

МЕТОД ОЦІНЮВАННЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНЕСЕННЯ В ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛАХ

М. Д. Кошель^а, С. А. Кошель^а, С. В. Корнач^б

^аДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна 8, м. Дніпро 49005, Україна;

^бІнститут транспортних систем і технологій НАН України,
вул. Писаржевського, 5, м. Дніпро, Україна

*e-mail: kkknd@ua.fm

Розроблено новий метод диференційної *itn*-метрії для точного визначення чисел перенесення іонів у матеріалах з іонообмінними властивостями – іонообмінних мембранах, рідиннофазних іонообмінниках та іонних рідинах, промислових іонообмінних смолах. Метод використано для надання альтернативної спрощеної оцінки функціональних властивостей іонообмінних смол, які використовують у промислових технологіях водоочищення, водопідготовки, екстракції на підприємствах різних галузей промисловості. Таку точну інформацію одержують у спеціальних лабораторіях на підприємствах довготривалими і затратними фізико-хімічними методами. Числа перенесення дають непряму оцінку якості іонообмінників, але метод диференційної *itn*-метрії дає результат у 30-хвилинному експерименті з електролізу розчину NaOH або NaCl у трикамерному реакторі-електролізері з об'ємом електроліту до 40 см³. Середню камеру реактора, обмежену двома нефільтруючими мембранами з целофану, заповнювали досліджуваним іонообмінником.

Первинним результатом кожного експерименту були функції динаміки концентрації електроліту $C(\tau)$ у катодній та анодній камерах реактора-електролізера, де в процесі електролізу фіксували динаміку показів розробленого нами проточного резистометричного сенсора (кОм). Ефективне число перенесення itn^* визначали математичним обробленням даних за допомогою системи апроксимаційних функцій.

Ключові слова: число перенесення, електроліз, апроксимація, іонообмінник, іонообмінна мембрана.

ВСТУП. Метод диференційної *itn*-метрії. Іонообмінні матеріали в сучасних технологіях широко розповсюджені в формах промислових мембран [1–4], диспергованих смол для оброблення промислових систем водопідготовки і екстракції [5–6] і навіть рідиннофазних систем – іонних рідин (*Ionic Liquids*) [7–9]. Одна з їхніх важливих характеристик – це числа перенесення іонів (ЧП). Якість диспергованих іонообмінних смол у водоочисних системах на різних етапах оброблення оцінюють шляхом тривалих стандартизованих процедур, які здійснюють у заводських хімічних лабораторіях на основі методів аналітичної хімії [9,10]. Набагато простішим варіантом оцінювання властивостей дисперсних іонообмінних смол було б використання розробленого нами методу диференційної *itn*-метрії (*ionic transfer number*) [11]. Метод зводиться до електролізу розчину простого бінарного електроліту упродовж деякого часу $\tau_{\text{MAX}} \leq 30$ хвилин, і дає непряму, але важливу характеристику іоніту – число перенесення рухомого іона.

Електроліз здійснюємо в простому реакторі-електролізері з відокремленими іонообмінною мембраною катодною (-) і анодною (+) камерами. В процесі електролізу концентрація електроліту в камерах безперервно змінюється від початкового значення C_0 до значення C_τ . Тому результатом експерименту є не число перенесення катіона n^+ , а дві функції залежності числа перенесення від часу. Ці дві функції засновано на найпростішому аналізі процесів масообміну в камерах реактора-електролізера – електроміграції іонів та електродних реакціях:

$$n_1^+(\tau) = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V_\tau}{((I \cdot \tau) / 26,8)}, \quad (1)$$

$$\text{або} \quad n_2^+(\tau) = 1 - \frac{(C_\tau - C_0)}{C_\tau}, \quad (2)$$

де V_τ – об'єм електроліту в камері, що може змінюватися протягом досліду, $(I \cdot \tau)$ – поступово зростаюча кількість пропущеного протягом електролізу заряду. Формула (1) враховує можливу експериментально помітну зміну об'єму розчину в камері $V(\tau)$, формула (2) відповідає умові незмінного об'єму $dV/d\tau = 0$.

В експерименті фіксують низку значень первинного сигналу сенсора – опору розчину R_τ (10–15 точок) і значення струму I_τ . Зворотнє значення $1/R_\tau$ перераховують у число, яке означає питому електропровідність розчину (λ -молярна електропровідність):

$$\frac{1}{R_\tau} \approx \lambda \cdot C. \quad (3)$$

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

Цей ряд точно відображає результат конкретного експерименту, зафіксованого в моменти вимірювання. Але ряд має досить значні флуктуації значень R_τ та I_τ . Флуктуації виникають через коливання показів сенсорів R_τ і помилки фіксації моментів вимірювання. Змінний дискретний ряд не дає можливості визначити єдине число $n^+=itn^*$, яке б могло характеризувати досліджуваний матеріал.

Щоб нівелювати дію флуктуацій, в методі диференційної *itn*-метрії первинні дискретні функції R_τ та I_τ замінюються їхніми математичним моделями у вигляді апроксимаційних функцій у формі поліномів 2-го порядку типу $y=a_0+a_1x+a_2x^2$. Ці прості рівняння не мають жодних геоме-

тричних особливостей (розривів, стрибків тощо), тому їхнє використання дозволяє перейти від дискретних рядків до безперервних функцій, з яких можна побудувати спеціальну Ψ_τ -функцію диференціалу числа перенесення:

$$\Psi_\tau = itn^* \cdot \left(\frac{\Delta itn^*}{\Delta \tau} \right). \quad (4)$$

На рис.1 наведено приклад побудови функцій Ψ_τ для простих гомогенних мембран у розчині NaOH. Екстраполяція функції Ψ_τ на початкову точку $\tau=0$ і дає точне значення єдиного ефективного числа перенесення itn^* , яке відображає унікальні властивості зазначеного іоніту в умовах експерименту.

Далі будемо за необхідності використовувати форму позначення $n^{Na}=itn^*=0,0157$.

Воно означає, що в цьому контексті окремий символ (n) є лише позначкою варіативного числа перенесення, конкретне значення якого залежить від багатьох, не завжди відомих чинників і не містить корисної інформації. Тому в цьому контексті запис $n^{Na}=0,0157$ був би некоректним, бо вступав би у протиріччя з варіативністю значень n^{Na} у часі.

Для мембрани МА-40 знайдено значення ефективного числа перенесення катіона $n^{Na}=itn^*=0,0157$, яке близьке до паспортного [12]. На мембрані з целофану, просоченого розчином NaOH, знайдено $n^{Na}=itn^*=0,1901$, що точно збігається з довідковими даними [13] для електроліту NaOH. Узгоджується з літературними даними [14] також значення $n^{Na}=itn^*=0,96$ для мембрани з нафіону.

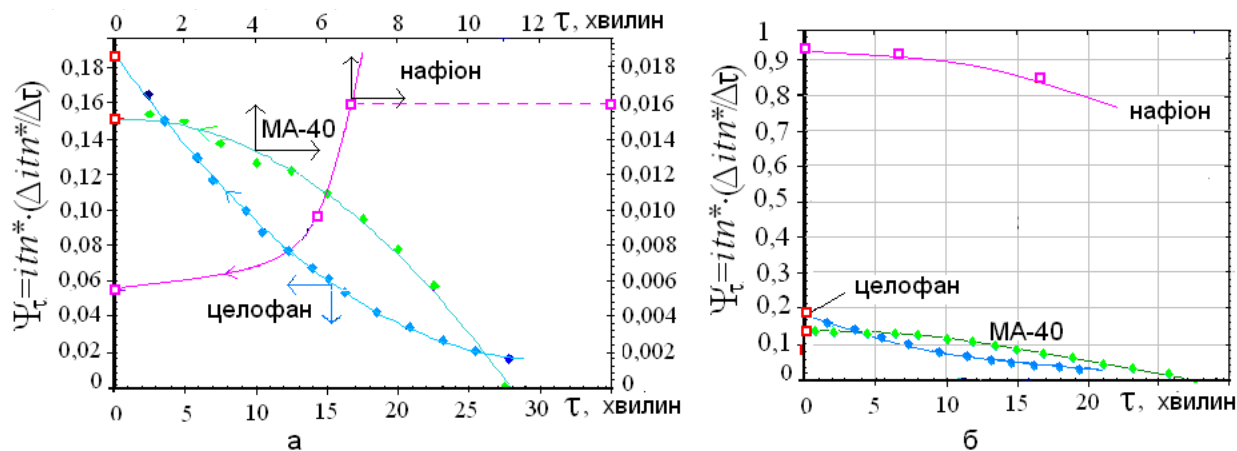


Рис.1. Ψ_τ -функції диференціалу числа перенесення itn^* у малому (а) і великому (б) масштабах для гомогенних мембран із целофану, МА-40 і нафіону. На рис. 5а для зручності використано шкалу з максимальним значенням $(1-\Psi_\tau)=0,2$. [11].

Fig.1. Ψ_τ -functions of the transfer number differential itn^* in small (a) and large (b) scales for homogeneous membranes made of cellophane, MA-40, and Nafion. In Fig. 5a, for convenience, the scale with the maximum value is used $(1-\Psi_\tau)=0,2$. [11]

Таким чином, для спрощених умов (бінарний електроліт, гомогенна мембрана) метод диференційної *itn*-метрії дозволяє точно визначати число перенесення. Таким умовам відповідають іонні рідини, для вивчення яких метод і розробляли.

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

Експерименти в трикамерному реакторі-електролізері. Експериментальну установку (рис. 2, 3) сконструйовано як трикамерний реактор-електролізер. Використано електроди з платинованої титанової сітки, розташовані в крайніх катодній та анодній камерах. Кожну з камер заповнювали розчином в об'ємі 19–23 см³ відповідно до плану досліду. Третю камеру зі змін-

ною товщиною від 0,5 до 2 мм розташовано всередині між двома нефільтруючими мембранами з целофану.

При розробці реактора важливо брати до уваги, що структура електричного поля в робочих камерах реактора-електролізера залежить від конструкції системи. Головною вимогою до конструкції є однорідність електричного поля, що на зображенні поля на рис. 2 мало б вигляд поля в геометричній формі прямих горизонтальних ліній. Це означало б рівномірний розподіл густини струму по робочій площі реактора 2×5 см². Тому з метою забезпечення однорідності електричного поля в конструкції реактора-електролізера (рис. 3) було використано обидва електроди 3,8 із титанової платинованої сітки і з габаритним розміром, який дорівнює робочій площі камер у площині, перпендикулярній до ліній струму.

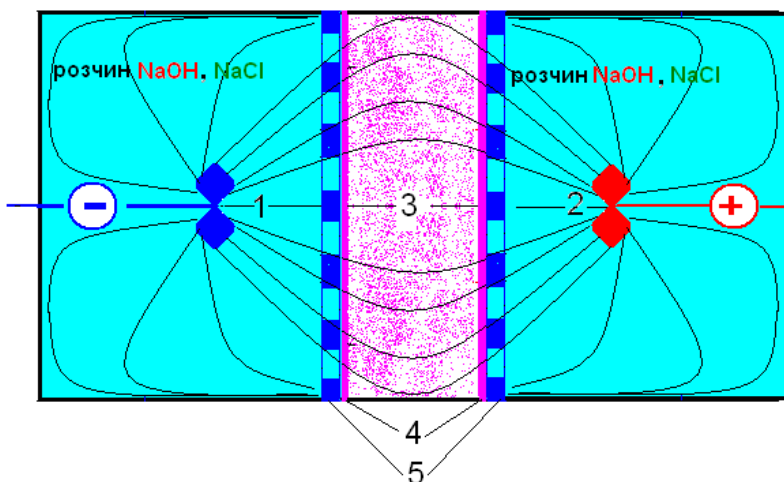


Рис. 2. Схема нелінійного електричного поля в трикамерному реакторі-електролізері, яке виникає при невідповідності розмірів електродів та електродних камер: 1 – катод; 2 – анод; 3 – середня робоча камера для досліджуваного іонообмінника; 4 – нефільтруючі целофанові плівки; 5 – перфоровані нікельові пластини

Fig. 2. Scheme of the nonlinear electric field in a three-chamber electrolyzer reactor, which occurs when the sizes of electrodes and electrode chambers do not match: 1 – cathode; 2 – anode; 3 – the middle working chamber for the investigated ion exchanger; 4 – non-filtering cellophane films; 5 – perforated nickel plates.

Техніка експерименту. У цьому дослідженні внутрішню камеру б щільно заповнювали частинками іонообмінної смоли, в окремих дослідках аніонітом *purolite A-400* або катіонітом КУ-2-8. Такі матеріали широко використовують у процесах деіонізації, теорію яких розроблено на високому рівні [15]. Для запобігання рухомості шару часток смоли камеру стискали між двома перфорованими нікелевими пластинами 5.

Всі елементи конструкції реактора-елек-

тролізера утворювали пакет, який герметично стискали на чотирьох болтах.

У процесі електролізу спеціальним проточним резистометричним сенсором з інтервалом 1–3 хвилини вимірювали значення питомої електропровідності електроліту в катодній і анодній камерах реактора-електролізера. Комп'ютерним обробленням цих даних одержували функції часової динаміки концентрацій $C(t)$ у катодній та анодній камерах.

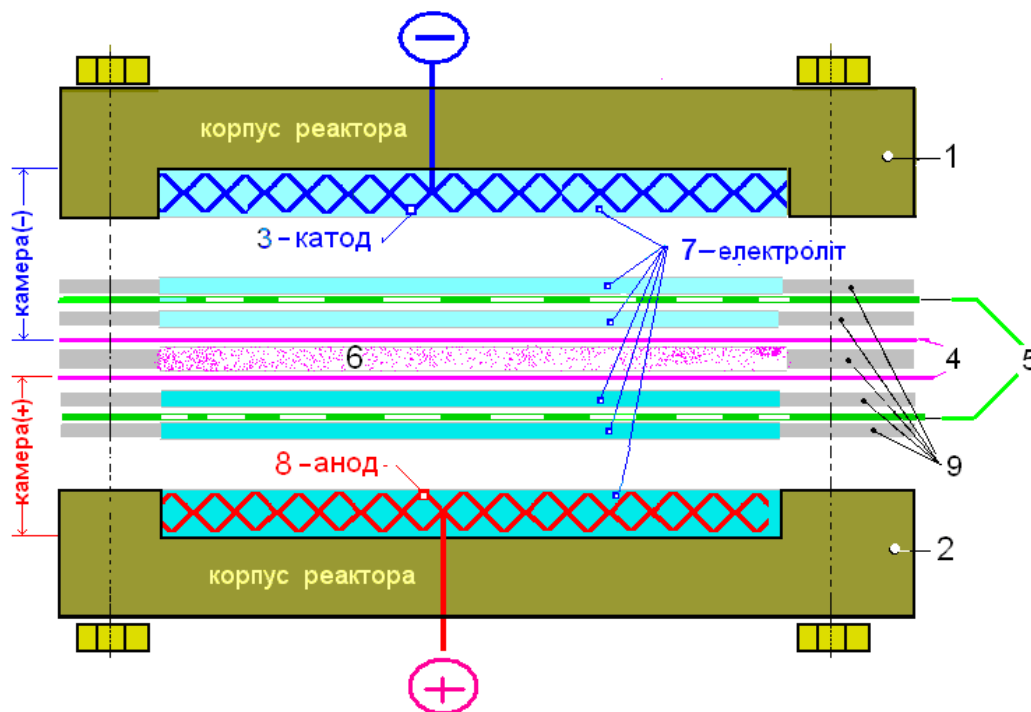


Рис. 3. Елементи будови 3-камерного реактора-електролізера: 1, 2 – катодна та анодна частини корпусу реактора з поліметилметакрилату (органічного скла); 3 – катод; 4 – нефільтруючі целофанові плівки 100 мкм; 5 – перфоровані нікелеві пластины товщиною 50 мкм; 6 – середня робоча камера для досліджуваного іонообмінника; 7 – електроліт; 8 – анод; 9 – гумові герметизуючі прокладки 0,5 мм

Fig. 3. Structural elements of a 3-chamber reactor – electrolyzer: 1, 2 – cathode and anode parts of the reactor body made of polymethyl methacrylate (organic glass); 3 – cathode; 4 – non-filtering cellophane films 100 μm ; 5 – perforated nickel plates with a thickness of 50 μm ; 6 – the middle working chamber for the investigated ion exchanger; 7 – electrolyte; 8 – anode; 9 – rubber sealing gaskets 0.5 mm.

В експериментах тривалістю 30 хвилин (по 15 хвилин для вимірювань у кожній камері) для оброблення первинних даних використовували метод комп'ютерної резистометрії [16]. 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.

Механізм обміну в умовах рівноваги. Розглянемо для початку простішу задачу встановлення іонообмінної рівноваги в твердій фазі катіоніту КУ-2-8, насичений після реге-

neraції розчином NaOH. Експериментально рівновагу можна встановлювати в окремій ємності, куди завантажують суміш зваженої кількості смоли і води. Суміш при постійному перемішуванні витримують деякий час, вимірюючи зміну концентрації іона, який переходить у розчин. Водночас у розчин із смоли переходять також протиіони.

Наш теоретичний аналіз проведемо на прикладі однієї частинки іонообмінної смоли з гелевою непористою структурою, де містяться рухомі протиіони $(\text{Na}^+)_{\Pi}$ і хімічно зв'язані з матрицею фіксовані іони $(\text{OH}^-)_{\Phi}$. Саме таку структуру має відома промислова катіонообмінна смола КУ-2-8 [12] у робочій Na^+ -формі і повною обмінною ємністю 1,9 ммоль/г.

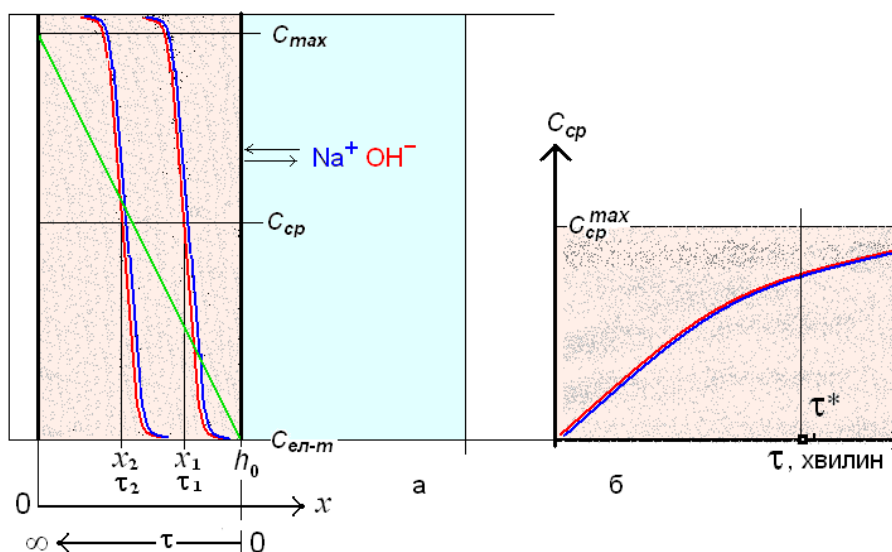


Рис 4. Концентраційні профілі іонів у фазі іоніту в окремі послідовні моменти часу (а) і динаміка зміни середньої концентрації C_{cp} (б). При $\tau \rightarrow \infty$ залежність $C_{cp}(\tau)$ асимптотично наближається до межі C_{cp}^{max} . Зелена діагональ на рис. 4 а – динаміка часової зміни середньої концентрації в процесі насичення або регенерації (нелінійна шкала часу)

Fig. 4. Concentration profiles of ions in the ionite phase at separate consecutive moments of time (a) and the dynamics of changes in the average concentration C_{cp} (b). At $\tau \rightarrow \infty$. Dependence $C_{cp}(\tau)$ asymptotically approaches the limit C_{cp}^{max} . The green diagonal in Fig. 4a is the dynamics of the time change of the average concentration in the process of saturation or regeneration (non-linear time scale).

Уявимо модель частинки у формі пластини (рис. 4 а), яка контактує з ідеально перемішуваним розчином NaOH. Для спрощення аналізу будемо вважати, що хімічний склад частинки в процесі встановлення обмінної рівноваги з часом змінюється, як показано на рисунку, але при цьому сама частинка залишається однорідною з середньою концентрацією C_{cp} . Це наближення не впливає на результати подальшого якісного аналізу, але попереджує наступне виникнення математичних ускладнень.

Звернемо увагу на те, що на рис. 4, б якісний графік $C_{cp}(\tau)$ має типову експоненційну монотонну форму без характерних точок на графіку:

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

Але цей логічно коректний вираз непридатний для користування, бо аргументом трансцендентної експоненти є розмірне число τ . Вираз можна зробити зручнішим, якщо в нього ввести формальний характерний час процесу τ^* , такий, за якого аргументом експоненти буде безрозмірне число, а значення виразу в квадратних дужках $C_{cp} / C_{cp}^{max} = (1 - e^{-1}) = 0,631$,

$$C_{cp} = C_{cp}^{max} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau^*}\right) \right]. \quad (5)$$

Похідна від (5)

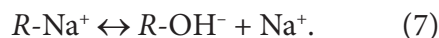
$$\frac{d}{d\tau} C_{cp} = -\exp\left(-\frac{\tau}{\tau^*}\right) \quad (6)$$

має від'ємне значення. Це відображає зрозумілу закономірність – у процесі насичення або регенерації іоніту швидкість процесу поступово зменшується через опір середовища дифузійному потоку, а параметр τ^* якраз і характеризує цю швидкість.

Тут доцільно нагадати, що концентрація NaOH у насиченому іоніті КУ-2-8 складає

0,0265 моль·см⁻³, тоді як у водному розчині вона на 3 порядки менша, і на рис. 4 вона практично збігається з нульовим значенням ординати.

У режимі встановлення іонообмінної рівноваги у фазі смоли рухаються два потоки іонів однакових зарядів із протилежними знаками – іони Na⁺ та іони OH⁻. Обидва іонні потоки рухаються з однаковою швидкістю паралельно в одному напрямку, бо в акті іонного обміну один іон поглинається, а іон протилежного знака при цьому виникає:



У цьому рівнянні символ $R\text{-Na}^+$ означає один елемент високомолекулярної структури смоли R (C₈H₈+C₁₀H₁₀, $M = 104,15 \cdot 0,5 + 130,20 \cdot 0,5$ г/моль), хімічно зв'язаний з іоном Na⁺, а знак $\leftrightarrow$ означає рівновагу процесу іонного обміну.

У твердій фазі смоли за рахунок дії механізмів іонного обміну в процесі руху уздовж координати x одні іони поглинаються і тому їхня концентрація поступово зменшується до мінімального значення на виході. Аналогічно іони протилежного знака переходять у розчин у такий же кількості, а їхня концентрація в смолі також зменшується.

У середині твердої фази немає конвекції, тому в процесі обміну там встановлюються певні профілі концентрацій $C(x)$ та відповідні градієнти концентрації обох іонів. При цьому обидва градієнти, $(dC/dx)^{\text{Na}}$ і $(dC/dx)^{\text{Cl}}$, змінюються також однаково, в одному напрямку.

Ці міркування дещо спрощені для кращого розуміння явища. Насправді на межі між розчином і твердою фазою в обох фазах виникають дифузійні шари, в яких

утворюються свої рівноваги, подвійні електричні та дифузійні шари та профілі концентрацій $C(x)$. Але на вказані вище характерні особливості іонного транспорту в смолі вплив дифузійних шарів в обох фазах є кількісно несуттєвим [17].

Описані явища іонного обміну в динаміці є результатом теоретичних міркувань. У фізичному експерименті можна визначити початковий і кінцевий стан смоли, вимірюючи зміну концентрації розчину. Тривалість досліду τ_{EX} із постійним перемішуванням триває кілька годин.

Із часом смола виснажується, тобто концентраційні профілі на рис. 4 не є стаціонарними і мають змінюватися з часом. Але в наших дослідженнях у відносно короткому експерименті зміна стану іонообмінної смоли є неістотною порівняно з довготривалими циклами насичення – регенерації. Тому показані на рис. 4 концентраційні профілі іонів можна вважати практично стаціонарними, а одержані за їхнього аналізу висновки – коректними.

У розчині в дифузійному шарі Δ великої товщини, що на порядки перевищує товщину δ дифузної частини подвійного електричного шару ($\Delta \gg \delta$), встановлюється деяке ефективне значення коефіцієнта дифузії $D_{\pm}$ та однакові швидкості і напрямки руху іонів, $g^{OH} = g^{Na}$:

$$D_{\pm} = \frac{2D^{Na} \cdot D^{OH}}{D^{Na} + D^{OH}}, \quad (8)$$

$$g^{OH} = -D_{\pm} \cdot \frac{dC^{OH}}{\Delta}, \quad (9)$$

$$g^{Na} = -D_{\pm} \cdot \frac{dC^{Na}}{\Delta}. \quad (10)$$

Дифузійний потенціал виникає в середовищі, де існує градієнт концентрації електроліту, а рухливості іонів відрізняються. Виникає він і на межі розділу фаз – на верхній іоніті. Відповідно до рівняння Планка – Гендерсона [18, с.152], на межі розділу фаз встановлюють відповідне значення дифузійного потенціалу, яке в першому наближенні (за умови незалежності чисел перенесення від концентрації електроліту) є лінійною функцією різниці чисел перенесення іонів:

$$E_{DIF} = \frac{D^{Na} - D^{OH}}{D^{Na} + D^{OH}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right) = (n^{Na} - n^{OH}) \cdot \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right), \quad (11)$$

де C_2 і C_1 – концентрації в контактуючих фазах.

Рівність потоків обох іонів через межу розчин – іонообмінник забезпечують електричні поля, що виникають в обох фазах на межі їхнього поділу і автоматично підтримують необхідні для цього профілі концентрацій $C^{OH}(x) = C^{Na}(x)$ в обох фазах.

Якщо розрахувати швидкості кожного з іонів, використавши формулу Нернста – Ейнштейна:

$$D = v^0 \cdot \left(\frac{RT}{zF} \right), \quad (12)$$

де v^0 – рухливість іона (при $C \rightarrow 0$), для простого однокомпонентного електроліту за умови $v_+ = v_-$, яка діє за наявності дифузійного потенціалу, то отримаємо вирази для окремих іонних потоків:

$$g^{OH} = -v_+^0 \cdot \frac{RT}{z_+ F} \cdot \frac{1}{C_+} \cdot \frac{dC_+}{dx} - v_+^0 \cdot \frac{dE}{dx}; \quad (13)$$

$$g^{\text{Na}} = -v_-^0 \cdot \frac{RT}{z_- F} \cdot \frac{1}{C_-} \cdot \frac{dC_-}{dx} + v_-^0 \cdot \frac{dE}{dx} . \quad (14)$$

Ці потоки згідно закону електронейтральності мають однакові числові значення. В умовах рівноваги однаковими будуть також градієнти концентрації обох іонів.

Інтегруванням системи рівнянь (13,14) знаходять величину ефективного коефіцієнта дифузії $D_{\pm}$ згідно (8) та дифузійного потенціалу $E_{\text{DIF}} = dE/dx$ згідно (11).

Особливістю системи рівнянь Планка – Гендерсона (13,14) є те, що дифузійний потенціал набуває такого значення, коли протилежно направлені дифузійна і міграційна складова (перший і другий доданки в кожному рівнянні) зрівнюються між собою.

У рішенні рівнянь (13,14) уздовж координати x на рис. 4 а змінюються значення чисел перенесення обох іонів. На правій межі (електроліт) числа перенесення такі ж, як у вільному розчині NaOH : $n^{\text{Na}}=0,38$, $n^{\text{OH}}=0,62$. У твердій фазі іоніту у напрямі межі $x=0$ вони змінюються – для рухомого іона n^{Na} зростає, а для фіксованого n^{OH} – зменшується. В ідеалі при $\tau \rightarrow \infty$ концентраційний профіль має стати лінійним, а числа перенесення при $x=0$ мають стати $n^{\text{Na}}=1$, $n^{\text{OH}}=0$. Реально тривалість встановлення рівноваги обміну в дослідях є відносно незначною і в першому наближенні профілі можна вважати стаціонарними. Їхнє використання для аналізу рівнянь (12–14) є допустимим.

Електроліз із сепаратором КУ-2-8 в електроліті NaOH . Розглянемо параметри процесів на прикладі електролізу розчину зі щільним шаром катіоніту КУ-2-8 у камері 6 реактора-електролізера. Об'єм ка-

тодної камери (–) 20 см³ та анодної камери (+) 22,85 см³. Те, що електроліт NaOH є бінарним, забезпечує можливість точних обрахунків експериментальних даних і одержання надійних однозначних висновків.

В експериментах габаритний об'єм порції смоли в камері 6 товщиною 0,16 см дорівнював $0,16 \cdot 10 = 1,6$ см³. Якщо прийняти частку об'єму простору між частинками при щільній конфігурації сфер за формулою Гауса як 26%, то об'єм смоли буде $1,6 \cdot (1-0,26) = 1,184$ см³. За густини смоли 1,06 г/см³ маса порції буде $1,184 \cdot 1,06 = 1,255$ г. При цьому теоретичне значення повної статичної обмінної ємності (ПСОЄ) досліджуваної порції КУ-2-8 має значення $1,255 \text{ г} \cdot 0,0265 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} = 0,03138 \text{ моль}$.

Запишемо на основі закону Фарадея вирази для іонних потоків Na^+ і OH^- у процесі електролізу в частинці іонообмінної смоли, просоченій розчином NaOH:

$$g_{\text{MIGR}}^{\text{Na}} = \frac{I \cdot q^{\text{Na}}}{\tau} \cdot n^{\text{Na}},$$

$$g_{\text{MIGR}}^{\text{OH}} = \frac{I \cdot q^{\text{OH}}}{\tau} \cdot n^{\text{OH}}, \quad (15)$$

де n^{Na} , $n^{\text{OH}} = 1 - n^{\text{Na}}$ – числа перенесення іонів, які в простому електроліті NaOH відомі з довідникових таблиць – $n^{\text{OH}}=0,62$, $n^{\text{Na}}=0,38$ [13,19]. Для потоків в електродній реакції вирази (15) не містять чисел перенесення. Параметри $q^{\text{Na}} = 0,858$ і $q^{\text{OH}} = 0,634$ г/А·год – електрохімічні еквіваленти іонів.

Із розрахунком за рівнянням (15) одержимо значення зміни мас іонів у камері (–) упродовж експерименту ($\tau=15$ хвилин) у процесах іонної міграції і реакції (нижні індекси $_{\text{MIGR}}$, $_{\text{REAC}}$):

$$m^i = (I \cdot \tau) \cdot q, \quad (16)$$

$$m_{MIGR}^{Na} = 1,12 \cdot 10^{-6}, \quad m_{MIGR}^{OH} = -1,83 \cdot 10^{-6},$$

$$m_{REAC}^{OH} = 2,95 \cdot 10^{-6}, \quad m_{REAC}^{H2O} = -2,95 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Аналогічний результат одержимо по камері (+):

$$m_{MIGR}^{Na} = -1,30 \cdot 10^{-5}, \quad m_{MIGR}^{OH} = 2,12 \cdot 10^{-5},$$

$$m_{REAC}^{OH} = -3,41 \cdot 10^{-5}, \quad m_{REAC}^{H2O} = 4,27 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Числа перенесення для бінарного електроліту NaOH розраховували за простими формулами, які утворені з рівнянь балансу (1) і (2) камери (-):

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

$$n_2(\tau) = 1 - \frac{(C\tau - C_0)}{C \cdot \tau}, \quad (17)$$

де V_τ – об'єм електроліту в камері (-).

Результати розрахунків наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

Параметри процесу електролізу розчину NaOH

Table 1.

Parameters of the process of electrolysis of NaOH solution.

	Елемент процесу	КУ-2-8 NaOH	A400 NaCl
1	Сумарний баланс мас, камера (-), моль	$9,03 \cdot 10^{-7}$	
	Сумарний баланс мас, камера (+), моль	$-2,17 \cdot 10^{-5}$	
2	(ПСОЄ). Повна статична обмінна ємність моль/см ³ По ГОСТ 20301-74	0,0020 ... 0,0040	0,0013
3	Порція смоли 1,255 г – 0,03138 моль Об'єм порції 7,845 см ³ ПСОЄ порції моль/см ³	0,0020 ... 0,0040	0,02190
4	<i>Експеримент,</i> камера (-), прибуток NaOH, моль	0,0000382	
	камера (+), втрата NaOH, моль	0,0000366	
5	<i>Динаміка концентрації в камерах</i>		
	камера (-), моль·дм ⁻³	0,0200 ... 0,0181	
	камера (+), моль·дм ⁻³	0,0200 ... 0,0173	
6	$itn^*(Na^+)$, розрахунок по камері (-)	0,924	
	$itn^*(Na^+)$, розрахунок по камері (+)	0,910	
7	$\Psi(\tau \rightarrow 0, Na^+)$, розрахунок по камері (-)	1,002	
	$\Psi(\tau \rightarrow 0, Na^+)$, розрахунок по камері (+)	-0,999	

itn^* – екстрапольоване на початок дослідів $\tau \rightarrow 0$ значення диференціалу Ψ -функції, яке відображає незалежне від умов ефективне число перенесення катіона (рис. 5).

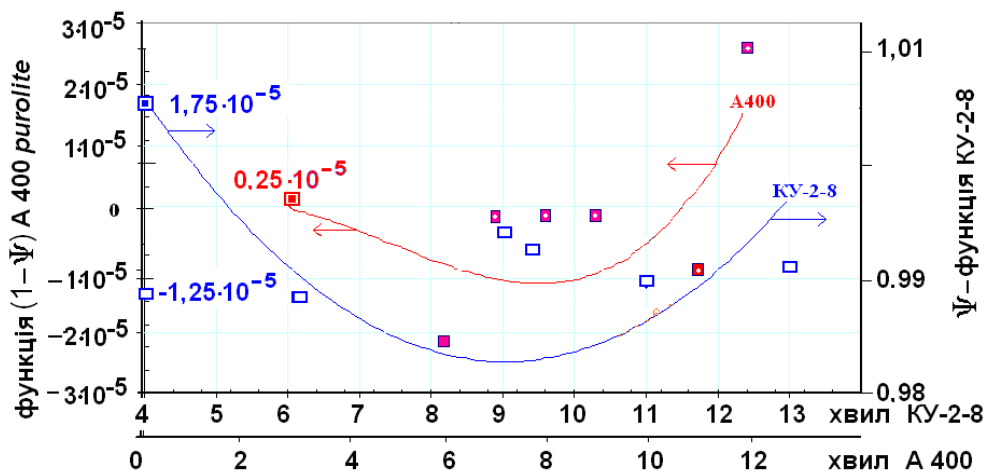
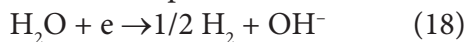


Рис. 5. Графік функції катіона для смоли КУ-2-8

Fig. 5. Graph of cation function Ψ_τ for KU-2-8 resin.

Електроліз розчину NaCl. Розглянемо тепер складнішу ситуацію з інтерпретацією результатів електролізу розчину NaCl з аніоном *puroliteA-400*. У процесі електролізу в результаті катодної реакції



утворюються іони OH^- , тому в перенесенні заряду беруть участь три види іонів – Na^+ , OH^- і Cl^- .

Ускладнюючим чинником є те, що виміряне значення питомої електропровідності κ у системі з трьома іонами є неоднозначним і відповідає двом можливим значенням концентрації. Цю тезу пояснює рис. 6, де наведено графіки калібрування сенсора КСН-23 у розчинах NaOH+NaCl із використанням високоточних довідникових даних з електропровідності іонів. Довідникові дані апроксимовані поліномами 2-го порядку.

З рис. 6 а можна бачити, що значення питомої електропровідності розчину $\kappa=0,007 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ спостерігають за двох концентрацій – 0,039 і 0,05 моль·дм⁻³. Якщо провести лінію по ординаті κ – за концентрації

0,045 моль·дм⁻³ можна одержати два значення κ – 0,006 і 0,0078 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Неоднозначність розрахованих концентрацій дає свій наслідок – неоднозначність змісту чисел перенесення. Визначимо їх таким чином.

На рис. 7 наведено розраховані за законом Фарадея з експериментальних даних $d(I\cdot\tau) = f(\tau)$ дискретні (по 8 точок) графіки динаміки іонних концентрацій в камері (-). У катодній реакції (11) іон Cl^- не бере участі, але мігрує в електричному полі і дає внесок у визначення чисел перенесення.

Розрахована по експериментальних точках $I(\tau)$ концентрація іона OH^- нелінійно зростає від нуля. Розбіг розрахованих значень концентрацій великий, тому апроксимаційний графік полінома на рис. 7

$$C^{\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-6} + 9 \cdot 10^{-7} \cdot \tau - 2 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^2,$$

$$C^{\text{Na}} = C^{\text{OH}} + C^{\text{Cl}} \quad (19)$$

починається не з нуля.

Результати розрахунків параметрів процесу в камері (-) наведено в таблиці 2.

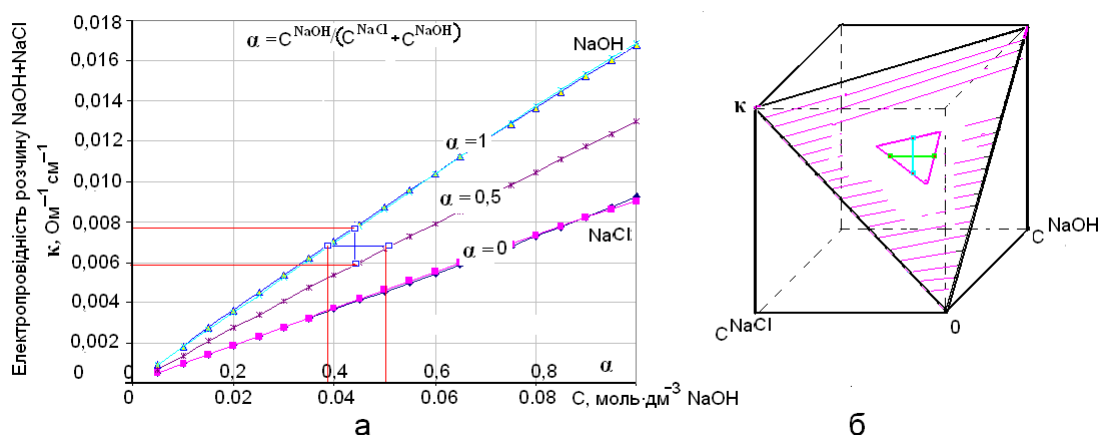


Рис. 6. Калібрувальні графіки сенсора КСН-23 (а) і якісний тривимірний аналог графіків (б). $\alpha = C^{\text{NaCl}} / C^{\text{NaOH}}$ – відношення концентрацій в розчині Наон + NaCl

Fig. 6. Calibration graphs of the KSN-23 sensor (a) and a high-quality three-dimensional analogue of the graphs (b). $\alpha = C^{\text{NaCl}} / C^{\text{NaOH}}$ – ratio of concentrations in NaOH + NaCl solution.

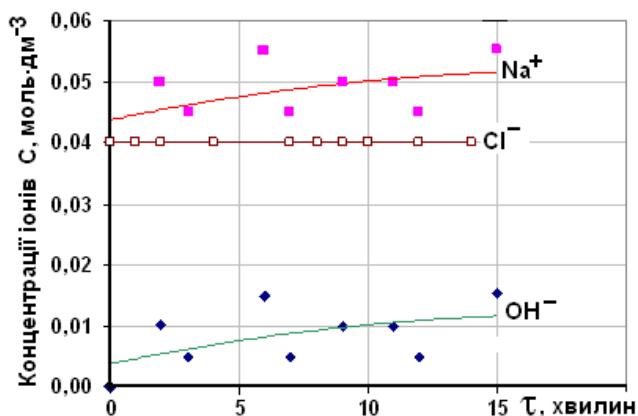


Рис. 7. Розраховані графіки динаміки концентрацій іонів Na^+ , OH^- і Cl^- за даними експерименту в камері (–) реактора-електролізера. Експериментальні точки апроксимовані поліномом (19) другого порядку.

Fig. 7. Calculated graphs of the dynamics of ion concentrations Na^+ , OH^- і Cl^- according to experimental data in the chamber (–) of the electrolyzer reactor. Experimental points are approximated by polynomial (19) of the second order.

Таблиця 2.

Характеристики іонів при електролізі розчину NaCl за даними вимірювань концентрацій в катодній камері

Table 2.

Characteristics of ions during the electrolysis of NaCl solution according to the data of concentration measurements in the cathode chamber.

Частка концентрації C , моль·дм ⁻³		λ , Ом ⁻¹ моль ⁻¹ см ²	$\kappa = C \cdot \lambda$, См·см ⁻¹	n^z (ЧП)
Na^+	0,217609	42	0,013593	0,111463
Cl^-	0,564782	63,5	0,05334	0,437379
OH^-	0,217609	170	0,05502	0,451158
1		сума	0,121954	1

У таблиці 2 наведено числа перенесення, підраховані найпростішим способом як частка питомої електропровідності кожного іона:

$$n^z = \frac{\kappa^z}{\sum_i \kappa^z}, \quad z \in \text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \quad (20)$$

і стосуються вони лише розчину іонів $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{Cl}^-$ із сумарною концентрацією менше $0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Отже, обидва аніони мають великі значення чисел перенесення, іон Cl^- – завдяки високій концентрації, а іон OH^- – через велику аномальну рухомість. Відносна сума чисел перенесення аніонів досягає майже 89%, тоді як частка іона Na^+ є мінімальною – 11%.

Зауважимо, що експеримент виконували з щільним шаром сферичних частинок іоніту в проміжній камері (3) реактора. Такий складний макропористий «сепаратор»

частково пропускає струм через електроліт у проникних порах, де локальні числа перенесення близькі до теоретичних даних таблиці 2. А шар часток іоніту слугує як паралельна лінія протікання струму через тверду фазу, і там числа перенесення повинні мати інші значення. Ці міркування показують, що підраховані з дослідних даних значення чисел перенесення іонів n^z будуть відображати не властивості самого матеріалу іоніту, а випадкові властивості шару смоли, які залежать від товщини шару, щільності упаковки частинок і рівномірності їхнього розподілу по площі, нормальної до напрямку струму. Проте незважаючи на деяку невизначеність, одержані значення n^z несуть корисну інформацію як критерій для порівняння властивостей різних іонообмінників, або для моніторингу динаміки роботи стаціонарних промислових іонообмінних систем.

Розрахункові дані наведено в таблиці 3.

Таблиця 3.

Параметри процесу електролізу розчину NaCl у камерах

Table 3.

Parameters of the solution electrolysis process NaCl in cells.

ПСОЄ. Повна статична обмінна ємність моль/см ³ По ГОСТ 20301-74		0,0020 ... 0,0040	0,0013
Порція смоли 1,255 г – 0,03138 моль Об'єм порції 7,845 см ³ ПСОЄ порції моль/см ³		0,0020 ... 0,0040	0,02190
ЕЛЕМЕНТ ПРОЦЕСУ		КУ-2-8 NaCl	A400 NaCl
1	Сумарний баланс мас, камера (–), моль		$2,7 \cdot 10^{-5}$
	Сумарний баланс мас, камера (+), моль		$5,7 \cdot 10^{-5}$
2	ПСОЄ. Повна статична обмінна ємність моль/см ³ По ГОСТ 20301-74	0,00196	0,0013
3	Порція смоли 1,255 г – 0,03138 моль Об'єм порції 7,845 см ³ ПСОЄ порції моль/см ³	0,00371	0,00219

Таблиця 3.

Table 3.

4	камера (-), прибуток NaOH, моль		$5,361 \cdot 10^{-7}$
	камера (+), втрата NaOH, моль		$-5,361 \cdot 10^{-7}$
	камера (-), прибуток NaCl, моль		$3,740 \cdot 10^{-5}$
	камера (+), втрата NaCl, моль		$5,361 \cdot 10^{-7}$
5	<i>Динаміка концентрацій</i>		
	камера (-), прибуток NaOH, моль		$0 \dots 6,38 \cdot 10^{-6}$
	камера (+), втрата NaOH, моль		$0 \dots 5,36 \cdot 10^{-7}$
	камера (-), прибуток NaCl, моль		$4,0 \cdot 10^{-5} \dots 3,740 \cdot 10^{-5}$
	камера (+), втрата NaCl, моль		$4,0 \cdot 10^{-5} \dots 4,457 \cdot 10^{-5}$
	$It_n^*(Cl^-)$, камера (-) / камера (+)		0,952 / 1,081
	$\Psi(\tau \rightarrow 0, Cl^-)$, камера (-) / камера (+)		0,991 / 1,00015
	$1 - \Psi(\tau \rightarrow 0, Cl^-)$, камера (-) / камера (+)	$1,75 \cdot 10^{-5} /$ $/ -1,25 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$

Аналізуючи дані розрахунків, наведених у таблицях 1–3, можна бачити, що значення ефективних чисел перенесення itn^* , підраховані для обох камер реактора-електролізу, є досить близькими до характеристик відомих промислових аналогів як аніонітів, так і катіонітів, одержані як у простому бінарному розчині NaOH, так і в більш складному розчині NaCl. Це показує, що метод диференційної itn -метрії придатний не тільки для ідеалізованих умов гомогенних іонообмінників, але з деякими зауваженнями з інтерпретації висновків – і для складніших багатофазних систем.

ВИСНОВКИ. Запропоновано новий метод диференційної itn -метрії визначення ефективних чисел перенесення в іонооб-

мінних системах – рідиннофазних, гомогенних твердофазних і диспергованих багатофазних.

Комп'ютерним обробленням даних електролізу розчинів NaOH і NaCl у трикамерному реакторі-електролізері методом диференційної itn -метрії одержували функції часової динаміки концентрацій $C(\tau)$ у катодній та анодній камерах. Спеціальне математичне оброблення первинних результатів дослідження масообмінних процесів (значень функцій $C(\tau)^-$ та $C(\tau)^+$ у камерах) виконували з програмами апроксимації поліномами 2–3 порядків.

Методом диференційної itn -метрії досліджено транспортні властивості гомогенних мембран – целофану, МА-40, нафіону,

диспергованих промислових іонообмінників КУ-2-8 та *purolite A 400*.

Підраховані ефективні числа перенесення катіона в смолі КУ-2-8 $n^{\text{Na}} = 0,924 \dots 0,910$, в аніоніті МА-40 $n^{\text{OH}} = 0,952 \dots 1,081$, А 400 $n^{\text{Na}} = 0,95 \dots 1,08$ відповідають властивостям цих смол як сильних іонообмінників, що підтверджує коректність методу диференційної *itn*-метрії для визначення транспортних властивостей диспергованих іонообмінних смол.

Можна зробити висновок, що використання методу диференційної *itn*-метрії буде ефективним для інших смол із амфотерними властивостями. Використання методу диференційної *itn*-метрії можна використати в роботах з дослідження широкого кола проблем екологічного моніторингу та управління екологічними проектами [21–23].



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Процеси перетворення та переносу речовини в електрохімічних системах і природоохоронних технологіях», державний реєстраційний номер: 0116U001715 та «Фізико-хімічні основи нових методів одержання неорганічних та гібридних матеріалів, очищення стічних вод і перероблення промислових відходів». Державний реєстраційний номер: 0121U111492.

METHOD OF EVALUATION OF TRANSFER NUMBERS IN ION-EXCHANGE MATERIALS

M.D. Koshel^a, S.A. Koshel^a, S.V. Korpach^b

^a*Ukrainian State University of Chemical Technology,*

8 Gagarin ave., 49000 Dnipro;

^b*Institute of Transport Systems and Technologies of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Pisarzhevsky Street, Dnipro.*

**e-mail: kkknd@ua.fm*

A new method of differential *itn*-metry has been developed for accurate determination of ion transfer numbers in materials with ion-exchange properties. Such materials include ion exchange membranes, liquid phase ion exchangers and ionic liquids, industrial ion exchange resins. The method is intended as an alternative simplified assessment of the functional properties of ion-exchange resins used in industrial technologies of water purification, water treatment, and extraction at enterprises of various industries. Such accurate information is obtained in special laboratories at enterprises by long-term and expensive physical and chemical methods. Transfer numbers give an indirect assessment of the quality of ion exchangers, but the method of differential *itn*-metry gives a result in a short 30-minute experiment on the electrolysis of a NaOH or NaCl solution in a three-chamber electrolyzer reactor. The electrolyzer-reactor contains an electrolyte volume of up to 40 cm³. The middle chamber of the electrolyzer-reactor has a variable width from 0.05 to 0.2 cm and an area of 10 cm² perpendicular to the direction of the electric current.

The primary result of each experiment was the functions of the electrolyte concentration dynamics $C(\tau)$ in the extreme cathode and anode chambers of the electrolyzer- reactor, where the dynamics of the readings of the flow resistometric sensor developed by us were recorded during the electrolysis process. The effective transfer number itn^* was determined by mathematical data processing using a system of approximation functions.

The method of differential itn -metry will be effective for other resins with amphoteric properties. The use of such a method could be used in works for the study of a wide range of problems in environmental monitoring and management of environmental projects.

Key words: transfer number, electrolysis, approximation, ion exchanger, ion exchange membrane.

ЛІТЕРАТУРА

1. <https://www.elsevier.com/books/fundamental-modeling-of-membrane-systems/luis/978-0-12-813483-2>
Patricia Luis. Membrane and Process Performance. Fundamental Modeling of Membrane Systems. 1st Edition, 29. 2018. 371. eBook ISBN: 9780128134849, Paperback ISBN: 9780128134832.
2. <https://www.elsevier.com/books/water-and-thermal-management-of-proton-exchange-membrane-fuel-cells/jiao/978-0-323-91116-0>
Kui Jiao, Bowen Wang, Qing Du, Yun Wang, Guobin Zhang, Zirong Yang, Hao Deng, Xu Xie. Water and Thermal Management of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. 1st Edition eBook ISBN: 9780323911177. 400.
3. Андріянова М. В. Синтез і дослідження властивостей полімерних четвертинних амонієвих солей для йонпровідних матеріалів: дисертація на здобуття наук. ступ. канд. хім. н. Дніпропетровськ. 2009. 143 с.
4. Sandeep Kumar, Holger A. Scheidt, Navleen Kaur, Anupreet Kaur, Tejwant S. Kang*, Daniel Huster*, and Venus S. Mithu*. Amphiphilic Ionic Liquid-Induced Membrane Permeabilization: Binding Is Not Enough. *The Journal of Physical Chemistry*. 2018, 122, 26, 67636770 DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03733
5. <https://doi.org/10.1080/02508060.2018.1452864>
Henning Bjornlund, James E. Nickum, Raya Marina Stephan. The wicked problems of water quality governance. *Water International*, 2018. 43. P. 323–326.
6. <https://doi.org/10.2166/wp.2017.184>. Urooj Quezon Amjad; Fernanda Dalcanales; Georgia Kayser; Peggy Bentley; Jamie Bartram. Evidence-based decision-making on water quality in domestic water supply in Malawi, Ecuador, and Brazil. *Water Policy*. 2018. 20 (3). 530–545.
7. Ионные жидкости. Теория и практика / под ред. акад. А. Ю. Цивадзе. Иваново. 2019 672 с.
8. <https://www.elsevier.com/books/theoretical-and-computational-approaches-to-predicting-ionic-liquid-properties/joseph/978-0-12-820280-7>
Aswathy Joseph, Suresh Mathew. Theoretical and Computational Approaches to Predicting Ionic Liquid Properties. 1st Edition, 2020. 290. eBook ISBN: 9780128202814
9. <https://www.elsevier.com/books/ionic-liquids-in-analytical-chemistry/carda-broch/978-0-12-823334-4>
Ionic Liquids in Analytical Chemistry. New Insights and Recent Developments 1st Edition. 2021. / edited by Samuel Carda-Broch, María José Ruiz-Ángel. Amsterdam; Oxford; Cambridge: Elsevier. 2022. (28), 397. ISBN 978-0-12-823334-4
10. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа; пер. с англ. М.: Мир, 1989. 608 с. ISBN 5-03-000194-8.
11. Koshel M.D.¹, Koshel S.A.¹, S.V. Korpach S.V.² Method of differential ITN -metry. *2nd International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2022)*. 2022. Lviv, UA/ 25.09- 28.09 2022.

12. ГОСТ 20255.2-89 Иониты. Методы определения динамической обменной емкости
13. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы. Л.-М.: Химия. 1965. 1008 с.
14. Choi P., Jalani N.H., Datta R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. I. Membrane Swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium // *J. Electrochem. Soc.* 2005. № 152. E84.
15. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01006-920B>. B. Senthil Rathi & P. Senthil Kumar. Electrodeionization theory, mechanism and environmental applications. *A review. Environmental Chemistry Letters*. 2020. volume 18, p.1209–1227.
16. Кошель Н. Д., Смирнова Е. В., Кошель С. А. Исследование обменных процессов в ионитах в электрических полях методом компьютерной резистометрии. Ч. 2. Методы и техника. *Электронная обработка материалов*. 2018. 54(5). С. 56–67. DOI: 10.5281/zenodo.1464855
17. Кошель Н. Д., Смирнова Е. В. Нестационарные электрохимические процессы в ионитах. *Электронная обработка материалов*. 2020, 56(6). С. 45–55.
18. Антропов Л. И. Теоретична електрохімія. ISBN 5-325-00139-6. Київ: Либідь. 1993. 544 с.
19. Cinthia G. Zoski. Handbook of Electrochemistry. New Mexico State University. Department of Chemistry and Biochemistry. Las Cruces, New Mexico, USA. 2011. 1866. ISBN-13: 978-0-444-51958-0
20. Кошель Н. Д., Костыря М. В. Кондуктометрический метод количественного анализа двухкомпонентных растворов электролитов. *Электронная обработка материалов*. 2017, 53(2). С. 103–109.
21. <https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2016.03.015> Duckett D., J.Munoz-Rojas J. *Tackling wicked environmental problems: The discourse and its influence on praxis in Scotland*. Landscape and Urban Planning. 2016, Volume 154, P. 44–56
22. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2022.102569> Julia Sangervo, Kirsti M. Jylhä, Panu Pihkala. Climate anxiety: Conceptual considerations, and connections with climate hope and action. Finland, Sweden. 2022. 15.
23. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2009.04.008> Sutherland W.J. Woodroof H.J. The need for environmental horizon scanning. *Trends Ecol. Evol.* 2009; 24: 523–527.

REFERENCE

1. Patricia Luis. Membrane and Process Performance. Fundamental Modeling of Membrane Systems. 1st Edition, 29. 2018. 371p. eBook ISBN: 9780128134849, Paperback ISBN: 9780128134832. <https://www.elsevier.com/books/fundamental-modeling-of-membrane-systems/luis/978-0-12-813483-2>
2. Kui Jiao, Bowen Wang, Qing Du, Yun Wang, Guobin Zhang, Zirong Yang, Hao Deng, Xu Xie. Water and Thermal Management of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. 1st Edition eBook ISBN: 9780323911177. 400 p. <https://www.Elsevier.com/books/water-and-thermal-management-of-proton-exchange-membrane-fuel-cells/Jiao/978-0-323-91116-0>
3. Andrijanova M.V. Sintez i doslidzennja vlastivostej polimernch chetvertinnich amonijevich solej dlja ionprovidnich materialiv. Disertacija na zdobuttja naukovoogo stupenja kandidata nauk. Dnipropetrovsk. 2009. 143 p. (in Ukrainian).
4. Sandeep Kumar, Holger A. Scheidt, Navleen Kaur, Anupreet Kaur, Tejwant S. Kang*, Daniel Huster and Venus S. Mithu. Amphiphilic Ionic Liquid - Induced Membrane Permeabilization: Binding Is Not Enough. *The Journal of Physical Chemistry*. 2018. 122(26): 6763–6770. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03733.
5. Henning Bjornlund, James E. Nickum, Raya Marina Stephan. The wicked problems of water quality governance. *Water International*. 2018. 43: 323–326. <https://doi.org/10.1080/002508060.2018.1452864>

6. Urooj Quezon Amjad, Fernanda Dalcanele, Georgia Kayser, Peggy Bentley, Jamie Bartram. Evidence-based decision-making on water quality in domestic water supply in Malawi, Ecuador, and Brazil. *Water Policy*. 2018. 20(3): 530–545. <https://doi.org/10.2166/wp.2017.184>.
7. Ionnie gidkosti. Teorija i praktika, Ivanovo. 2019/pod red. akad. A.Ju.Civadze. 672 p. (in Russian).
8. Aswathy Joseph, Suresh Mathew. Theoretical and Computational Approaches to Predicting Ionic Liquid Properties. 1st Edition, 2020. 290 p. eBook ISBN: 9780128202814 <https://www.elsevier.com/books/theoretical-and-computational-approaches-to-predicting-ionic-liquid-properties/joseph/978-0-12-820280-7>
9. Ionic Liquids in Analytical Chemistry. New Insights and Recent Developments. 1st Edition. 2021 / edited by Samuel Carda-Broch, María José Ruiz-Ángel. Amsterdam ; Oxford ; Cambridge: Elsevier. 2022. (28). 397 p. ISBN 978-0-12-823334-4. <https://www.elsevier.com/books/ionic-liquids-in-analytical-chemistry/carda-broch/978-0-12-823334-4>
10. Juig G. Instrumentalnie metodi chimiceskogo analiza. Per. s angl. M.:Mir, 1989. 608. ISBN 5-03-000194-8 (in Russian).
11. Koshel M.D., Koshel S.A., Korpach S.V. Method of differential ITN-metry. 2nd International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2022). 2022. Lviv, UA/ 25.09- 28.09 2022.
12. GOST 20255.2-89 Ionity. Metodi opredelenija dnamiceskoy obmennoj emkosty (in Russian).
13. Spravocnk Chimika. T. 3. Chimiceskoe ravновесie I kinetka, svojstva rastvorov, elektrodne processy. L.-M.: Chimija. 1965. 1008 p. (in Russian).
14. Choi P., Jalani N.H., Datta R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. I. Membrane Swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium. *J. Electrochem. Soc.* 2005. 152. E84 p.
15. B. Senthil Rathi & P. Senthil Kumar. Electrodeionization theory, mechanism and environmental applications. A review. *Environmental Chemistry Letters*. 2020. 18: 1209–1227. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01006-920B>.
16. Koshel N.D., Smirnova E.V., Koshel S.A. Issledovanie obmennih processov v ionitah v elektriceskih poljah metodom kompjuternoj rezistometrii. Cast 2. Metodi I tehnika. *Elektronnaja obrabotka materialov*. 2018. 54(5): 56–67. DOI: 10.5281/zenodo.1464855. (in Russian).
17. Koshel N.D., Smirnova E.V. Nestacionarnye elektrohimicheskie processy v ionitah. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2020. 56(6): 45–55.
18. Antropov L.I. Teoretichna elektrohimiya. Kyiv, Libid. 1993. 544 p. ISBN 5-325-00139-6.
19. Cinthia G. Zoski. Handbook of Electrochemistry. New Mexico State University. Department of Chemistry and Biochemistry. Las Cruces, New Mexico, USA. 2011. 1866 p. ISBN-13: 978-0-444-51958-0
20. Koshel N.D., Costiria M.V. Konduktometricheskij metod kolichestvennogo analiza dvuh-komponentnyh rastvorov elektrolitov. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2017. 53(2): 103–109.
21. Duckett D., Munoz-Rojas J. Tackling wicked environmental problems: The discourse and its influence on praxis in Scotland. *Landscape and Urban Planning*. 2016. 154: PP. 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2016.03.015>
22. Julia Sangervo, Kirsti M. Jylhä, Panu Pihkala. Climate anxiety: Conceptual considerations, and connections with climate hope and action. *Finland, Sweden*. 2022. 15. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2022.102569>
23. Sutherland W.J., Woodroof H.J. The need for environmental horizon scanning. *Trends Ecol. Evol.* 2009. 24: 523–527. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2009.04.008>

Стаття надійшла 07.09.2022.