

Беланова Наталья Анатольевна – вед. инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж тел. (4732) 20-89-32

Карпов Сергей Иванович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Селеменов Владимир Федорович – д.х.н., профессор, зав. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Чепелева Екатерина Олеговна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Belanova Natalia A. – the senior engineer department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: belanovana@mail.ru

Karpov Sergey I. – the senior lecturer of department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: karsiv@mail.ru

Selemenev Vladimir F. – the professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: common@chem.vsu.ru

Shepeleva Ekaterina O. – student of chemical faculty, Voronezh State University

УДК 541.13:541.183.12

Гидродинамические явления на межфазной границе в стратифицированной системе с сульфокатионообменной мембраной при высокоинтенсивных токовых режимах

Жильцова А.В., Васильева В.И., Малыхин М.Д.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 04.05.2010 г.

Аннотация

Методом лазерной интерферометрии экспериментально исследованы закономерности возникновения и развития гидродинамической неустойчивости в растворе у поверхности сульфокатионообменной мембраны при высокоинтенсивных токовых режимах. Величины нормальной составляющей скорости гидродинамических пульсаций, доставляющих вещество из глубины раствора к поверхности мембраны и интенсифицирующих массоперенос, были сопоставимы со скоростью подачи раствора в мембранный канал.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, гидродинамическая неустойчивость, высокоинтенсивные токовые режимы

Application of laser interferometry allowed visualization the process of formation and development of the hydrodynamic instability at the boundary with cation-exchange membrane in a wide range of current densities. The study of hydrodynamic state in solution at the interphase boundary demonstrated that in the high-intensive current modes the values of the normal components of the flow rate for hydrodynamic pulsations supplying substance from the bulk of solution to the surface of membrane and intensifying mass transfer were comparable with supply flow rate of solution into membrane passage flow.

Keywords: ion-exchange membrane, hydrodynamic instability, overlimiting current

Введение

Идентификация реальных механизмов переноса в электромембранных системах и их количественное описание возможно лишь в том случае, когда экспериментальное определение электрохимических характеристик сопровождается

визуализацией гидродинамических явлений на межфазной границе. Для измерения скорости в различных условиях течения широко применяются термоанемометры, лазерные доплеровские измерители скорости [1]. В потоках, где нежелательны вносимые измерительными датчиками возмущения, необходима визуализация. К визуализационным методам изучения гидродинамических течений относятся теньевые, теплеровские (шлирен-метод) и интерферометрические методы. Интерферометрические методы визуализации течения, позволяющие получать количественные данные, применимы в широком диапазоне скоростей течения – от скоростей, встречающихся при естественной конвекции до сверхзвуковых скоростей [2].

Задачи данной работы – исследование динамики возникновения и развития гидродинамической неустойчивости в условиях сильно неравновесных режимов электромембранного переноса и измерение скорости переноса возмущений в гидродинамических потоках у поверхности мембран.

Эксперимент

Эксперименты были проведены в электродиализаторе, разделенном на семь секций чередующимися катионообменными МК-40 и анионообменными МА-40 мембранами производства ОАО «Щекиноазот». Высота мембранного канала L составляла $4,2 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $2,4 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние h $2,0 \cdot 10^{-3}$ м. Раствор хлорида натрия концентрации 10^{-2} М подавался в канал со скоростью $1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, что соответствовала ламинарному режиму течения ($Re=2$). Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме.

Исследуемая центральная секция состояла из однотипных катионообменных мембран МК-40, имеющих одинаковые электро- и теплофизические характеристики, что позволило рассматривать мембрану со стороны катода как индивидуальную [3, 4].

В состоянии устойчивой концентрационно-температурной стратификации ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх и обеднённый диффузионный слой находился под мембраной, то есть конвективные потоки не возникали при любой величине градиентов концентрации и (или) температуры. В случае неустойчивой стратификации обессоливание раствора происходило над горизонтально расположенной мембраной и в системе при определённых условиях могли возникать самопроизвольные вторичные (сопряжённые) конвективные течения.

Визуализацию гидродинамической картины течения проводили интерферометрическим методом. В секцию ячейки подавали растворы исследуемых веществ, содержащие частицы алюминиевой пудры или канифоли во взвешенном состоянии. Картина течения фиксировалась на видеокамеру при перекрытом луче сравнения интерферометра. Скорость течения в локальной точке определяли, измерив время прохождения частицей отрезка пути с учетом предварительно снятого масштаба.

Обсуждение результатов

В широком диапазоне плотностей тока выделены следующие этапы в процессе формирования и развития гидродинамической неустойчивости в

зависимости от степени поляризации электромембранной системы i/i_{lim1} , где i/i_{lim1} – ток, соответствующий первому изменению наклона вольтамперной кривой для исследуемой мембраны: $1,5 < i/i_{lim1} < (2-5)$ – визуализация конвективной неустойчивости в растворе на границе с мембраной, проявляющаяся в нерегулярном и волнообразном изменении положения и ширины интерференционных полос; ламинарный характер вторичных конвективных потоков в диффузионном пограничном слое; $i/i_{lim1} > 5$ – режим с турбулентными пульсациями гидродинамической скорости, при котором зона конвективного перемешивания заполняла весь канал. Вместо плавных упорядоченных линий тока жидкости возникали хаотические турбулентные пульсации из области ядра течения и переход от двумерной картины течения к трёхмерной, характеризующейся наличием основного течения вдоль поверхности мембраны и вторичного течения, перпендикулярного этому направлению. Существование градиента концентрации в хаотически размешиваемой жидкости приводило к появлению систематического потока вещества в направлении уменьшения концентрации.

Информация о направлении тангенциальной скорости течения раствора вблизи поверхности мембран была получена по интерферограммам, взятым из записей динамической картины и соответствующих разным моментам времени процесса при одной плотности тока (рис.1). Пульсирующий характер течения приводил к перемешиванию раствора вследствие движения вихрей, и на интерференционной картине регистрировались возникновение перегибов с образованием обратной зоны течения и существенное размытие концентрационного поля. Динамика изменения интерференционной картины свидетельствовала о циркуляции раствора на межфазной границе, так как наряду с пульсациями из ядра течения наблюдались встречные потоки, переносившие раствор от межфазной границы в основной объём раствора.

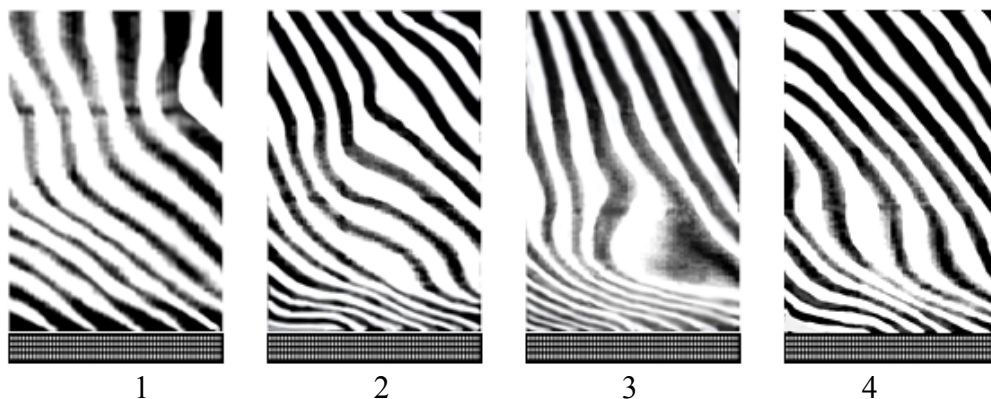


Рис. 1. Интерферограммы в растворе у поверхности катионообменной мембраны МК-40 при неустойчивой стратификации раствора хлорида натрия:
 $i = 264,5 \text{ A/m}^2 (35i_{lim1})$, $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($Re=2$),
 $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ($0,64L$)

Визуализация течения с помощью суспензии канифоли подтвердила изменение характера вторичных течений в примембранной области от ламинарного к турбулентному при плотности тока, превышающей предельную величину в пять раз. Средняя частота пульсаций гидродинамической скорости в исследуемом диапазоне токов увеличилась более чем на порядок как при неустойчивой, так и при устойчивой стратификации электромембранной системы (рис. 2а).

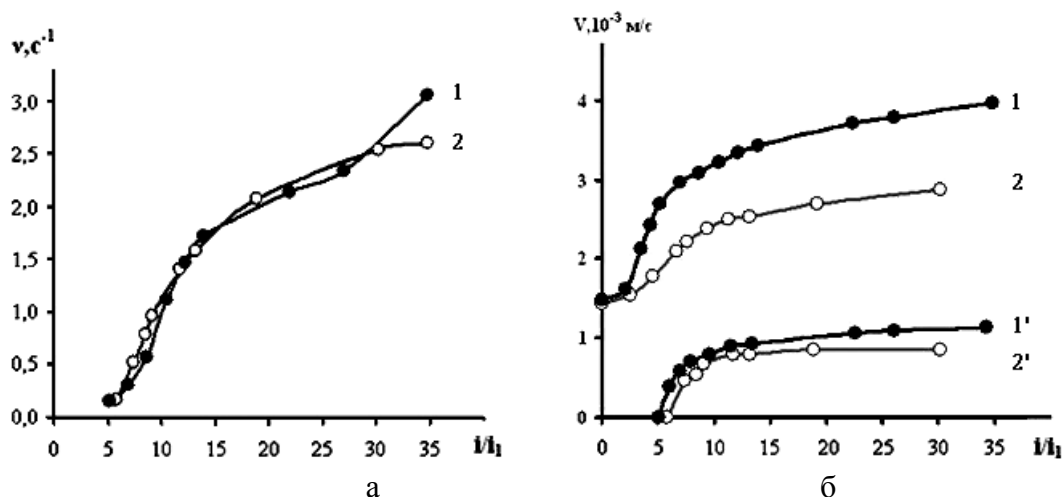


Рис. 2. Частота (а), продольная (1,2) и поперечная (1',2') составляющие (б) гидродинамических пульсаций скорости в растворе на границе с мембраной МК-40 при неустойчивой (1,1') и устойчивой (2,2') стратификации раствора: $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ (0,64L)

Установлено, что при высокоинтенсивных токовых режимах величины поперечной составляющей скорости гидродинамических пульсаций, доставляющих вещество из глубины раствора к поверхности мембраны и интенсифицирующих массоперенос, были сопоставлены со скоростью подачи раствора в мембранный канал (рис. 2б.). Экспериментально измеренные значения совпадали с предварительными оценками, проведёнными Е.Ю. Будниковым и др. [5] и соответствовали величинам $V_y \leq 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ и $V_x \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$ для горизонтальной и вертикальной компонент тангенциальной скорости течения раствора у вертикально ориентированной гомогенной сульфокатионообменной мембраны при непроточном режиме, полученным при обработке шумовых сигналов с использованием пространственных и временных разностных моментов [6], а также экспериментальным величинам максимальной скорости циркуляционного ячеечного движения раствора $V \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$ в пространстве между горизонтально ориентированными электродами при неустойчивой стратификации [7].

Заключение

Изучение гидродинамического состояния в растворе на межфазной границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40 показало, что при высокоинтенсивных токовых режимах система переходит в область интенсивных конвективных течений со значительной долей турбулентности. Величины нормальной составляющей скорости гидродинамических пульсаций, доставляющих вещество из глубины раствора к поверхности мембраны и интенсифицирующих массоперенос, были сопоставимы со скоростью подачи раствора в мембранный канал.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ,
проект №10-08-01060а.*

Список литературы

1. Джалурия Й. Естественная конвекция. Тепло- и массообмен / Й. Джалурия. – М.: Мир, 1983. – 397с.
2. Вест Ч. Голографическая интерферометрия / Ч. Вест. – М. : Мир. – 1982.– 502с.
3. Васильева В.И. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах / В.И. Васильева, О.В. Григорчук, Т.С. Ботова и др. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008. Т.8. Вып. 3. С. 359-379.
4. Жильцова А.В. Влияние природы ионогены групп катионообменных мембран на колебательную неустойчивость концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах / А.В. Жильцова, М.Д. Малыхин, В.И. Васильева // Сорбционные и хроматографические процессы, 2009. Т.9. Вып. 6. С. 904-915.
5. Будников Е.Ю. Вейвлет-анализ в приложении к исследованию природы запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е.Ю. Будников, А.В. Максимычев, А.В. Колубин, В.Г. Меркин, С.Ф. Тимашев // Журн. физ. химии. – 1999. – Т.73, №2. – С.198-213.
6. Будников Е.Ю. Пространственно-временные корреляции в диссипативной структуре, возникающей в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е.Ю. Будников, А.В. Максимычев, А.В. Колубин, С.Ф. Тимашев // Электрохимия. – 2001. – Т.37, № 1. – С.95-103.
7. Весслер Г.Р. Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов / Г.Р. Весслер, В.С. Крылов, П. Шварц, Х. Линде // Электрохимия. – 1986. – Т.22, № 5. – С.623-628.

Жильцова Анна Владимировна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Васильева Вера Ивановна – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Малыхин Михаил Дмитриевич – к.х.н., докторант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Zhiltsova Anna V. – the post-graduate student of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: Zhiltsova-Ann@mail.ru

Vasil'eva Vera I. – Dr. Sc. Chem. The docent of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Malykhyn Mikhail D. – C. Sc. Chem. Voronezh state university, Voronezh

УДК 661.183.12

Гидратация перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и аминокислотных формах

Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Орос Г.Ю., Черников М.А., Лукин А.Н.,
Середин П.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 19.04.2010 г.