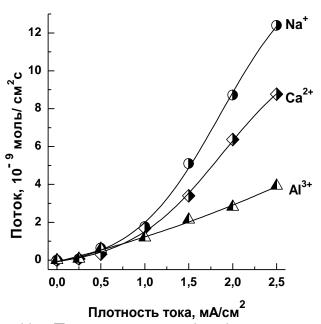
Противоион	Энергии активации,		Ошибка,%
	кДж/моль		
	calc.	exp.	
Na ⁺	23.1	21.7	6.5
Ca ²⁺	28.8	27.2	5.9
Al^{3+}	40.2	38.4	4.7
Cl ⁻	20.5	20.4	0.5
SO_4^{2-}	24.0	24.6	2.4
PO ₄ ³⁻	29.3	28.8	1.7

Пятая глава содержит результаты исследований необратимой диссоциации молекул воды на межфазной границе раствора секции обессоливания 4 и катионообменной мембраны, разделяющей секции 4 и 5. Большая часть измерений (глава 3) была проведена в области сверхпредельных плотностей тока, что определило нелинейный характер зависимости потоков от плотности тока. Плотность тока рассчитывали по уравнению

$$j_{lim} = \frac{z_i F D_i C_0}{(\bar{t}_i - t_i) \delta},\tag{4}$$

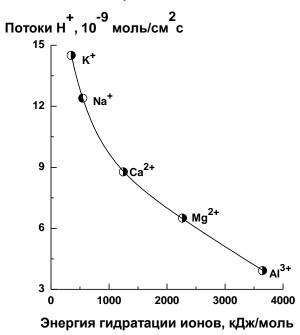
где \bar{t}_+ - число переноса катионов в катионообменной мембране, t_+ - число переноса катионов в растворе.

Рис. показывает потоки водородных ионов, определенные ПО потенциометрическим измерениям концентрации водорода В 5. секции Равновесная диссоциация в отсутствие пропускания постоянного происходит при внедрении молекул воды между водородными и гидроксильными ионами.



P и с. 11. Потоки ионов водорода через катионообменную мембрану при сверхпредельных плотностях тока.

Вода является слабым электролитом с рК 15.7, поэтому преимущественно находится в молекулярном состоянии. Однако при электродиализе водородные ионы необратимо мигрируют через избирательно проницаемую для них катионообменную мембрану. Гидроксильные ионы, образовавшиеся при необратимой диссоциации, мигрируют к аноду, создавая на межфазной границе обезвоженный слой. Диффузии молекул воду в обезвоженный слой препятствуют противоионы, связывающие молекулы воды ион – дипольным взаимодействием.



P и с. 12. Зависимость потоков водородных ионов от энергии гидратации противоионов разного заряда при электродиализе.

Рис. 12 показывает зависимость потоков водородных ионов через катионообменную мембрану при сверхпредельных плотностях тока от энергии гидратации противоионов, из которой следует экспоненциальное убывание потоков от энергии ион — дипольного взаимодействия. Чем сильнее электростатическое взаимодействие противоионов с диполями воды, тем меньше скорость генерации водородных ионов.

выводы

- 1. На основе проведенных квантово-химических расчетов и экспериментов сделан вывод о том, что в катионообменных мембранах химическая связь подвижных противоионов и фиксированных ионов является суммой водородной и ионной связей. Роль ионной связи существенно увеличивается с увеличением заряда противоиона, в то время как энергия водородной связи мало зависит от заряда противоиона.
- 2. Показано, что потоки молей ионов через мембрану увеличиваются с уменьшением числа зарядов иона, а потоки эквивалентов остаются постоянными при плотностях тока ниже предельных и не более чем в четыре раза превышающих их. Для проведения экспериментов был адаптирован метод избирательной поляризации ионообменной мембраны в многосекционном электродиализаторе.
- 3. Обнаружен эффект увеличения удельной и молярной электропроводности ионообменных мембран при высоких частотах переменного тока. В отличие от известного для растворов электролитов эффекта Дебая Фалькенгагега он наступает при более низких частотах и объясняется не релаксационным эффектом, а уменьшением энергии, затрачиваемой на растяжение химических связей при колебаниях противоиона в потенциальной яме фиксированного иона.
- 4. Экспериментально измеренная концентрационная зависимость удельной электропроводности ионообменных мембран в форме многозарядных ионов позволила сделать вывод о том, что при разбавлении равновесного раствора удельные электропроводности стремятся к постоянным величинам, которые следует определять как истинные величины, так как в разбавленных растворах и чистой воде отсутствует доннановски сорбированный внешний электролит.
- 5. Методом спектроскопии импеданса измерены температурные зависимости электропроводностей мембран в формах ионов разного заряда и вычислены по уравнению Аррениуса энергии активации, которые согласуются с рассчитанными неэмпирическим методом квантовой химии.
- 6. Измерены потоки водородных ионов через катионообменную мембраны в области сверхпредельных плотностей тока. Показано, что потоки водородных ионов экспоненциально увеличиваются с уменьшением заряда противоионов. Предложена вакансионная модель объяснения зависимости потоков водородных ионов от величины заряда противоионов электролитов. Найдена экспоненциально убывающая зависимость потоков водородных ионов от энергии гидратации

противоионов на основе вакансионной модели необратимой диссоциации молекул воды на межфазной границе раствора и мембраны.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

- 1. <u>Бадесса Т. С.</u> Неэмпирический расчет гидратации многозарядных катионов / Т. С. Бадесса, А. Н. Родионов, В.А Шапошник // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. –Т. 13, Вып. 3. С. 293 297.
- 2. <u>Бадесса Т.С.</u> Энергии электростатического взаимодействия фиксированных ионов с многозарядными противоионами в сульфокатионообменнике/Т.С. Бадесса, А. Н.Родионов, В.А. Шапошник// Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, Вып. 4. С. 449 454.
- 3. <u>Badessa T.S.</u> Quantum-chemical calculation of the structure of ion exchangers in the form of multi-charged ions and predicting the sequence of their retention time in ion chromatography/ T.S. Badessa, V.A. Shaposhnik// Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. –Т. 14, Вып. 2. С. 197 202.
- 4. <u>Badessa T.S.</u> Self-diffusion coefficient of ions and the types of chemical bonds in the cation exchanger/ T.S. Badessa, V.A. Shaposhnik// Сорбционные и хроматографические процессы. -2014. Т. 14, Вып. 3. С.377-383.
- 5. <u>Badessa T.S.</u> The dependence of electrical conductivity of ion-exchange membranes of the charge of counter ions /T.S. Badessa, V.A. Shaposhnik// Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16, № 2. С. 129 –133.
- 6. <u>Badessa T.S.</u> Generation of hydrogen ions at the interface of cation-exchange membrane and the solution of multi-charged cations in electrodialysis / T.S. Badessa, V.A. Shaposhnik, M.R. Nartova // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17, № 1. С. 24 28.
- 7. <u>Badessa T.S.</u> Transport of multi-charged cations through cation exchange membrane by electrodialysis/ T.S. Badessa, V.A. Shaposhnik, M. R. Nartova //Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15, Вып. 3. С. 450 455.
- 8. <u>Бадесса Т.С.</u> Стадийный транспорт многозарядных ионов в катионообменной мембране/ Т.С. Бадесса, А.Н. Родионов, В.А. Шапошник// Мембраны и мембранные технологии. Тезисы Всероссийской конференции.ЗАО НТЦ- Владипор, 2013. С. 376 377.
- 9. Aminov O.M. Nonlinear transport of sorbitol in ion exchange membranes/ O.M. Aminov, A.E. Kutsenko, V.A. Shaposhnik, <u>T.S. Badessa</u> // Ion transport in organic and inorganic membranes. International Conference Proceeding. Krasnodar, 2014. P. 30 32.
- 10.<u>Badessa T.S</u>. Charge selectivity of cation exchange Membranes/ T.S. Badessa, V.A. Shaposhnik // Ion transport in organic and inorganic membranes. International Conference Proceedings. Krasnodar, 2014. P. 36 37.
- 11.Шапошник В.А. Химические связи при ионном обмене / В.А. Шапошник, <u>Т.С. Бадесса // Сборник материалов XIV конференции Физико-химические</u>

- основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2014) и Третий Всероссийский симпозиум с международным участием. Воронеж. «Научная книга», 2014. С. 343 345.
- 12.<u>Badessa T.S.</u> The Electrical Conductivity of Ion exchange Membranes at high frequency /T.S. Badessa, V. Shaposhnik, O. Kosaderova, S. Rybtsev, J. Babicheva//Ion transport in organic and inorganic membranes. International Conference Proceeding. Sochi-Krasnodar, 2015. P. 44 46.
- 13.Shaposhnik V. Mass transport during reversal electrodialysis/ V. Shaposhnik, <u>T.S. Badessa</u> // Ion transport in organic and inorganic membranes. International Conference Proceeding. Sochi-Krasnodar, 2015. P. 260 261.
- 14. Shaposhnik V. Transport of multi-charged ions through ion selective membranes / V. Shaposhnik, <u>T.S. Badessa</u> //Ion transport in organic and inorganic membranes. International Conference Proceeding. Sochi-Krasnodar, 2015.– P. 262 264.