



УДК 541.13:541.183.12

## Спектральный состав оптических шумов в растворе на границе с гетерогенными ионообменными мембранами при интенсивных токовых режимах

Колганов В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В.,  
Малыхин М.Д., Коротков Д.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский Государственный Университет», Воронеж

Поступила в редакцию 27.06.2014 г.

### Аннотация

Проанализирован спектральный состав флуктуаций концентрационного поля в стратифицированных системах с ионообменными мембранами при интенсивных токовых режимах методом Фурье-анализа. Установлены высокие шумовые составляющие колебаний концентрационного поля в растворе на границе с анионообменной мембраной МА-41М, характеризующейся низкой каталитической активностью по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды и на границе с катионообменной мембраной МК-40/Nf, характеризующейся высокой степенью гидрофобности поверхности.

**Ключевые слова:** ионообменная мембрана, ионогенные группы, гидрофобность поверхности, электроконвективная нестабильность, лазерная интерферометрия, фликкер-шумовая спектроскопия

The spectral composition of fluctuations of the concentration field in the stratified systems with ion-exchange membranes at intensive current regimes using Fourier-method was analyzed. The high noise components of the concentration field in the solution at the boundary with anion-exchange MA-41M membrane characterized by low catalytic activity to the heterolytic reaction of water dissociation and at the boundary with cation-exchange MK-40/Nf membrane characterized by a high degree of surface hydrophobicity were established.

**Keywords:** ion-exchange membrane, ionogenic groups, the surface hydrophobicity, electroconvective instability, laser interferometry, the flicker noise spectroscopy

### Введение

К факторам, влияющим на интенсивность электроконвективной нестабильности в электромембранных системах при интенсивных токовых режимах, относится каталитическая активность ионогенных групп по отношению к реакции диссоциации воды и гидрофобность поверхности мембраны [1-4]. Анализ флуктуационной динамики концентрационного поля (интерференционных полос) дает возможность получить информацию об особенностях конвективных потоков в растворе на границе с мембраной [5-8]. Цель настоящей работы состояла в изучении влияния природы фиксированных групп и степени гидрофобности поверхности ионообменных мембран на спектральный состав флуктуаций концентрационного поля методом Фурье-анализа.

## Эксперимент

Объектом исследования являлись гетерогенные ионообменные мембраны: мембрана смешанной основности МА-40 и ее образец, модифицированный полиэлектролитным комплексом, содержащим четвертичные аммониевые основания; высокоосновная анионообменная мембрана МА-41 и ее образец, поверхность которого была модифицирована тетраалкиламмонийными группами; образцы гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 с варьируемой степенью гидрофобности поверхности путем нанесения на нее тонкой пленки сульфированного политетрафторэтилена типа Nafion.

Исследование электроконвективной неустойчивости в растворе на границе с мембраной проводили с использованием лазерно-интерферометрического динамического анализа. Результаты измерений флуктуаций интерференционных полос записывали в виде временных рядов. При исследовании оптических шумов применялся Фурье-анализ, позволивший сделать заключение о частотном составе шума, усредненного по всему времени записи колебательного процесса. Эксперименты были проведены в горизонтально ориентированном электродиализаторе, конструкция которого описана в [7].

## Обсуждение результатов

Выявлены заметные различия флуктуационной динамики концентрационного поля для исследуемых анионообменных мембран (рис. 1).

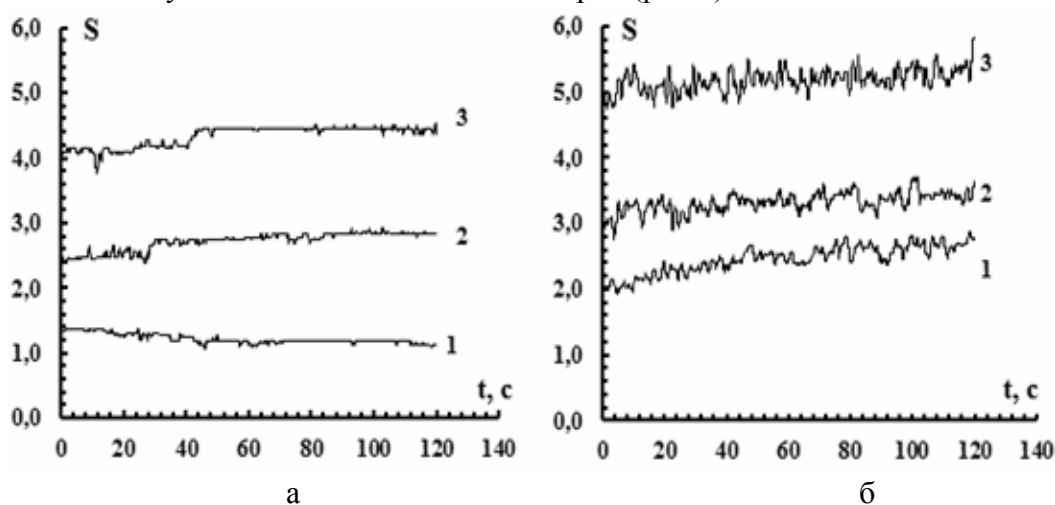


Рис. 1. Смещение интерференционной полосы во времени на границе с анионообменной мембраной МА-40 (а) и МА-40М (б) при  $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}$  М,  $V=1,3 \cdot 10^{-3}$  м/с,  $h=2,0 \cdot 10^{-3}$  м. Кратности превышения предельной диффузионной плотности тока  $i/i_{\text{lim}}$ : – 4,2 (1), 7,5 (2), 15,1 (3)

Амплитуда и средняя частота колебаний интерференционной полосы при плотностях тока в диапазоне  $2,0 < i < 14,0$  для мембраны МА-40М превышали соответствующие величины для исходного образца МА-40 в  $3,8 \pm 0,5$  раз и в  $2,0 \pm 0,3$  раз, соответственно. Модификация поверхности высокоосновной анионообменной мембраны МА-41 не приводила к значительным изменениям флуктуационной картины интерференционных полос по сравнению с исходным образцом мембраны МА-41.

В случае катионообменных мембран при плотностях тока в диапазоне  $2,0 < i < 10,0$  амплитуда колебаний для мембраны МК-40/Nf была больше по сравнению с мембраной МК-40 в  $1,4 \pm 0,1$  раз. Средняя частота колебаний интерференционной полосы в растворе у мембраны МК-40/Nf превышала соответствующую величину для мембраны МК-40 в  $1,2 \pm 0,1$  раз.

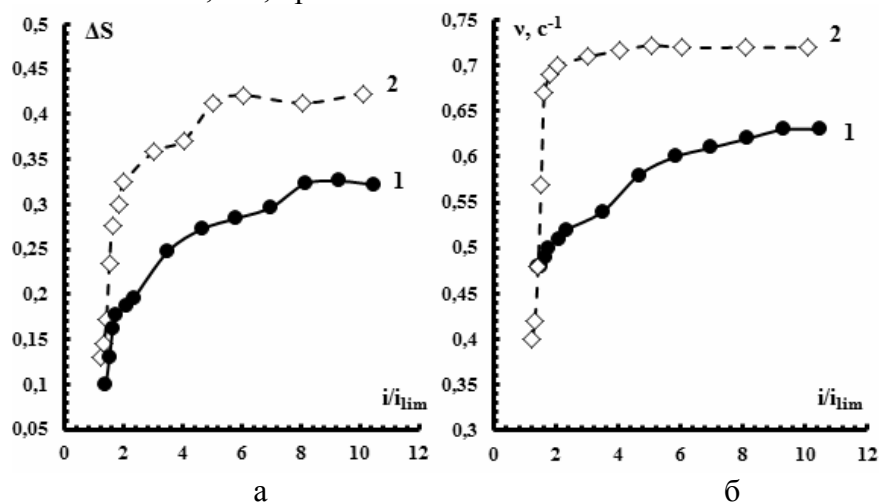


Рис. 2. Зависимости амплитуды (а) и средней частоты (б) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с катионообменными мембранами МК-40 (1) и МК-40/Nf (2) от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока

Параметр  $n$ , характеризующий согласно методологии фликкер-шумовой спектроскопии [9–11] переход движения жидкости от ламинарного к предельно турбулизованному, определялся как тангенс угла наклона высокочастотного участка спектра. Величина  $n = 3$  характеризует хаотическое объемное турбулентное перемешивание раствора.

