



УДК 541.13:541.183.12

Влияние гидрофобности поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40 на спектральный состав оптических шумов в растворе при интенсивных токовых режимах

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

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.01.2014 г.

Аннотация

Методом Фурье-анализа определен спектральный состав флуктуаций концентрационного поля в стратифицированных системах с катионообменной мембраной при интенсивных токовых режимах. Установлена высокая шумовая составляющая колебаний концентрационного поля в растворе на границе с мембраной МК-40/Nf, характеризующейся высокой степенью гидрофобности поверхности.

Ключевые слова: катионообменная мембрана, гидрофобность поверхности, электроконвективная неустойчивость, лазерная интерферометрия, фликкер-шумовая спектроскопия.

The spectral composition of fluctuations of the concentration field in the stratified systems with cation-exchange membrane at high-current modes using Fourier method was determined. The high frequency component of the noise of the concentration field in the solution at the boundary membrane MC-40/Nf, characterized by high degree of surface hydrophobicity was established.

Keywords: cation-exchange membrane, the surface hydrophobicity, electroconvective instability, laser interferometry, the flicker noise spectroscopy.

Введение

Для усовершенствования электродиализных технологий необходимо рассмотрение и изучение механизмов электропереноса в электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах. Один из таких механизмов обусловлен возникновением и развитием электроконвективной неустойчивости на межфазной границе ионообменная мембрана-раствор [1-5]. На интенсивность электроконвекции влияет ряд внешних факторов, таких как плотность тока, концентрация и скорость подачи растворов [5-7], а также свойства поверхности мембраны, к которым относятся электрическая и геометрическая неоднородность, природа фиксированных групп [8, 9] и гидрофобность. Гидрофобизация поверхности мембраны приводит к росту интенсивности электроконвективного перемешивания раствора на границе с мембраной [10, 11] вследствие увеличения скорости скольжения жидкости на межфазной границе.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния гидрофобности поверхности мембраны МК-40 на спектральный состав флуктуаций

концентрационного поля при интенсивных токовых режимах с использованием Фурье-анализа.

Эксперимент

Объектом исследования являлись образцы гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 с варьируемой степенью гидрофобности поверхности. Изменение степени гидрофобности заключалось в нанесении на поверхность тонкой пленки сульфированного политетрафторэтилена типа Nafion с теми же фиксированными группами, что и у мембраны-подложки МК-40, но в меньшей концентрации.

Исследование электроконвективной неустойчивости в растворе на границе с мембраной проводили методом лазерной интерферометрии с использованием интерферометрической установки типа Маха-Цендера [12]. Интерференционная полоса представляла собой профиль показателя преломления и, соответственно, концентрации. Результаты измерений флуктуаций интерференционных полос в растворе на границе с мембраной (оптических шумов) записывали в виде временных рядов длиной $(2-3) \cdot 10^3$ отсчетов. Для оцифровки результатов использовали программное обеспечение, основанное на регистрации изменения интенсивности цвета в локальных точках и представлении информации в цифровом виде.

При исследовании оптических шумов применялся Фурье-анализ [13], который позволил сделать заключение о частотном составе шума, усредненного по всему времени записи колебательного процесса. 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 и содержащим широкий набор частотных компонент, состоит из участков вида $P \sim f^{-n}$, являющихся линейными функциями в двойных логарифмических координатах с коэффициентом наклона n .

Эксперименты были проведены в горизонтально ориентированном электродиализаторе, разделенном на семь секций с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. При горизонтальной ориентации электродиализатора в гравитационном поле в исследуемой центральной секции ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх и обеднённый диффузионный слой находился под исследуемой мембраной, то есть гравитационные конвективные потоки не возникали при любой величине градиентов концентрации и температуры (устойчивая концентрационно-температурная стратификация). Так как исследуемая центральная секция состояла из однотипных мембран, имеющих одинаковые электро- и теплофизические характеристики, то это позволяло рассматривать мембрану с обедненным диффузионным слоем как индивидуальную. Высота мембранного канала L составляла $4,2 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $2,4 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние $h = 5 \cdot 10^{-3}$ м. Раствор хлорида натрия концентрации $2,0 \cdot 10^{-2}$ М подавался в канал со скоростью $1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, что соответствовало ламинарному режиму течения. Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме.

Обсуждение результатов

Выявлены заметные различия флуктуационной динамики концентрационного поля в зависимости от степени гидрофобности поверхности мембраны (рис. 1).

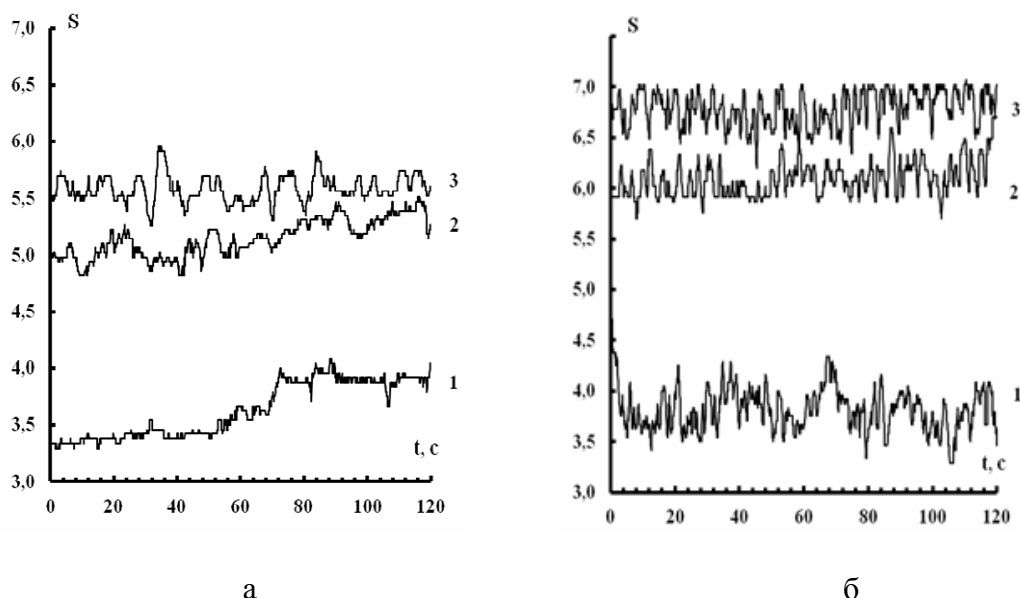


Рис. 1. Смещение интерференционной полосы во времени в растворе на границе с мембранами МК-40 (а) и МК-40/Nf (б). Кратности превышения предельной диффузионной плотности тока: 2,1 (1), 4,7 (2), 9,3 (3)

При незначительном превышении предельной диффузионной плотности тока амплитуда и средняя частота колебаний интерференционных полос практически совпадали для обоих типов исследуемых мембран. Однако, при токах, превышающих предельную диффузионную величину более, чем в два раза, амплитуда и частота колебаний были выше для мембраны МК-40/Nf.

Количественный расчет амплитуды и средней частоты показал, что при плотностях тока в диапазоне $2,0 < i < 10,0$ амплитуда колебаний интерференционной полосы для мембраны МК-40/Nf по сравнению с мембраной МК-40 была больше в 1,4 раза, средняя частота превышала соответствующую величину для мембраны МК-40 в 1,2 раза.

Установленные закономерности обусловлены разной степенью гидрофобности поверхности мембраны. Покрытие мембраны МК-40 пленкой Nafion приводит к увеличению контактного угла смачивания поверхности с $\Theta = 54 \pm 2$ град. до $\Theta = 64 \pm 4$ град [11]. Результатом явилось увеличение скорости скольжения жидкости на межфазной границе и вследствие этого больший размер электроконвективных вихрей в растворе на границе с более гидрофобной мембраной МК-40/Nf.

Расчет спектральной плотности $P(f)$ оптических шумов проводился на основе операции быстрого преобразования Фурье временных рядов флуктуаций интерференционных полос. Установлено, что функция спектральной плотности имела n характерную «фликкер-шумовую» зависимость вида $P \sim f^{-n}$. Параметр n , характеризующий согласно методологии фликкер-шумовой спектроскопии [14] переход движения жидкости от ламинарного к предельно турбулизированному,

определялся как тангенс угла наклона высокочастотного участка спектра. Величина $n = 3$ характеризует хаотическое объемное турбулентное перемешивание раствора.

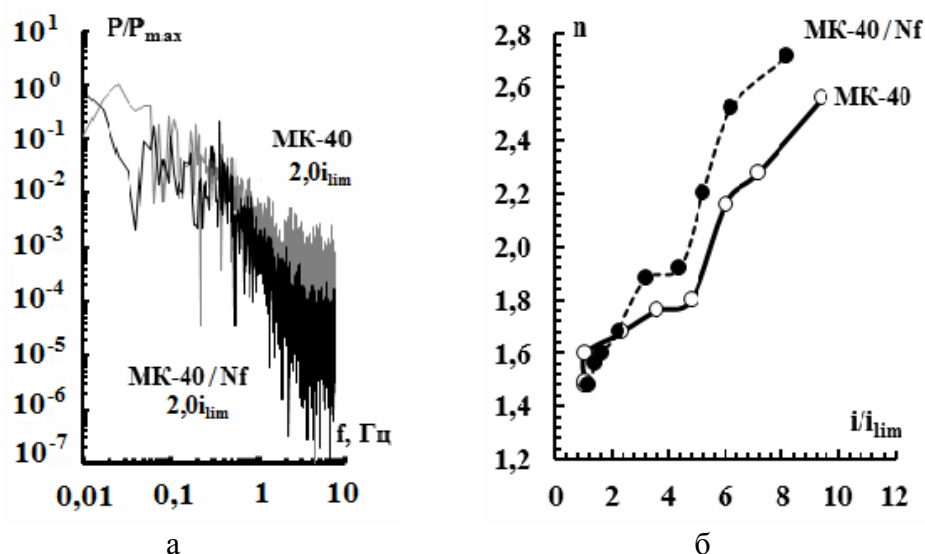


Рис. 2. Сравнение спектров мощности (а) и параметра n (б) флуктуаций интерференционных полос у поверхности катионообменных мембран МК-40 и МК-40/Nf при $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V = 1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h = 5,0 \cdot 10^{-3}$ м

При увеличении степени гидрофобности поверхности мембраны происходит увеличение наклона высокочастотного участка спектра и возрастание показателя степени n (рис. 2, а). Сравнение зависимостей величины параметра n от кратности превышения предельной плотности тока для сульфокатионообменной мембраны с разной степенью гидрофобности поверхности представлено на рис.2б. Максимальное электроконвективное перемешивание раствора на границе с мембраной наблюдалось в случае более гидрофобного образца МК-40/Nf, т.к. пленка из сульфированного политетрафторэтилена придает поверхности модифицированного образца мембраны не только гидрофобные свойства, но и снижает генерацию H^+ и OH^- ионов.

Заключение

Методами лазерной интерферометрии и фликкер-шумовой спектроскопии изучено влияние гидрофобности поверхности мембраны МК-40 на спектральный состав оптических шумов, возникающих вследствие развития электроконвективной неустойчивости на межфазной границе при высокоинтенсивных токовых режимах. Установлено, что более интенсивное электроконвективное перемешивание раствора наблюдалось на границе с мембраной МК-40/Nf, характеризующейся более гидрофобной поверхностью, вследствие увеличения скорости скольжения жидкости на межфазной границе.

Выражаем благодарность проф. Письменской Н.Д. (КубГУ, г. Краснодар) за предоставление образцов мембран и асп. Небавской К.А. (КубГУ, г. Краснодар) за измерение величин контактных углов смачивания поверхности мембран.

Список литературы

1. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V. et al. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodialysis by means of laser-interferometry // *Desalination*. – 2006. Vol. 192. № 1-3. P. 408-414.
2. Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И. и др. Диффузионные пограничные слои на границе мембрана-раствор при высоко-интенсивных режимах электродиализа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т.5. № 4. С. 545-560.
3. Шапошник В.А., Васильева В.И., Решетникова Е.В. Интерферометрическое исследование концентрационной поляризации ионообменных мембран при электродиализе // *Электрохимия*. 2000. Т. 36. № 7. С. 872-877.
4. Шапошник В.А., Васильева В.И., Угрюмов Р.Б. и др. Термоконвективная неустойчивость при электродиализе // *Электрохимия*. 2006. Т.42. №5. С. 595-601.
5. Vasil'eva V., Shaposhnik V., Zhiltsova A. et al. The oscillation of concentration field at the membrane-solution interface and transport mechanisms under overlimiting current density // *Desalination and water treatment*. 2010. Vol. 14. № 1-3. P. 214-219.
6. Васильева В.И., Григорчук О.В., Ботова Т.С. и др. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т.8. Вып.3. С. 359-379.
7. Жильцова А.В., Васильева В.И., Малыхин М.Д. и др. Гидродинамические явления на межфазной границе в стратифицированной системе с сульфокатионообменной мембраной при высокоинтенсивных токовых режимах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т.10. Вып.4. С.580-584.
8. Жильцова А.В., Малыхин М.Д., Васильева В.И. Влияние природы ионогенных групп катионообменных мембран на колебательную неустойчивость концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 904-915.
9. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д. и др. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 2. С. 134-143.
10. Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D. et al. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 10853-10865.
11. Жильцова А.В., Васильева В.И., Малыхин М.Д. и др. Влияние гидрофобности поверхности сульфокатионообменных мембран на развитие электроконвективной неустойчивости в стратифицированных системах // *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2013. № 2. С. 35-38.
12. 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.
13. Медведев С.Ю., Перов М.Ю. Преобразование Фурье и классический цифровой спектральный анализ // *Специальный практикум по радиофизике и электронике*. ННГУ, 2001. Часть VII. С. 28-54.
14. Тимашев С. Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 248с.

Колганов Владимир Игоревич – магистрант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; Воронеж

Акберова Эльмара Маликовна – ведущий инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; Воронеж; тел.: (473) 2208828

Жильцова Анна Владимировна – старший преподаватель Института международного образования Воронежского государственного университета; Воронеж

Kolganov Vladimir I. – competitor for science degree of Master Sci. Chem. of the department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vladimirigorevich91@mail.ru

Akberova Elmara M. – the leading engineer of the department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Zhiltsova Anna V. – senior lecturer of the Institute of International Education, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: zhiltsova-ann@mail.ru