

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФИКСИРОВАННЫХ ГРУПП АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОПТИЧЕСКИХ ШУМОВ ЭЛЕКТРОКОНВЕКТИВНОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

© 2013 В. И. Колганов, А. В. Жильцова, Э. М. Акберова

Воронежский Государственный Университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: vladimirigorevich91@mail.ru

Поступила в редакцию 26.09.2013 г.

Аннотация. Проведен анализ спектрального состава колебаний концентрационного поля в стратифицированных системах с анионообменными мембранами при высокоинтенсивных токовых режимах методом Фурье-анализа. Установлена высокая шумовая составляющая колебаний концентрационного поля в растворе на границе с мембраной МА-41М, характеризующейся низкой каталитической активностью по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды.

Ключевые слова: анионообменные мембраны, электроконвективная неустойчивость, лазерная интерферометрия, ионогенные группы, диссоциация воды.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из механизмов формирования колебательного характера концентрационного поля в электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах является электроконвективная неустойчивость [1—3]. Возникновение и размеры области конвективной неустойчивости зависят не только от токовых режимов и гидродинамических условий, но также определяются такими свойствами поверхности мембран как электрическая неоднородность, гидрофобность [4] и каталитическая активность по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды [2].

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния природы фиксированных групп анионообменных мембран на спектральный состав флуктуаций концентрационного поля, вызванных электроконвективной неустойчивостью при высокоинтенсивных токовых режимах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электромембранная система. Объектом исследования были выбраны мембраны с разной химической природой фиксированных групп: высокоосновная анионообменная мембрана МА-41 и ее образец, поверхность которого была модифицирована тетраалкиламмонийными группами для

увеличения химической и термической устойчивости; анионообменная мембрана смешанной основности МА-40 и ее образец МА-40М, модифицированный сополимером акрилонитрила и диметилдиаллиламмоний хлорида, содержащим четвертичные аммониевые основания. Образцы модифицированных мембран предоставлены кафедрой физической химии Кубанского государственного университета.

Эксперименты были проведены в горизонтально ориентированном электродиализаторе, разделенном на семь секций чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами, конструкция которого описана в [2]. Высота мембранного канала L составляла $4,2 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $2,4 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние $h = 2 \cdot 10^{-3}$ м. Раствор хлорида натрия концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ М подавался в канал со скоростью $1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, что соответствовало ламинарному режиму течения. Предельная диффузионная плотность тока i_{lim} определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой. Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме.

Локально-распределительный динамический анализ растворов. Исследование электроконвективной неустойчивости в растворе на границе с мембраной проводили методом лазерной интер-

ферометрии с использованием интерферометрической установки типа Маха-Цендера [5]. Интерференционная полоса представляла собой профиль показателя преломления и, соответственно, концентрации. Конвективная неустойчивость зарождается непосредственно на границе мембрана — раствор и проявляется в нерегулярном и колебательном изменении положения и ширины интерференционных полос (рис. 1).

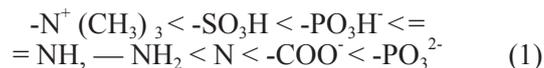
Результаты измерений флуктуаций интерференционных полос записывали в виде временных рядов длиной $(2 - 3) \cdot 10^3$ отсчетов. Для оцифровки результатов использовали программное обеспечение, основанное на регистрации изменения интенсивности цвета в локальных точках и представлении информации в цифровом виде.

Фурье-анализ флуктуаций концентрационного поля. При исследовании оптических шумов применялся Фурье-анализ [6]. Первичные данные, представляющие собой функцию времени, после обработки с помощью быстрого преобразования Фурье были получены в виде набора частот. Для оценки энергетического вклада различных частотных компонент был использован Фурье-спектр мощности, который для сигналов, имеющих шумовую природу с непрерывным спектром, содержащим широкий набор частотных компонент, состоит из участков вида $P \sim f^{-n}$ являющихся линейными функциями в двойных логарифмических координатах с коэффициентом наклона n .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выявлены заметные различия флуктуационной динамики концентрационного поля в зависимости от природы фиксированных групп исследуемых анионообменных мембран (рис. 2).

Согласно современным представлениям [7, 8], интенсивность электроконвекции снижает диссоциация воды на межфазной границе мембрана-раствор вследствие увеличения суммарной концентрации ионов, ведущей к снижению величины пространственного заряда, а также замещения в мембране части противоионов с большим стоковским радиусом, переносимых по гидродинамическому механизму, на ионы водорода и гидроксила, переносимых по эстафетному механизму. Главными факторами, определяющими скорость гетеролитической реакции диссоциации воды, являются природа ионогенных групп мембран и плотность тока. Исходя из ряда каталитической активности ионогенных групп по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды [9]:



следует, что степень электроконвективного перемешивания раствора должна снижаться для мембран МА-41 > МА-40.

Сравнение зависимостей амплитуды (рис. 3а) и средней частоты (рис. 3б) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с анио-

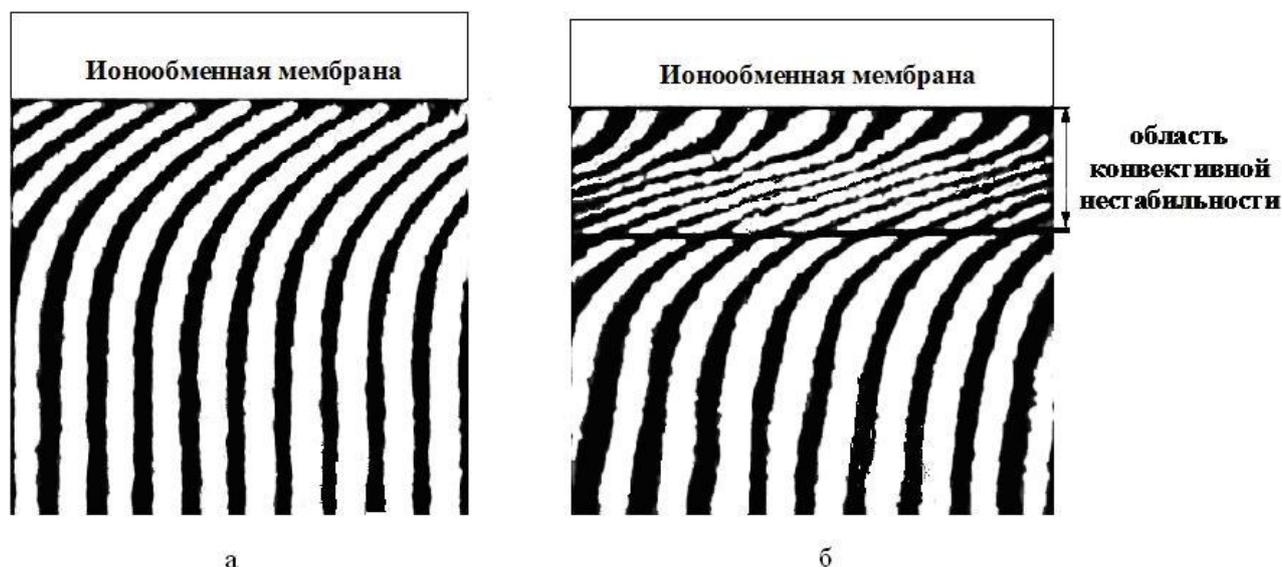


Рис. 1. Интерферограмма раствора на границе с анионообменной мембраной МА-40 при допределельных (а) и сверхпределельных (б) токовых режимах

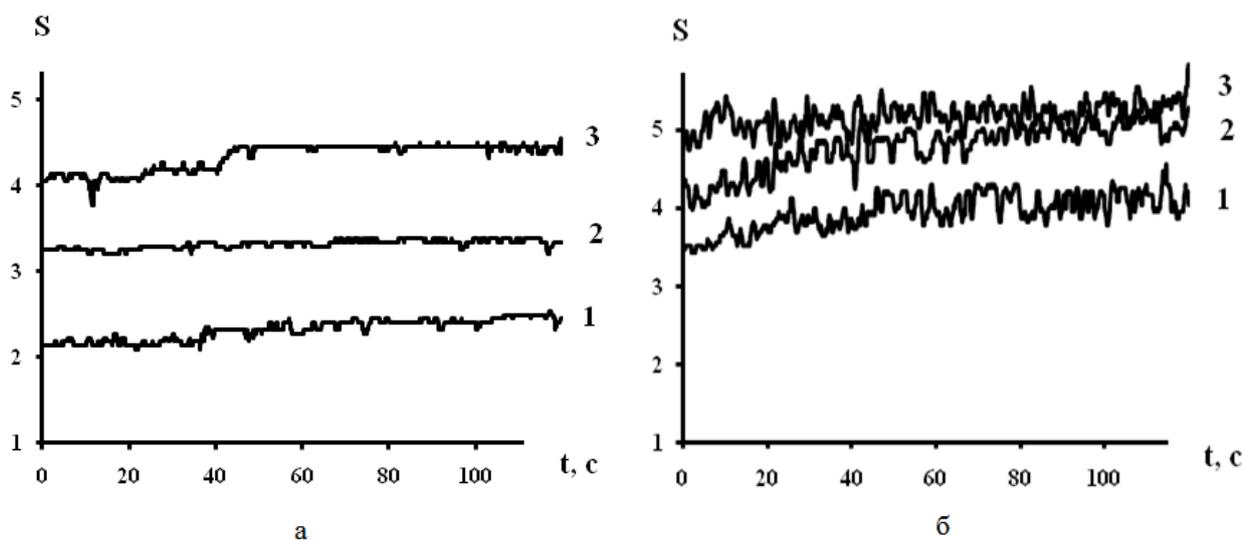


Рис. 2. Смещение интерференционной полосы во времени на границе с анионообменной мембраной МА-40 (а) и МА-40М (б) при кратности превышения предельной диффузионной плотности тока i/i_{lim} : — 5.5 (1), 9.5 (2), 15.1 (3)

нообменными мембранами от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока показало, что наиболее интенсивное перемешивание раствора наблюдалось у модифицированного образца МА-41М, а минимальное — у мембраны МА-40. Амплитуда колебаний интерференционной полосы для мембраны МА-40М превышала соответствующую величину для исходного образца

МА-40 в 3 раза, а средняя частота — в 1.5 раза. Это обусловлено тем, что модифицирование исходного образца полиэлектролитным комплексом, содержащим четвертичные аммониевые основания, уменьшает каталитическую активность поверхностного слоя мембраны к гетеролитической реакции диссоциации воды и приводит к интенсивному развитию электроконвекции.

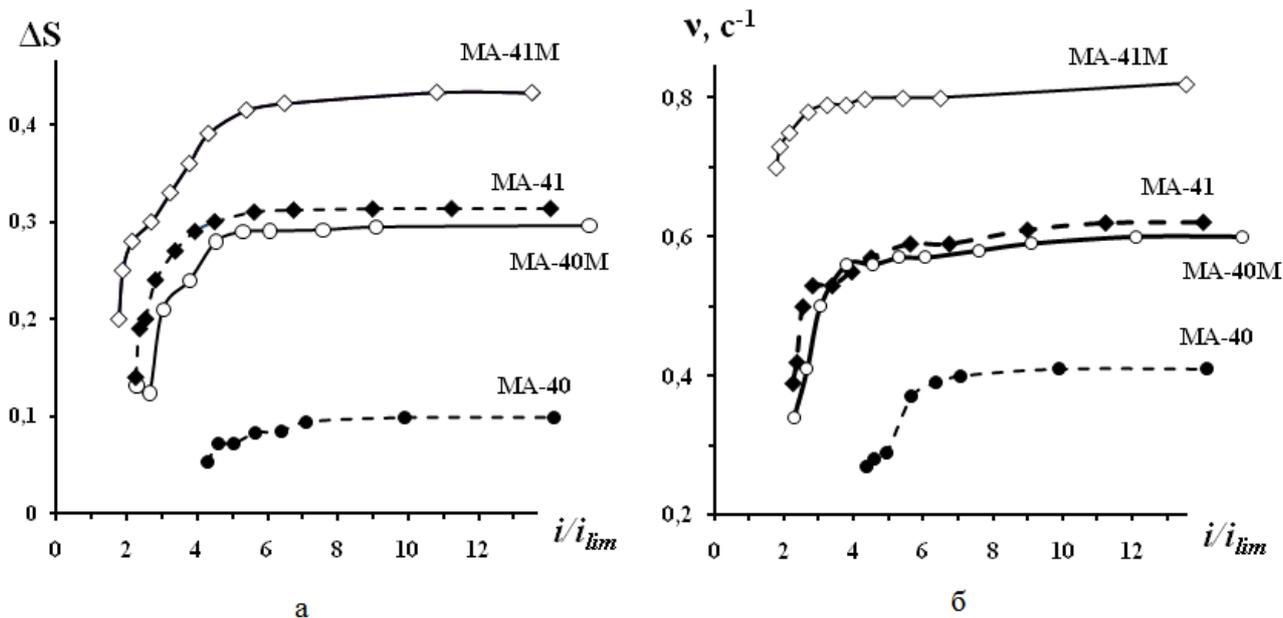


Рис. 3. Зависимости амплитуды (а) и средней частоты (б) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с анионообменными мембранами от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока

Сравнение амплитуды и частоты колебаний интерференционной полосы для мембран МА-41 и МА-41М показало, что при небольшом превышении предельной диффузионной плотности тока значительные изменения флуктуационной картины интерференционных полос не наблюдались. Количественная расшифровка выявила разницу амплитуд при более чем двукратном превышении предельного диффузионного тока, однако, средние частоты различимы примерно в два раза во всем диапазоне плотностей тока. Выявленные различия объясняются содержанием на поверхности модифицированного образца МА-41М тетраалкиламмонийных групп, обладающих химической и термической устойчивостью по сравнению с мембраной МА-41, четвертичные аминогруппы которой при интенсивных токовых режимах частично переходят в третичные и вторичные группы (термогидролиз Гофмана).

Влияние природы ионогенных групп анионообменных мембран на спектральный состав флуктуаций концентрационного поля. На рис. 4 представлены экспериментально полученные спектры мощности флуктуаций интерференционной полосы у поверхности анионообменных мембран с разной природой фиксированных ионогенных групп.

Спектральная плотность $P(f)$, (f – частота), расчет которой проводился на основе операции быстрого преобразования Фурье временных рядов флуктуаций интерференционных полос, имела характерную «фликкер-шумовую» зависимость вида $P \sim f^{-n}$. По мере увеличения плотности тока спектры приобретали вид, частотная зависимость которых определялась выражением:

$$P(f) = P(0) \frac{1}{1 + (2\pi T_0 f_0)^n}, \quad (2)$$

где n — тангенс угла наклона высокочастотного участка спектра, а f_0 — характеристическая частота, которая определялась, как точка пересечения экстраполированных участков спектра — горизонтального и наклонного. Параметр n , характеризующий согласно методологии фликкер-шумовой спектроскопии [10] переход движения жидкости от ламинарного к предельно турбулизованному по мере увеличения плотности тока, может принимать значения от 1 до 3. Величина $n = 3$ характеризует хаотическое объемное турбулентное перемешивание раствора.

Более высокие значения тангенсов угла наклона n спектров были зафиксированы для модифицированных образцов мембран МА-40М и МА-41М по сравнению с исходными мембранами (рис. 4).

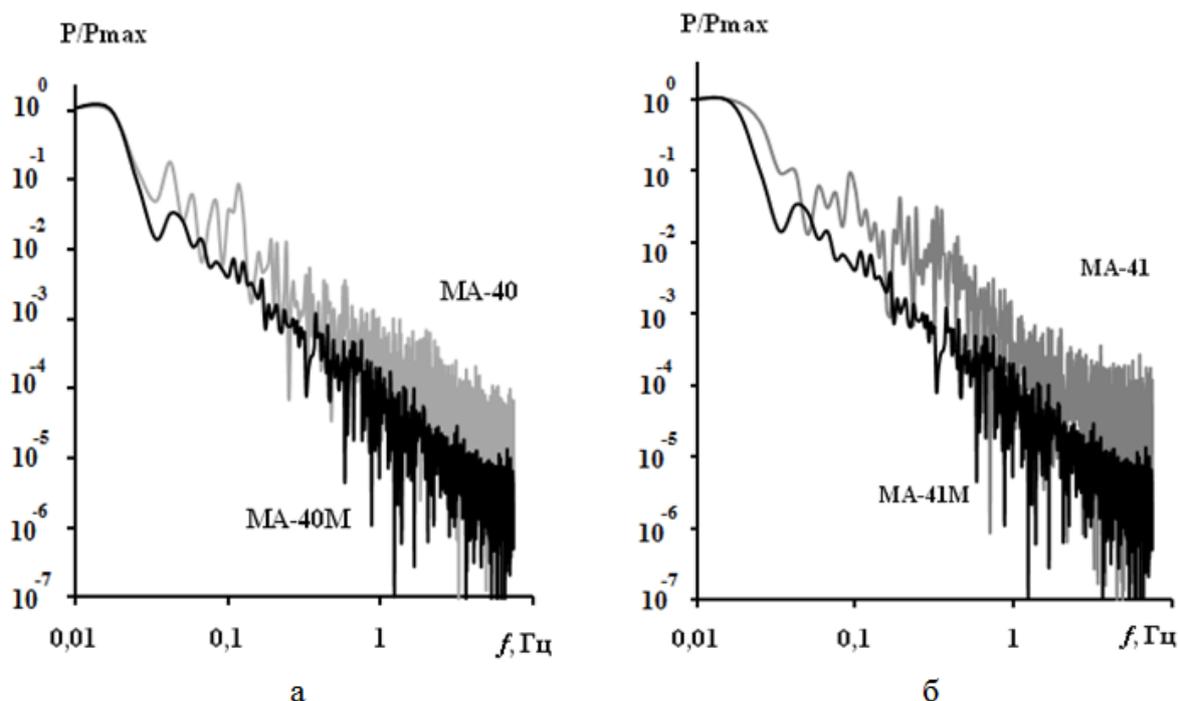


Рис. 4. Спектры мощности флуктуаций интерференционной полосы у поверхности анионообменных мембран при плотности тока $9.5i_{\text{lim}}$ (а) и $6.5i_{\text{lim}}$ (б)

Сравнение зависимостей параметра n от кратности превышения предельной плотности тока для исследованных анионообменных мембран показало, что максимальная степень турбулизованности раствора наблюдалась у мембраны МА-41М (рис.5).

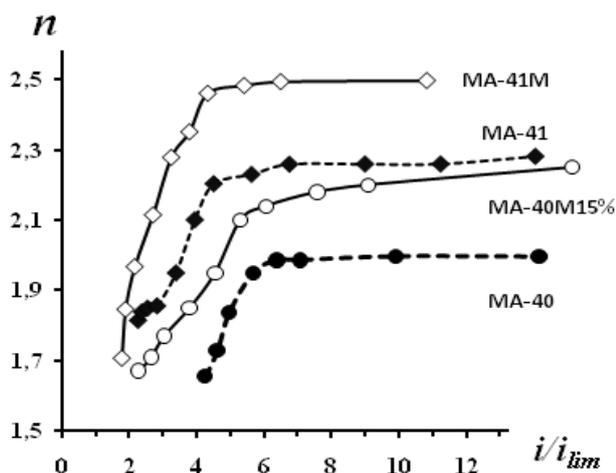


Рис. 5. Сравнение зависимостей параметра n от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока для анионообменных мембран

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами лазерной интерферометрии и фликкер-шумовой спектроскопии изучено влияние природы фиксированных групп анионообменных мембран на спектральный состав оптических шумов электроконвективной неустойчивости. Установлено, что модифицирование поверхности анионообменных мембран приводит к снижению скорости диссоциации воды на межфазной границе

и более интенсивному электроконвективному перемешиванию. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Shaposhnik V.A. и др. // I. Desalination and water treatment. 2010. V. 14. P. 214—219.
2. Жильцова А. В., Малыгин М. Д., Васильева В. И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 904—915.
3. Васильева В. И., Жильцова А. В., Малыгин М. Д. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 196—207.
4. Nikonenko V. V., Pismenskaya N.D., Belova E. I. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. V. 160. P. 101—123.
5. Васильева В. И., Шапошник В. А., Григорчук О. В. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 8. С. 949—955.
6. Медведев С. Ю., Перов М. Ю. // Специальный практикум по радиофизике и электронике. ННГУ, 2001. Часть VII. С. 28—54.
7. Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. А. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 610—628.
8. Заболоцкий В. И., Бугаков В. В., Шарафан М. В. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 721—731.
9. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1403—1414.
10. Тимашев С. Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: Фризмалит, 2007. 248с.

Колганов Владимир Игоревич — магистрант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 208828, e-mail: vladimirigorevich91@mail.ru

Жильцова Анна Владимировна — аспирантка кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 208828, e-mail: zhiltsova-ann@mail.ru

Акберова Эльмара Маликовна — аспирантка кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Kolganov Vladimir I. — competitor for science degree of Master Sci. Chem. of Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 208828, e-mail: vladimirigorevich91@mail.ru

Zhiltsova Anna V. — post-graduate student of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 208828, e-mail: zhiltsova-ann@mail.ru

Akberova Elmara M. — post-graduate student of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru