



УДК 541.13:541.183.12

Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах (обзор)

Васильева В.И., Григорчук О.В., Ботова Т.С.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Заболоцкий В.И., Лебедев К.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Аннотация

Методом лазерной интерферометрии визуализирован колебательный характер концентрационного поля при устойчивой и неустойчивой концентрационно-температурной стратификации электромембранной системы. Обсуждены предпосылки развития вторичных конвективных течений различной природы, возникающих на межфазной границе раствор-мембрана при высокоинтенсивных токовых режимах и определяющих зависимость толщины диффузионного пограничного слоя от плотности тока

Введение

Известно достаточно много экспериментальных и теоретических данных о колебательных режимах массопереноса в полимерных сорбентах [1-4]. При электродиализе подобные режимы являются перспективным вариантом интенсификации транспорта через ионообменные мембраны. Задачей данной работы явилось экспериментальное исследование закономерностей возникновения и развития колебательной неустойчивости концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах с целью нахождения причин и объяснения механизма возникновения автоколебательных процессов при электродиализе.

Методика эксперимента

Экспериментальная работа была выполнена в электродиализной ячейке, состоящей из семи секций, которые были разделены чередующимися

катионообменными и анионообменными мембранами. Ячейка представляла собой конструкцию, состоящую из сборного корпуса и системы фиксации оптических стекол. Корпус был изготовлен из органического стекла и состоял из блоков-секций, которые в определенной последовательности зажимались между двумя основаниями. Блоки имели ряд отверстий для системы протока растворов и электродов. По бокам к корпусу с помощью рамок прижимались болтами оптические стекла. Межмембранное расстояние в исследуемой секции h составляло $2,0 \cdot 10^{-3}$ м, во всех остальных секциях – $1,2 \cdot 10^{-2}$ м. Высота рабочей части мембран $L = 4,2 \cdot 10^{-2}$ м; толщина секции по направлению пропускания лазерного луча равнялась $1,76 \cdot 10^{-2}$ м. Раствор хлорида натрия концентрации 10^{-2} М подавался в канал со скоростью $1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, что соответствовало ламинарному режиму течения ($Re = 2$).

Процесс проводили в гальваностатическом режиме. Для этого ячейку включали в электрическую цепь с источником питания постоянного тока Б5-50. Заданный постоянный ток фиксировался комбинированным цифровым универсальным прибором Щ43-13. Для получения вольтамперной характеристики изучаемой мембраны в смежных секциях устанавливались два хлоридсеребряных зонда, расположенных на расстоянии $5 \cdot 10^{-4}$ м от ее поверхности. Нерабочая часть зондов изолировалась химически стойким лаком. Разность потенциалов измерялась вольтметром В7-26. Поляризующими электродами служили две одинаковые платиновые пластинки.

При высокоинтенсивных токовых режимах электролиза анализ диффузионных пограничных слоёв в секции обессоливания осложнён тем, что с ростом тока происходит их перекрывание, изменение концентрации в ядре потока и влияние продуктов диссоциации воды, образовавшихся у противоположно расположенной мембраны. Особенностью проводимых экспериментов явилось то, что центральная исследуемая секция электролизной ячейки состояла из однотипных катионообменных мембран МК-40, имеющих одинаковые электро- и теплофизические характеристики, что позволило рассматривать мембрану со стороны катода как индивидуальную. Так как у исследуемой мембраны происходило обессоливание, а у мембраны со стороны анода – концентрирование, то концентрационных изменений в середине мембранного канала не происходило, что позволило пренебречь выделением джоулева тепла в середине ядра потока. В связи с этим градиенты концентрации и температуры должны быть локализованы у межфазных границ. К тому же генерация ионов водорода и гидроксидов на границах мембрана-раствор происходила с одинаковой скоростью.

Для измерения толщин диффузионных пограничных слоев и концентрационного распределения в канале был использован локально-распределительный анализ методом лазерной интерферометрии [5]. Интерференционную картину регистрировали на высоте мембранного канала, соответствующей координате по направлению подачи раствора $y = 2,7 \cdot 10^{-2}$ м ($0,64L$), с помощью цифрового фотоаппарата в режиме отдельных кадров и видеосюжетов.

Изменение концентрации вещества ΔC , связанное с изменением показателя преломления раствора Δn , выражалось через относительное смещение интерференционных полос S :

$$S = \frac{\Delta n \cdot l}{\lambda} = \gamma \cdot \Delta C \cdot l \quad (1)$$

где l – длина оптической ячейки по направлению прохождения света, λ – длина волны монохроматического источника света, γ – коэффициент парциальной

чувствительности, который определялся при предварительной градуировке интерферометра.

Эффективная толщина диффузионного пограничного слоя, равная толщине диффузионного слоя в линейном приближении Нернста, определялась как аргумент, полученный при проведении касательных к максимальному и минимальному градиентам концентрационного профиля. Реальный диффузионный пограничный слой δ имел большие размеры и определялся как расстояние от поверхности мембраны до точки, в которой концентрация вещества достигала значения равного $0,99 C_0$, где C_0 – концентрация в глубине раствора.

Изучение гидродинамического состояния в растворе на межфазной границе было проведено визуализацией течения при лазерной подсветке с помощью суспензии канифоли. Теневая картина течения фиксировалась на видеокамеру при перекрытом луче сравнения интерферометра. Скорость течения в локальной точке находили, измерив время прохождения частицей канифоли отрезка пути с учётом предварительно снятого масштаба. Таким образом, были оценены продольные и нормальные составляющие скорости гидродинамических пульсаций в растворе на границе с мембраной и установлена их зависимость от плотности тока.

Для получения температурной характеристики у поверхности мембраны была установлена дифференциальная медь-константановая термопара, применяющаяся для исследований при невысоких температурах (до 400°C). Один спай термопары располагался на расстоянии $3 \cdot 10^{-4}$ м от поверхности изучаемой мембраны, а другой – находился в среде с характеристической температурой таяния льда. Нерабочая часть спаев термопары изолировалась химически стойким лаком. Минимально определяемая разность температур составила $0,02^{\circ}\text{C}$.

Микроскопические исследования поверхности мембраны проводили двумя методами:

1) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе модели JSM-6380 LV (Япония) с напылением золотом на воздушно-сухих образцах;

2) методом атомно–силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздушно-сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20. Эксперименты проводили на воздухе при температуре $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Результаты и обсуждение

Вращая ячейку, можно было задать любой угол между исследуемой мембраной и направлением гравитационного поля Земли. Особый случай представляла система, когда исследуемая мембрана находилась в горизонтальном положении. Плотность раствора была непостоянна и изменялась с высотой. Такое явление известно как «стратификация среды» [6, с.217]. В первом случае ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх и обеднённый диффузионный слой находился под мембраной (менее плотные слои раствора находились над более плотными). При этом векторное произведение $\nabla \rho \cdot g = 0$ и электромембранная система находилась в состоянии устойчивой концентрационно-температурной стратификации, 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 (более плотные слои располагались над менее плотными) и в системе при определённых условиях могли возникать самопроизвольные вторичные (сопряжённые) конвективные течения. При малых величинах градиента плотности силы вязкости препятствовали возникновению конвекции, которая могла развиваться только при превышении градиентом плотности определенного критического значения.

На рис.1 показаны интерферограммы, позволяющие проследить характер изменения интерференционной картины у поверхности мембраны МК-40 с ростом плотности тока при неустойчивой (а) и устойчивой (б) стратификации. Плотности тока нормированы на измеренные методом вольтамперометрии предельные диффузионные токи i_{lim1} , составившие $7,0 \text{ A/m}^2$ и $7,6 \text{ A/m}^2$ соответственно для устойчивой и неустойчивой стратификации электромембранной системы.

При неустойчивой стратификации концентрационное распределение носило стационарный характер в интервале токов до $1,5 i_{lim1}$. Затем практически одновременно с осцилляциями потенциала возникали взаимосвязанные с ними флуктуации интерференционных полос. В области токов до пятикратного превышения предельной диффузионной величины в середине секции сохранялось плато с постоянной концентрацией и ламинарным режимом течения раствора. При дальнейшем увеличении тока были зафиксированы турбулентные пульсации из середины канала по направлению к поверхности мембраны. При токах $5-7 i_{lim1}$ перемешивание раствора происходило практически по всей ширине канала, что проявлялось в уширении полос и исчезновении плато.

Расположение мембранной системы в гравитационном поле Земли при устойчивой стратификации не предполагало развития конвективной неустойчивости на межфазной границе, однако, как и в случае неустойчивой стратификации, при полуторакратном превышении величины предельного диффузионного тока были зафиксированы флуктуации интерференционных полос. Наблюдались нерегулярные и волнообразные изменения положения и ширины интерференционных полос, и вместо стационарного распределения концентрации возникал колебательный концентрационный профиль.

Наличие осцилляций потенциала, зарегистрированных методом хронопотенциометрии при горизонтальном положении ионообменных мембран, исключая гравитационную конвекцию, отмечали авторы [7-11]. Н.Д.Письменская и др.[8-10], Krol и сотрудники [11] связывали данный факт с явлением электроконвекции, развитие которой не зависит от положения мембраны в гравитационном поле. По мнению О.В.Бобрешовой [7] нарушение стратификации системы определялось возникновением теплообмена между мембраной и находящимся над ней слоем концентрируемого раствора при устойчивой температурно-концентрационной стратификации обессоливаемого раствора под поверхностью мембраны.

Мгновенное изменение поверхностной концентрации, выражающееся в смещении интерференционной полосы в растворе на границе с мембраной относительно средней величины \bar{S} , принимало как положительные, так и отрицательные значения (рис.2). В результате проведённых исследований было установлено, что с ростом плотности тока увеличивались размеры области конвективной неустойчивости и амплитуда колебаний интерференционной полосы.

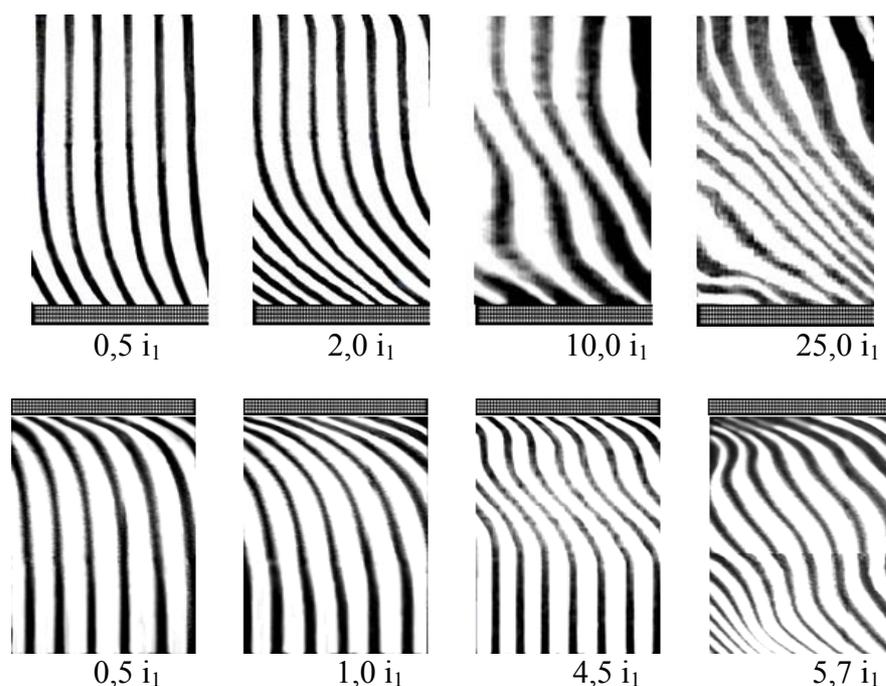


Рис.1. Влияние плотности тока на интерференционную картину в растворе на границе с мембраной МК-40 при неустойчивой (а) и устойчивой (б) стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ($0,64L$)

Krol, Wessling и Strathman также отмечали увеличение амплитуды флуктуаций потенциала с увеличением плотности тока на хронопотенциограммах ионообменных мембран в условиях, когда гравитационная конвекция подавлена [11]. Амплитуда колебаний интерференционной полосы определялась не только плотностью тока, но и расстоянием от межфазной границы. Так, при 15-кратном превышении предельной диффузионной плотности тока при неустойчивой стратификации амплитуда колебаний в середине мембранного канала была в два раза меньше, чем на границе раствор – мембрана.

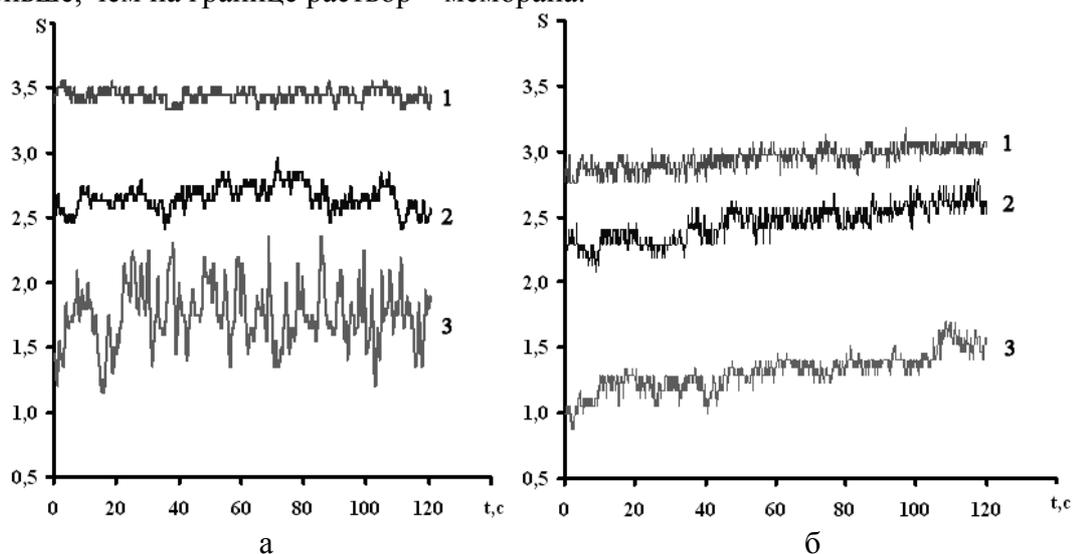


Рис.2. Смещение интерференционной полосы во времени в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при неустойчивой (а) и устойчивой (б) стратификации в канале из однотипных мембран при $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ($0,64L$);

Плотности тока : а – $3,5i_{lim1}(1)$, $4,7i_{lim1}(2)$, $12,2i_{lim1}(3)$; б – $2,3i_{lim1}(1)$, $4,5i_{lim1}(2)$, $12,3i_{lim1}(3)$

Анализ экспериментальных данных (рис.3) показал, что значения амплитуды и средней частоты колебаний интерференционных полос, вызванных появлением мелкомасштабных конвективных вихрей при незначительном превышении предельной плотности тока, практически совпадали для устойчивой и неустойчивой стратификации системы. Экспоненциальному нарастанию амплитуды случайных возмущений препятствовали нелинейные взаимодействия между возмущениями скорости и концентрации, а уменьшению амплитуды препятствовала энергия, получаемая от внешнего источника тока. Однако, при токах, превышающих предельную диффузионную величину в 7-10 раз, амплитуда и период колебаний были значительно выше при неустойчивой стратификации системы.

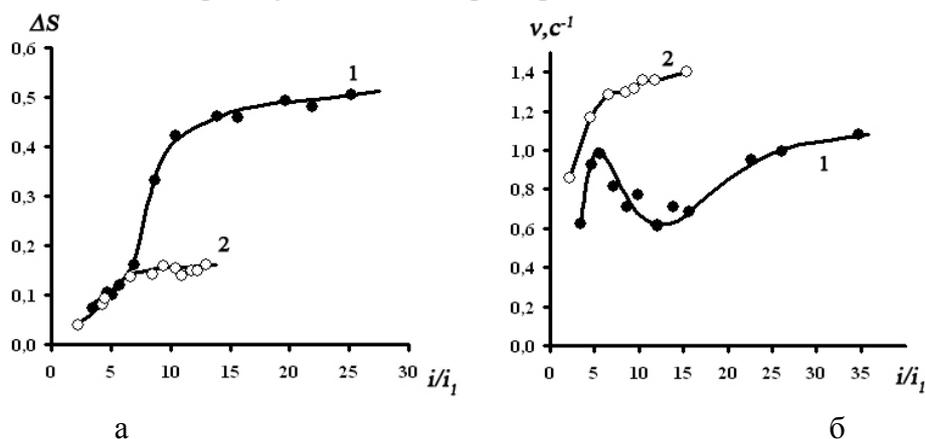


Рис.3. Амплитуда (а) и средняя частота (б) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при неустойчивой (1) и устойчивой (2) стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L).

Гидродинамические явления на границе мембрана – раствор при высокоинтенсивных токовых режимах. Динамический переход между двумя различными колебательными состояниями указывал на внутренний кризис электромембранной системы, наступивший при критическом значении управляющего параметра – тока. После пятикратного превышения предельной диффузионной плотности тока в экспериментах наблюдались турбулентные пульсации из области ядра течения раствора.

Вместо плавных упорядоченных линий тока жидкости возникали хаотические турбулентные пульсации и переход от двумерной картины течения к трёхмерной, характеризующейся наличием основного течения вдоль поверхности мембраны и вторичного течения, перпендикулярного этому направлению.

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.4). 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 объем раствора.

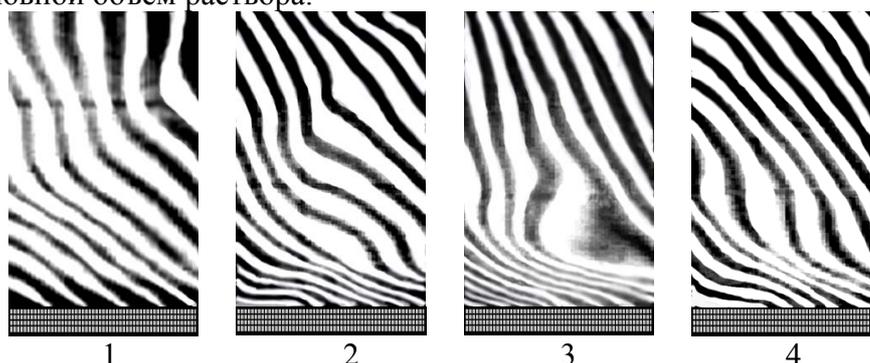


Рис.4. Интерферограммы у поверхности катионообменной мембраны МК-40 при неустойчивой стратификации раствора хлорида натрия; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $i=264,5$ А/м² ($35i_{\text{lim1}}$), $V=1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м ($0,64L$).

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 стратификации, так и при устойчивой стратификации системы (рис.5а).

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.5б.). Экспериментально измеренные значения соответствовали предварительным оценкам для горизонтальной $V_y \leq 1,8 \cdot 10^{-3}$ м/с и вертикальной $V_x \leq 5 \cdot 10^{-4}$ м/с компонент тангенциальной скорости течения раствора у вертикально ориентированной гомогенной сульфокатионообменной мембраны при непроточном режиме, полученным Е.Ю.Будниковым и др. [12,13] при обработке шумовых сигналов с использованием пространственных и временных разностных моментов, а также экспериментальным величинам максимальной скорости циркуляционного ячеечного движения раствора $V \sim 3 \cdot 10^{-4}$ м/с в пространстве между горизонтально ориентированными электродами при неустойчивой стратификации [14].

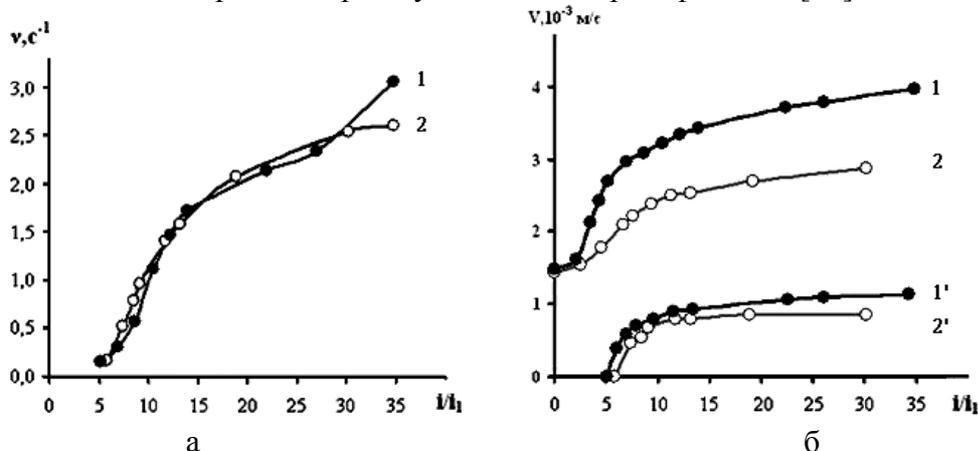


Рис.5. Частота (а), продольная (1,2) и поперечная (1',2') составляющие (б) гидродинамических пульсаций скорости в растворе на границе с мембраной МК-40

при неустойчивой (1,1') и устойчивой (2,2') стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $\bar{V}=1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L).

Перенос вещества конвективными потоками жидкости из объема раствора к поверхности мембраны в пульсирующем режиме был охарактеризован эффективным коэффициентом турбулентной диффузии $D_{\text{турб}}$ в перпендикулярном направлении к межфазной границе [15, с.108], который связан с величинами, характеризующими турбулентный поток

$$D_{\text{турб}}(x)=V(x) \cdot l(x) = V^2(x)/\nu, \quad (2)$$

где $V(x)$ – поперечная составляющая скорости турбулентных пульсаций, $l(x)$ – масштаб пульсационного движения в направлении к межфазной границе, который можно оценить с учетом периода T или частоты ν пульсаций скорости:

$$l(x)=V(x) \cdot T=V(x)/\nu. \quad (3)$$

В диапазоне токов $(10-30)i_{\text{lim1}}$ величина рассчитанного таким образом эффективного коэффициента турбулентной диффузии, характеризующего интенсивность перемешивания, составляла $(7,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$ м²/с и $(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$ м²/с при неустойчивой и устойчивой стратификации электромембранной системы соответственно, значительно превышая коэффициент молекулярной диффузии хлорида натрия в растворе ($1,5 \cdot 10^{-9}$ м²/с), что экспериментально подтверждало участие вторичных конвективных течений в процессе электропереноса и являлось свидетельством высокой эффективности перемешивания раствора за счёт турбулентных пульсаций.

По расчётам А.В. Колюбина, А.В.Максимычева и С.Ф. Тимашёва [16] эффективного коэффициента турбулентной диффузии в системе с полиамидной катионообменной мембраной без принудительного перемешивания раствора хлорида натрия на основе соотношения $D_{\text{eff}} = \delta_N^2 \cdot f$, где f – характерная частота пульсаций турбулентного потока, была получена величина $\sim 6 \cdot 10^{-7}$ м²/с. В более поздних работах эти же авторы [12, 17, 18] характеризовали эффективность доставки концентрированного электролита из объема раствора к поверхности мембраны через диффузионный слой коэффициентом «конвективной диффузии» D_C , оценка величины которого из соображений размерности $D_C = \delta_N \cdot V(x)$, где эффективная толщина диффузионного слоя δ_N – характерный линейный размер, поперечная скорость $V(x)$ – характерное время миграции заряда через диффузионный слой Нернста, показала превышение коэффициента молекулярной диффузии на порядок. Аналогичные расчёты для исследуемых стратифицированных электромембранных систем с использованием экспериментальных значений эффективных толщин диффузионных слоёв и поперечных составляющих гидродинамических пульсаций скорости выявили превышение коэффициента молекулярной диффузии на два порядка, подтвердив результаты оценок по выражению (3).

Закономерности изменения толщины диффузионного слоя. Важнейшим последствием развития вторичных конвективных течений на межфазной границе являлось уменьшение и частичное разрушение диффузионного пограничного слоя. На рис.6 представлены экспериментально полученные зависимости реальной (δ), эффективной (δ_N) толщин диффузионного пограничного слоя и размера области конвективной неустойчивости (d) от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока. Нормировка проведена по току i_{lim1} , соответствующему первому изменению наклона вольтамперных кривых. Размер области конвективной неустойчивости d определялся как расстояние от поверхности мембраны, на котором концентрационный профиль имел неустойчивый, колебательный характер.

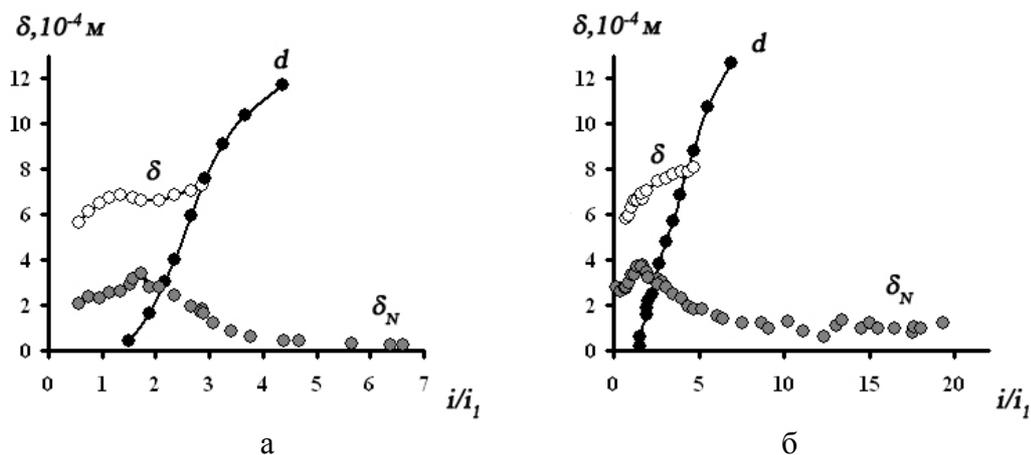


Рис.6. Реальная (δ), эффективная (δ_N) толщины диффузионного слоя и размеры области конвективной неустойчивости (d) в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при устойчивой (а) и неустойчивой (б) стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ (0,64L)

К очевидным способам уменьшения толщины диффузионного пограничного слоя относятся увеличение скорости подачи растворов и использование спейсеров в межмембранном пространстве. Однако, любые воздействия на диффузионный слой извне (т.е. со стороны раствора) не могут его разрушить полностью [19, с.124]. Даже в условиях предельной турбулизованности основного потока поверхность мембраны или электрода тормозит текущий около неё поток, и движение затухает по мере приближения к стенке [20, с.30]. Способы разрушения δ_N -слоя изнутри за счёт развития конвективной неустойчивости на межфазной границе состоят в развитии гидродинамических пульсаций при внешних воздействиях на весь объём раствора. В частности, эффективно применение магнитогидродинамических эффектов [7], пульсирующих воздействий, таких как ультразвук, переменные, в том числе, асимметричные токи [19,21]. Источником вторичных конвективных течений, возникающих при высокоинтенсивных токовых режимах без каких-либо внешних воздействий, является сама мембрана. Вторичные конвективные потоки интенсивно перемешивают раствор электролита на межфазной границе, деформируя и разрушая диффузионный пограничный слой изнутри.

Описание соответствующих процессов в рамках концепции диффузионного пограничного слоя заключается в следующем. Конвективная нестабильность зарождается в глубине стационарного диффузионного слоя на межфазной границе мембрана-раствор при токах, в 1,5 раза превышающих ток i_{lim1} . Ее возникновение вызывает образование нестационарной части внутри остающегося неизменным стационарного диффузионного слоя. Несмотря на нестационарный и немонотонный характер формы концентрационного профиля нахождение эффективной толщины диффузионного слоя возможно исходя из геометрического смысла δ_N , как расстояния от межфазной границы до точки пересечения касательных, проведенных к концентрационному профилю на границе и в объеме раствора.

С ростом плотности тока размеры области вторичной конвекции увеличивались, и происходило постепенное разрушение стационарной части диффузионного слоя. При токах, в два раза превышающих ток i_{lim1} , конвективная нестабильность захватывала область раствора, равную толщине диффузионного слоя Нернста. Полное превращение стационарного диффузионного пограничного слоя в

нестационарный, когда область вторичной конвекции соответствовала реальной толщине стационарного диффузионного слоя, было зафиксировано в области токов, в 3-4 раза превышающих предельную диффузионную величину.

Появление вторичной конвекции у поверхности мембраны вызвало уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя в 10 и 4 раза для устойчивой и неустойчивой стратификации электромембранной системы соответственно (рис.6). Зависимость толщины диффузионного слоя от плотности тока при сверхпредельных токах обоснована теоретически в работах [22,23с.336-340.]. Показано, что в электромембранных системах при токах, значительно превышающих предельный, уменьшение толщины диффузионного слоя может составлять более 80% от исходной величины, что согласуется с экспериментальными данными.

Классическая модель, где толщина диффузионного слоя считается неизменной, неприменима для количественной оценки экспериментальных результатов при токах выше предельной диффузионной величины. По этой причине физический смысл толщины диффузионного слоя нуждается в уточнении. Обобщение концепции диффузионного пограничного слоя заключается в предположении ненулевого градиента концентраций у поверхности мембраны, допущении отсутствия области постоянной начальной концентрации вследствие изменения характера конвекции на межфазной границе от ламинарной к турбулентной и зависимости толщины диффузионного слоя от плотности электрического тока. При этом толщина диффузионного слоя в линейном приближении Нернста представляет собой некоторую усреднённую эффективную величину и приобретает смысл формально используемого расчётного параметра.

Предпосылки развития вторичных конвективных течений различной природы на межфазной границе. Уменьшение толщины диффузионного слоя и его нестационарный характер с ростом тока связаны с появлением вторично сопряжённых гравитационных и (или) электроконвективных потоков раствора. Изменяя положение электромембранной системы в поле тяжести Земли можно определить причину и природу возникновения конвективной неустойчивости на межфазной границе. Горизонтальное положение, когда обеднённый диффузионный слой находится под мембраной, является наиболее устойчивым с точки зрения возникновения гравитационной конвекции. В случае, когда обеднённый диффузионный слой находится над поверхностью мембраны, градиент плотности раствора вызывает потерю конвективной устойчивости лишь при превышении порогового значения числа Рэлея $Ra > Ra_{cr} = 1708$ [24,25]. Возникновение и развитие электроконвекции не зависит от ориентации электромембранной системы в гравитационном поле.

Представление о роли гравитационной конвекции в образовании и развитии вторичных конвективных течений было получено из значений критериальных чисел Рэлея Ra и Ричардсона Ri . Безразмерный параметр Рэлея Ra характеризует баланс между силами плавучести, создающими неустойчивость, а так же вязкостью и молекулярной диффузией, препятствующими её возникновению:

$$Ra = Gr \cdot Sc = \frac{X^3}{\nu} \frac{g}{D} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho}, \quad (4)$$

где $Gr = \frac{\Delta\rho \cdot g X^3}{\rho \nu^2}$ - число Грасгофа, $Sc = \nu/D$ - число Шмидта, $\Delta\rho$ - изменение плотности в области раствора с характерным размером X , g - ускорение свободного падения, ν - кинематическая вязкость раствора, D - коэффициент диффузии

вещества в растворе. В зависимости от причины возникновения градиента плотности раствора различают температурное Ra_T и концентрационное Ra_C число Рэлея.

Для характеристики режима, соответствующего изменению механизма конвекции в плоском канале, введено эффективное число Ричардсона, определяющее относительную роль выталкивающей силы, создаваемой диффузией, по сравнению с внешним течением, то есть относительную роль свободной конвекции по сравнению с вынужденной [6]:

$$Ri = \frac{Gr}{Re^2}, \quad (5)$$

где $Re = \frac{V \cdot h}{\nu}$ - число Рейнольдса, V - средняя скорость течения раствора, h -

межмембранное расстояние. В зависимости от величины числа Ri процессы определяются свободной, смешанной и вынужденной конвекцией. Гравитационная конвекция преобладает над вынужденной конвекцией при соблюдении условия $Gr/Re^2 \geq 1$, если характерный размер $X = h$.

Оценка была проведена для электромембранной системы в стратифицированном неустойчивом состоянии с учётом экспериментально измеренных реальной толщины диффузионного слоя ($\delta = 6,5 \cdot 10^{-4}$ м), локальных величин поверхностных концентрации и температуры при появлении конвективной неустойчивости на межфазной границе. При расчёте концентрационного числа Ra_C использовались величины $\Delta\rho = 0,39$ кг/м³, соответствующая разности плотностей 10^{-2} М раствора хлорида натрия ($\rho = 998,52$ кг/м³) на границе диффузионного слоя и раствора концентрации $8 \cdot 10^{-4}$ М на межфазной границе, кинематической вязкости $9 \cdot 10^{-7}$ м²/с, ускорения свободного падения $g = 9,81$ м/с². Физические предпосылки развития термогравитационной конвекции оценивались с использованием табличных значений температурного коэффициента объёмного изобарического расширения жидкости $\beta_T = 2 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ и экспериментально измеренной разности температур на межфазной границе и в объёме раствора $\Delta t = 0,6$ °С.

Для электрохимических систем обычно в качестве характерного размера области, в которой развивается гравитационная конвекция, используют величину межмембранного или межэлектродного расстояния [23с.333,26], диаметр мембраны [12,13,17]. При рассмотрении развития гравитационной или электрической неустойчивости в приближении пограничного слоя в качестве характерного размера принимается реальная толщина диффузионного слоя [8,27]. Сравнение значений чисел Рэлея и Ричардсона, вычисленных с использованием в качестве характерных размеров толщины диффузионного слоя и межмембранного расстояния, представлено в таблице 1.

Значения критериальных величин показали, что в исследуемой электромембранной системе в масштабе диффузионного слоя ни термо-, ни концентрационная гравитационная конвекция не являлись движущей силой дополнительного к вынужденной конвекции перемешивания раствора. Рассчитанные числа Рэлея были значительно ниже критической величины $Ra_{cr} = 1708$ для плоского слоя с твердыми границами. Оценки изменения числа Рэлея из-за дополнительного джоулева разогрева жидкости проходящим током показали, что для выбранных экспериментальных условий число Ra_T превышало критическое значение при перепаде температуры в диффузионном пограничном слое $5-7$ °С, что соответствовало более чем десятикратному превышению предельной диффузионной плотности тока (рис.7). Значения чисел Ричардсона Ri , характеризующих относительную роль гравитационной конвекции по сравнению с вынужденной,

свидетельствовали о преобладании внешнего течения по сравнению с выталкивающей силой, создаваемой диффузией.

Таблица 1. Критериальные характеристики электромембранной системы в условиях возникновения конвективной неустойчивости при неустойчивой стратификации

Характерный размер							
δ				h			
Ra_C	Ra_T	Ri_C	Ri_T	Ra_C	Ra_T	Ri_C	Ri_T
530	170	0,2	0,05	$1,5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$	4,5	1,4

К изменению условий появления конвективной неустойчивости могло привести одновременное и взаимосвязанное действие концентрационного и температурного факторов. В случае одинакового направления концентрационного и температурного градиентов, вследствие уменьшения градиента плотности, интенсивность конвективного движения становится меньше, чем в изотермических условиях. В противоположном случае температурное поле усиливает конвекцию. Применение принципа суперпозиции при одновременном учете концентрационных и температурных факторов на появление конвективной неустойчивости нельзя считать адекватным [28-30]. Однако, для режима с чисто диффузионной кинетикой в грубом приближении можно принять, что суммарный эффект концентрационно-температурного воздействия равен сумме отдельных эффектов, если они оба дестабилизируют систему (модель Барановского–Кавчинского [31]). Результаты расчётов в масштабе диффузионного слоя, представленные в таблице 1, показали, что при возникновении конвективной неустойчивости в исследуемой электромембранной системе условие $Ra_{cr}=Ra_C+Ra_T=1708$ достигнуто не было.

Ряд авторов возникновения конвективной неустойчивости при $Ra < Ra_{cr}=1708$ в электродных [14,27,32-36] и электромембранных [7,8,10,37,38] системах объясняют воздействием кулоновских сил, то есть электроконвекцией. Экспериментально обнаруженные при устойчивой стратификации системы флуктуации интерференционных полос и потенциала, а также уменьшение толщины диффузионного слоя (рис.6а), которые не укладывались в рамки классической теории гравитационной конвекции, свидетельствовали о механизме, зарождение и развитие которого не зависят от положения мембраны в гравитационном поле. Таким механизмом могут являться электрические силы, обусловленные образованием на межфазной границе пространственного электрического заряда. Воздействие внешнего электрического поля даже на весьма малый, индуцированный этим полем пространственный заряд на межфазной границе, приводит, в свою очередь, к возникновению объемной электрической силы, инициирующей электроконвекцию на межфазной границе.

При любой ориентации в пространстве электрохимической системы существует порог устойчивости: электроконвекция возникает только в том случае, если плотность электрических сил превысила некоторую критическую величину. Возникновение колебаний интерференционной полосы практически при одном значении кратности превышения предельного диффузионного тока для различной стратификации электромембранной системы дает основание предположить, что такое поведение системы могло быть обусловлено электроконвекцией. Количественная оценка возможности возникновения в исследуемой электромембранной системе электроконвекции была проведена с использованием критерия Грасгофа «электрического» Gr_e [39с.76], характеризующего

относительную роль действия выталкивающей силы по сравнению с вязкостью:

$$Gr_e = \frac{X^3 F_e^0}{\nu^2 \rho} = \frac{X^3 \rho_e E}{\nu^2 \rho} = \frac{2X^2 C_0 RT}{\nu^2 \rho \cdot \delta}, \quad (6)$$

β_T, β_C – температурный и концентрационный коэффициенты объемного расширения жидкости, F_e^0 – максимальная объемная электрическая сила, ρ – плотность раствора, ρ_e – плотность электрического заряда, E – напряженность электрического поля, C_0 – концентрация вещества в ядре потока, δ – толщина диффузионного слоя. Результаты расчетов $Gr_e=4 \cdot 10^8$ показали, что объемный заряд может проявляться в значительной степени и обуславливать возникновение конвективной неустойчивости.

При выборе в качестве характерного размера величины межмембранного расстояния выявлено, что при достижении поверхностной концентрацией минимального значения $C_s=8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ($1,5 \cdot i_{lim1}$) были созданы необходимые условия для возникновения концентрационной гравитационной конвекции. Значения «температурных» чисел Ra_T и Ri_T незначительно превышали критические значения, что указывало на менее вероятное влияние термогравитационной конвекции на возникновение конвективной неустойчивости. После достижения минимального значения локальной концентрации на межфазной границе и возникновения конвективной неустойчивости дальнейшее увеличение плотности тока роста концентрационного числа Рэлея не вызывало. Увеличение гравитационного числа Рэлея было возможно лишь за счёт роста градиента температуры, так как с ростом тока локальный разогрев обессоливаемого раствора на межфазной границе становился всё более существенным, что способствовало дополнительному изменению плотности раствора (рис.7).

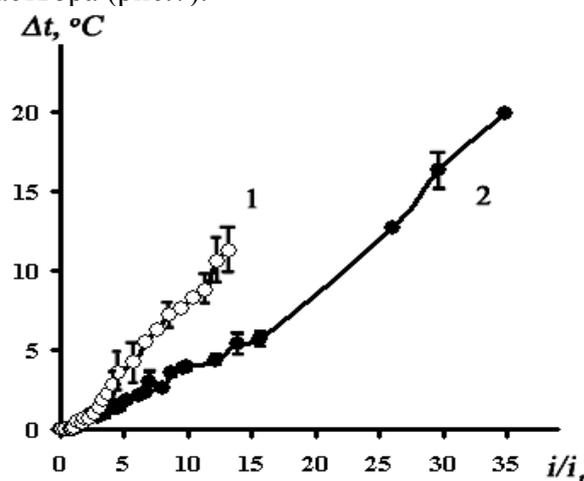


Рис.7.Изменение локальной температуры в растворе на границе с мембраной МК-40 при устойчивой(1) и неустойчивой(2) стратификации в гравитационном поле; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,34 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,7 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L)

Экспериментальным доказательством влияния гравитационной конвекции явился более значительный разогрев раствора на границе с мембраной при $i > 5i_{lim1}$ для устойчивой стратификации по сравнению с неустойчивой стратификацией системы (рис.7). К тому же в гравитационно неустойчивом состоянии одновременное действие архимедовых сил плавучести и электрических сил вызывало более высокие значения амплитуды и среднего значения периода колебаний интерференционной полосы (рис.2). Как известно, в электрохимических системах с повышением температуры интенсивность электрохимических и

оптических шумов ослабевает вследствие сокращения перепада плотностей у межфазной границы и в глубине раствора, что связано с температурной зависимостью коэффициента температурного расширения воды. Повышение температуры раствора сглаживает колебания потенциала в электромембранной системе [7] и уменьшает как период, так и амплитуду колебаний в электродных системах [40]. Однако, колебания предельного тока анодного растворения, связанные с турбулентным режимом течения, исчезали при понижении температуры в связи с увеличением вязкости [41], так как коэффициент диффузии возрастает, а вязкость понижается при увеличении температуры по экспоненциальному закону.

Следует заметить, что в зависимости от условий (природа мембран и раствора, концентрация электролита, скорость подачи раствора, величина межмембранного расстояния) термогравитационная конвекция в электромембранной системе может играть решающую роль [42]. Так как коэффициент температуропроводности значительно превышает коэффициент диффузии, то возникающие нестационарные возмущения плотности как следствие возмущения температуры будут гораздо быстрее прогрессировать со временем в системе, чем процессы, обусловленные диффузией. При отсутствии принудительного перемешивания температура примембранного слоя обессоливаемого раствора возрастает вплоть до его кипения [43]. С.Ф.Тимашёвым и др. [44-47] предложена физико-химическая модель, согласно которой развитие конвективной неустойчивости в обеднённом носителями слое Нернста является результатом выделения джоулева тепла на границе мембрана - раствор.

Роль морфологии поверхности в развитии вторичных конвективных течений в примембранной области. В ряде теоретических [38,39,48-50] и экспериментальных [8,9,37,51,55] работ показано, что неоднородность поверхностного распределения плотности тока, зависящая от геометрии и состояния поверхности ионообменных мембран, инициирует конвективные механизмы переноса. Влияние геометрической неоднородности поверхности (шероховатости) на электрохимические свойства гомогенных и гетерогенных мембран было обнаружено О.В. Бобрешовой, П.И. Кулинцовым и др. [52], установившими, что предельная диффузионная плотность тока выше для гомогенных мембран, чем для гетерогенных. В работах Н.Д. Письменской [8,9] впервые экспериментально доказано, что структурные, физические и химические свойства поверхности ионообменных мембран имеют решающее значение в определении их электрохимического поведения и развитии механизмов приращения переноса ионов на межфазных границах при сверхпредельных токовых режимах. Экспериментально измеряемые методом лазерной интерферометрии толщины диффузионных слоёв сформированы в том числе и под влиянием гетерогенности мембран.

Представление о степени и масштабе неоднородности поверхности гетерогенных ионообменных мембран дали полученные с различным масштабом увеличения микрофотографии (рис.8) и АСМ-изображения (рис.9) поверхности после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах.

Результаты по определению доли проводящей (ионообменник) и непроводящей (полиэтилен) поверхности мембраны МК-40 показали, что после токо-температурного воздействия доля проводящих участков поверхности незначительно увеличилась по сравнению с кондиционированным образцом и составляла в набухшем состоянии мембраны $0,27 \pm 0,02$. Участки выхода ионообменных зерен на поверхность мембраны характеризовались размерами $(5-30) \cdot 10^{-6}$ м и наиболее крупные из них были сопоставимы с толщиной диффузионного слоя $\sim 10^{-4}$ м.

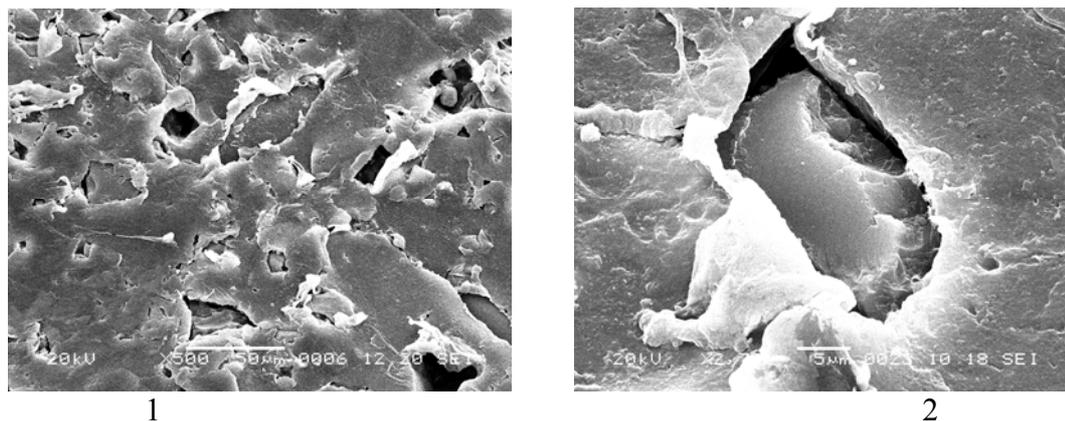


Рис.8. Микрофотографии поверхности катионообменной мембраны МК-40 после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах, полученные методом электронной микроскопии при увеличении 500(1) и 2700(2).

Микрогетерогенность поверхности ионообменных мембран обуславливала неравномерное распределение плотности тока по поверхности. Наличие непроводящих участков приводило к искривлению и сгущению линий тока в зонах хорошей проводимости. Вследствие неравномерности протекания тока локальная концентрация вещества у проводящих участков была меньше, что вызывало неоднородный нагрев поверхности, стимулирующий локальные термоиндуцированные потоки как в случае неустойчивой, так и устойчивой стратификации электромембранной системы. Образование мелкомасштабных вихрей, локализованных около источников разогрева, приводило к флуктуациям концентрационного профиля (появлению волн или «ряби» на эквипотенциальной поверхности), вызывающим соответствующие флуктуации потенциала. При дальнейшем увеличении плотности тока на процесс формирования мелкомасштабных вихрей накладывался процесс образования крупномасштабной неустойчивости в объеме раствора. А.В. Лыков и др. [6,с.277] теоретически и экспериментально показали, что в случае устойчивой стратификации жидкости подогрев верхней стенки вызывал возникновение конвективных течений, если температура поверхности была непостоянна по длине, либо изменялась с течением времени.

Неравномерное распределение локальной плотности тока порождало также неоднородность в распределении плотности пространственного заряда по поверхности мембран. Из теоретических работ Рубинштейна (Rubinstein) [48,50] и М.Х.Уртенова [39,53] известно, что такая неравномерность облегчает развитие и обуславливает интенсивность электроконвекции. Из оценок авторов [48] следует вывод, что при протекании токов выше предельной диффузионной величины через электрически неоднородную поверхность ионообменной мембраны с размером неоднородностей порядка 10^{-5} м доминирующим механизмом доставки электролита к поверхности мембраны может стать электроконвекция.

Степень интенсивности электроконвекции в значительной степени зависит от характера распределения проводящих и непроводящих участков поверхности. Оптимальной является ситуация, когда они распределены периодически с шагом примерно равным межмембранному расстоянию, которое обычно составляет $(0,5-1,0) \cdot 10^{-3}$ м [39,с.91]. В этом случае электроконвективные потоки захватывают всю область раствора в мембранном канале.

При ламинарном режиме течения шероховатость поверхности способствует возникновению турбулентности в пограничном слое и улучшению перемешивания жидкости. После токо-температурных воздействий был установлен более сильно выраженный рельеф поверхности по сравнению с кондиционированными образцами (рис.9), обусловленный увеличением слоистости структуры, расширением щелей, пор, микротрещин, появлением сквозных каналов при воздействии электрического тока и перепада температур.

В таблице 2 представлены результаты измерений стандартных параметров шероховатости ионообменных мембран. Количественные показатели характеризуют шероховатость всей площади исследуемого участка («интегральные измерения»).

Таблица 2. Параметры шероховатости поверхности ионообменных мембран в воздушно-сухом состоянии при площади сканирования $10 \times 10 \text{ мкм}^2$

Тип мембраны	Образцы мембран	Размах высот R_y , нм	Шероховатость поверхности R_z , нм	Средняя арифметическая шероховатость R_a , нм	Средняя квадратичная шероховатость R_q , нм
МК-40	После кондиционирования	179,4	88,0	9,5	14,3
	После токотемпературного воздействия	326,4	160,9	13,6	21,3
МК-41	После кондиционирования	612,7	304,0	23,5	34,7
	После токотемпературного воздействия	2027,6	1016,5	181,7	250,4
МА-40	После кондиционирования	508,2	257,2	67,5	81,0
	После токотемпературного воздействия	1401,6	702,0	139,0	179,1

При грубом увеличении (сканируемое поле $40 \times 40 \text{ мкм}^2$) отдельные локальные макронеоднородности рельефа мембраны МК-40 имели модуляции по высоте порядка $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ м и составляли сотые доли толщины диффузионного пограничного слоя. Шероховатость поверхности R_z соответствовала $1,4 \cdot 10^{-6}$ м, а средний масштаб шероховатости R_a характеризовался размерами $6,5 \cdot 10^{-7}$ м. При предположении, что изменение толщины мембраны в процессе набухания на $(30 \pm 5)\%$ [54] происходит за счёт увеличения размера ионообменного материала, для влажного образца мембраны МК-40 характерно соответствующее увеличение измеренных параметров шероховатости. По данным профилографирования образцов набухших мембран МК-40 их поверхность характеризовалась участками со слабовыраженной сферичностью общей протяжённостью по длине и высоте $(0,5-20) \cdot 10^{-6}$ м [55].

Шероховатость поверхности мембраны инициирует возникновение локальных вторичных течений, причиной возникновения которых является отрыв потока при обтекании препятствий раствором. Формирование перед макронеоднородностью и за ней областей с возвратным течением вызывает деформацию и уменьшение толщины диффузионного слоя. Уменьшение толщины диффузионного слоя, в свою очередь, усиливает роль электроконвекции, так как при

этом область пространственного заряда занимает большую часть диффузионного слоя. Синергетический эффект обоих видов вторичных конвективных течений приводит к усилению интенсивности и значительному увеличению размеров области конвективной неустойчивости на межфазной границе [39, с.90].

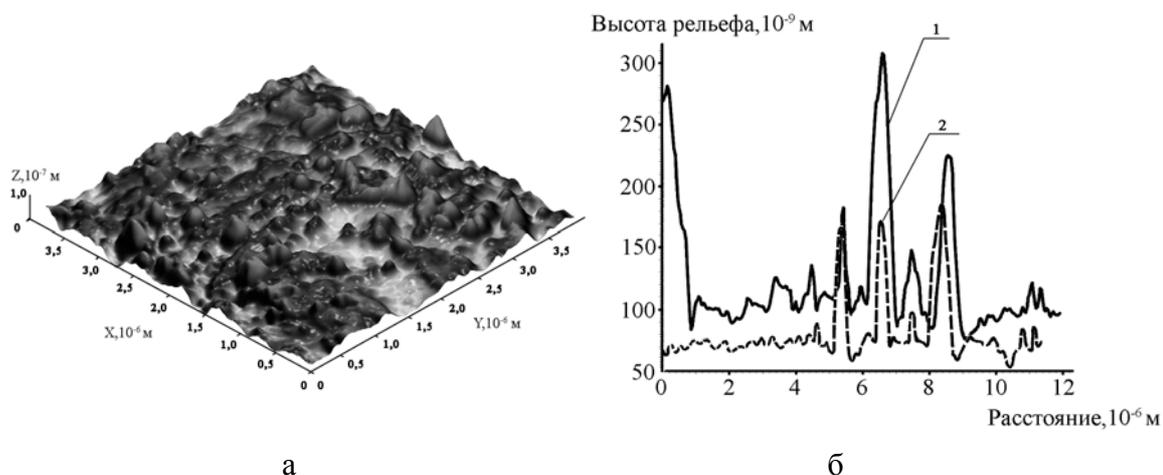


Рис.9. Трёхмерное изображение поверхности (а) и микропрофиль по линии сечения поверхности (б) катионообменной мембраны МК-40, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Сканируемое поле $4 \times 4 \text{ мкм}^2$ (а), $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ (б). Прерывистая линия - образец после кондиционирования, сплошная линия - образец после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах

Выводы

Обобщены результаты исследования стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах методами лазерно-интерферометрического локального анализа, вольтамперометрии и измерения температуры. Экспериментально подтверждено влияние на структуру примембранных слоев электро- и термоконвективных потоков, появление которых вызывало нестационарный характер диффузионного слоя и приводило к его уменьшению и частичному разрушению.

Выявлены различия в характере флуктуаций интерференционных полос при устойчивой и неустойчивой концентрационно-температурной стратификации электромембранной системы, обусловленные вкладом гравитационной конвекции. Изучение гидродинамического состояния в растворе на межфазной границе с мембраной показало, что при высокоинтенсивных токовых режимах система переходила в область интенсивных конвективных течений со значительной долей турбулентности. 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. Величина эффективного коэффициента турбулентной диффузии, характеризующего интенсивность перемешивания раствора за счёт турбулентных пульсаций, превышала коэффициент молекулярной диффузии хлорида натрия на два порядка.

Микрофотографии и АСМ-изображения получены в ЦКПНО ВГУ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 06-03-96676.

Список литературы

1. Агеев Е.П. Автоколебательный массоперенос через полимерные мембраны / Е.П. Агеев // Рос. хим журн. – 1996. – Т.40, №2. – С.62-76.
2. Белоглазов В.А. Взаимодействие воды и растворов этанола с полиамидокислотной мембраной / В. А. Белоглазов, Г. А. Нетесова, В. В. Котов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Вып. 4, – С. 568-577.
3. Карпов С.И. Автоколебательная сорбция ароматических аминокислот на ионообменниках / С.И. Карпов, В.Ф. Селеменев, М.В. Матвеева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2003. – Т. 5, № 5. – С. 198-203.
4. Тихонов Н.А. Колебания концентрации при диффузии ионов сквозь ионообменную мембрану / Н.А. Тихонов // Журн. физ химии. – 2004. – Т.78, №3. – С.525-531.
5. Васильева В.И. Лазерная интерферометрия в исследовании кинетики электродиализа / В.И. Васильева, В.А. Шапошник, О.В. Григорчук, М.Д. Малыхин // Электрохимия. – 2002. – Т.38, № 8. – С.949-955.
6. Джалурия Й. Естественная конвекция. Тепло- и массообмен / Й. Джалурия. – М.: Мир, 1983. – 397с.
7. Бобрешова О.В. Нестационарные явления при ионном переносе в электромембранных системах: дис. ... д-ра хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 21.05.90 / О.В. Бобрешова. – Воронеж, 1989. – 300с.
8. Письменская Н.Д. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах / Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, Е.И. Белова, Г.Ю. Лопаткова, Ф. Систа, Ж. Пурсели, К. Ларше // Электрохимия. – 2007. – Т.43, № 3. – С.325-345.
9. Письменская Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов: дис. ... д-ра хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 26.10.04 / Н.Д. Письменская. – Краснодар, 2004. – 405с.
10. Belova E.I. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer / E.I. Belova, G.Yu.Lopatkova, N.D.Pismenskaya, V.V. Nikonenko, Ch. Larchet, G. Pourcelly // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 13458-13469.
11. Krol J.J. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes / J.J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann // J. Membr. Sci. – 1999. – Vol.162. – P.155-164.
12. 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. Колюбин, В.Г. Меркин, С.Ф. Тимашев // Журн. физ. химии. – 1999. – Т.73, №2. – С.198-213.
13. Будников Е.Ю. Пространственно-временные корреляции в диссипативной структуре, возникающей в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е.Ю. Будников, А.В. Максимычев, А.В. Колюбин, С.Ф. Тимашев // Электрохимия. – 2001. – Т.37, № 1. – С.95-103.
14. 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.
15. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М. : Изд-во АН СССР, 1952. – 538 с.
16. Колюбин А.В. Использование фликкер-шумовой спектроскопии для изучения механизма запредельного тока в системе с катионообменной мембраной / А.В.

Колюбин, А.В. Максимычев, С.Ф. Тимашев // *Электрохимия*. – 1996. – Т.32, № 2. – С.227-234.

17. Максимычев А.В. Неравновесность и динамические явления в мембранных системах: дис. ... д-ра физ-мат. наук : 05. 17. 18 : защищена 09.06.2000 / А.В.Максимычев. – Москва, 2000. – 203с.

18. Максимычев А.В. Пространственно-временные корреляции в диссипативной структуре, возникающей в электрохимической системе с катионообменной мембраной / А.В. Максимычев, Е.Ю. Будников, А.В. Колюбин, С.Ф. Тимашев // *Наука Кубани*. – 2000. – Т. 5(1), №12. – С. 57-58.

19. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев. – М. : Химия, 1988. – 240 с.

20. Графов Б.М. Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах / Б.М. Графов, С.А. Мартемьянов, Л.Н. Некрасов, – М. : Наука, 1990, – 294 с.

21. Давыдов А.Д. Методы интенсификации некоторых электрохимических процессов / А.Д. Давыдов, Г.Р. Энгельгард // *Электрохимия*. – 1988. – Т.24, № 1. – С.3-17.

22. Заболоцкий В.И. Математическая модель сверхпредельного состояния ионообменной мембранной системы / В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев, Е.Г. Ловцов // *Электрохимия*. – 2006. – Т.42, №8. – С. 1-11.

23. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М. : Наука, 1996. – 390 с.

24. Ландау Л.Д. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. – 736 с.

25. Волгин В.М. Естественно-конвективная неустойчивость электрохимических систем / В.М. Волгин, А.Д. Давыдов // *Электрохимия*. – 2006. – Т.42, №6. – С. 635-678.

26. Бабюк Д. П. Численное исследование естественной конвекции в горизонтальном слое бинарного электролита при постоянном напряжении на ячейке / Д. П. Бабюк, В. В. Нечипорук, Б. В. Скип // *Электрохимия*. – 2001. – Т.37, № 11. – С.1306-1312.

27. Григин А.П. Влияние объемного заряда на предельный ток электроосаждения меди из раствора сульфата меди в условии естественной конвекции / А.П. Григин, Л.А. Резникова, Н.Н. Томашева А.Д. Давыдов // *Электрохимия*. – 2004. – Т.40, № 6. – С.723-729.

28. Бабюк Д.П. Гравитационная неустойчивость в электрохимических системах с концентрационной поляризацией / Д.П. Бабюк, В.Н. Капанов, В.В. Нечипорук // *Электрохимия*. – 1996. – Т.32, № 7. – С.818-822.

29. Буевич Ю.А. О совместной тепловой и концентрационной конвекции у вертикального электрода / Ю.А. Буевич, В.Н. Манкевич // *Электрохимия*. – 1989. – Т.25, № 5. – С.590-595.

30. Нечипорук В.В. Монотонная и колебательная неустойчивость в электрохимических системах твердые электроды – жидкий электролит с концентрационными и температурными градиентами / В.В. Нечипорук, Д.П. Бабюк, В.Н. Карпанов // *Электрохимия*. – 1996. – Т.32, № 7. – С.823-828.

31. Baranowski B. Experimental determination of the critical Rayleigh number in electrolyte solutions with concentration polarisation / B. Baranowski, A. Kawczynski // *Electrochim. Acta*. – 1972. – Vol.17. – P.695-699.

32. Александров Р.С. Численное исследование неустойчивости Рэлея-Бенара для раствора бинарного электролита в ячейке с плоскопараллельными электродами с

учетом объемного заряда / Р.С. Александров, А.П. Григин, А.Д. Давыдов // Электрохимия. – 2003. – Т.29, № 4. – С. 408-413.

33. Григин А.П. Кулоновская конвективная неустойчивость бинарного электролита в ячейке с плоскопараллельными электродами / А.П. Григин // Электрохимия. – 1985. – Т.21, № 1. – С.52-56.

34. Григин А.П. Кулоновская конвекция в электрохимических системах / А.П. Григин // Электрохимия. – 1992. – Т.28, № 3. – С.307-332.

35. Григин А.П. Распределение объемного заряда, индуцированного прохождением постоянного электрического тока в ячейке с плоскопараллельными электродами, и мелкоячеистые диссипативные структуры в бинарном электролите / А.П. Григин // Электрохимия. – 1986. – Т.22, № 11. – С.1458-1462.

36. Томашова Н.Н. Определение критического числа Рэлея для бинарного раствора методом нелинейной теории конвективной неустойчивости / Н.Н. Томашова, Г.Л. Теплицкая, А.П. Григин, А.Д. Давыдов // Электрохимия. – 2003. – Т.39, № 3. – С.252-257.

37. Рубинштейн И. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования “запредельного” тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной / И. Рубинштейн, Б. Зальцман, И. Прец, К. Линдер // Электрохимия. – 2002. – Т.38, № 8. – С.956-967.

38. Zabolotsky V.I. Coupled transport phenomena in overlimiting current electro dialysis / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, M.Kh. Urtenov, E.V. Laktionov, H. Strathmann, M. Wessling, G.H. Koops // Sep. Pur. Tech. – 1998. – Vol.14. – P.255-267.

39. Уртенов М.Х. Математические модели электромембранных систем очистки воды / М.Х. Уртенов, Р.Р. Сеидов. – Краснодар : Изд-во Кубан. гос. ун-та, 2000. – 140 с.

40. Пархутик В.П. Информационная сущность шума : новые данные по электрохимии кремния / В.П. Пархутик, С.Ф. Тимашёв // Электрохимия. – 2000. – Т.36, №11 – С. 1378-1394.

41. Давыдов А.Д. Влияние естественной конвекции на анодное растворение горизонтально расположенного вольфрамового электрода / А.Д. Давыдов, В.С. Шалдаев, А.Н. Малофеева // Электрохимия. – 2000. – Т.36, № 12. – С.1500-1503.

42. Pismenskiy A.V. Mathematical modelling of gravitational convection in electro dialysis processes / A.V. Pismenskiy, V.V. Nikonenko, M. Kh. Urtenov, G. Pourcelly // Desalination. – 2006. – Vol.192. – P.374-379.

43. Варенцов В.К. Перенос ионов через ионообменные мембраны при электродиализе / В.К. Варенцов, М.В. Певницкая // Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. наук. – 1973. – Вып.4, № 9. – С.134-138.

44. Тимашёв С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических потоков в распределенных динамических диссипативных системах / С.Ф. Тимашёв // Журн. физ. химии. – 2000. – Т.75, №10. – С.1900-1908.

45. Тимашёв С.Ф. Информационная значимость хаотических сигналов: фликкер-шумовая спектроскопия и её приложения / С.Ф. Тимашёв // Электрохимия. – 2006. – Т.42, №5. – С.480-524.

46. Тимашёв С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических временных рядов динамических переменных и проблема отношения «сигнал – шум» / С.Ф. Тимашёв, Г.В. Встовский // Электрохимия. – 2003. – Т.39, № 2. – С.156-169.

47. Тимашёв С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе флуктуационной динамики электрического потенциала в электромембранной системе при «запредельной» плотности тока / С.Ф. Тимашёв, В.В. Григорьев, Е.Ю. Будников // Журн. физ. химии. – 2002. – Т.76, №3. – С.554-561.

48. Rubinstein I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F. Maletzki // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* – 1991. – Vol.87, № 13. – P.2079-2087.

49. Rubinstein I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Part A, Vol.62, №2. – P.2238-2251. Уртенев М.Х. Математические модели электромембранных систем очистки воды : автореф. дис. ... докт. физ-мат. наук : 03.00.16 / М.Х. Уртенев. – Краснодар, 2001. – 42 с.

50. Rubinstein I. Electroosmotic slip of the second kind and instability in concentration at electrodialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Math. Models and methods in Appl. Sci.* – 2001. – Vol.11. – P.263-300.

51. Лопаткова Г.Ю. Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на их электрохимическое поведение в сверхпредельных токовых режимах : дис. ... канд. хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 20.12.06 / Г.Ю. Лопаткова. – Краснодар, 2006. – 180с.

52. Балавадзе Э.М. Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионоселективных мембран / Э.М. Балавадзе, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов // *Успехи химии.* – 1988. – Т.57, № 6. – С.103-114.

53. Уртенев М.Х. Математические модели электромембранных систем очистки воды : автореф. дис. ... докт. физ-мат. наук : 03.00.16 / М.Х. Уртенев. – Краснодар, 2001. – 42 с.

54. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки : каталог / Г.З. Нефедова, З.Г. Климова, Г.С. Сапожникова ; под ред. А.Б. Пашкова. – М. : НИИТЭХим, 1977. – 31 с.

55. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах / Н.Я. Пивоваров. – Владивосток : Дальнаука, 2001. – 112 с.

Oscillatory instability of a concentration field in the stratified electromembrane systems at high-intensity current modes

Vasileva V.I.¹, Zabolotsky V.I.², Lebedev K.A.², Grigorchuk O.V.¹, Botova T.S.¹
¹*Voronezh State university, Voronezh,* ²*Kuban State University, Krasnodar*

The state of the interphase boundary between the membrane and the solution was investigated using laser interferometry and applying high-performance current regimes. Correlation of the current density with hydrodynamic mode in the near-membrane layers of ion-exchange membrane was found. Appearance of hydrodynamic instability in the solution was observed at the currents exceeding the limiting value. Vibration character of concentration field was visually observed and the size of instability area of this field were also determined.

Ключевые слова: электромембранные системы, конвективная неустойчивость, высокоинтенсивные токовые режимы.