

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Кафедра физической химии

КУРСОВАЯ РАБОТА

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНКУРЕНТНОГО ПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ,
ОСЛОЖНЕННОЙ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ
ПРОТОНИРОВАНИЯ-ДЕПРОТОНИРОВАНИЯ

Работу выполнила  04.06.2018 К.А. Цыгурина


Факультет _____ Химии и высоких технологий _____ курс 1

Направление 04.04.01 Химия, Профиль Электрохимия

Научный руководитель

канд. хим. наук, доц.  04.06.2018 С.А. Мареев

Нормоконтролер

канд. хим. наук, доц.  04.06.2018 С.С. Мельников

Краснодар 2018

РЕФЕРАТ

Курсовая работа содержит 40 страниц, 17 рисунков, 2 таблицы, 55 литературных источников.

ИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА, ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ, ОТРАВЛЕНИЕ, АМФОЛИТ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Объектом исследования являлась анионообменная мембрана АМХ-Sb в растворе хлорида натрия и дигидрофосфата натрия.

Целью работы было определить причины роста предельного тока на мембране АМХ-Sb после длительной проработки в растворе дигидрофосфата натрия.

Установлено, что после проработки мембраны в растворе дигидрофосфата натрия предельный ток увеличивается на 14 % по сравнению с мембраной, которая то же самое время (около 40 часов под током, 340 всего) и в тех же условиях находилась в растворе NaCl.

Эксперименты показывают, что электропроводность АМХ-Sb и ее толщина растут с увеличением времени контакта с раствором дигидрофосфата натрия. В случае NaCl такие изменения не наблюдаются. Оценки, сделанные по концентрационным зависимостям электропроводности и диффузионной проницаемости, показывают, что числа переноса ионов натрия после контакта с NaH_2PO_4 действительно растут. Но этот рост может увеличить значение предельного тока не более, чем на 1-2%.

Касаемо поверхности мембраны, контактные углы смачивания в обоих случаях снижаются, но их значения между собой близки. Также на поверхности в случае проработки под током в растворе хлорида натрия визуализируются отдельные каверны черного цвета. А в случае проработки в растворе дигидрофосфата натрия на поверхности АМХ-Sb визуализируются многочисленные каверны микрометрового масштаба. Черный цвет этих каверн указывает на то, что их дно в основном устлано гранулами

поливинилхлорида, который трансформировался в полиены. Причиной такой трансформации, по-видимому, является резкое изменение значения рН при переходе из раствора в приповерхностный слой мембраны в сочетании с высокой напряженностью электрического поля на межфазной границе в интенсивных токовых режимах.

Появление геометрической и электрической неоднородности на поверхности мембраны благоприятствует развитию электроконвекции, которое является причиной уменьшения толщины диффузионного слоя. Уменьшение толщины диффузионного слоя ведет за собой увеличение предельного тока.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Аналитический обзор.....	7
1.1 Ионообменные мембраны.....	7
1.2 Электродиализ.....	8
1.3 Понятие «амфолит».....	9
1.4 Методы изучения диффузионной проницаемости мембран.....	12
2 Экспериментальная часть.....	18
2.1 Объекты исследования.....	18
2.1.1 Мембраны.....	18
2.1.2 Растворы.....	19
2.2 Экспериментальная установка для определения вольтамперных характеристик.....	21
2.3 Измерение углов смачивания.....	24
3 Результаты и обсуждения.....	26
3.1 Вольтамперные характеристики мембраны.....	26
3.2 Электропроводность образцов мембраны.....	28
3.3 Числа переноса в мембране.....	29
3.4 Углы смачивания поверхности мембран.....	31
3.5 Изображения поверхности мембран.....	32
Заключение.....	37
Список использованных источников.....	38

ВВЕДЕНИЕ

Дигидрофосфат натрия, как и многие амфолиты, широко используется в пищевой, текстильной, фармацевтической промышленности, при производстве удобрений и корма для животных. С одной стороны, необходимо минимизировать содержание дигидрофосфатов и других анионов ортофосфорной кислоты в сточных водах, с другой стороны эти ионы являются ценными компонентами для производства удобрений.

В настоящее время мембранные технологии популярно использовать в области защиты окружающей среды. Такие технологии являются безреагентными, а, значит, экологически чистыми [1, 2, 3]. Электродиализ является перспективным методом для решения этих задач [4, 5]. Следует заметить, что транспорт дигидрофосфат-ионов в системах с ионообменными мембранами сопровождается реакциями протонирования-депротонирования. Поэтому поведение мембранных систем в растворах дигидрофосфатов отличается от поведения в растворах сильных электролитов (NaCl) [6]. В частности, нами установлено, что предельный ток, определяемый по вольтамперным характеристикам, растет при длительной эксплуатации анионообменных мембран, изготовленных пастовым методом.

Целью работы было определить причины роста предельного тока на мембране AMX-Sb после длительной проработки в растворе дигидрофосфата натрия.

В задачи работы входило:

- получить вольтамперные характеристики гомогенной мембраны AMX-Sb в растворе хлорида натрия до и после длительного контакта с раствором хлорида натрия и дигидрофосфата натрия;
- определить числа переноса противоиона через мембрану AMX-Sb после длительного контакта с раствором хлорида натрия и дигидрофосфата натрия;

- изучить свойства поверхности мембраны AMX-Sb до и после длительного контакта с раствором хлорида натрия и дигидрофосфата натрия;
- проанализировать полученные данные, определить причины, оказывающие существенное влияние на изменение предельного тока на мембране.

1 Аналитический обзор

1.1 Ионообменные мембраны

В настоящее время широко применяются ионообменные мембраны на основе органических полимеров. В зависимости от строения они бывают катионообменные или анионообменные; гомогенные или гетерогенные [7].

Катионообменные мембраны содержат отрицательно заряженные фиксированные группы (сульфогруппы, карбоксильные группы), что позволяет этим мембранам обмениваться с раствором катионами. Анионообменные мембраны содержат положительно заряженные фиксированные функциональные группы (вторичные, третичные амины). Такие мембраны позволяют обмениваться с растворами анионами растворимых соединений. Чем выше селективность мембраны, тем ниже вероятность прохождения через нее коионов. Коионы – это ионы, обладающие одинаковым зарядом с фиксированными функциональными группами.

Гомогенные мембраны представляют собой непрерывную полимерную пленку ионита. Их получают с помощью реакции поликонденсации или метода привитой полимеризации. Они так же могут быть приготовлены простой поликонденсацией мономеров, имеющих фиксированную ионную группу, на устойчивой к агрессивным реагентам пластине для отлива пленки. Например, для получения катионообменной мембраны проводят поликонденсацию фенолсульфоновой или салициловой кислоты с формальдегидом. Конденсация ароматического амина или алифатического полиамина с формальдегидом приводит к получению анионообменной мембраны. В 1962 г. фирмой «Дюпон де Мур» (США) была впервые синтезирована гомогенная сульфокатионитовая мембрана «Нафион» на фторуглеродной основе [8]. Российским аналогом мембраны «Нафион» является мембрана МФ-4СК.

Гетерогенные мембраны получают совмещением раздробленного в мелкий порошок ионита и инертного связующего с дальнейшим формованием в виде пленки [9]. Свойства мембран достаточно сильно зависят от количества исходной ионообменной смолы и от степени ее измельчения. При увеличении содержания ионообменника вместе с увеличением электропроводности и обменной емкости мембраны в значительной степени ухудшается механическая прочность [10]. Поэтому соотношение ионообменника и инертного связующего необходимо подбирать так, чтобы мембраны при использовании не деформировались и не разрушались. Гетерогенные мембраны можно производить практически из любых ионообменных смол. Гетерогенные мембраны обладают положительными и отрицательными свойствами. К положительным относятся высокая механическая прочность, обусловленная армирующей сеткой [11, 9], к отрицательным – высокая водопроницаемость, низкая электропроводность [12, 13], малая сопротивляемость диффузии электролита [14].

Области применения мембран обширны [15], но можно выделить четыре основные:

- процессы разделения веществ: обратный осмос, газоразделение, ультрафильтрация, микрофильтрация, диализ и электродиализ [16, 17];
- системы с контролем массопереноса для введения определенной дозы вещества;
- мембранные реакторы: ферментные и каталитические биосенсорные устройства и ткани искусственных органов;
- энергосберегающие и конверсионные системы, применение в топливных элементах и электролизерах [18].

1.2 Электродиализ

С помощью электродиализа можно осуществлять разделение веществ [19, 20], используя различие в знаке, величине заряда и в подвижности этих

частиц. По сравнению с другими мембранными методами, которые используют часть этих свойств, электродиализ обладает заметными преимуществами. Например, при обратном осмосе из перерабатываемого раствора выделяются заряженные частицы независимо от их величины. При ультрафильтрации значение имеют размер и подвижность ионов, но величина и знак заряда на эффективность очистки не влияют.

Особенно широко применяется электродиализ для переработки амфолит-содержащих растворов [21]. Весьма перспективно совмещать микрофлюидические устройства с диализом или электрофорезом, что позволяет в тысячу раз сконцентрировать некоторые биомолекулы из нативных сред для дальнейшего анализа [22]. Подобные комбинации дополняют традиционные методы, в которых электролиз используется для обработки растворов, содержащих серную кислоту, диоксид углерода, очистки и фракционирования аминокислот, лекарств. Другим важным применением электродиализа в будущем может стать извлечение питательных ионов (аммоний, фосфаты, калий) из сточных вод. Таким образом можно одновременно обеззараживать сточные воды и концентрировать питательные ионы в форме, усваиваемой растениями для производства удобрений.

Так как у амфолитов имеются полярные группы, они могут взаимодействовать с водой, менять свой заряд в зависимости от кислотности среды. Механизмы переноса в таких системах отличаются от механизмов в системах с сильным электролитом [23]. Все эффекты, вызванные этим отличием, связаны с трансформациями амфолитов из заряженных форм в незаряженные и наоборот. Оба вида таких трансформаций успешно используются в промышленности.

1.3 Понятие «амфолит»

В настоящее время термин «амфолит» имеет несколько трактовок. Каждое из них основывается на одну из теорий кислот и оснований.

Исторически первой такой теорией является теория электролитической диссоциации Аррениуса-Оствальда. Согласно данной теории [24] «кислотой является всякое водородсодержащее соединение, в водном растворе образующее ионы водорода, а основанием является всякое гидроксилсодержащее соединение, в водном растворе образующее ионы гидроксила». Из их теории следует, что амфолитом называется вещество, которое может обладать и кислотными и основными свойствами, то есть благодаря диссоциации может образовывать и протоны, и гидроксил ионы (например, аминокислоты).

Позднее, независимо друг от друга, датский ученый Й. Н. Бренстед и английский ученый Т. М. Лоури сформулировали иное определение кислот и оснований, согласно которому «кислота – это вещество, стремящееся отдать протоны, а основание – вещество, стремящееся присоединить протоны» [25]. Вещества, которые могут отдавать или принимать протоны называются протолитами. Для некоторых из них характерно проявление как кислотных, так и основных свойств, в зависимости от присутствия донора или акцептора протонов. Такие протолиты имеют название «амфолиты».

Вода является протолитом, так как она способна принимать и отдавать протоны:



Суммарная реакция самопроизвольного разложения воды выглядит следующим образом:



Константу химического равновесия реакции автопротолиза можно определить подобным образом:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}, \quad (4)$$

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}, \quad (5)$$

где K_{H_2O} – это ионное произведение воды. Очень низкие значения этого произведения говорят о том, что степень диссоциации низкая.

В 1923 г Г. Н. Льюис объединил все кислотно-основные теории, существующие на тот момент [26]. Согласно его теории «основание – это такое соединение, которое может предоставить электронную пару для образования ковалентной связи, а кислота – это такое соединение, которое может принять электронную пару с образованием ковалентной связи».

Существуют так же другие теории кислот и оснований, но они не находят широкого применения, так как обладают рядом недостатков [25].

Так, согласно всем современным представлениям, основанным на протонно-электронных теориях Бренстеда и Льюиса [27], амфолиты – это такие вещества, которые способны при диссоциации или взаимодействии с растворителем (водой) вызывать изменение кислотности среды или изменять свой заряд в зависимости от кислотности среды.

Согласно данному определению к амфолитам можно отнести воду, гидроксиды некоторых металлов (Al, Zn, Cr), гидроанионы многоосновных органических и неорганических кислот (угольная, фосфорная), соединения, в которых могут содержаться две различные кислотно-основные группы, например, аминокислоты.

Соответственно, водные растворы амфолитов – это растворы всех «кислых солей», аминокислот, катионокислот. Во всех этих растворах есть частицы, которые могут предоставить или присоединить протон.

1.4 Методы изучения диффузионной проницаемости мембран

Диффузионную проницаемость мембран можно экспериментально определять несколькими методами. Обычно их делят на стационарные и нестационарные, в соответствии с тем, какому закону Фика они подчиняются (первый и второй закон Фика, соответственно):

$$J_i = -D_i \frac{dC}{dx} \quad (6)$$

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (7)$$

где J_i – поток вещества;

D_i – коэффициент диффузии;

C – концентрация;

τ – время.

Было определено, что коэффициенты диффузии ионов в мембранах правильнее определять стационарными методами, когда выполняется условие [34]:

$$\operatorname{div} J = 0 \quad (8)$$

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембран может быть определен в непроточной ячейке периодического действия (рисунок 1) [28]. Эксперимент проводится при термостатировании ячейки ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). В ячейке есть две камеры объемом по 100 см^3 , изготовленных из оргстекла. Они разделены исследуемой мембраной. В камеру I наливают электролит заданной концентрации, с которым предварительно мембрана была приведена в равновесие. В камеру II наливают дистиллированную воду.

В эту же камеру помещают электроды, которые будут регистрировать электропроводность. В каждой ячейке также находится мешалка, которая обеспечивает перемешивание растворов со скоростью 600 об/мин. Псевдостационарные условия эксперимента обуславливаются тем, что концентрация электролита в обеих частях ячейки в ходе эксперимента практически не изменяется. Таким образом, поток электролита через мембрану имеет постоянное значение:

$$J = P \frac{\Delta C}{d_{\text{мб}}} \quad (9)$$

где P – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны;

$d_{\text{мб}}$ – толщина мембраны;

ΔC – концентрация раствора в камере I.

Концентрация раствора в камере II принимается равной нулю, что справедливо при малом времени проведения эксперимента.

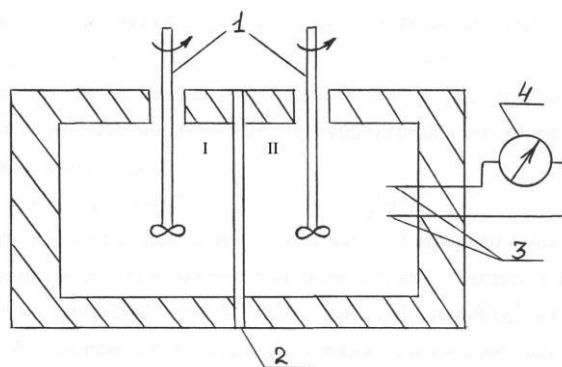
Согласно уравнениям материального баланса:

$$P = \frac{d_{\text{мб}} V dC}{S C_0 d\tau} \quad (10)$$

где V – объем дистиллированной воды в камере;

C_0 – концентрация электролита в камере I;

S – площадь поверхности мембраны, контактирующей с раствором.



1 – мешалка; 2 – мембрана; 3 – платинированные электроды; 4 –
кондуктометр

Рисунок 1 – Схема установки непроточной ячейки периодического действия для измерения диффузионной проницаемости мембран

После начала эксперимента через равные промежутки времени регистрируется электропроводность системы. Это продолжается до тех пор, пока $\frac{dC}{d\tau}$ не примет постоянного значения. Его рассчитывают из зависимости электропроводности системы (которая функционально связана с концентрацией электролита) от времени с начала эксперимента.

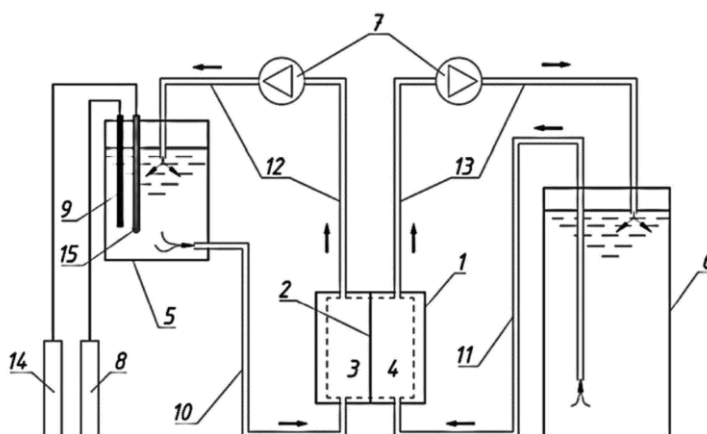
Несмотря на простоту установки, данный метод имеет и недостатки. К ним относят: неизвестность величины толщины диффузионного слоя и изменение концентрации растворов в камерах I и II.

Поэтому для определения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран используют также проточные ячейки. В данной работе использовалась модификация методики определения диффузионных характеристик в проточных ячейках, разработанная в [29]. Схема установки изображена на рисунке 2.

Конструкция двухкамерной ячейки 1 изображена на рисунке 3. Исследуемая мембрана 2 зажимается между рамками 17. При этом между ними, а также между рамками 17 и прижимными плитами 19 помещают резиновые прокладки 16 для герметизации двухкамерной ячейки 1. Раствор в камеры 3 и 4 подается снизу вверх через каналы 20, имеющие выходы в виде щелевидных прорезей 21 на горизонтальных плоскостях отверстия 18, что

обеспечивает ламинарное равномерное течение раствора внутри камер. Штуцеры 22, являющиеся трубками, вводят в каналы 20 рамки 17 для соединения двухкамерной ячейки 1 со шлангами 10-13.

Измерение диффузионных характеристик проводят в отсутствии токовых режимов в двухкамерной ячейке 1, в которую устанавливается исследуемая мембрана 2. Перед опытом емкость 5 заполняется свежей порцией дистиллированной воды. В емкости 6 находится раствор электролита необходимой концентрации. По шлангам 10, 11 посредством работы насосов 7 жидкости из 5 и 6 прокачивают соответственно через камеры 3 и 4 двухкамерной ячейки 1, разделенные исследуемой мембраной 2, и по шлангам 12, 13 поступают обратно в емкости 5 и 6 соответственно.

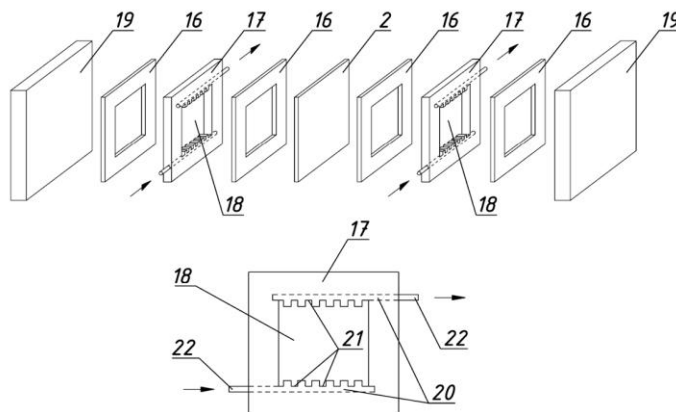


1 – двухкамерная ячейка; 2 – исследуемая мембрана; 3 и 4 – проточные камеры ячейки 1; 5 – емкость с дистиллированной водой; 6 – емкость с раствором электролита заданной концентрации; 7 – насосы; 8 – кондуктометр; 9 – кондуктометрическая ячейка; 10-13 – шланги; 14 – иономер «Эксперт002»; 15 – комбинированный электрод для рН-метрии

Рисунок 2 – Схема установки для измерения коэффициента диффузионной проницаемости мембран

Скорости подачи растворов через камеры 3 и 4 двухкамерной ячейки 1 устанавливаются независимо перед каждым экспериментом и равны между собой. Концентрация, электропроводность и рН раствора в емкости 5

непрерывно регистрируется через заданные промежутки времени с помощью кондуктометра 8 и иономера «Эксперт002» 14 электрически соединенных с кондуктометрической ячейкой 9 и комбинированным электродом для рН-метрии 15 соответственно.



2 – исследуемая мембрана, 16 – резиновые прокладки, 17 – рамки из инертного материала, 18 – прямоугольные отверстия, 19 – прижимные плиты из инертного материала, 20 – канал, 21 – щелевидные прорезы, 22 – штуцеры

Рисунок 3 – Схема проточной ячейки для измерения диффузионной проницаемости мембран

При этом получают кинетические зависимости увеличения концентрации в камере 3 и рассчитывают значения диффузионной проницаемости и потока электролита. Толщину диффузионного слоя δ рассчитывают комбинацией уравнений Левека и Пирса:

$$\delta = \frac{1}{1,47} \sqrt[3]{L \times h \times D \times \bar{V}} \quad (11)$$

где L и h – длина и ширина канала, соответственно, в см;

D – коэффициент диффузии электролита (см²/с);

\bar{V} – средняя линейная скорость протока раствора (см/с).

Скорость рассчитывают следующим образом:

$$\bar{V} = \frac{W}{h * a} \quad (12)$$

где W – объемная скорость протока раствора;

h и a – расстояние от мембраны до противоположной гладкой стенки и ширина проточной камеры, соответственно.

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Мембраны

Исследуемой являлась мембрана AMX-Sb японского производства. В качестве вспомогательных мембран были выбраны серийно выпускаемые гетерогенные мембраны МА-41 и МК-40.

МА-41 – гетерогенная анионообменная мембрана российского серийного производства, выпускается компанией «Щекиноазот». Состоит из анионитовой смолы АВ-17, инертного связующего – полиэтилена и армирующего материала – капрона. В качестве фиксированных ионогенных групп мембраны в большей степени выступают четвертичные аммониевые основания (бензилтриметиламмоний). Так как мембрана гетерогенная, то доля проводящих участков у нее около 0,18 [30].

МК-40 – гетерогенная катионообменная мембрана российского производства, так же выпускаемая компанией «Щекиноазот». Состоит из катионитовой смолы КУ-2, инертного связующего – полиэтилена и армирующего материала – капрона. В качестве фиксированных ионогенных групп мембраны выступают сульфокислотные группы.

Гомогенная мембрана AMX-Sb (фирма-производитель Astom, Tokuyama Soda, Япония) изготавливается «пастовым методом» [31]. Инертным связующим является поливинилхлорид. Матрицей ионообменного материала является случайно сшитый сополимер стирола и дивинилбензола с преимущественно триалкилзамещенными аммониевыми основаниями в качестве фиксированных групп. Согласно работе [32], в мембранах присутствуют вторичные и третичные аминогруппы, количество которых в процессе хранения и эксплуатации увеличивается.

Установлены некоторые равновесные характеристики эксплуатируемых мембран [34]. Они представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Равновесные характеристики мембран

Мембрана	Толщина, мкм	Плотность, г/см ³	Влагосодержание, %	Обменная емкость, ммоль/см ³
МА-41	545±10	1,16±0,02	30±5	1,25±0,02
МК-40	550±10	1,12±0,02	30±5	1,80±0,02
АМХ-Sb	130±10	1,14±0,02	25±5	1,33±0,03

2.1.2 Растворы

Эксперимент проводился в двух растворах – хлориде натрия и дигидрофосфате натрия. Наибольший интерес представляет дигидрофосфат, так как он является амфолитом [27] и механизмы переноса через мембрану в таких растворах менее изучены, чем в хлориде натрия. Также фосфаты являются компонентами многих сточных вод с предприятий, коммунальных стоков, используются для приготовления буферных растворов, в медицине.

Структурная формула дигидрофосфата изображена на рисунке 4.

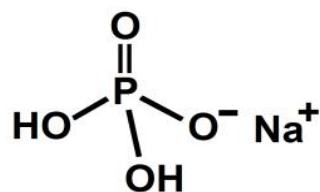
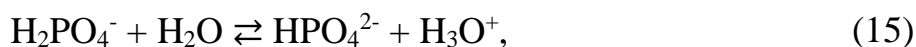


Рисунок 4 – Структурная формула дигидрофосфата натрия

Как и все амфолиты, ортофосфорная кислота вступает в реакции с водой:





Константы ионизации для первой, второй и третьей ступени равны соответственно $6,92 \cdot 10^{-3}$, $6,17 \cdot 10^{-8}$, $4,79 \cdot 10^{-13}$ моль/дм³ [33]. На рисунке 5 можно увидеть, какая доля фосфата, гидрофосфата или дигидрофосфата находится в растворе при определенном рН.

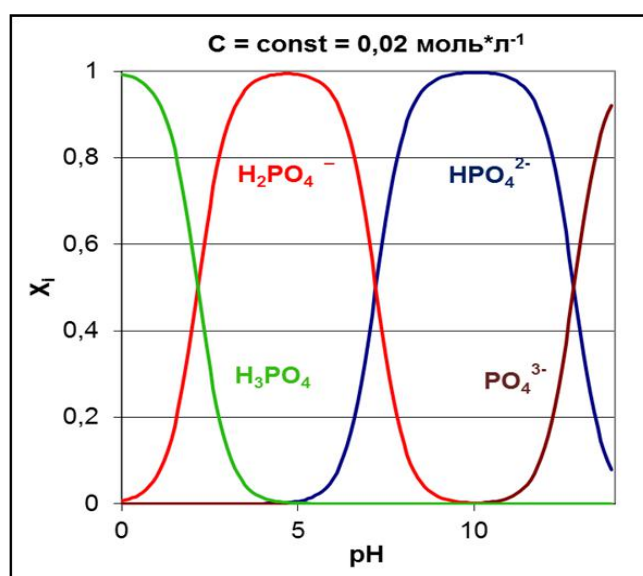


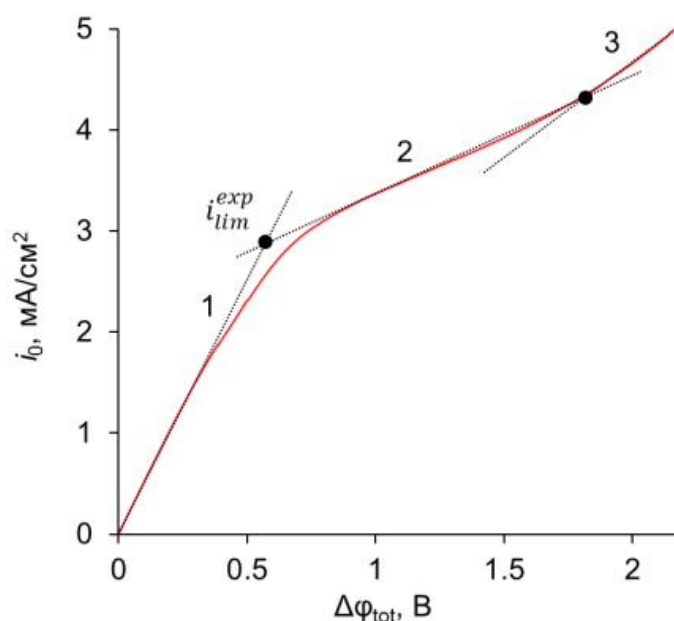
Рисунок 5 – Содержание в растворе ортофосфорной кислоты и ионов дигидрофосфата, гидрофосфата и фосфата (в мольных долях) в зависимости от рН среды

В растворе с $\text{pH}=0,5$ находятся только молекулы ортофосфорной кислоты, при $\text{pH}=5$ ортофосфорная кислота практически полностью диссоциирует и находится в форме дигидрофосфата. При дальнейшем увеличении pH ($10,0$) возрастает доля гидрофосфат-аниона. В промежуточных значениях кислотности среды в растворе находится смесь анионов [34].

Соли фосфорной кислоты хорошо растворимы в воде, при увеличении температуры растворимость растет.

2.2 Экспериментальная установка для определения вольтамперных характеристик

Типичная вольтамперная характеристика (ВАХ) ионообменной мембраны показана на рисунке 6.



1 – начальный (омический) участок, 2 – участок наклонного плато,
3 – участок сверхпределных токов

Рисунок 6 – Пример типичной вольтамперной характеристики ионообменной мембраны

Вольтамперные характеристики (ВАХ) можно получать на различных установках с разным расстоянием между измерительными капиллярами. Полученные ВАХ можно сравнивать только после специальной обработки экспериментальной кривой. Так называемую приведенную ВАХ получают путем вычитания из измеренного скачка потенциала $\Delta\varphi_{tot}$ омической составляющей RI : $\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{tot} - RI$, где R – омический вклад сопротивления неполяризованной мембранной системой. Он определяется из угла наклона ВАХ при токе, стремящемся к нулю.

На рисунке 7 представлены полученная в эксперименте (рисунок 7а) и приведенная (рисунок 7б) ВАХ.

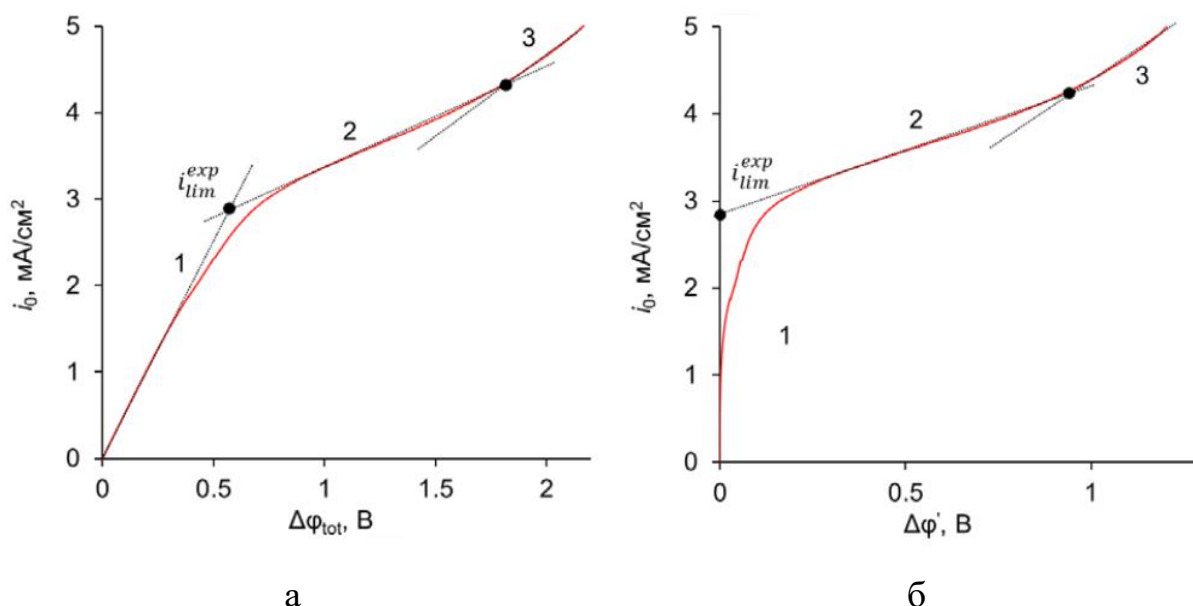


Рисунок 7 – Экспериментальная (а) и приведенная (б) ВАХ

ВАХ имеет три характерных участка. Первый участок линейный, он характеризуется равномерным ростом плотности тока при повышении напряжения. Несмотря на это, скачок потенциала на данном участке не чисто омический, в него входят также диффузионные скачки потенциала диффузионного слоя и межфазные доннановские скачки потенциала на обеих границах мембраны с раствором. Следующий участок называется «плато» и характеризуется резким возрастанием омического и диффузионного скачков

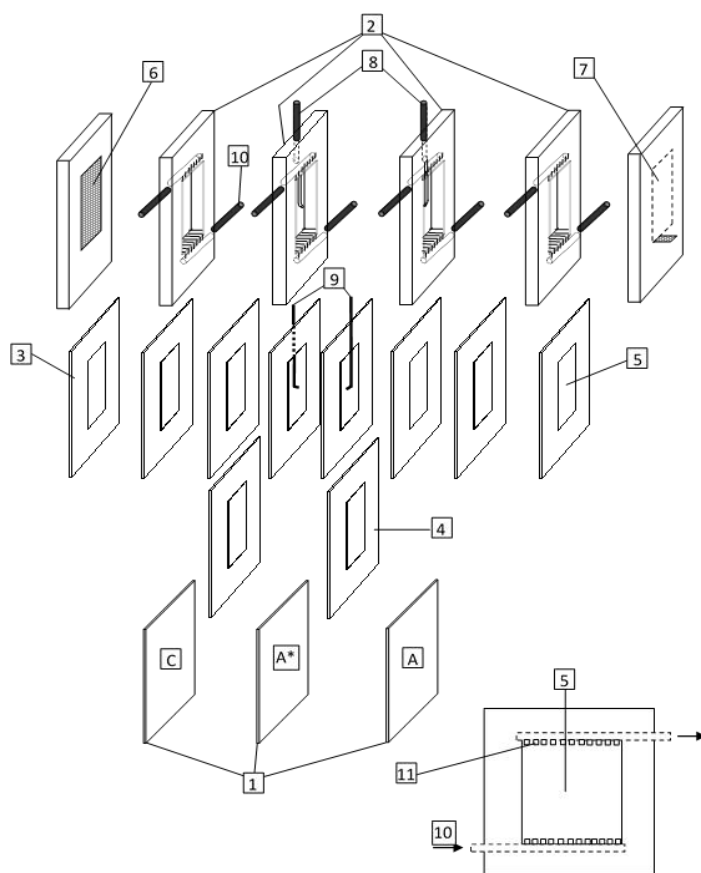
потенциала за счет снижения концентрации раствора в приповерхностном слое мембраны. Это происходит при приближении плотности тока к своему предельному значению. Третий участок носит название «участок сверхпредельных токов». В этом случае плотность тока значительно возрастает благодаря появлению дополнительных механизмов переноса (электроконвекция, гравитационная конвекция, диссоциация воды, эффект экзальтации) [35, 36, 37].

В электрохимической ячейке проточного типа помимо электрохимических характеристик также можно определять и массообменные характеристики, такие как числа переноса. Числа переноса – это доля электричества, перенесенная данным сортом ионов [23]. В зависимости от того, происходит процесс в растворе или в мембране, доля переносимого электричества может изменяться. Чем выше селективность мембраны к определенному сорту ионов, тем больший вклад эти ионы вносят в суммарный ток. Из этого следует, что у данных ионов числа переноса через мембрану будут больше, чем у других.

В случае раствора хлорида натрия через анионообменную мембрану переносятся ионы Cl^- и OH^- , причем, при переходе тока в сверхпредельную область, доля тока, переносимого ионами OH^- растет из-за генерации H^+ , OH^- ионов на границе мембрана/раствор [38]. Об этом свидетельствует изменение рН раствора в камере обессоливания.

ВАХ мембраны были получены в четырехкамерной ячейке. Рабочая площадь мембраны равна 4 см^2 , межмембранное расстояние 6,6 мм, раствор через ячейку течет самотеком со скоростью $0,55 \text{ см}^3/\text{с}$.

Схема электрохимической ячейки, в которой проводились измерения [36, 39], изображена на рисунке 8.



Мембраны (1); пластиковые рамки (2); резиновые прокладки (3, 4); квадратные отверстия (5); катод (6); анод (7); стеклянные капилляры Лутгина (8); хлорсеребряные электроды (9); отверстия (штуцеры) (10); специальная гребенка (11); исследуемая мембрана (A*); катионообменная мембрана (C); анионообменная мембрана (A)

Рисунок 8 – Схема электрохимической ячейки

2.3 Измерение углов смачивания

Для измерения углов смачивания было разработано множество способов, включающих в себя методы геометрических расчетов [40], интерференционной микроскопии [41], прикрепленного пузырька [42], поднятия жидкости по капилляру или вертикальной пластинке [43], а также аксисимметричного анализа формы капли по ее профилю [44] или диаметру [45]. История развития этих методов подробно освещена в обзоре [46]. В

настоящее время наиболее популярны два метода: метод пластинки Вильгельми [47] и метод покоящейся капли [48].

По методу пластинки Вильгельми плоский ровный образец погружается в исследуемый раствор (называемый тестовой жидкостью) и извлекается из него; в процессе регистрируется форма мениска для определения динамического угла смачивания и нагружение динамометра для оценки работы адгезии. Отмечается [49], что к недостаткам данного метода относятся неточность измерений при использовании неровных, набухающих образцов, а также зависимость результатов измерений от влажности. Это затрудняет применение данного метода к исследованию свойств ионообменных материалов.

В методе покоящейся капли исследуемый образец помещается в камеру с поддерживаемой атмосферой насыщенного пара тестовой жидкости. После установления равновесия на образец наносится тестовая капля, в процессе чего регистрируется профиль капли для определения угла смачивания. В наиболее простом исполнении данного метода измеряются статические углы смачивания: капля жидкости объемом 5-10 мкл падает на исследуемый образец с некоторой высоты.

Заклучено [50], что, используя метод покоящейся капли, можно получить воспроизводимые результаты, работая со сравнительно простыми установками.

Для данной работы был выбран метод покоящейся капли, схема установки изображена на рисунке 9.

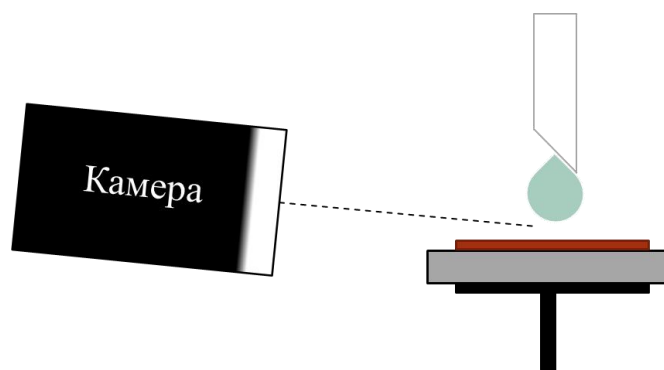


Рисунок 9 – Схема установки для измерения углов смачивания поверхностей методом покоящейся капли

3 Результаты и обсуждения

3.1 Вольтамперные характеристики мембраны

На рисунке 10 представлены приведенные вольтамперные характеристики образцов АМХ-Sb, после длительной (340 часов) эксплуатации мембраны в растворах NaCl и NaH₂PO₄. Установлено, что после проработки мембраны в растворе дигидрофосфата натрия предельный ток, i_{lim} , увеличивается на 14% по сравнению с мембраной, которая то же самое время и в тех же условиях находилась в растворе NaCl.

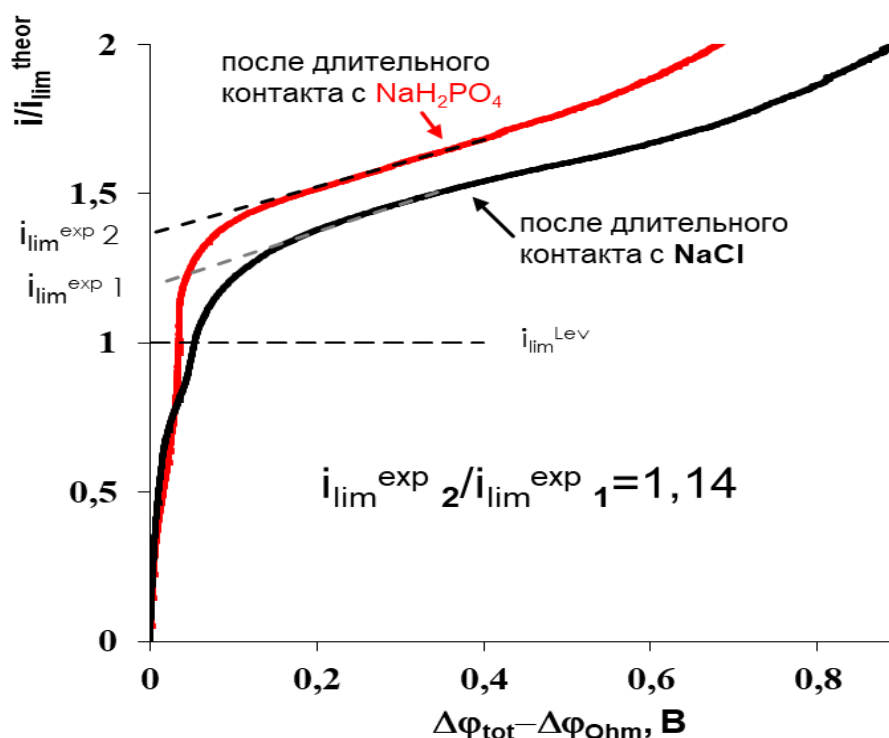


Рисунок 10 – Приведенные вольтамперные характеристики мембраны AMX-Sb, после ее длительной эксплуатации в растворах NaCl и NaH₂PO₄.

Исследования проведены в 0,02 М растворе NaCl

Из известного уравнения Пирса (19) следует, что причиной наблюдаемого явления могут быть либо уменьшение толщины диффузионного слоя, либо снижение эффективного числа переноса противоиона.

$$i_{lim} = \frac{DC^0F}{\delta(T_i - t_i)} \quad (19)$$

Здесь C^0 – это концентрация электролита в объеме раствора;

D – коэффициент диффузии электролита;

F – константа Фарадея;

δ – толщина диффузионного слоя;

T_i – эффективное число переноса противоиона в мембране;

t_i – число переноса противоиона в растворе.

Первое явление может быть обусловлено изменением характеристик поверхности, которое способствует развитию электроконвекции. Второе явление может быть вызвано изменением структуры мембраны.

3.2 Электропроводность образцов мембраны

Действительно, из эксперимента видно, что электропроводность АМХ-Sb (рисунок 11) и ее толщина (рисунок 12) растут с увеличением времени контакта с раствором дигидрофосфата натрия. В случае хлорида натрия такие изменения не наблюдаются.

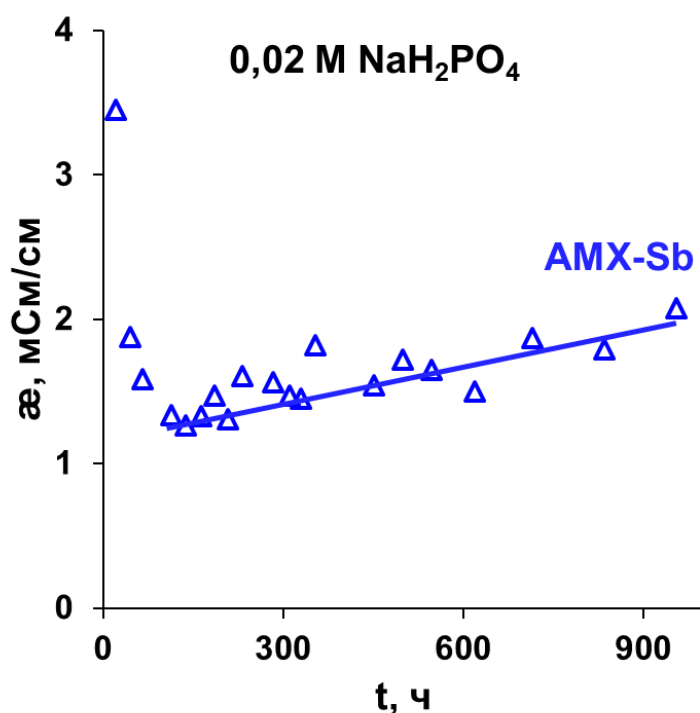


Рисунок 11 – Кинетическая зависимость электропроводности мембраны АМХ-Sb в растворе NaH_2PO_4

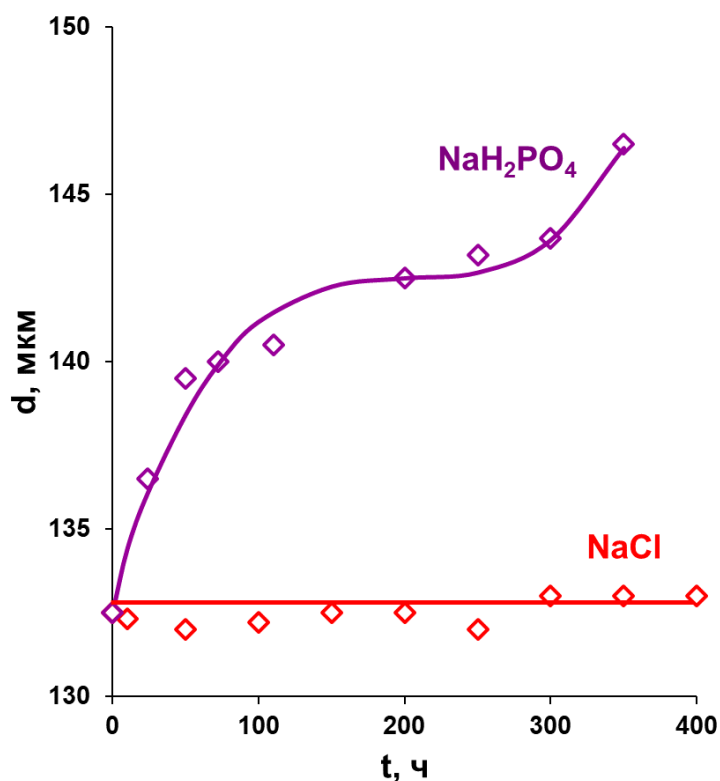


Рисунок 12 – Кинетическая зависимость мембраны AMX-Sb в растворах NaCl и NaH₂PO₄

Эти изменения, по-видимому, связаны с растяжением полимерной матрицы мембраны при внедрении в поры сильно гидратированных ионов дигидрофосфата.

3.3 Числа переноса в мембране

Оценки, сделанные по алгоритму, описанному в [51] с использованием концентрационных зависимостей электропроводности (рисунок 13) и диффузионной проницаемости (рисунок 14) обоих образцов в растворе хлорида натрия, показывают, что числа переноса коионов в мембране после контакта с раствором дигидрофосфата натрия действительно растут.

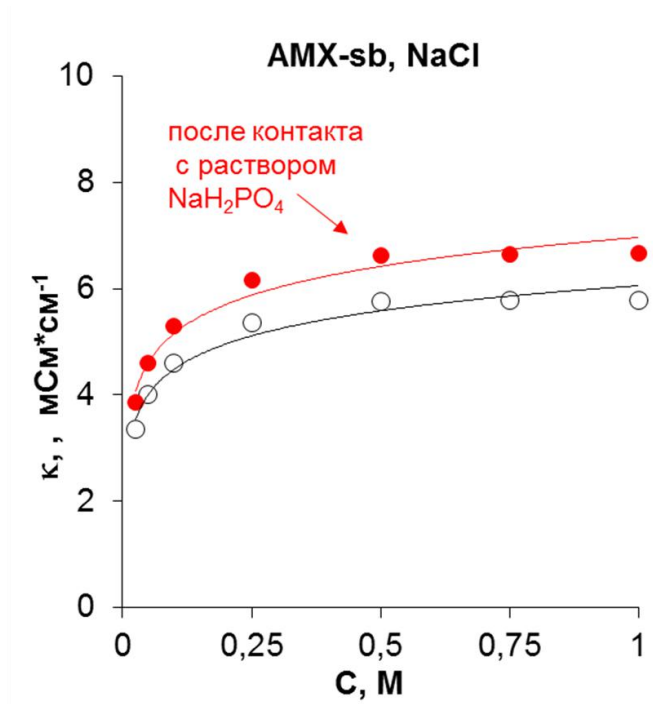


Рисунок 13 – Концентрационные зависимости электропроводности обоих образцов мембраны AMX-Sb в растворе NaCl

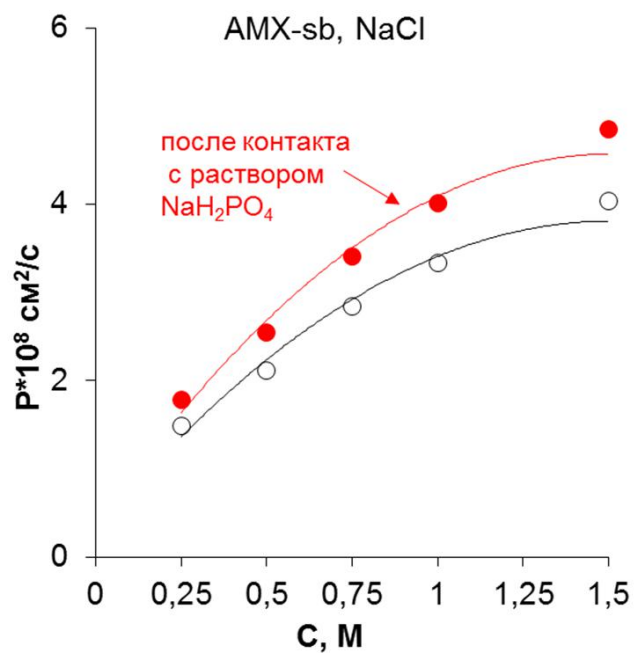


Рисунок 14 – Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости обоих образцов мембраны AMX-Sb в растворе NaCl

Но этот рост может увеличить значение предельного тока не более, чем на 1-2% (исходя из расчетов по уравнению Левека).

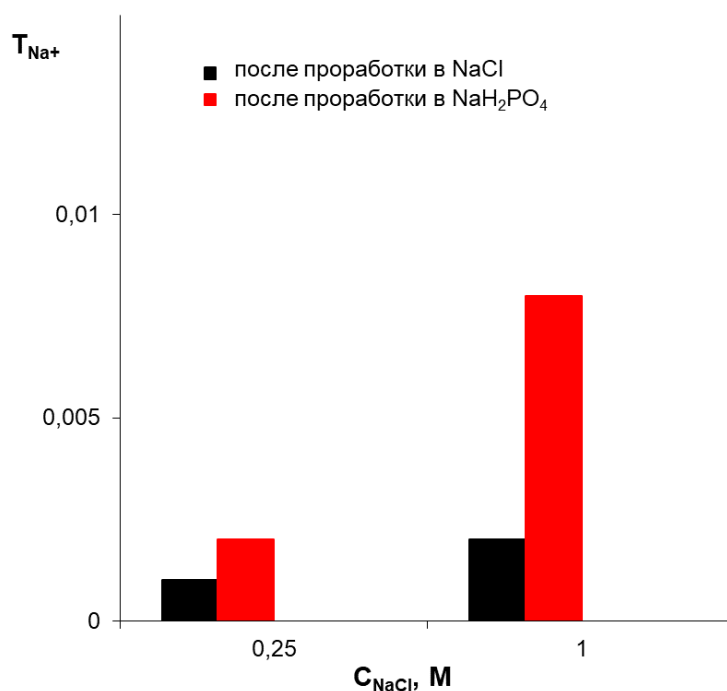


Рисунок 15 – Эффективные числа переноса коиона через исследуемые образцы мембран AMX-Sb

Таким образом, изменения чисел переноса коионов не могут быть причиной наблюдаемого роста предельного тока.

3.4 Углы смачивания поверхности мембран

В то же время, эксплуатация в электродиализной ячейке ведет к заметным изменениям характеристик поверхности.

Полученные значения углов смачивания поверхности влажной мембраны AMX-Sb представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Полученные значения углов смачивания мембраны AMXSb

Мембрана	Угол смачивания, градусы
AMX-Sb _{исходная}	63±3
AMX-Sb _{после NaCl}	53±3
AMX-Sb _{после NaH₂PO₄}	49±3

По полученным результатам видно, что контактные углы смачивания снижаются по сравнению с исходными значениями. Но оказываются близкими и в случае проработки в растворе хлорида натрия, и в случае проработки в растворе дигидрофосфата натрия.

3.5 Изображения поверхности мембран

Совсем другая картина наблюдается при сравнении оптических изображений поверхности. В случае проработки под током в растворе хлорида натрия визуализируются отдельные каверны черного цвета (рисунок 16а). А в случае проработки в растворе дигидрофосфата натрия на поверхности АМХ-Sb визуализируются многочисленные каверны микрометрового масштаба (рисунок 16б).

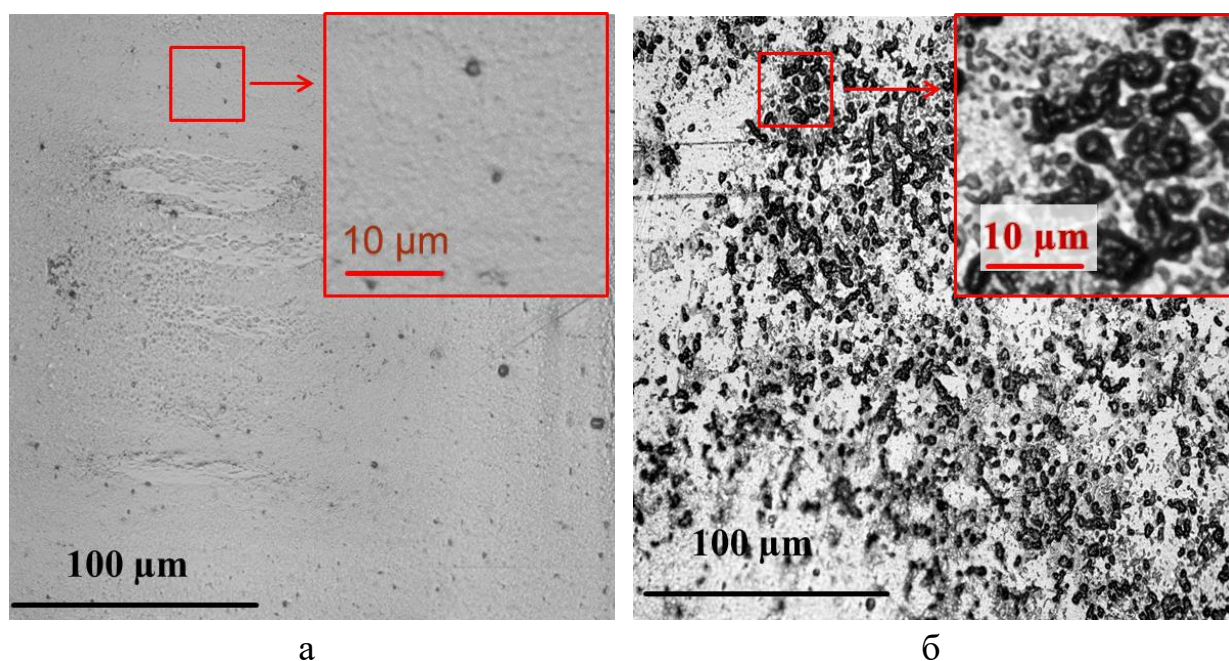


Рисунок 16 – Оптические изображения поверхности мембраны АМХ-Sb после эксплуатации образцов в растворах NaCl (а) и NaH₂PO₄ (б)

Черный цвет этих каверн указывает на то, что их дно в основном устлано гранулами инертного наполнителя поливинилхлорида, который трансформировался в полиены [52, 53]. Эти данные подтвердились при

анализе изображений, полученных с использованием сканирующей электронной микроскопии.

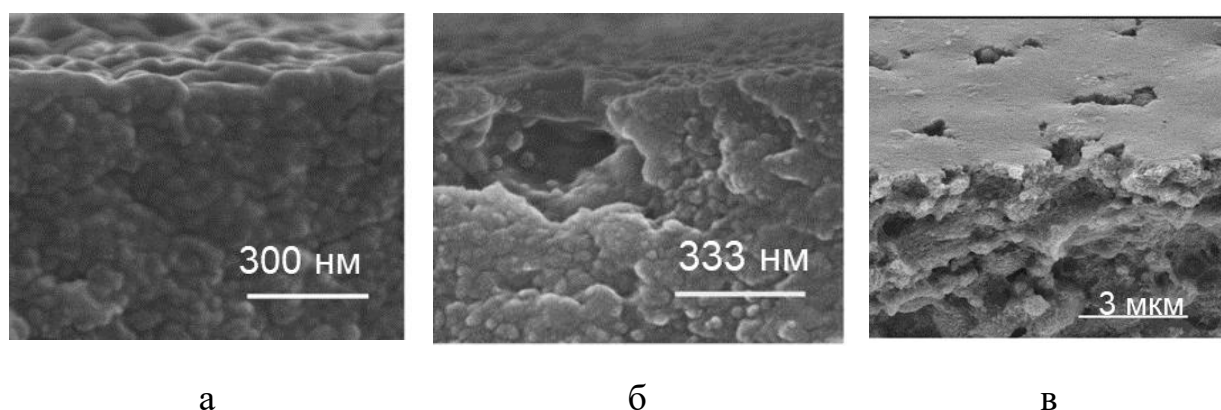


Рисунок 17 – СЭМ-изображения срезов мембраны AMX-Sb до эксплуатации (а) и после эксплуатации 100 часов (б) и 150 часов (в)

Эти гранулы появляются на поверхности вследствие деструкции ионообменного материала по реакции Гофмана [54]. Протекание этих химических реакций на границе AMX-Sb/раствор NaH_2PO_4 , по-видимому, стимулируется резким изменением значения pH при переходе из раствора в приповерхностный слой мембраны в сочетании с высокой напряженностью электрического поля на межфазной границе в интенсивных токовых режимах.

Образование этих многочисленных каверн приводит к росту электрической и геометрической неоднородности поверхности. В результате тангенциальная составляющая электрического поля у границы мембрана/раствор растет, то есть создаются условия благоприятные для развития равновесной электроконвекции [55].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Замечено, что в ходе эксплуатации мембран, изготовленных пастовым методом, в растворе дигидрофосфата натрия растет предельный ток. Данное явление могло бы быть вызвано уменьшением эффективного числа переноса противоиона в мембране либо уменьшением толщины диффузионного слоя.

Выявлено, что числа переноса противоиона в мембране действительно уменьшаются. Оценки, сделанные с использованием уравнения Левека, показали, что предельный ток увеличивается, но вклад в прирост тока осуществляется не более чем на 1-2%.

При анализе поверхности обнаружены структурные изменения – деградация ионообменного материала по реакции Гофмана, а также появление многочисленных каверн в случае раствора дигидрофосфата натрия. Эти изменения могут быть вызваны резким изменением значения рН при переходе из раствора в приповерхностный слой мембраны в сочетании с высокой напряженностью электрического поля на границе раздела фаз в интенсивных токовых режимах.

Появление геометрической и электрической неоднородности на поверхности мембраны благоприятствует развитию электроконвекции, которое является причиной уменьшения толщины диффузионного слоя.

Таким образом, деградация ионообменного материала может приводить к положительным эффектам, в частности – росту предельного тока и, как следствие, к возможности увеличения массопереноса.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 16-48-23085 р_а «Природа предельного тока в системах с ионообменными мембранами при электродиализной переработке амфолит-содержащих растворов».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Письменная, Н. Д. Методы защиты среды обитания в техносфере: учеб. пособие / Н. Д. Письменная, В. В. Ганыч, В. В. Никоненко. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т. – 2007. – 140с.

2 Березина, Н. П. Электрохимия мембранных систем / Н. П. Березина. – Краснодар: Кубан. гос. ун-т, – 2009. – С.7.

3 Strathmann, H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes / H. Strathmann. – Amsterdam: Elsevier, – 2004. – 360p.

4 Жуков, А. И. Методы очистки производственных сточных вод / А. И. Жуков, И. Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер – М.: Химия. – 1996. – 345с.

5 Бобрешова, О. В. Транспорт аминокислот в электромембранных системах / О. В. Бобрешова, И. В. Аристов, П. И. Кулинцов, Л. А. Хрыкина, О. Ю. Мамаева, Э. М. Балавадзе // Мембраны. Критические технологии. – 2000. – №7. – С. 3-12.

6 Belashova, E. Modelling of complex solution transport through ion-exchange membrane in the electro dialysis system / V. Nikonenko, N. Pismenskaya, G. Pourcelly, P. Sistat, S. Lacour // Ion Transport in Inorg. and Org. Membranes, – 2015 P. 51-52.

7 Гельферих, Ф. Иониты. – М.: Иностран. лит. – 1962. – 490с.

8 Мазанко, А. Ф. Промышленный мембранный электролиз / А. Ф. Мазанко, Г. М. Камарьян, О. П. Ромашин – М.: Химия, – 1989. – 236с.

9 Шапошник, В. А. Подвижности ионов в гетерогенных катионитовых мембранах / В. А. Шапошник, И. В. Дробышева, Л. П. Заваленкова // Электрохимия. – 1979. – Т.15. №8. – С.1201.

10 Березина, Н. П. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Г. А. Дворкина, Н. В. Шельдешов. – Краснодар: КубГУ. – 1999. – 82с.

11 Ярославцев, А. Б. Мембраны и мембранные технологии / Коллектив авторов. Отв. редактор А. Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, – 2013. – 612с.

12 Дворкина, Г. А. Влияние структуры ионообменных мембран на их электропроводящие свойства, дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.04 / Дворкина Галина Александровна. – Краснодар, 1988. – 209с.

13 Пивоваров, Н. Я. Влияние гетерогенности ионообменных мембран на предельный ток и вид вольтамперных характеристик / Н. Я. Пивоваров, В. П. Гребень, В. Н. Кустов, А. П. Голиков, И. Г. Родзик // Электрохимия. – 2001. – Т.37, №8. – С. 941-952.

14 Письменская, Н. Д. Электропроводность катионо- и анионообменных мембран в растворах амфолитов / Н. Д. Письменская, Е. И. Белова, В. В. Никоненко, К. Ларше // Электрохимия. – 2008. – Т.44, №11. – С. 1381-1387.

15 Гребенюк, В. Д. Обессоливание воды ионитами / В. Д. Гребенюк, А. А. Мазо. – М.: Химия. – 1980. – 256с.

16 Хванг, Т. Мембранные процессы разделения / Т. Хванг, С. Каммермейер; под ред. Ю. И. Дытнерского. – М.: Химия. – 1981. – 464с.

17 Pismenskaya, N. D. Lower rate of $H^+(OH^-)$ ions generation at anion-exchange membrane in electrodialysis / N. D. Pismenskaya, E. I. Belova, V. V. Nikonenko, V. I. Zabolotsky, G. Y. Lopatkova, Y. N. Karzhavin, C. Larchet // Desalin. Water 206 Treat. – 2010. – Vol. 21. – P. 109-114.

18 Pourcelly, G Applications of charged membranes in separation, fuel cells, and emerging processes / G. Pourcelly, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, A. B. Yaroslavtsev // Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules. ED. 1 – 2012. – Vol.1, №20. – P. 761-816.

19 Ильина, С. И. Электромембранные процессы: учебное пособие. / С. И. Ильина. – М.: РХТУ им. Менделеева, – 2013. – 57с.

20 Фрог, Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. Г. Первов. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, – 2014. – 512с.

21 D. J. Batstone, T. Hulsen, C. M. Mehta, J. Keller, Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: A review, *Chemosphere* 140 (2015) 2-11.

22 C. M. Mehta, W. O. Khunjar, V. Nguyen, S. Tait, D. J. Batstone, Technologies to recover nutrients from waste streams: A critical review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45 (4) (2015) 385-427.

23 Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учебник для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия. – 2001. – 624с.

24 Дей, К. Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селби. – Пер. с англ.; под ред. д.х.н. К. В. Астахова. – М.: Химия. – 1976. – 567с.

25 Гнусин, Н. П. Электрохимия гранулированных ионитов / Н. П. Гнусин, В. Д. Гребенюк. – Киев: Наукова думка, – 1972. – 180с.

26 Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия. / Я. А. Угай – М.: Высш. шк. – 1997. – 527с.

27 Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. В 2х книгах. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов. / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. под ред. Ю. А. Золотова – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк. – 2004. – 361 с.

28 СТП КубГУ 008-93. Методика определения диффузионной проницаемости мембран с помощью ячейки периодического действия. Краснодар, КубГУ. – 1993.

29 Пат. 100275 РФ, МПК51 G01N27/40 (2006.01). Устройство для измерения диффузионных характеристик мембран / В. В. Никоненко, Е. Е. Ведерникова (Невакшенова), Н. Д. Письменская (Краснодар, РФ); заявитель и патентообладатель: ФГОУ ВО Кубанский государственный университет (РФ); No 2010121195/28; заявл. 25.05.2010; опубл. 10.12.2010, Бюл. No 34. – 2 с.: ил.

30 Княгиничева Е. В. Электрохимические характеристики анионообменных мембран, модифицированных сополимерами диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой или малеиновой кислотой,

дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.05 / Княгиничева Екатерина Владимировна. – Краснодар, 2015. – 213с.

31 Mizutani, Y. Studies of ion-exchange membranes. XVI. The preparation of ion exchange membranes by the “paste method” / Y. Mizutani, R. Yamane, H. Ihara, H. Motomura // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1963. – V. 36, №. 4. – P. 361-366.

32 Choi, J.-H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric field and its effect on membrane properties / J.-H. Choi, S.-H. Moon // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol. 265. – P. 93-100.

33 Волков, А. И. Справочник по химии / А. И. Волков, И. М Жарский – М.: Современ. шк. – 2005. – 607с.

34 Невакшенова Е. Е. Физико-химические аспекты использования анионообменных мембран в процессах очистки амфолитсодержащих (NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) сточных вод, дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 03.02.08, 02.00.05 / Невакшенова Екатерина Евгеньевна. – Краснодар, 2013. – 156с.

35 Небавская К. А Влияние заряда и степени гидрофильности поверхности ионообменных мембран на электроконвективный перенос ионов и электрохимические характеристики мембран, дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.05 / Небавская Ксения Андреевна. – Краснодар, 2016. – 130с.

36 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. Пурселли, К. Ларше // Электрохимия. – 2007. – Т.41. – № 3. – С. 325-345.

37 Заболоцкий, В. И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, Н. П. Гнусин // Успехи химии. – 1988. – Т.57. – С. 1403-1414.

38 Никоненко, В. В. Зависимость скорости генерации H^+ , OH^- ионов на границе ионообменная мембрана/раствор от плотности тока / В. В. Никоненко,

Н. Д. Письменская, Е. И. Володина // *Электрохимия*. – 2005. – Т.41, №11. – С. 1351-1357.

39 Volodina, E. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. – 285. – P. 247-258.

40 Extrand, C.W. Indirect methods to measure wetting and contact angles on spherical convex and concave surfaces / C.W. Extrand, S.I. Moon // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – P. 7775-7779.

41 Longman, G.W. Two microscopical methods of determining the contact angles of small drops // G.W. Longman, R.P. Palmer // *J. Colloid Interface Sci.* – 1967. – V. 8. – P. 185-188.

42 Dahlgren, C. Comparison of contact angles calculated from the diameter of sessile drops and submerged air bubbles in contact with a solid surface / C. Dahlgren, H. Elwing, K.E. Magnusson // *Colloids and Surfaces*. – 1986. – V. 17. – P. 295-303.

43 Kwok, D.Y. Measurements of static and low rate dynamic contact angles by means of an automated capillary rise technique / D.Y. Kwok, C.J. Budziak, A.W. Neumann // *J. Colloid Interface Sci.* – 1995. – V. 173. – P. 143-150.; Depalo, A. Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments / A. Depalo, A. C. Santomaso // *Colloids Surfaces A*. – 2013. – V. 436. – P. 371-379.

44 Ríó, O. Axisymmetric drop shape analysis: Computational methods for the measurement of interfacial properties from the shape and dimensions of pendant and sessile drops / O. Ríó, A. Neumann // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. 196. – P. 136-147.

45 Skinner, F.K. Contact angle measurements from the contact diameter of sessile drops by means of a modified axisymmetric drop shape analysis / F. K. Skinner, Y. Rotenberg, A. W. Neumann // *J. Colloid Interface Sci.* – 1989. – V. 130. – P. 25-34.

46 Erbil, H.Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review / H. Y. Erbil // *Surf. Sci. Rep.* – 2014. – V. 69. – P. 325-365.

47 Ramé, E. The interpretation of dynamic contact angles measured by the Wilhelmy plate method / E. Ramé // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. 185. – P. 245-251.; Wu, N. Dynamic surface tension measurement with a dynamic Wilhelmy plate technique / N. Wu, J. Dai, F. Micale // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – V. 215. – P. 258-269.

48 Fox, H. The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene / H. Fox, W. Zisman // *J. Colloid Sci.* – 1950. – V. 5. – P. 514-531.

49 Alghunaim, A. Techniques for determining contact angle and wettability of powders / A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, B. M. Z. Newby // *Powder Technol.* – 2016. – V. 287. – P. 201-215.

50 Alghunaim, A. Techniques for determining contact angle and wettability of powders / A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, B. M. Z. Newby // *Powder Technol.* – 2016. – V. 287. – P. 201-215.

51 Lteif, R. Conductivité électrique membranaire: étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire / R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair // *Eur. Polym. J.* – 1999. – V. 35, №. 7. – P. 1187-1195.

52 T. Sata, M. Tsujimoto, T. Yamaguchi, K. Matsusaki // *Journal of Membrane Science* 112 (1996) 161-170.

53 Минскер К. С., Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 1979. – 271 с.

54 G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science* 377 (2011) 1-35.

55 I. Rubinstein, B. Zaltzman, Equilibrium electroconvective instability, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 114502.