

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА НА ВОЛЬТАМПЕРНУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МК-40

©2014 Э. М. Акберова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: elmara_09@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.03.2014 г.

Аннотация. Измерены вольтамперные характеристики катионообменной мембраны МК-40 в 0.01 М растворе NaCl при различных температурах. С ростом температуры раствора установлено увеличение предельной диффузионной плотности тока, длины плато ВАХ и степени поляризации электрообменной системы, при которой наступает нестабильный режим электроконвекции.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, вольтамперная характеристика, температура раствора, электроконвективная нестабильность.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что повышение температуры является эффективным способом интенсификации электролиза. На практике повышение температуры осуществляется с помощью внешних источников путем повышения температуры раствора [1] или за счет джоулева тепла, выделяющегося при прохождении тока через электрообменную систему (внутренний источник) [2, с. 144]. Экспериментально установлено возникновение градиентов температуры в растворе на границе с ионообменными мембранами при превышении предельной диффузионной плотности тока [3—6] и факты влияния джоулева разогрева мембранной системы при регистрации точки перегиба ВАХ [7] и анализе импеданса биполярных мембран [8].

Задачей данной работы было изучение влияния температуры раствора (внешнего источника тепла) на параметры ВАХ и возникновение электроконвективной нестабильности в растворе на границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования была выбрана серийно выпускаемая в промышленном масштабе (ООО «Щекиноазот», Россия) гетерогенная катионообменная мембрана МК-40, основу которой составляет сильноокислотный сульфокатионообменник

КУ-2, так как на сульфокислотных катионообменных мембранах в растворах однозарядных щелочных металлов эндотермический процесс диссоциации воды, негативно влияющий на развитие электроконвекции, происходит с очень низкой скоростью даже при многократном превышении величины предельного диффузионного тока [9].

Эксперименты были выполнены в семисекционной электролизной ячейке с чередующимися катионообменными (МК-40) и анионообменными (МА-40) мембранами. Высота мембранного канала l составляла $4.0 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $1.8 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние $h = 1.1 \cdot 10^{-3}$ м. Растворы хлорида натрия концентрации 0.01 М в исследуемую центральную секцию подавались со скоростью $V = 2.6 \cdot 10^{-3}$ м/с. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме.

Изучение формирования электроконвективной нестабильности в растворе на границе с ионообменной мембраной МК-40 проводилось в температурном интервале от 20 °С до 50 °С, верхнее значение которого было ограничено возможностью термической деструкции мембран. Температура раствора автоматически поддерживалась жидкостным термостатом марки Ultrathermostat MTA KUTESZ (Венгрия).

Для получения вольтамперных характеристик (ВАХ) исследуемой мембраны в соседних секциях устанавливались два хлоридсеребряных зонда,

расположенных на расстоянии 1 мм от ее поверхности. Предельная диффузионная плотность тока i_{lim} определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой. Значение тока i_2 соответствует началу области вторичного подъема ВАХ, когда линейный наклонный участок с более высоким электросопротивлением (плато предельного тока) сменяется большим ростом плотности тока при приращении напряженности электрического поля. Сопротивление мембранной системы R на различных участках ВАХ определялось по их наклону в координатах $i - f(\phi)$.

При построении ВАХ вместо суммарного скачка потенциала $\Delta\phi$ использовали величину приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ [10, 11]:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - iR_{ef},$$

где $\Delta\phi$ — скачок потенциала, i — плотность тока, R_{ef} — эффективное сопротивление мембранной системы, определяемое по наклону начального участка вольтамперной кривой при $i \rightarrow 0$. Использование приведенного скачка $\Delta\phi'$ позволяет исключить из рассмотрения начальное омическое сопротивление, зависящее от расстояния между измерительными электродами, толщины мембраны и других параметров, которые часто не являются определяющими для поведения мембраны, но с трудом учитываются при переходе от одной мембранной системы к другой [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны вольтамперные кривые мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия при температурах 20 °С и 50 °С. ВАХ имеют характерную форму с участками разного наклона к оси потенциала. Специфическую особенность ВАХ электрообменных систем — наличие области вторичного подъема тока связывают с появлением в растворе дополнительных переносчиков тока — ионов H^+ и OH^- вследствие гетеролитической реакции диссоциации молекул воды и с появлением на межфазной границе нестабильного электроконвективного перемешивания, возникающего в результате воздействия электрического поля на пространственный электрический заряд в приповерхностном обедненном слое раствора.

Сравнительный анализ параметров вольтамперных кривых мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия (табл. 1) показывает, что характеристики ВАХ определяются температурой раствора.

С ростом температуры установлено увеличение предельной диффузионной плотности тока и длины

плато ВАХ, но значительное падение сопротивления мембранной системы в области плато ВАХ.

Основной причиной уменьшения сопротивления электрообменной системы в области плато предельного тока в диапазоне температур от 20 °С до 50 °С является увеличение электропроводности раствора и мембраны. В соответствии с температурным коэффициентом электропроводности растворов электролитов $\alpha = 1/\chi(\Delta\chi/\Delta T)$ электропроводность раствора хлорида натрия в диапазоне концентраций $(2-5) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ увеличивается на 2—3 % на 1 °С, а электропроводность мембран — до 10 % на 1 °С [12]. Таким образом, повышение температуры раствора, окружающего ионообменную мембрану, приводит к снижению электрического сопротивления всей системы, по крайней мере, на 2.0—2.5 % на 1 °С [12, 13] и падению гидравлического сопротивления канала на 1 % на каждый градус [1].

Установлено, что предельный диффузионный ток i_{lim} мембраны МК-40 (табл. 1) возрастает примерно в 2 раза при увеличении температуры от 20 °С до 50 °С, т. е. при изменении температуры на 1 °С предельный диффузионный ток увеличивался на 2—3 %. Эксперименты, проведенные М. В. Певницкой и А. Г. Белобаба [15, 16], выявили, что в разбавленных растворах при изменении температуры на 1 °С предельный диффузионный ток увеличивается на 1.5—4.5%. По данным В. А. Шапошника [2, с. 143; 14] влияние температуры на

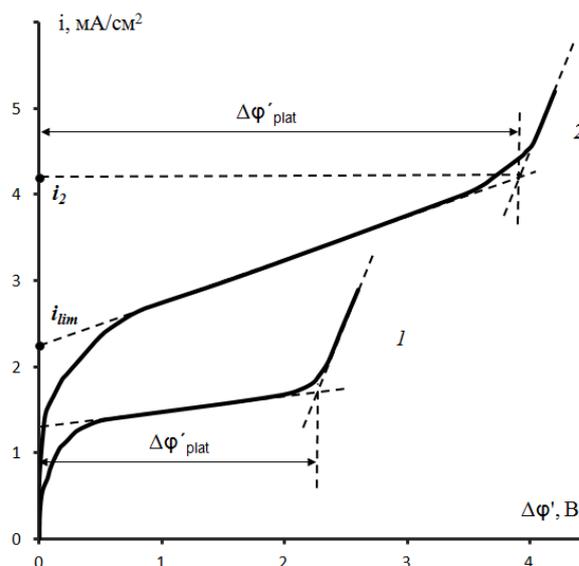


Рис. 1. ВАХ катионообменной мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия при температуре раствора 20 °С (1) и 50 °С (2)

предельный ток возрастает с увеличением концентрации раствора. Поэтому с ростом концентрации раствора температурная интенсификация электролиза становится более действенной, чем гидродинамическая [1].

Таблица 1. Характеристики ВАХ мембраны МК-40 в растворе 0.01 М хлорида натрия

Температура, °С	i_{lim} , мА/см ²	$\Delta\varphi'_{plat}$, В	R_2 , Ом·см ²	R_3 , Ом·см ²
20	1.29	2.25	5050	290
50	2.23	3.90	1980	180

Увеличение предельной диффузионной плотности тока (i_{lim}) с повышением температуры T происходит в результате увеличения коэффициента диффузии D и снижения вязкости ν . Величина коэффициента диффузии связана с температурой уравнением Аррениуса:

$$D = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (1)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации. Соотношение коэффициентов диффузии для различных температур:

$$D_2 = D_1 \cdot \exp\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (2)$$

позволяет получить выражение для предельной диффузионной плотности тока при произвольной температуре T_2 :

$$i_{lim}(T_2) = \frac{FD_1 \cdot C_0}{(\bar{l} - l) \delta_N} \exp\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}, \quad (3)$$

где C_0 — концентрация раствора; \bar{l} и l — числа переноса противоионов в мембране и растворе, соответственно; δ_N — эффективная толщина диффузионного пограничного слоя в растворе на границе с мембраной.

Экспериментальная зависимость предельной диффузионной плотности тока от температуры (рис. 2) подтверждает, что экспоненциальная кривая, рассчитанная по (3), как и в работе [14] более точно соответствует экспериментальным данным, чем линейная.

Полученные зависимости i_{lim} от температуры (рис. 2) позволили рассчитать энергию активации предельного состояния для катионообменной мембраны МК-40, составившую 15 ± 2 кДж/моль. Результаты согласуются с экспериментальными данными Н. Я. Пивоварова и др. [17, 18], определивших на основании зависимостей предельных токов от температуры с учетом неоднородности поверхности мембран энергию активации предельного состояния на катионообменной мембране МК-40 в растворах хлороводородной кислоты и хлорида натрия — 18 ± 3 и 19 ± 3 кДж/моль соответственно.

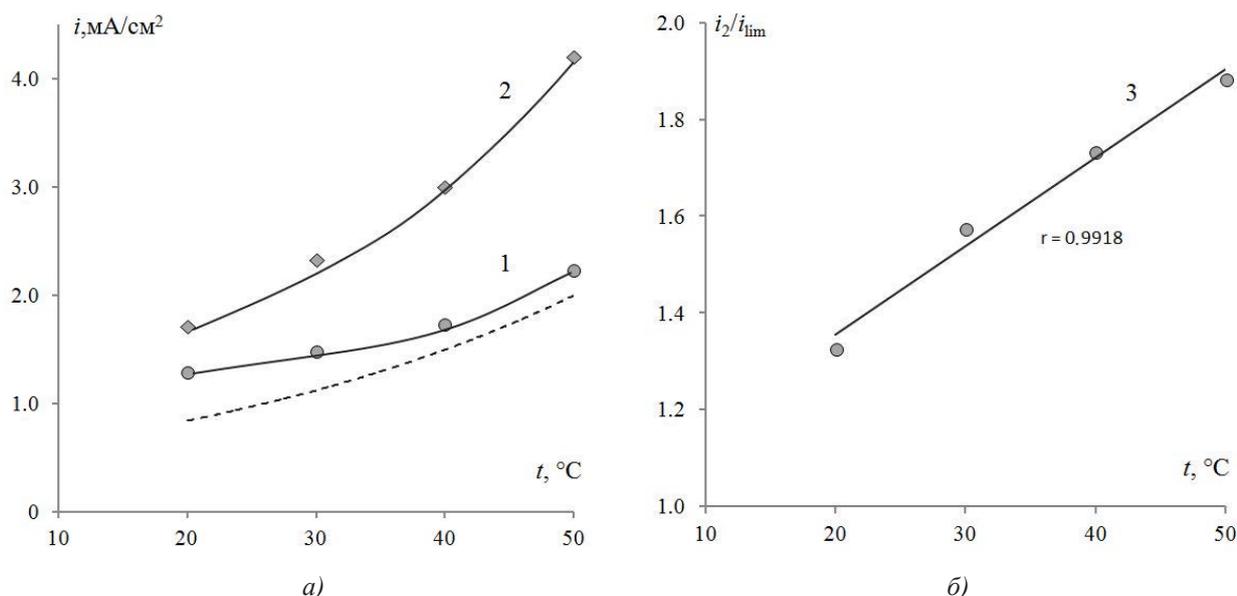


Рис. 2. Температурные зависимости предельной диффузионной плотности тока (1), тока (2) и степени поляризации электромембранной системы (3) возникновения неустойчивого режима электроконвекции для катионообменной мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия. Пунктирная линия — расчет по (3). r — коэффициент корреляции

Согласно представлениям, описанным в работах Rubinstein I. [19, 20], Wessling M. [21], Moon S. H. [22], Письменской Н. Д. [23], Васильевой В. И. и др. [24], длина плато $\Delta\varphi_{plat}$ характеризует способность электромембранной системы к развитию электроконвекции и интерпретируется как область перехода от диффузионного механизма транспорта ионов к электроконвективному. Сокращение длины плато свидетельствует о том, что нестабильный режим электроконвекции (режим Рубинштейна-Зальцмана), сопровождаемый появлением нестационарных вихрей, начинается при меньшем значении скачка потенциала. Возрастающее наклон плато по отношению к оси потенциалов, соответствующее уменьшению сопротивления мембранной системы R_2 , отвечает более интенсивному протеканию электроконвекции в стабильном режиме, аналогичному режиму Духина-Мищук [25].

Следует отметить, что увеличение температуры раствора заметно увеличивает область токов (потенциалов), где регистрируется электроконвекция в стабильном режиме (рис. 1). Уменьшение вязкости раствора электролита, вызванное повышением температуры, ослабляет силу трения воды на границе с гидрофобной поверхностью мембраны МК-40 и усиливает электроосмотическое проскальзывание раствора (электроосмос второго рода).

Однако вместе с тем увеличение температуры приводит к увеличению длины плато предельного диффузионного тока ВАХ и, соответственно, степени поляризации электромембранной системы i_2/i_{lim} , при которой наступает нестабильный режим электроконвекции (рис. 2б). Энергия активации нестабильного режима электроконвекции составила 23 ± 3 кДж/моль.

Одной из причин негативного влияния увеличения температуры на развитие нестабильного режима электроконвекции в растворе на границе с мембраной МК-40 является увеличение константы диссоциации воды с увеличением температуры. В интервале температур от 20 °С до 50 °С константа диссоциации воды увеличивается в 20 раз [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние температуры раствора на параметры вольтамперных характеристик и развитие электроконвективной нестабильности у поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40. Увеличение температуры приводит к росту длины плато ВАХ и, соответственно, переходу от диффузионного транспорта ионов к нестабильному

электроконвективному при большей степени поляризации электромембранной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smagin V. U., Zhurov N. N., Yaroshevsky D. A., et al. // Desalination. 1983. V. 46. P. 253.
2. Шапошник В. А. Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1989. 175 с.
3. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V. A., Grigorchuk O. V., et al. // Desalination. 2006. V. 192. № 1—3. P. 408.
4. Шапошник В. А., Васильева В. И., Решетникова Е. В. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 7. С. 872. [Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Reshetnikova E. V. // Russ. J. Electrochem. 2000. V. 36. Iss. 7. P. 773.]
5. Шапошник В. А., Васильева В. И., Угрюмов Р. Б. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 5. С. 595. [Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Ugryumov R. B., et al. // Russ. J. Electrochem. 2006. V. 42. Iss. 5. P. 531.]
6. Васильева В. И., Шапошник В. А., Заболоцкий В. И. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 4. С. 545.
7. Aritomi T., Boomgaard Th., Srtathman H. // Desalination. 1996. V. 104. P. 13.
8. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1403.
9. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 8. С. 1403.
10. Maletzki F, Rosler H. — W., Staude E. J. // J. Membr. Sci. 1992. V. 71. P. 105.
11. Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Белова Е. И. и др. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 3. С. 325. [Pismenskaya N.D., Nikonenko V. V., Belova E. I., et al. // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. P. 307.]
12. Смагин В. Н. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Ионоселективные полимерные мембраны и их применение в технологии». Черкассы, 1980. С.27.
13. Смагин В. Н. Обработка воды методом электродиализа. М.: Стройиздат, 1986. 172 с.
14. Шапошник В. А., Золотарева Р. И. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 10. С. 1545.
15. Певницкая М. В. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 11. С. 1708.
16. Певницкая М. В., Белобаба А. Г., Матасова К. А. // Химия и технология воды. 1992. Т. 14. № 5. С. 604.
17. Пивоваров Н. Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. Владивосток: Дальнаука, 2001. 112 с.
18. Пивоваров Н. Я., Гребень В. П., Кустов В. Н. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 8. С. 941. [Pivovarov N. Ya., Greben V. P., Kustov V. N., et al. // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. Iss. 8. P. 808.]
19. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 956. [Rubinshtein I., Zaltzman B., Pretz J., et al. // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. Iss. 8. P. 853.]

20. Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 2238.
21. Ibanes R., Stamatialis D. F., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2004. V. 239. P. 119.
22. Choi Y. H., Lee H. Y., Moon S. H. // J. Colloid and Interface Science. 2001. V. 238. P. 188.
23. Письменная Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. А. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 677. [Pis'menskaya N. D., Nikonenko V. V., Mel'nik N. A., et al. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. Iss. 6. P. 610.]
24. Васильева В. И., Жильцова А. В., Малыхин М. Д. и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 2. С. 134. [Vasil'eva V.I., Zhiltsova A. V., Malykhin M. D., et al. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. Iss. 2. P. 120.]
25. Мицук Н. А., Духин С. С. // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 11. С. 963.
26. Справочник химика. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электронные процессы / [редкол.: Б. П. Никольский (гл. ред.) и др.]. М.; Л.: Химия. 1965. 1006 с.

Акберова Эльмара Маликовна — ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Akberova Elmara M. — Leading Engineer of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru