



УДК 542.816:543.453:544.725.2

Колебательная неустойчивость концентрационного поля в сопряженных секциях концентрирования и обессоливания при интенсивных режимах электродиализа

Козадерова О.А., Шапошник В.А., Шапошник Д.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 2.04.2009 г.

Аннотация

Методом лазерной интерферометрии исследованы процессы, протекающие в секциях концентрирования и обессоливания при электродиализе с ионообменными мембранами в области плотностей тока, превышающих предельные диффузионные. Показано, что причиной колебательной неустойчивости концентрационного поля является неравномерное распределение тепловых источников.

Ключевые слова: колебательная неустойчивость, электродиализ, предельный ток, межфазная граница, лазерная интерферометрия.

The processes proceeding in the interfaced concentrating and desalination sections at an electro dialysis with ion-exchange membranes under the current densities exceeding limiting diffusion ones are investigated with the laser interferometric method. It is shown that the reason of the oscillatory instability of a concentration field is non-uniform distribution of heat sources.

Key words: oscillatory instability, electro dialysis, limiting current, interphase border membrane/solution, laser interferometry.

Введение

В настоящее время возникновение сверхпредельного массопереноса при электродиализе связывают с появлением вблизи межфазной границы мембрана-раствор ряда эффектов: диссоциации воды, экзальтации предельного тока, гравитационной конвекции и электроконвекции. Этот вопрос является дискуссионным и активно обсуждается в электрохимической литературе [1-4]. В настоящей работе для визуализации процессов, протекающих в секциях электродиализного аппарата, применялся метод лазерной интерферометрии [5]. Задачей данной работы являлось исследование концентрационного поля в растворах секций концентрирования и обессоливания при электродиализе в широком интервале плотностей тока.

Методика эксперимента

Эксперимент проводили в семисекционной электродиализной ячейке с платиновыми катодом и анодом. Корпус ячейки был изготовлен из плексигласа, центральные секции – имели вставки из оптического стекла. В качестве катионообменных мембран использовали МК-41, анионообменных – МА-41. Межмембранное расстояние в исследуемых секциях обессоливания и концентрирования составляло 0,1 см, во всех остальных секциях – 1,0 см. Высота рабочей части мембран – 4,0 см; толщина секции по направлению пропускания лазерного луча (l) равнялась 1,76 см. В секции концентрирования и обессоливания снизу вверх со скоростью 0,13 см/с подавался 0,01 моль/л раствор хлорида натрия. Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме, используя источник питания постоянного тока Б5-50. Заданный постоянный ток фиксировался комбинированным цифровым универсальным прибором Щ43-13. Разность потенциалов на клеммах электродиализатора измерялась вольтметром В7-26.

Для визуализации процессов, протекающих при электродиализе вблизи поверхности мембран мы применяли интерферометр типа Маха-Цендера [6], в качестве источника света – гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм.

Интерференцией в оптике называют явления, которые наблюдаются при соединении двух или нескольких световых пучков, исходящих из одного источника света и прошедших пути разной длины [6]. При совместном действии этих пучков, в зависимости от разности длин путей, пройденных различными пучками, получается либо их взаимное усиление, либо ослабление.

Схема интерферометра представлена на рис.1. Луч от гелий-неонового лазера (1) делится полупроницаемым зеркалом (2) на два луча. Первый – измерительный – проходит через оптическую кювету (3) с изучаемым объектом, отражается от зеркала (4) и сходится на полупрозрачном зеркале (6) с отраженным на зеркале (5) лучом сравнения. На экране (7) мы видим интерференционную картину, которую регистрируем цифровым фотоаппаратом (8) в режиме фотокадров или видеофрагментов.

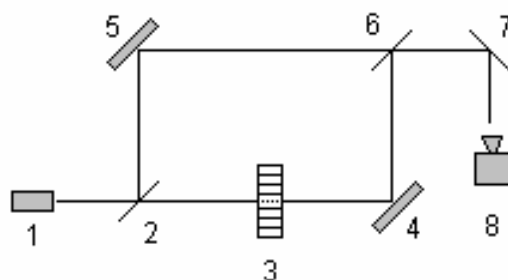


Рис. 1. Схема интерферометра Маха-Цендера для одночастотной лазерной интерферометрии

Без наложения электрического тока интерференционная картина представляет собой чередование темных и светлых прямых полос, перпендикулярных поверхности мембран. При прохождении электрического тока происходит смещение и искривление интерференционных полос у поверхности мембраны, поскольку изменяется коэффициент преломления. Каждая интерференционная полоса представляет собой реальный концентрационный профиль в определенном масштабе.

Изменение концентрации вещества ΔC , связанное с изменением показателя преломления Δn , выражается через относительное смещение интерференционных полос S [7]:

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

$$S = \frac{\Delta y}{b} \quad (2)$$

Для хлорида натрия при длине волны монохроматического источника света 632,8 нм парциальная чувствительность отклика имеет значение

$$\gamma = \frac{\partial S}{\partial C} = 312 \pm 11 \quad (3)$$

Методика расшифровки интерферограмм состоит в следующем [7]. В произвольной точке $P(x,y)$ (рис.2) относительное смещение интерференционной полосы $S(x,y)$ определяется величиной ее отклонения от первоначального положения Δy и расстоянием между центрами интерференционных полос, определенным за пределами диффузионного пограничного слоя. Координаты точек находят, предварительно проведя фотографирование эталона длины (например, оптическую щель известной ширины). Локальные концентрации находят по формуле

$$c(x,y) = C^0 - \frac{S(x,y)}{\gamma} \quad (4)$$

где C^0 – концентрация за пределами диффузионного пограничного слоя.

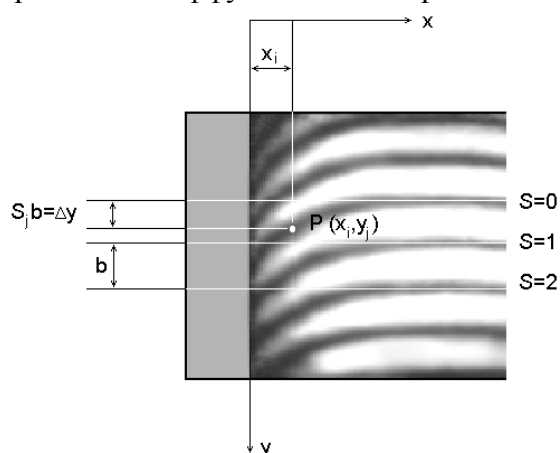


Рис. 2. Схема расшифровки интерферограммы

Результаты и обсуждение

На рис.3 показаны интерферограммы, позволяющие проследить изменения, происходящие в секциях концентрирования и обессоливания электродиализатора по мере роста плотности тока при электродиализе хлорида натрия. Без наложения электрического поля (рис. 3.а) интерференционная картина, как в секции обессоливания, так и в секции концентрирования представляет собой прямые эквидистантные полосы, перпендикулярные поверхности мембран, что характеризует равномерное распределение концентраций в секциях до начала электродиализа. По мере роста плотности тока наблюдается постепенное смещение интерференционных полос в диффузионном пограничном слое.

Интерферограммы, полученные для секций обессоливания и концентрирования при значениях токов, не превышающих предельные диффузионные показаны на (рис. 3.б). В этом случае можно сказать, что концентрационный профиль раствора секции концентрирования получается вращением вокруг оси симметрии второго порядка концентрационного профиля раствора секции обессоливания. Большую величину градиентов концентраций на границе раствора с катионообменной мембраной в сравнении с анионообменной можно объяснить различием чисел переноса ионов натрия и хлорида в растворе ($t_+ = 0.4$, $t_- = 0.6$), а также влиянием температуры на положение интерференционной полосы.

$$\text{grad } C_i = \frac{(\bar{t}_i - t_i) i}{z_i D_i F}, \quad (5)$$

здесь D_i – коэффициент диффузии, F – число Фарадея, z_i – зарядовое число иона, \bar{t}_i и t_i – число переноса иона в мембране и растворе, i – плотность тока.

Подробно процессы, протекающие в секции обессоливания на разных стадиях поляризации электромембранной системы, исследованные с помощью метода лазерной интерферометрии, изложены в работах [8,9].

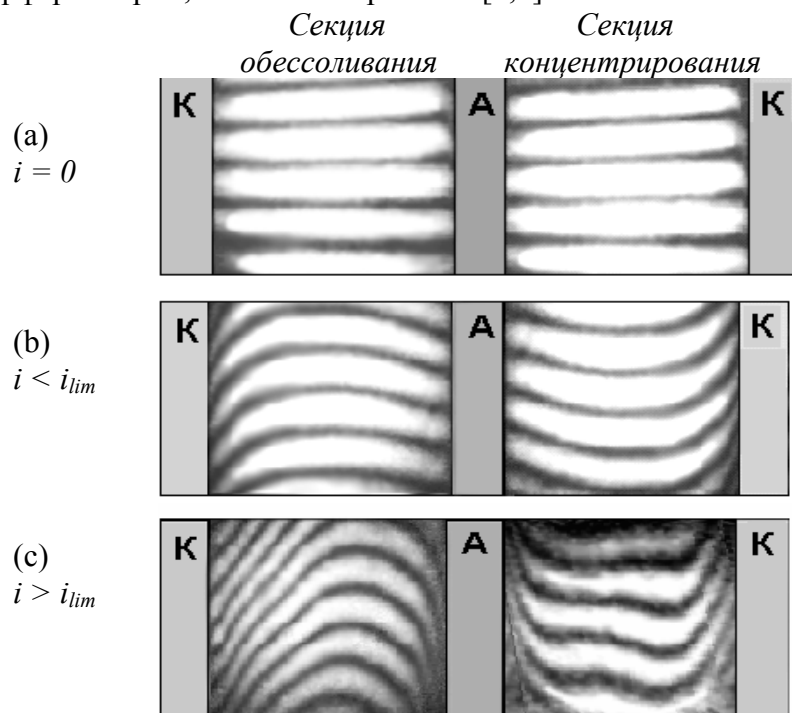


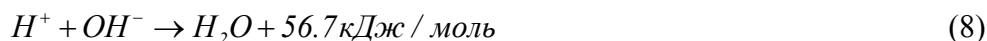
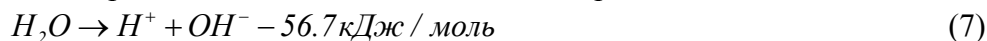
Рис. 3. Концентрационные профили растворов секций обессоливания и концентрирования на разных стадиях поляризации системы, К- катионообменная мембрана, А- анионообменная мембрана

Интерферограмма, представленная на (рис.3.с), получена при восьмикратном превышении предельного тока, и показывает значительные качественные различия между секциями обессоливания и концентрирования. В секции обессоливания колебания локализованы вблизи катионообменной мембраны, а в секции концентрирования эпицентр колебаний расположен в середине канала. Основной причиной такого различия является неравномерность распределения внутренних источников тепла в секциях обессоливания и концентрирования.

В секции обессоливания (рис.4.а) у межфазных границ особенно интенсивно выделяется джоулево тепло:

$$Q = i^2 \rho \quad (6)$$

где ρ - удельное электросопротивление раствора, на границе раствора и мембраны протекает эндотермическая реакция диссоциации молекул воды (7), в объеме секции – экзотермическая реакции рекомбинации ионов среды (8), образовавшихся на границах разных мембран. Зона этой реакции смещена к катионообменной мембране по причине большей подвижности водородных ионов.



Таким образом, в секции имеются положительные и отрицательные источники тепла в ограниченной области пространства, которые приводят к неравномерному разогреву раствора с максимальным градиентом температур вблизи катионообменной мембраны.

В растворе секции концентрирования колебания локализованы в середине канала, что вызвано выделением теплоты при реакции рекомбинации водородных и гидроксильных ионов (8), которая протекает в объеме секции (рис.4.б).

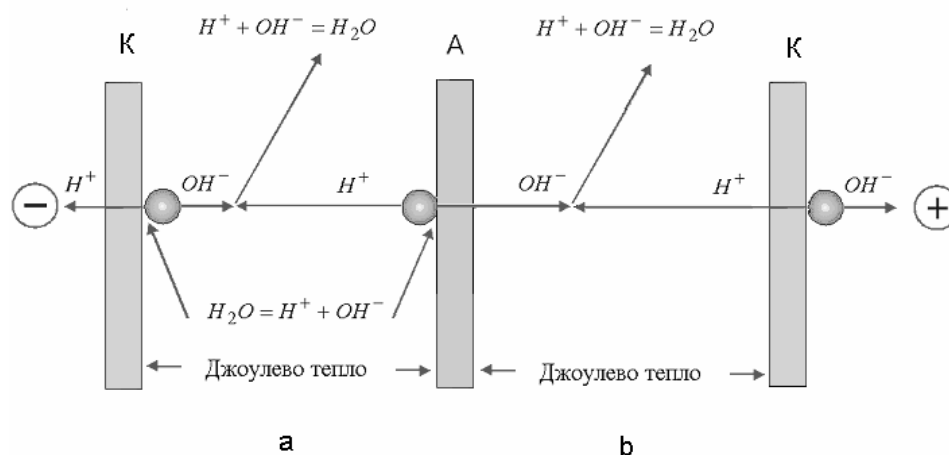


Рис. 4. Источники тепла в секциях обессоливания (а) и концентрирования (б) при электродиализе

Изменение температуры раствора на выходе из секций концентрирования и обессоливания при электродиализе как функция безразмерной плотности тока (i^*), которая получена нормированием плотности тока на предельную диффузионную величину ($i^* = i/i_{lim}$) показано на (рис.5). Сравнение изменения температуры растворов на выходе из секции обессоливания и концентрирования при одинаковых условиях проведения эксперимента показывает, что при $i^* > 2$ в растворах секции концентрирования температура становится выше, чем в растворах секции обессоливания. Аналогичная зависимость была получена в [10]. Причина этого в том, что в растворе секции концентрирования не только не протекают эндотермические реакции диссоциации воды, но и выделяется теплота рекомбинации. Экзотермический эффект реакции рекомбинации ионов среды в секции обессоливания проявляется не столь значительно как эндотермический эффект разложения молекул воды в этой секции, поскольку диссоциация воды протекает вблизи двух плоскостей пространства (вблизи поверхностей катионо- и анионообменных мембран), а рекомбинация ионов водорода и гидроксила – в одной

(вблизи катионообменной мембраны). Поэтому можно сказать, что теплота разложения воды в этой секции вдвое превышает теплоту нейтрализации.

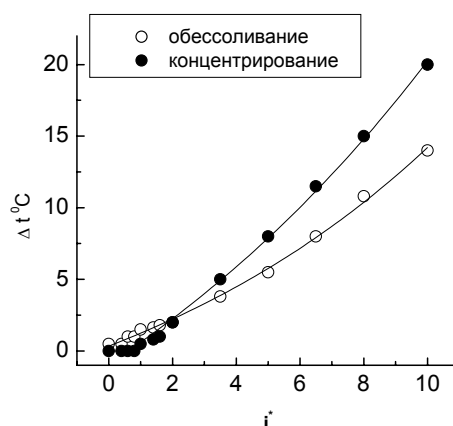


Рис.5. Изменение температуры раствора на выходе из секций концентрирования и обессоливания

На рис.6. показана концентрация раствора хлорида натрия на границе с МК-41 для секций обессоливания и концентрирования как функция безразмерной плотности тока. В секции обессоливания на межфазной границе происходит уменьшение концентрации по сравнению с начальной, а на противоположной стороне мембраны – в секции концентрирования – увеличение. При обессоливании нулевые значения концентрации на межфазной границе не достигаются, наблюдается некоторое минимальное значение локальной концентрации вещества на границе мембрана-раствор. Одной из причин этого является поток обратной диффузии из раствора секции концентрирования в секцию обессоливания через ионообменную мембрану. При превышении предельной плотности тока более чем в три раза в секции обессоливания вблизи катионообменной мембраны возникают колебания концентрационного профиля. В секции концентрирования колебательная неустойчивость концентрационного профиля возникает при значительно больших токах $i > 7i_{lim}$, что связано с отсутствием в этой секции тепловых источников вблизи межфазных границ, в отличие от секции обессоливания.

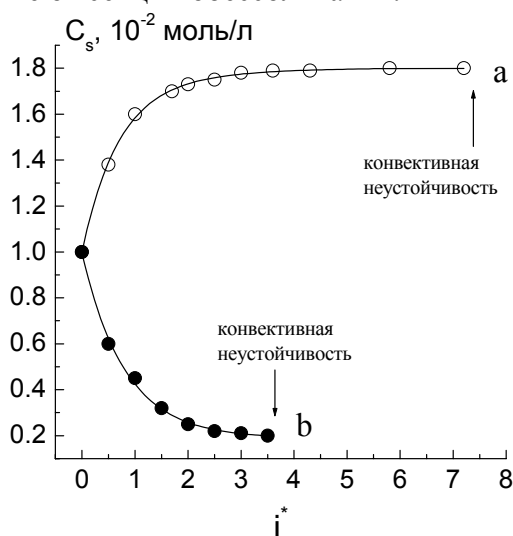


Рис. 6. Изменение поверхностной концентрации NaCl для мембраны МК-41 в секции концентрирования (a) и обессоливания (b) с ростом плотности тока

Величины сдвига интерференционной полосы во времени, которые были получены с помощью специальной компьютерной программы для оцифровки интерферограмм, разработанной Р.Б. Угрюмовым и А.В. Шапошником, представлены на рис.7.

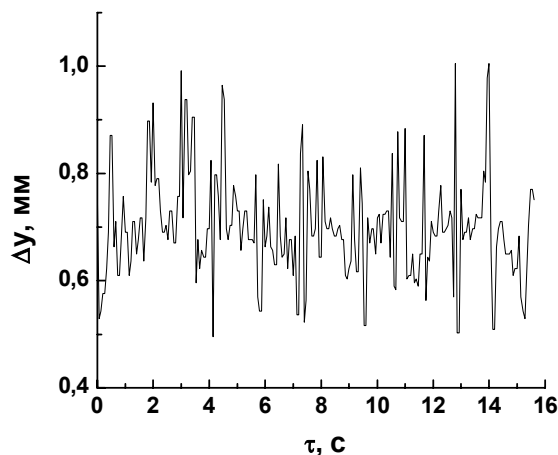


Рис. 7. Зависимость величины сдвига интерференционной полосы от времени при электродиализе на границе катионообменной мембраны МК-41 и раствора ($i^*=25$)

По величинам временных зависимостей колебаний интерференционной полосы, полученных при различных плотностях тока, построен график зависимости средней частоты колебаний от безразмерной плотности тока (рис.8). Из рисунка следует, что частоты колебаний интерференционной полосы в растворе секции обессоливания значительно выше частот колебаний в растворе секций концентрирования, что может быть связано с большей неравномерностью распределения тепловых источников в растворе секции деионизации. Наличие неравномерно распределенных источников тепла в растворе приводит к формированию нелинейной среды, термоконвективной неустойчивости электромембранной системы, создающих аperiodические автоколебания концентрационного поля.

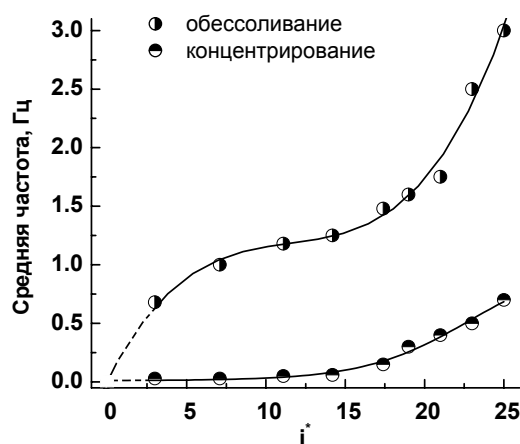


Рис.8. Зависимость средней частоты автоколебаний от безразмерной плотности тока при электродиализе раствора с катионообменными мембранами МК-41 и анионообменными мембранами МА-41

Рис.8. показывает, что частоты колебаний интерференционной полосы в растворе секции концентрирования экспоненциально возрастают с увеличением плотности тока. Более сложный характер имеет зависимость частоты колебаний концентрационного поля в растворе секции обессоливания от плотности тока, которая сначала имеет вид кривой насыщения $v = 1 - \exp(-ki)$, а затем превращается в положительную экспоненту, при этом плато можно интерпретировать как появление признаков самоорганизации. Развитие автоколебаний приводит к возникновению в электромембранной системе диссипативного хаоса, который может положительно влиять на предотвращение осадкообразования в секциях электродиализатора.

Заключение

Методом лазерной интерферометрии исследованы концентрационные поля в секциях концентрирования и обессоливания электродиализного аппарата в широком диапазоне плотностей тока, найдены принципиальные различия концентрационного поля в секциях обессоливания и концентрирования при плотностях тока, превышающих предельные диффузионные. Различия связаны с наличием или отсутствием, а также местом протекания экзо- и эндотермических реакций в секциях. Показано, что неравномерное распределение источников тепла формирует нелинейную среду и конвективную неустойчивость. Исследован автоколебательный режим в растворах секций электродиализатора с чередующимися катионообменными мембранами МК-41 и анионообменными мембранами МА-41. Установлено, что средняя частота автоколебаний экспоненциально растет с увеличением плотности тока в области интенсивных режимов электродиализа.

Список литературы

1. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
2. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И. и др. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования "запредельного" тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 8. С. 956-967.
3. Аксенова О.Ф., Любавина О.О., Михайленко В.Г. Механизм переноса ионов через ионообменные мембраны // Вопросы химии и хим. технологии. 2003. № 2. С. 180-182.
4. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И. и др. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 3. С. 325-345.
5. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В. и др. Лазерная интерферометрия в исследовании кинетики электродиализа // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 949-955.
6. Захарьевский А.Н. Интерферометры. М.: Госиздат. оборонной промышленности, 1952. 296 с.

7. Васильева В.И., Григорчук О.В., Шапошник В.А. Математическое и экспериментальное моделирование электродиализа. Воронеж: изд-во ВГУ, 2002. 25 с.

8. Шапошник В.А. Васильева В.И., Угрюмов Р.Б. и др. Термоконвективная неустойчивость при электродиализе // Электрохимия. 2006. Т. 42, № 5. С. 595-601.

9. Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И. и др. Диффузионные пограничные слои на границе ионообменная мембрана-раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5, № 4. С. 545-560.

10. Шапошник В.А. Решетникова А.К., Ключников В.В. Внутренние источники теплоты при электродиализе // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 12. С. 1683-1685.

Козадерова Ольга Анатольевна - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Шапошник Владимир Алексеевич - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Шапошник Дмитрий Алексеевич - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Kozaderova Olga A. – Research student, department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Voronezh State University; e-mail: ok@chem.vsu.ru

Shaposhnik Vladimir A.- Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Voronezh State University, e-mail: sh@sh.vrn.ru

Shaposhnik Dmitriy A. - Research student, department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Voronezh State University; e-mail: sh@sh.vrn.ru