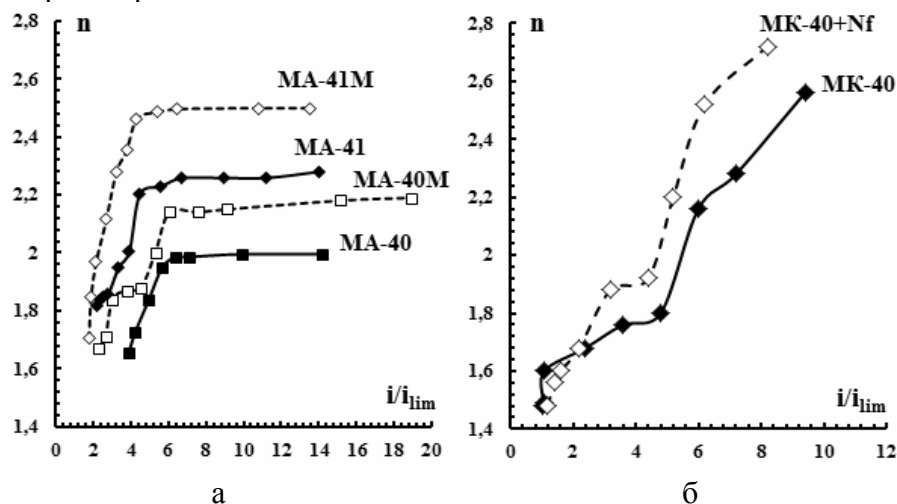


Рис.3. Сравнение параметра  $n$  флуктуаций интерференционных полос у поверхности анионообменных (а) и катионообменных (б) мембран при  $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $V=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ,  $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  (а),  $h=5,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  (б)

Обнаружено, что максимальная степень турбулизованности раствора в случае анионообменных мембран была у поверхности мембраны МА-41М (рис.3а), а для катионообменных – у поверхности мембраны МК-40/Nf (рис.3б).

## Заключение

Таким образом, отмечена высокая шумовая составляющая колебаний концентрационного поля в растворе на границе с мембраной МА-41М, характеризующейся химической и термической устойчивостью функциональных групп, обладающих низкой каталитической активностью по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды.

Установлено, что гидрофобизация поверхности мембраны способствует более интенсивному электроконвективному перемешиванию раствора, что обусловлено ростом скорости скольжения жидкости на межфазной границе.

*Выражаем благодарность проф. Письменской Н.Д. (КубГУ, г. Краснодар) за предоставление модифицированных образцов мембран.*

## Список литературы

1. 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.
2. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorichuk O.V. et al. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electro dialysis by means of laser-interferometry // *Desalination*. 2006. Vol. 192. P. 408-414.
3. Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И. и др. Диффузионные пограничные слои на границе мембрана-раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т.5. № 4. С.545-560.
4. 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.
5. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д. и др. Спектральные свойства флуктуаций концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах с катионообменной мембраной МК-40 // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т.9. Вып.2. С. 196-207.
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., 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.
8. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Zhiltsova A.V. et al. The oscillation of concentration field at the membrane-solution interface and transport mechanisms under overlimiting current // *Desalination and water treatment*. 2010. Vol. 14. P. 214-219.
9. 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.

10. Колубин 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.

11. 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; тел.: (473)2208828

**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

**Малыхин Михаил Дмитриевич** – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Коротков Дмитрий Владимирович** – студент химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Kolganov Vladimir I.** – the competitor for science degree of Master Sci. Chem. of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: [vladimirigorevich91@mail.ru](mailto: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](mailto:elmara_09@inbox.ru)

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

**Malykhin Mikhail D.** – PhD in chemistry, senior researcher of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Korotkov Dmitriy V.** – the student of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh