



УДК 541.13:541.183.12

## Спектральные свойства флуктуаций концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах с катионообменной мембраной МК-40

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

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Богатикова Т.С.

*ОАО «Электросигнал», Воронеж*

Поступила в редакцию 19.03.2009 г.

### Аннотация

Определены закономерности изменения спектрального состава и статистических характеристик частотного шума колебаний интерференционной полосы. Показано влияние плотности тока и положения электромембранной системы в гравитационном поле на частотный состав и спектральную плотность мощности шума. Выявлено, что в суммарный шум электромембранной системы вносят вклады процессы различной природы.

**Ключевые слова:** концентрационное поле, лазерная интерферометрия, электромембранные системы, фликкер-шумовая спектроскопия.

The laws of spectral structure changes and changes of statistical characteristics of interference fringing fluctuations are defined. Influence of current density and electromembrane systems position in a gravitational field on frequency structure and spectral density of noise capacity is shown. It is revealed that the total noise of electromembrane systems contribute to noise processes of the various nature.

**Keywords:** concentration field, laser interferometry, electromembranes systems, flicker-noise spectroscopy

### Введение

В последнее время всё чаще предпринимаются попытки придания информационной значимости флуктуациям измеряемых электрохимических характеристик электромембранных систем. Предполагается, что в генерацию шумов дают вклад диффузионные процессы в самой мембране и у поверхности мембран-раствор, формирование области пространственного заряда у поверхности мембраны [1,2], химические реакции в мембране и на ее поверхности [3-5], процессы формирования диссипативных структур в примембранных слоях раствора [6-7], а также конвективные явления перемешивания раствора на границе с мембраной, возникающие вследствие гравитационных [4, 8-11] или электрических сил [12-15].

В работе [8] были обнаружены так называемые фликкер (*flicker*)-шумы, возникающие в электромембранных системах при плотностях тока, превышающих предельную диффузионную величину. В электромембранных системах с анионообменными мембранами идентифицировался частотно независимый «белый» шум [3-5], указывающий на протекание процесса гетеролитической диссоциации воды. Обычно для идентификации шумов различной природы частотная зависимость флуктуаций представлялась в виде характеристического наклона  $n = \Delta[\lg \tilde{P}_i(f)]/\Delta \lg f$ , где  $f$ , Гц – частота;  $\tilde{P}_i$ , 1/Гц – плотность спектра флуктуаций. Если плотность спектра шумов не зависела от частоты («белые» шумы), то они характеризовали процесс диссоциации воды на межфазной границе. Фликкер-шумы, величина  $n$  которых зависела от частоты (как правило,  $n = 1 - 2$ ), характеризовали конвекцию вблизи межфазной границы. Методология анализа флуктуационной динамики электрического потенциала в электромембранных системах с использованием фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) разработана С.Ф. Тимашёвым [16-18].

В данной работе для интерпретации явлений переноса в электромембранных системах при сверхинтенсивных токовых режимах был определён спектральный состав флуктуаций концентрационного поля с использованием Фурье- и Вейвлет-анализа, что способствовало более глубокому пониманию механизма протекающих процессов.

## Эксперимент

**Электромембранная система.** Эксперименты были проведены в электродиализаторе, разделенном на семь секций чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Для исследований были взяты отечественные серийные гетерогенные катионообменная мембрана марки МК-40 и анионообменная мембрана марки МА-40 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. Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме

Исследуемая секция 4 состояла из однотипных 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. В связи с этим градиенты концентрации и температуры должны быть локализованы у межфазных границ. Вращая ячейку, можно было задать любой угол между исследуемой мембраной и направлением гравитационного поля Земли. 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.

**Локально-распределительный динамический анализ растворов.** Исследование концентрационного поля в растворе на границе с мембраной проводили методом лазерной интерферометрии с использованием интерферометрической установки типа Маха-Цендера [19]. Полученные интерферограммы были представлены в виде отдельных фотографий и видеосюжетов. Изменение концентрации  $\Delta C$ , связанное с изменением показателя преломления раствора  $\Delta n$ , выражалось через относительное смещение интерференционных полос  $S$ :

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

где  $l$  – толщина оптической ячейки по направлению прохождения света,  $\lambda$  – длина волны монохроматического источника света,  $\gamma$  – коэффициент чувствительности определения, который определялся при предварительной градуировке интерферометра. В работе использовались величины смещения интерференционных полос  $S = \Delta y / b$ , нормированные на расстояние между максимумами оптической плотности двух соседних полос  $b$ , так как абсолютные смещения  $\Delta y$  различны для разных плоскостей наблюдения.

При проведении лазерно-интерферометрического динамического анализа результаты измерений флуктуаций интерференционных полос записывали в виде временных рядов длиной  $(2-3) \cdot 10^3$  отсчётов. Для этого интерференционная картина регистрировалась видеокамерой с частотой дискретизации 15 Гц, которая затем была представлена в цифровом виде. Соответствующая максимальная наблюдаемая частота (частота Найквиста) составляла 7,5 Гц.

Для оцифровки результатов использовали программное обеспечение, основанное на регистрации изменения интенсивности цвета в локальных точках и представлении информации в цифровом виде. Процедура оцифровки состояла из двух этапов: 1 – формирование графического изображения, в котором отражается динамика изменения положений максимумов интенсивности нескольких интерференционных полос; 2 – оцифровка графических изображений. Разбиение процедуры оцифровки видеоизображений на два этапа позволяло контролировать корректность оцифровки видеофайла, и при необходимости вносить необходимые изменения. Преимущество данного типа программы заключается в возможности одновременного цифрового описания флуктуаций нескольких интерференционных полос в произвольной точке пространства.

**Методы изучения спектрального состава флуктуаций концентрационного поля.** Трудности в измерении шумов ЭМС, обусловленные слабой амплитудой сигнала и невозможностью различить ложный шум и случайный сигнал, требуют применения специальных методов измерения спектральной плотности шума.

**Фурье-анализ флуктуаций концентрационного поля.** Традиционно применяемый при исследовании шумов Фурье-анализ [20, с.477] хорошо приспособлен для описания стационарных процессов, характеризуемых гладкими функциями. Получаемые в результате преобразования коэффициенты Фурье поддаются достаточно простой физической интерпретации – преобразование Фурье представляет исходный сигнал в виде суммы синусоид с различной частотой и

амплитудой, величина коэффициентов отражает относительный вклад соответствующей частотной компоненты в анализируемый сигнал.

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  $n$ . Коэффициент  $n$  отражает относительный вклад в исходный сигнал различных частот. При  $n = 0$  («белый» шум) сигнал содержит преимущественно высокочастотные компоненты, при  $n = 3$  – низкочастотные.

**Вейвлет-анализ временного ряда флуктуаций интерференционных полос.** Изучение механизма возникновения флуктуаций в реальных системах требует исследования поведения сигнала с различным временным разрешением, выделения и классификации особых точек сигнала, изучения динамики изменения характеристик нестационарных сигналов. Вейвлет-анализ состоит в разложении временной зависимости сигнала в ряд по базису солитоноподобных функций, хорошо локализованных как во времени, так и в частотном пространстве [21].

В отличие от преобразования Фурье, локализуя частоты, но не дающего временного разрешения процесса, Вейвлет-преобразование, обладающее самонастраивающимся подвижным частотно-временным окном, одинаково хорошо выявляет как низкочастотные, так и высокочастотные характеристики сигнала на разных временных масштабах. Вейвлет-анализ позволяет различить крупномасштабную составляющую сигнала, даже если она представлена всего одним периодом.

При расчёте спектров мощности использовали универсальный статистический пакет для анализа временных рядов. Вейвлет-преобразование временного ряда флуктуаций интерференционной полосы осуществляли с помощью программного комплекса Wavelet Toolbox (Complex Continuous Wavelet 1-D), входящего в систему Matlab. В качестве базисных функций использовались вейвлеты семейства D.O.G. (производные функции Гаусса).

После выполнения расчетов Фурье- и Вейвлет-преобразования, производилось определение основных спектральных характеристик флуктуаций концентрационного поля. При помощи спектра определялись наклоны его участков, имеющих линейный характер в двойных логарифмических координатах. С использованием скалограмм определялись характерные частоты по положению максимумов или точек перегиба на вейвлетном спектре энергии.

Проведённые преобразования позволили исследовать структуру шумов, возникающих в растворе на границе с мембраной при высокоинтенсивных токовых режимах.

## Обсуждение результатов

**Флуктуационная динамика концентрационного поля.** Одним из источников шумов в электрохимических системах является конвективная неустойчивость. При неустойчивой стратификации концентрационное распределение в растворе на границе с мембраной носило стационарный характер в

интервале токов до  $1,5 i_{lim1}$ , где  $i_{lim1}$  – ток, соответствующий первому изменению наклона вольтамперной кривой для исследуемой мембраны. Затем практически одновременно с осцилляциями потенциала возникали взаимосвязанные с ними флуктуации интерференционных полос. 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 полуторократном превышении величины предельного диффузионного тока была визуализирована конвективная неустойчивость, появление флуктуаций потенциала и возникновение нестационарного колебательного концентрационного профиля в растворе на границе с мембраной.

Мгновенное изменение приповерхностной 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.1). В результате проведённых исследований было установлено, что с ростом плотности тока увеличивались размеры области конвективной неустойчивости, частота и амплитуда колебаний интерференционной полосы.

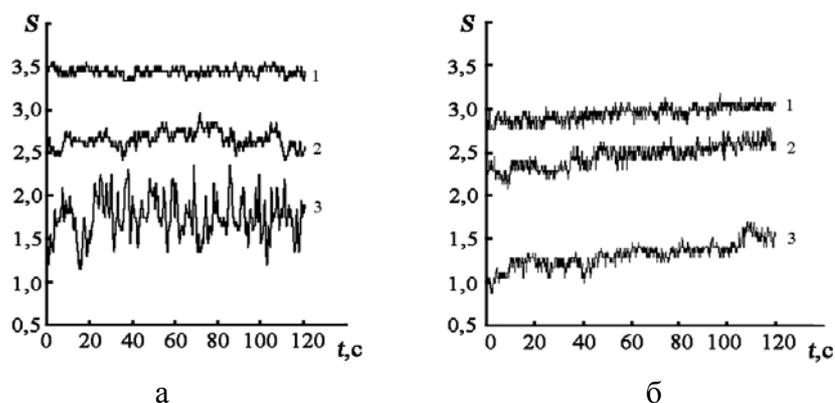


Рис. 1. Смещение интерференционной полосы во времени в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при неустойчивой (а) и устойчивой (б) стратификации в канале из однотипных мембран при  $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$  М,  $V=1,34 \cdot 10^{-3}$  м/с ( $Re=2$ ),  $h=2,0 \cdot 10^{-3}$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

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. Однако, при токах, превышающих предельную диффузионную величину в 7-10 раз, амплитуда и период колебаний были значительно выше при неустойчивой стратификации системы (рис.2). Для устойчивой стратификации зависимость частоты колебаний концентрационного поля от плотности тока имела вид кривой насыщения. Уменьшение частоты колебаний для неустойчивой стратификации при пятикратном превышении предельного диффузионного тока свидетельствовало о различии между механизмами, дающими вклад в формирование шума при различном положении ЭМС в гравитационном поле.

Экспериментальные данные по средней частоте колебаний не противоречат результатам, полученным при хронопотенциометрическом изучении системы с

гомогенной анионообменной мембраной в растворе  $10^{-1}$ М хлорида натрия в случае наихудших условий для развития гравитационной конвекции Н.Д.Письменской и соавторами [13, 14], выявившими флуктуации потенциала с периодом около 3-4 с. При благоприятных условиях развития гравитационной конвекции были зарегистрированы низкочастотные осцилляции потенциала с низкой амплитудой и периодом колебаний 7-8 с для вертикального положения мембраны [13], а в случае нахождения обеднённого диффузионного слоя над мембраной период равнялся 30 с [14]. Сходные результаты флуктуаций потенциала были получены Г.Р.Весслером [22] для горизонтального положения электродной системы. Однако в электромембранной системе амплитуда колебаний интерференционной полосы имела более высокие значения при неустойчивой стратификации.

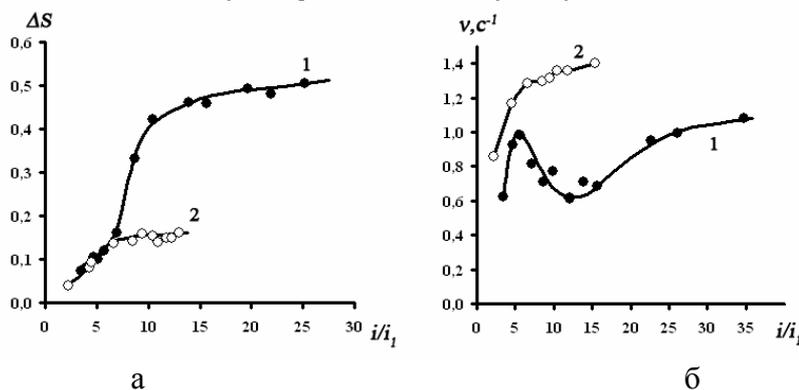


Рис. 2. Амплитуда (а) и средняя частота (б) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при неустойчивой (1) и устойчивой (2) стратификации;  $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$  М,  $V=1,34 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/с ( $Re=2$ ),  $h=2,0 \cdot 10^{-3}$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

**Спектральный состав и статистические характеристики флуктуаций концентрационного поля.** Результаты экспериментов, представленные на рис. 2, определили лишь некоторую среднюю частоту наблюдаемых колебаний интерференционной полосы. Анализ Фурье позволил сделать заключение о частотном составе шума, усреднённого по всему времени записи колебательного процесса. Проведённые исследования показали, что спектральная плотность  $P(f)$ , где  $f$  – частота, расчёт которой проводился на основе операции быстрого преобразования Фурье временного ряда флуктуаций интерференционной полосы, имела характерную «фликкер-шумовую» зависимость вида  $P(f) \sim f^{-n}$ . Было установлено, что спектр шума зависел от величины плотности тока и положения электромембранной системы в гравитационном поле. На рис.3 спектральная плотность шума нормирована на своё максимальное значение в области низких частот.

При малых токах в области низких частот спектральная плотность оказалась слабо зависящей от частоты, что выражалось в наличии практически горизонтального участка спектра, характерного для «белого» шума. По мере увеличения плотности тока спектры приобретали вид, частотная зависимость которого определялась

$$P(f) = P(0) \frac{1}{1 + (2\pi T_0 f)^{n_1}}, \quad (2)$$

где  $P(0)$ ,  $T_0$  и  $n_1$  – феноменологические параметры, которые вводятся для описания спектров мощности при обработке экспериментально полученных временных рядов

и используются для построения физических или химических моделей изучаемой системы.

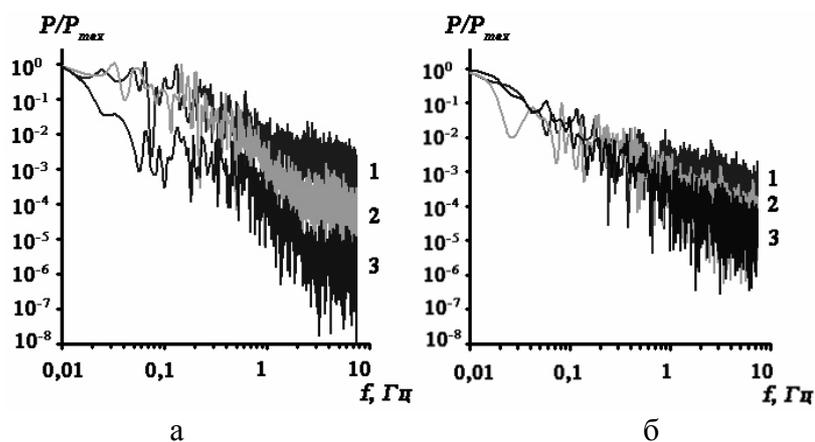


Рис. 3. Спектры мощности флуктуаций интерференционной полосы у поверхности катионообменной мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия при неустойчивой (а) и устойчивой (б) стратификации;  $C_0(\text{NaCl}) = 10^{-2}\text{M}$ ,  $V = 1,34 \cdot 10^{-3}\text{м}^3/\text{с}$  ( $Re=2$ ),  $h = 2,0 \cdot 10^{-3}\text{м}$ ,  $y = 2,7 \cdot 10^{-2}\text{м}$  (0,64L). Плотности тока: а –  $3,3i_{lim1}(1)$ ,  $8,7i_{lim1}(2)$ ,  $22,6i_{lim1}(3)$ ; б –  $2,3i_{lim1}(1)$ ,  $8,5i_{lim1}(2)$ ,  $12,3i_{lim1}(3)$

В случае неустойчивой стратификации высокочастотные участки спектров аппроксимировались прямой с тангенсами угла отрицательного наклона  $n_1$ , равного 1,4 для плотности тока  $3,3i_{lim1}$ , 2,5 для плотности тока  $8,7i_{lim1}$  и 3,0 – для  $14,0i_{lim1}$  соответственно. Увеличение плотности тока приводило к возрастанию показателя степени  $n$  в выражении (2) до предельного значения  $n_1=3,0$  (рис.4 а.). Возможность возрастания  $n$  до измеренных предельных значений при увеличении плотности тока в электромембранной системе подтверждают данные по анализу флуктуаций интенсивности светорассеяния с характерной для фликкер-шума частотной зависимостью  $P(f) \sim f^{-n}$ , где  $n \sim 1,0$  [23], флуктуаций мембранного потенциала с  $n \sim 1-2$  [5, 24], 1,8 [11] и 3,0 [6]. В рамках концепции ФШС максимальное значение  $n_1=3,0$  для показателя степени в спектре мощности шума указывает на наличие процесса диффузии, ускоренной по сравнению с молекулярной диффузией [17, с.86].

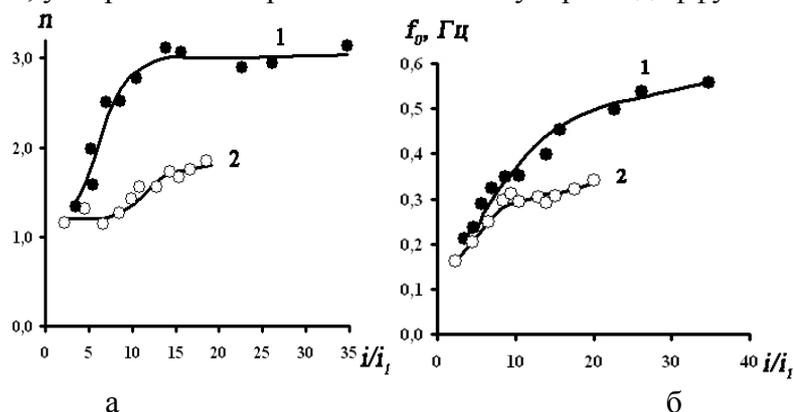


Рис. 4. Зависимость параметра  $n$  (а) и характерной частоты спектра  $f_0$  (б) от плотности тока при неустойчивой (1) и устойчивой (2) стратификации электромембранной системы катионообменная мембрана МК-40 –  $10^{-2}\text{M}$  раствор хлорида натрия,  $V = 1,34 \cdot 10^{-3}\text{м}^3/\text{с}$  ( $Re=2$ ),  $h = 2,0 \cdot 10^{-3}\text{м}$ ,  $y = 2,7 \cdot 10^{-2}\text{м}$  (0,64L)

В отличие от идеализированных спектров был зафиксирован постепенный переход от участка с  $n=0$  к участку спектра с  $n \neq 0$ . Точки пересечения

экстраполированных участков спектра – горизонтального и наклонного, определяли характеристические частоты  $f_0$ , разграничивающие частотные диапазоны, в которых имели место изменения в условиях массопереноса или появление новых факторов, влияющих на характеристики диффузионного слоя – толщину и поверхностную концентрацию. При неустойчивой стратификации системы с увеличением плотности тока характерная частота спектра в выражении (2)  $f_0=1/(2\pi T_0)$  сдвигалась в сторону высоких частот и достигала максимального значения 0,55 Гц при плотности тока, превышающей предельную диффузионную величину в двадцать раз (рис.4 б.).

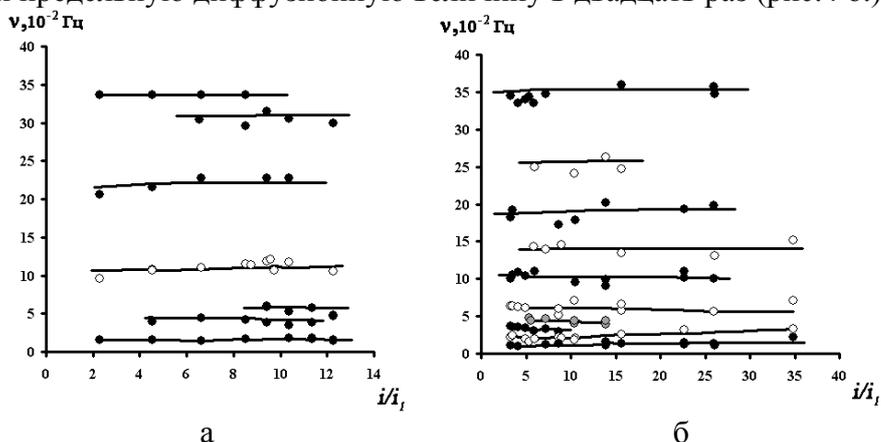


Рис. 5. Частотная составляющая спектра, полученная методом Вейвлет-преобразования колебаний интерференционной полосы при устойчивой (а) и неустойчивой (б) стратификации электромембранной системы катионообменная мембрана МК-40 –  $10^{-2}$  М раствор хлорида натрия,  $V = 1,34 \cdot 10^{-3}$  м/с ( $Re=2$ ),  $h = 2,0 \cdot 10^{-3}$  м,  $y = 2,7 \cdot 10^{-2}$  м (0,64L)

Анализ частотных составляющих шума в электромембранной системе, проведённый методом Вейвлет-анализа, выявил, что пространственная ориентация ЭМС, соответствующая устойчивой стратификации, значительно упрощает флуктуационные спектры (рис. 5.). Важной особенностью наблюдаемых спектров являлось наличие низкочастотных колебаний в области  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  Гц и их фиксированное положение при монотонном изменении плотности тока. В работах С.Ф.Тимашёва и соавторов [6, 7, 16, 17, 25] было показано, что частота оборотов вихрей в стационарном состоянии у поверхности вертикально ориентированной катионообменной мембраны в системе без протока раствора находилась в области 0,1-0,4 Гц (период 2,5-10 с).

**Природа и механизм колебательного характера концентрационного поля.** Визуализация гидродинамических явлений на границе мембрана-раствор методом лазерной интерферометрии и анализ флуктуационных зависимостей концентрационного поля позволили сделать заключение о характере гидродинамических потоков в растворе на границе с мембраной. Установленные низкочастотные составляющие шума  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  Гц соответствуют конвективному характеру колебательной неустойчивости.

Теоретические и экспериментальные оценки характерной частоты конвективной колебательной неустойчивости тока диффузии в электродных системах подтверждают низкочастотный характер колебаний  $(0,1-20) \cdot 10^{-2}$  Гц [26]. Р.С. Александров и др. [27] отмечали, что колебательная конвективная неустойчивость электролита в межэлектродном пространстве отличается характеристиками диффузионной частоты  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  Гц. Физически это означает, что возникающие колебания можно рассматривать как колебания внутренних волн.

Следует отметить, что в электродных системах средняя частота нерегулярных колебаний предельного тока диффузии, связанных с турбулентным характером потока раствора вблизи поверхности электрода, составляла 1,0-2,5 Гц и примерно на два порядка превышала частоту конвективной колебательной неустойчивости [28, с.433]. По мнению Н.Я. Пивоварова частотный спектр генерируемого шума в электромембранных системах определяют характерные размеры волн на эквипотенциальной поверхности в растворе, вызываемые локальными турбулентными вихрями на поверхности гетерогенных мембран [29, с.84].

Возрастание показателя степени  $n_1$  в спектре мощности шума интерференционной полосы отражало постепенный переход характера движения жидкости от ламинарного к предельно турбулизованному по мере увеличения плотности тока. Согласно [30, 31], частотная зависимость  $\sim f^{-3}$  отвечает теоретически обоснованным и экспериментально обнаруженным закономерностям для плотности пульсаций предельного диффузионного тока электрохимической реакции при хаотическом объёмном турбулентном перемешивании раствора электролита. При неустойчивой стратификации после десятикратного превышения предельного диффузионного тока имело место снижение абсолютной спектральной плотности и смещение спектра в область высоких частот при сохранении близкого к трём значения тангенса угла наклона его высокочастотного участка. Возрастание  $f_0$  (рис. 4б.) при увеличении плотности тока дополнительно указывало на хаотизацию динамики системы [6,7,32].

Результаты исследования шумов в электромембранных системах при различной ориентации относительно гравитационного поля Земли позволили выявить характер процесса, дающий основной вклад в регистрируемые флуктуации. На границе мембрана-раствор могут реализоваться два вида конвекции: гравитационная и электроконвекция. Градиенты концентрации и температуры порождают архимедову силу всплытия, вызывающую гравитационную конвекцию. Электроконвекция развивается вследствие взаимодействия внешнего электрического поля с пространственным зарядом, локализованным внутри диффузионного слоя при токах выше предельной диффузионной величины. Зафиксированные флуктуации интерференционных полос и потенциала в случае устойчивой стратификации составленного из однотипных мембран канала наиболее вероятно связаны с электроконвекцией, развитие которой не зависит от ориентации мембраны в гравитационном поле.

Различия, проявившиеся в спектре мощности шума при различной стратификации электромембранной системы, носили качественный и количественный характер. До пятикратного превышения предельного диффузионного тока степень коррелированности в последовательности элементарных событий была практически одной и той же как для устойчивой, так и неустойчивой стратификации, так как характеризовалась близкими значениями параметра  $n_1$ . Дальнейшее увеличение плотности тока приводило к более значительному возрастанию параметра  $n_1$  в случае неустойчивой стратификации. При семикратном превышении предельного диффузионного тока устойчивой стратификации системы соответствовала зависимость  $P(f) \sim f^{-1,3}$ , а для неустойчивой стратификации  $P(f) \sim f^{-1,9}$ . При этом в случае неустойчивой стратификации при  $i=7i_{lim1}$  в спектре появились два линейных участка с разными значениями тангенса угла наклона и два уровня значений  $P(0)$ , что демонстрировало различия между механизмами, дававшими вклад в формирование шума при различной стратификации электромембранной системы.

С точки зрения общей методологии ФШС появление двух и более уровней в изменении зависимости  $P(f)$  обуславливает учёт разномасштабных нерегулярностей в изменении динамической переменной. Большой разброс в нерегулярностях измеряемых флуктуаций сигнала может вызывать микрогетерогенность поверхности [33], однако в таком случае следовало бы ожидать появления двухступенчатой формы соответствующих кривых при любой ориентации электромембранной системы. Очевидно, в случае неустойчивой стратификации инициировался дополнительный механизм формирования вторичных конвективных течений – термогравитационная конвекция. Экспериментальным доказательством вклада гравитационной конвекции явился более значительный разогрев раствора на границе с мембраной при  $i > 5i_{lim1}$  для устойчивой стратификации системы по сравнению с неустойчивой [15]. Появление дополнительного механизма привело к предельно турбулизованному режиму ( $n_1=3,0$ ) раствора в примембранной области, в то время как при устойчивой стратификации степень коррелированности в последовательности элементарных событий была незначительно выше, чем это формально соответствует «фииковской» диффузии, для которой  $n = 2,0$  [17, с.86].

### Заключение

Результаты определения спектрального состава флуктуаций концентрационного поля с использованием Фурье- и Вейвлет-анализа при различной стратификации ЭМС выявили конвективную природу неустойчивости в растворе на границе с мембраной и постепенный переход характера движения жидкости от ламинарного к турбулентному по мере увеличения тока. Экспериментально обнаруженные флуктуации интерференционных полос при устойчивой стратификации ЭМС свидетельствовали об электроконвективном механизме колебательного характера концентрационного поля. Появление двух уровней в зависимости плотности спектра флуктуаций интерференционной полосы  $P(f)$  и более значительное возрастание параметра  $n = \Delta[\lg \tilde{P}_i(f)]/\Delta \lg f$ , где  $f$ , Гц – частота; для неустойчивой стратификации при  $i > 7i_{lim1}$  демонстрировало появление дополнительного механизма, дававшего вклад в формирование шума и вторичных конвективных течений, и отвечало закономерностям при хаотическом объёмном турбулентном перемешивании раствора. Выявленные различия при устойчивой и неустойчивой концентрационно-температурной стратификации электромембранной системы были обусловлены дополнительным вкладом гравитационной конвекции.

### Список литературы

1. Rubinstein I. Mechanism for electrodiffusional instability in concentration polarization// J. Chem. Soc. Faraday Trans. Par II. 1981. Vol. 77. № 8. P. 1595-1609.
2. Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes// J. Chem. Soc. Faraday II. 1979. Vol. 75. P. 231-246.
3. Stern S.H., Green M.E. Noise generated during sodium and hydrogen ion transport across a cation exchange membrane// J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. № 12. P. 1567-1572.
4. Fang Y., Li Q., Green M.E. Noise spectra of sodium and hydrogen ion transport at a cation membrane-solution interface// J. Colloid Interface Sci. 1982. Vol. 88. № 1. P.214-220.

5. Fang Y., Li Q., Green M.E. Noise spectra of transport at anion membrane – solution interface// J. Colloid. Interface Sci. 1982. Vol. 86. № 1. P.185-190.

6. Будников Е.Ю., Максимычев А.В., Колюбин А.В., Тимашев С.Ф. Пространственно-временные корреляции в диссипативной структуре, возникающей в электрохимической системе с катионообменной мембраной// Электрохимия. 2001. Т.37. № 1. С.95-103.

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

8. Lifson S., Gavish B., Reich S. Flicker-noise of ion selective membranes and turbulent convection in the depleted layer// Biophys. Struct. Mech. 1978. Vol. 4. № 1. P.53-65.

9. Gavish B., S. Lifson Membrane polarization at high current densities// J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. Vol. 75. P.463-472.

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

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

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

13. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Систа Ф., Пурсели Ж., Ларше К. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах// Электрохимия. 2007. Т.43. № 3. С.325-345.

14. Письменская Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов : дис. ... д-ра хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 26.10.04. Краснодар. 2004. 405с.

15. Васильева В.И., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Григорчук О.В., Ботова Т.С. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. №3. С. 359-379.

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

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

18. Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических временных рядов динамических переменных и проблема отношения «сигнал – шум»// Электрохимия. 2003. Т.39. № 2. С.156-169.

19. Васильева В.И., Шапошник В.А, Григорчук О.В., Малыгин М.Д. Лазерная интерферометрия в исследовании кинетики электродиализа// Электрохимия. 2002. Т. 38. №8. С. 949-955.

20. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. М. : Мир. 2004. Т.2. 728с.

21. Астафьева Н.М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения// Успехи физ. наук. 1996. Т.166. №11. С.1146-1170.

22. Весслер Г.Р., Крылов В.С., Шварц П., Линде Х. Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов// Электрохимия. 1986. Т.22. № 5. С.623-628.
23. Li Q., Fang Y., Green M.E. Turbulent light scattering fluctuation spectra near a cation electro dialysis membrane// J. Colloid and Interface Sci. 1983. Vol.91. №2. P. 412-417.
24. Green M.F., Yafusso M.A study of the noise generated during ion transport across membranes// J. Phys. Chem. 1968. Vol.72. P.4072-4078.
25. Будников Е.Ю., Максимычев А.В., Коллюбин А.В., Меркин В.Г., Тимашев С.Ф. Вейвлет-анализ в приложении к исследованию природы запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной// Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №2. С.198-213.
26. Давыдов А.Д., Шалдаев В.С., Малофеева А.Н. Влияние естественной конвекции на анодное растворение горизонтально расположенного вольфрамового электрода// Электрохимия. 2000. Т.36. № 12. С.1500-1503.
27. Александров Р.С., Григин А.П., Давыдов А.Д. Критическое время возникновения конвективной неустойчивости в электрохимической системе// Электрохимия. 2001. Т. 37. №2. С. 1424-1430.
28. Феттер К. Электрохимическая кинетика: пер. с нем.; под ред. Я.М. Колотыркина. – М. : Химия. 1967. 848 с.
29. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. Владивосток: Дальнаука. 2001. 112 с.
30. Графов Б.М., Мартемьянов С.А., Некрасов Л.Н. Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах. М.: Наука. 1990. 294 с.
31. Графов Б.М., Хомченко Т.Н., Некрасов Л.Н., Алексеев В.Н., Мартемьянов С.А. Автомодельность турбулентного электрохимического  $1/f^3$  – шума// Электрохимия. 1999. Т.35. № 6. С.762-767.
32. Максимычев А.В. Неравновесность и динамические явления в мембранных системах: дис. ... д-ра физ-мат. наук : 05. 17. 18 : защищена 09.06.2000. Москва. 2000. 203с.
33. Пархутик В.П., Тимашёв С.Ф. Информационная сущность шума : новые данные по электрохимии кремния// Электрохимия. 2000. Т.36. № 11 С. 1378-1394.

**Васильева Вера Ивановна** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-88-28

**Жильцова Анна Владимировна** – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Малыхин Михаил Дмитриевич** – к.х.н., докторант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-88-28

**Григорчук Ольга Викторовна** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-88-28

**Богатикова Татьяна Сергеевна** – инженер отдела №250 ЦЗЛ ОАО «Электросигнал», Воронеж

**Vasil'eva Vera I.** – Dr. Sci. Chem., associate professor of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [roshim@roshim.vrn.ru](mailto:roshim@roshim.vrn.ru)

**Zhiltsova Anna V.** – student of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [Zhiltsova-Ann@mail.ru](mailto:Zhiltsova-Ann@mail.ru)

**Malykhyn Mikhail D.** – competitor for science degree of Dr. Sci. Chem. of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

**Grigorochuk Olga V.** – Dr. Sci. Chem., professor of chemical faculty, Voronezh State University

**Bogatikova Tatyana S.** – engineer of the department № 250 of the central factory open joint stock corporation «Electrosignal»