



УДК 541.13:541.183.12

Спектральный состав оптических шумов в растворе на границе с гетерогенными ионообменными мембранами при интенсивных токовых режимах

Колганов В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В.,
Малыхин М.Д., Коротков Д.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский Государственный Университет», Воронеж

Поступила в редакцию 27.06.2014 г.

Аннотация

Проанализирован спектральный состав флуктуаций концентрационного поля в стратифицированных системах с ионообменными мембранами при интенсивных токовых режимах методом Фурье-анализа. Установлены высокие шумовые составляющие колебаний концентрационного поля в растворе на границе с анионообменной мембраной МА-41М, характеризующейся низкой каталитической активностью по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды и на границе с катионообменной мембраной МК-40/Nf, характеризующейся высокой степенью гидрофобности поверхности.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, ионогенные группы, гидрофобность поверхности, электроконвективная неустойчивость, лазерная интерферометрия, фликкер-шумовая спектроскопия

The spectral composition of fluctuations of the concentration field in the stratified systems with ion-exchange membranes at intensive current regimes using Fourier-method was analyzed. The high noise components of the concentration field in the solution at the boundary with anion-exchange MA-41M membrane characterized by low catalytic activity to the heterolytic reaction of water dissociation and at the boundary with cation-exchange MK-40/Nf membrane characterized by a high degree of surface hydrophobicity were established.

Keywords: ion-exchange membrane, ionogenic groups, the surface hydrophobicity, electroconvective instability, laser interferometry, the flicker noise spectroscopy

Введение

К факторам, влияющим на интенсивность электроконвективной неустойчивости в электромембранных системах при интенсивных токовых режимах, относится каталитическая активность ионогенных групп по отношению к реакции диссоциации воды и гидрофобность поверхности мембраны [1-4]. Анализ флуктуационной динамики концентрационного поля (интерференционных полос) дает возможность получить информацию об особенностях конвективных потоков в растворе на границе с мембраной [5-8]. Цель настоящей работы состояла в изучении влияния природы фиксированных групп и степени гидрофобности поверхности ионообменных мембран на спектральный состав флуктуаций концентрационного поля методом Фурье-анализа.

Эксперимент

Объектом исследования являлись гетерогенные ионообменные мембраны: мембрана смешанной основности МА-40 и ее образец, модифицированный полиэлектролитным комплексом, содержащим четвертичные аммониевые основания; высокоосновная анионообменная мембрана МА-41 и ее образец, поверхность которого была модифицирована тетраалкиламмонийными группами; образцы гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 с варьируемой степенью гидрофобности поверхности путем нанесения на нее тонкой пленки сульфированного политетрафторэтилена типа Nafion.

Исследование электроконвективной неустойчивости в растворе на границе с мембраной проводили с использованием лазерно-интерферометрического динамического анализа. Результаты измерений флуктуаций интерференционных полос записывали в виде временных рядов. При исследовании оптических шумов применялся Фурье-анализ, позволивший сделать заключение о частотном составе шума, усредненного по всему времени записи колебательного процесса. Эксперименты были проведены в горизонтально ориентированном электродиализаторе, конструкция которого описана в [7].

Обсуждение результатов

Выявлены заметные различия флуктуационной динамики концентрационного поля для исследуемых анионообменных мембран (рис. 1).

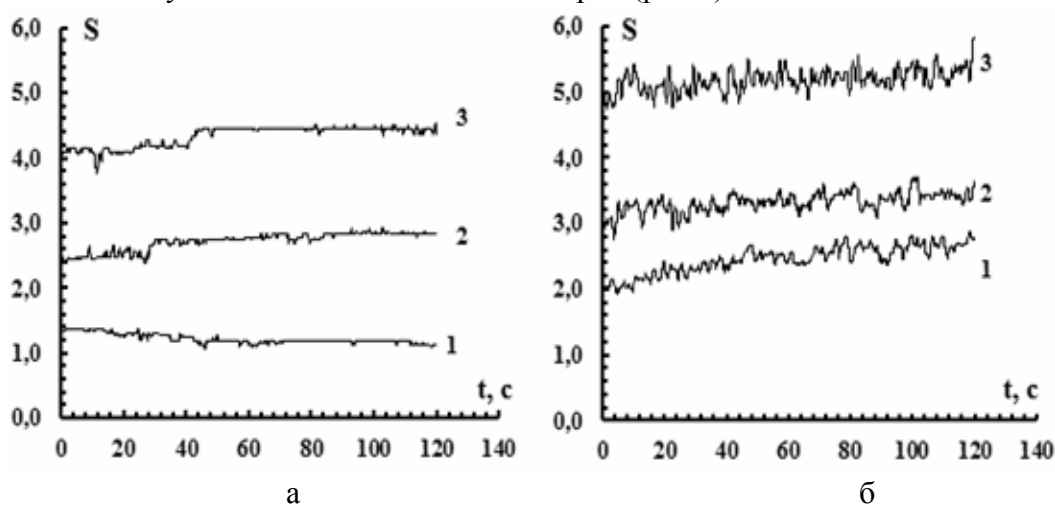


Рис. 1. Смещение интерференционной полосы во времени на границе с анионообменной мембраной МА-40 (а) и МА-40М (б) при $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м. Кратности превышения предельной диффузионной плотности тока i/i_{lim} : – 4,2 (1), 7,5 (2), 15,1 (3)

Амплитуда и средняя частота колебаний интерференционной полосы при плотностях тока в диапазоне $2,0 < i < 14,0$ для мембраны МА-40М превышали соответствующие величины для исходного образца МА-40 в $3,8 \pm 0,5$ раз и в $2,0 \pm 0,3$ раз, соответственно. Модификация поверхности высокоосновной анионообменной мембраны МА-41 не приводила к значительным изменениям флуктуационной картины интерференционных полос по сравнению с исходным образцом мембраны МА-41.

В случае катионообменных мембран при плотностях тока в диапазоне $2,0 < i < 10,0$ амплитуда колебаний для мембраны МК-40/Nf была больше по сравнению с мембраной МК-40 в $1,4 \pm 0,1$ раз. Средняя частота колебаний интерференционной полосы в растворе у мембраны МК-40/Nf превышала соответствующую величину для мембраны МК-40 в $1,2 \pm 0,1$ раз.

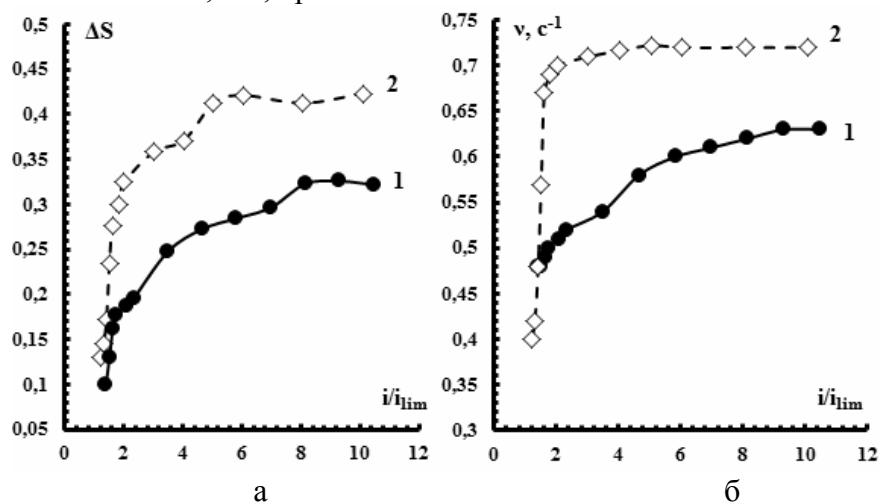


Рис. 2. Зависимости амплитуды (а) и средней частоты (б) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с катионообменными мембранами МК-40 (1) и МК-40/Nf (2) от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока

Параметр n , характеризующий согласно методологии фликкер-шумовой спектроскопии [9–11] переход движения жидкости от ламинарного к предельно турбулизованному, определялся как тангенс угла наклона высокочастотного участка спектра. Величина $n = 3$ характеризует хаотическое объемное турбулентное перемешивание раствора.

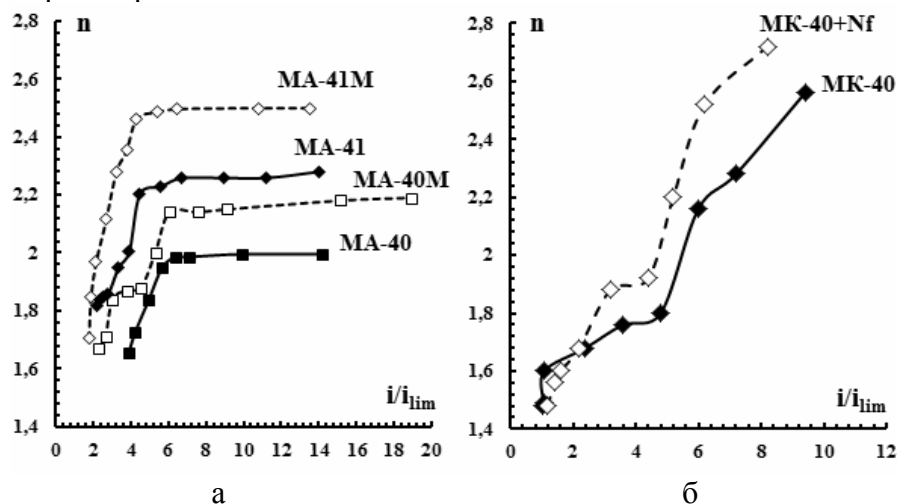


Рис.3. Сравнение параметра n флуктуаций интерференционных полос у поверхности анионообменных (а) и катионообменных (б) мембран при $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ (а), $h=5,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ (б)

Обнаружено, что максимальная степень турбулизованности раствора в случае анионообменных мембран была у поверхности мембраны МА-41М (рис.3а), а для катионообменных – у поверхности мембраны МК-40/Nf (рис.3б).

Заключение

Таким образом, отмечена высокая шумовая составляющая колебаний концентрационного поля в растворе на границе с мембраной МА-41М, характеризующейся химической и термической устойчивостью функциональных групп, обладающих низкой каталитической активностью по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды.

Установлено, что гидрофобизация поверхности мембраны способствует более интенсивному электроконвективному перемешиванию раствора, что обусловлено ростом скорости скольжения жидкости на межфазной границе.

Выражаем благодарность проф. Письменской Н.Д. (КубГУ, г. Краснодар) за предоставление модифицированных образцов мембран.

Список литературы

1. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д. и др. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 2. С. 134-143.
2. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorichuk O.V. et al. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodialysis by means of laser-interferometry // *Desalination*. 2006. Vol. 192. P. 408-414.
3. Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И. и др. Диффузионные пограничные слои на границе мембрана-раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т.5. № 4. С.545-560.
4. Жильцова А.В., Васильева В.И., Малыхин М.Д. и др. Влияние гидрофобности поверхности сульфокатионообменных мембран на развитие электроконвективной неустойчивости в стратифицированных системах // *Вестник ВГУ, Серия: Химия, Биология, Фармация*. 2013. № 2. С. 35-38.
5. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д. и др. Спектральные свойства флуктуаций концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах с катионообменной мембраной МК-40 // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т.9. Вып.2. С. 196-207.
6. Васильева В.И., Григорчук О.В., Ботова Т.С. и др. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т.8. Вып. 3. С. 359-379.
7. Жильцова А.В., Малыхин М.Д., Васильева В.И. Влияние природы ионогенных групп катионообменных мембран на колебательную неустойчивость концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т.9. Вып.6. С. 904-915.
8. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Zhiltsova A.V. et al. The oscillation of concentration field at the membrane-solution interface and transport mechanisms under overlimiting current // *Desalination and water treatment*. 2010. Vol. 14. P. 214-219.
9. Тимашев С.Ф., Григорьев В.В., Будников Е.Ю. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе флуктуационной динамики электрического потенциала в

электромембранной системе при “запредельной” плотности тока // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 554-561.

10. Колубин А.В., Максимычев А.В., Тимашев С.Ф. Использование Фликкер-шумовой спектроскопии для изучения механизма запредельного тока в системе с катионообменной мембраной // Электрохимия. 1996. Т.32. № 2. С. 227-234.

11. Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 248с.

Колганов Владимир Игоревич – магистрант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж; тел.: (473)2208828

Акберова Эльмара Маликовна – ведущий инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж; тел.: (473)2208828

Жильцова Анна Владимировна – старший преподаватель Института международного образования Воронежского государственного университета, Воронеж

Малыхин Михаил Дмитриевич – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Коротков Дмитрий Владимирович – студент химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Kolganov Vladimir I. – the competitor for science degree of Master Sci. Chem. of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: vladimirigorevich91@mail.ru

Akberova Elmara M. – the leading engineer of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: elmara_09@inbox.ru

Zhiltsova Anna V. – the senior lecturer of the Institute of International Education, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: zhiltsova-ann@mail.ru

Malykhin Mikhail D. – PhD in chemistry, senior researcher of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Korotkov Dmitriy V. – the student of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh