

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського

На правах рукопису

УДК 537.31; 541.183; 541.13

**МІЩУК Наталія Олексіївна**

**ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА  
ПРИ СИЛЬНІЙ КОНЦЕНТРАЦІЙНІЙ ПОЛЯРИЗАЦІЇ  
МІЖФАЗНОЇ МЕЖІ**

02.00.11 - колоїдна хімія

**Автореферат дисертації  
на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук**

КИЇВ - 1996

544.44



00757121 (N)

Робота виконана в Інституті колоїдної хімії ім. А.В.Думанського НАН України

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор, Академік Російської академії природничих наук Чураев Н.В. (Москва)  
доктор хімічних наук, професор Брик М.Т. (Київ)  
доктор хімічних наук, професор Єременко Б.В. (Київ)

Провідна організація: Інститут біологічної хімії НАН України.

Захист відбудеться "26" грудня 1996 р. о 10 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.55.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського НАН України за адресою: 252680, м.Київ, пр.Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці ІКХХВ ім. А.В.Думанського НАН України /252680, м.Київ, пр.Вернадського, 42/.

Відгук на автореферат просимо надсилати за адресою: 252680, м.Київ, пр.Вернадського, 42, ІКХХВ ім. А.В.Думанського НАН України, вченому секретарю спеціалізованої ради Д 01.55.01.

Автореферат розіслано "25" листопада 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради  
доктор хімічних наук, професор

Третинник В.Ю.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Неоднорідність властивостей середовища вздовж міжфазної межі приводить до виникнення нерівноважних поверхневих сил та пов'язаних з ними різноманітних явищ, які вивчаються колоїдною хімією та фізичною хімією поверхні. Однією із основних причин формування такої неоднорідності є вплив на міжфазну межу зовнішнього електричного поля, яке приводить до змін її характеристик, зокрема до концентраційної поляризації.

Незважаючи на велику кількість досліджень у галузі нерівноважних електроповерхневих явищ, теорія концентраційної поляризації міжфазної межі для дисперсних та мембранних систем розвивалась переважно в лінійному та слабо нелінійному по зовнішньому електричному полю наближеннях. В той же час поляризаційні процеси в сильних електричних полях можуть привести до якісно нових ефектів, які представляють інтерес як з точки зору подальшого розвитку фундаментальних знань про поляризаційні процеси та пов'язані з ними електрокінетичні, діелектричні, електрооптичні, електрохрологічні та інші явища, так і у зв'язку з необхідністю розробки теоретичних основ нових та вдосконалення існуючих електротехнологій дисперсних та мембранних систем, зокрема, електроочищення рідин від дисперсних забруднень, сепарації дисперсних частинок за електропровідністю та розміром, отримання електрофоретичних покриттів, електрофільтрування, електродіалізу і т.д., в яких в тій чи іншій мірі проявляються особливості концентраційної поляризації і пов'язаних з нею електрогідродинамічних ефектів, що можуть як сприяти, так і перешкоджати досягненню необхідних результатів.

Слід також зазначити, що дослідження поляризаційних процесів проводились при постійному або синусоїдальному електричному полі. В той же час застосування цих режимів не дозволяє отримати вичерпну інформацію про характеристики міжфазної межі. Розвинувши теорію нестационарних нелінійних процесів для відповідних систем та провівши необхідне експериментальне дослідження, можна отримати інформацію не тільки про нестационарні властивості міжфазної межі, але й перевірити адекватність стаціонарних моделей, виходячи з яких будується теорія нестационарних процесів. Застосування нестационарних режимів може бути також корисним і для інтенсифікації перерахованих вище технологій.

ІНСТИТУТ ХІМІЇ  
НАФТИ І СПАРИВ  
НАНТ

**Мета роботи.** Робота присвячена створенню теорії сильної концентраційної поляризації міжфазної і пов'язаних з нею нелінійних електрокінетичних явищ та її експериментальній перевірці.

**Наукова новизна.** Електроосмос та електрофорез в класичному та поляризаційному режимах звичайно пов'язують із квазірівноважним подвійним електричним шаром. В дисертаційній роботі започатковано та розвинено новий науковий напрямок: електрокінетичні явища, зумовлені формуванням індукованого просторового заряду за межами подвійного електричного шару.

Основними проблемами, розв'язання яких складає наукову новизну і вноситься на захист в даній дисертаційній роботі, є наступні:

- розробка моделей слабкої та сильної концентраційної поляризації тонкого подвійного шару та електрофорезу непровідних дисперсних частинок в режимі великих чисел Пекле;
- створення моделі сильної концентраційної поляризації уніполярних дисперсних частинок з високою електропровідністю в режимі надграничного струму та пов'язаних з нею нелінійних електроосмосу та електрофорезу (електроосмосу та електрофорезу другого роду);
- експериментальне дослідження та теоретичний аналіз основних закономірностей електроосмосу та електрофорезу другого роду для дисперсних частинок з іонною та електронною електропровідністю;
- розробка теоретичних моделей процесів, які супроводжують сильну концентраційну поляризацію уніполярних електропровідних частинок (термоконвекція, локальне збільшення коефіцієнта дифузії, дисоціація води, концентрування іонізованих домішок);
- створення теоретичної моделі електроосмосу другого роду біля сильно поляризованої плоскої поверхні з гетерогенною електропровідністю;
- створення теоретичних моделей і експериментальне дослідження електроосмосу в умовах електродіалізу із використанням іонообмінних матеріалів з криволінійною поверхнею (змішаного шару гранул іоніту; системи антиполярних волокон; циліндричного каналу із катіоно та аніонообмінними ділянками поверхні);

- розробка основних положень теорії нестационарних процесів при сильній концентраційній поляризації мембран та її експериментальна перевірка.

**Методика дослідження.** В теоретичній частині роботи використано основні положення теоретичної фізики та існуючі математичні методи розв'язання диференціальних та інтегральних рівнянь, в експериментальній-стандартні методики дослідження процесу електрофільтрування та обезсолювання води методом електродіалізу, а також розроблені разом із співробітниками методики дослідження електроосмосу та електрофорезу із великими характерними швидкостями.

**Вірогідність результатів** забезпечується коректністю застосованих моделей, математичною точністю в постановці та розв'язанні задач і підтверджується добрим узгодженням теоретичних висновків із отриманими експериментальними залежностями та з відомими в літературі теоретичними й експериментальними результатами.

**Теоретична і практична цінність.** Теоретична та практична значимість отриманих в роботі фундаментальних результатів зумовлена перш за все тим, що електрокінетичні явища при сильній концентраційній поляризації міжфазної межі є джерелом інформації про властивості цієї межі та гетерогенних систем в цілому, що надає додаткові можливості для наукових досліджень та розширення знань в області колоїдної хімії та фізичної хімії поверхні. Розроблені в роботі математичні моделі та отримані математичні вирази для опису поляризаційних процесів дозволяють коректно ставити та інтерпретувати експериментальні дослідження поляризаційних процесів та пов'язаних з ними електрокінетичних явищ. По-друге, у зв'язку із широким використанням в сучасній науці та технології електричних методів впливу на дисперсні системи та мембрани для управління їхніми властивостями виявлені нові явища можуть бути використані для оптимізації вже існуючих та послужити основою для розробки нових технологічних процесів.

**Апробація роботи.** Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на Всесоюзних, міжнародних та республіканських конференціях та симпозіумах: "Electrokinetic phenomena-85" (НДР, 1985); Всесоюзному семінарі по електроповерхневих явищах і мембранних процесах (Київ, 1987), "Membrane and membrane separation processes"(Польща, 1989); Міжнародному симпозіумі по нерівноважних поверхневих явищах (Київ, 1991); "Surface forces"(Москва, 1985, 1992, 1995);

XIII European Chemistry at Interfaces Conference" (Київ, 1994); Всесоюзних семінарах "Ионообменные мембраны и их применение в электродиализе" (Краснодар, 1990, 1991, 1993) та "Electrokinetic phenomena-96" (Італія).

Особистий внесок автора та публікації. В дисертаційній роботі викладені результати багаторічних досліджень автора, виконаних нею в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського НАН України.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 46 статей.

Основні теоретичні моделі розроблені автором самостійно. Експериментальні дослідження були поставлені автором і проводились за участю співробітників. Одержані результати та висновки аналізувалися сумісно.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку літератури, що містить найменування. Обсяг роботи - 370 сторінок машинописного тексту, в тому числі 87 рисунків /всі на окремих сторінках/ і список літератури (269 найменувань).

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми дисертаційної роботи, стисло аналізуються близькі за тематикою літературні джерела, коротко характеризуються розділи роботи та основні результати.

## Г Л А В А 1

### ПОЛЯРИЗАЦІЯ НЕПРОВІДНИХ ЧАСТИНОК В РЕЖИМІ ВЕЛИКИХ ЧИСЕЛ ПЕКЛЕ

В першій главі дисертації розроблена теоретична модель концентраційної поляризації міжфазної межі "дисперсна частинка - електроліт" при великих числах Пекле

$$Pe = aU_{sm}/D, \quad (1)$$

де  $a$  - радіус частинки,

$U_{sm}$  - швидкість лінійного електроосмосу або електрофорезу (швидкість Смолуховського),

$D$  - ефективний коефіцієнт дифузії іонів електроліту;

і пов'язаних з нею електроосмосу та електрофорезу для неелектропровідних сферичних дисперсних частинок з тонким подвійним електричним шаром. Теорія концентраційної поляризації неелектропровідних дисперсних частинок будується у двох наближеннях - слабкої концентраційної поляризації, коли зміна концентрації електроліту в конвективно-дифузійному шарі  $\Delta C$  значно менша від концентрації в об'ємі  $C_0$ , та у наближенні сильної концентраційної поляризації, коли ці величини співмірні.

**Розділ 1.1.** У випадку слабкої концентраційної поляризації, використовуючи математичний формалізм, розвинений Духінім С.С. стосовно ефекта Дорна, розв'язане рівняння конвективної дифузії та рівняння Стокса біля поверхні частинки у припущенні, що зміною розподілу тангенційної компоненти електричного поля вздовж поверхні частинки за рахунок її поляризації можна знехтувати.

На підставі отриманих математичних виразів для зміни концентрації в поляризаційному шарі довкола частинки та пов'язаних з нею електроосмосу та електрофорезу отримана умова незначного зниження концентрації в конвективно-дифузійному шарі у вигляді

$$\frac{\Delta C(\theta \rightarrow 0)}{C_0} = \frac{3 \operatorname{Re} l * \bar{E} \left( \frac{2}{3} \pi m \tilde{\zeta}_0 \bar{E} \right)^{-1/2}}{\tilde{\zeta}_0} \ll 1, \quad (2)$$

де

$$\operatorname{Re} l = \frac{\left[ \operatorname{sh} \frac{\tilde{\zeta}_0}{2} (1 + 3m) + \tilde{\zeta}_0 \right]}{\kappa a} - \text{відношення поверхневої електропровідності}$$

частинки до об'ємної електропровідності електроліту,

$$m = \frac{2\epsilon\epsilon_0}{3\eta D} \left( \frac{RT}{F} \right)^2,$$

$$\tilde{\zeta}_0 = F\zeta_0/RT,$$

$$\bar{E} = FEa/RT,$$

$E$  - напруженість зовнішнього електричного поля,

$\zeta_0$  - електрокінетичний потенціал неполяризованої частинки,

$F$  - постійна Фарадея,

$R$  - універсальна газова стала,

$T$  - абсолютна температура,

$\eta$  - динамічна в'язкість,

$\varepsilon$  - відносна діелектрична проникливість,

$\varepsilon_0$  - електрична стала,

$\kappa$  - зворотній радіус Дебая,

$\theta$  - кут між радіус-вектором, проведеним із центра частинки та напрямком поля (при  $\theta \rightarrow 0$  зниження концентрації біля поверхні частинки досягає максимального значення).

Умова (1) є водночас умовою незначного відхилення швидкості електроосмосу та електрофорезу від лінійної швидкості Смолуховського. При виконанні цієї умови швидкість електроосмосу змінюється із збільшенням кута  $\theta$ , як і у випадку лінійної швидкості, пропорційно до  $\sin \theta$ .

У розділі 1.2 проведено аналіз гармонійної  $\Psi^e$  та негармонійної  $\Psi^{ang}$  (пов'язаної із зміною концентрації в конвективно-дифузійному шарі) складових розподілу потенціалу довкола поляризованої частинки, який показав, що при значному зниженні концентрації електроліту в конвективно-дифузійному шарі за межами подвійного електричного шару виникає достатньо великий просторовий заряд, який може суттєво впливати на швидкість електроосмотичного руху рідини довкола частинки і, в свою чергу, на концентраційну поляризацію частинки.

У розділі 1.3, виходячи із положення про адитивність швидкостей електроосмотичного руху рідини в подвійному електричному та у конвективно-дифузійному шарах, для граничного випадку слабкої концентраційної поляризації отримана швидкість електроосмосу  $V^{eo}$  у вигляді

$$V^{eo}(\theta) = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 E}{\eta} \left\{ \tilde{\zeta}_0 - \left[ th \frac{\tilde{\zeta}_0}{2} + \frac{\tilde{\zeta}_0}{|\tilde{\zeta}_0|} \right] \frac{RT}{F} \Delta C(\theta) \right\} \quad (3)$$

та електрофорезу у вигляді

$$V^{ef} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 E}{\eta} (1 + \beta), \quad (4)$$

де

$$\beta \sim E/\sqrt{Pe} - E^{1/2}, \quad (5)$$

тобто на відміну від режиму малих чисел Пекле, де нелінійна складова швидкості пропорційна  $E^3$ , в режимі великих чисел Пекле ця складова пропорційна  $E^{3/2}$ .

Показано, що коефіцієнт пропорційності у формулі (5) є складною функцією коефіцієнтів дифузії катіонів  $D^+$  та аніонів  $D^-$ , штернівського та електрокінетичного потенціалів. Проведено кількісний аналіз швидкості електроосмосу та електрофорезу для різних параметрів досліджуваної системи.

У **розділі 1.4** показано, що при сильному зниженні концентрації електроліту біля поверхні частинки математичний розгляд задачі про концентраційну поляризацію та електроосмотичні потоки ускладнюється, оскільки кутовий розподіл перепаду концентрації і, відповідно, швидкості рідини суттєво відрізняється від  $\sin \theta$ . У цьому випадку необхідно врахувати не тільки вплив розподілу концентрації електроліту і потенціалу на швидкість гідродинамічного потоку, але і зворотній вплив, тобто гідродинамічні та концентраційні поля необхідно розглядати самоузгоджено.

Аналітичний розв'язок отримано в граничному випадку достатньо сильного зниження концентрації, причому показано, що при  $\theta \rightarrow 0$  зменшення концентрації в конвективно-дифузійному шарі із ростом поля відбувається по експоненціальному закону

$$\tilde{C}(\theta \rightarrow 0) = \exp\left\{\frac{\tilde{\zeta}_0}{2} + \frac{D^+}{D^+ + D^-} - \frac{27\pi \text{Rel}^2}{16m\tilde{\zeta}_0} \cdot \tilde{E} \cdot \cos\theta\right\}, \quad (6)$$

швидкість електроосмотичного ковзання рідини зростає по квадратному закону

$$V_{\infty} \sim \frac{27\pi \text{Rel}^2}{8m\tilde{\zeta}_0 a} \tilde{E}^2 \sim \frac{E^2}{a}, \quad (7)$$

а протяжність конвективно-дифузійного шару  $\delta$  зменшується обернено пропорційно до напруженості поля  $\delta \sim 1/E$ .

У **розділі 1.5** числовими методами отримана швидкість електрофорезу. Проаналізовано закономірності зміни швидкості електрофорезу за рахунок

зміни перепаду потенціалу між поверхнею частинки та об'ємом електроліту та за рахунок зміни гідродинамічного та електричного полів біля поляризованої частинки. Показано, що сильна концентраційна поляризація в режимі великих чисел Пекле може привести до виникнення нелінійної компоненти швидкості, яка в декілька разів перевищує лінійну компоненту.

У **розділі 1.6** теоретичні розрахунки швидкості електрофорезу співставлені з результатами експериментального дослідження (Контуш С.М., Духін С.С., Відов О.І.) електрофорезу дисперсних частинок латексу, яке було виконане за методикою аперіодичного електрофорезу, що дозволяє відокремити нелінійну складову від лінійної. Показано, що має місце слабка концентраційна поляризація частинок.

## Г Л А В А 2

### ПОЛЯРИЗАЦІЯ ЧАСТИНОК З ВИСОКОЮ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЮ ТА ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА ДРУГОГО РОДУ

Побудована теоретична модель процесу сильної концентраційної поляризації електропровідних дисперсних частинок та визначено критерії створення умов для виникнення електроосмосу та електрофорезу другого роду, виконано експериментальне дослідження закономірностей електроосмосу та електрофорезу для різних типів та характеристик дисперсних частинок, проведено співставлення з теорією.

У **розділі 2.1** показано, що на відміну від непровідних частинок, поляризація яких пов'язана із критерієм  $Re_l$ , тобто з обмеженими потоками іонів  $i$ , відповідно, обмеженою густиною струму в дифузійній обкладці подвійного електричного шару, дисперсні частинки з високою електропровідністю можуть проводити значно більший струм. Це викликає значно сильніші ефекти, ніж розглянені у главі 1. Якщо числа переносу в електроліті та в частинці суттєво відмінні, тобто носії струму через частинку мають один знак (протиіони у випадку іонітів, електрони у випадку металів, та дірки у випадку напівпровідників) концентраційна поляризація супроводжується формуванням значно більшого просторового заряду, ніж для непровідних частинок, що, в свою чергу, викликає значно більші швидкості електроосмосу та електрофорезу. Причому спад потенціалу на області просторового заряду  $\tilde{\Phi}_0$ , який в даному випадку є аналогом електрокінетичного потенціалу в подвійному електричному шарі  $\tilde{\zeta}_0$ , при виконанні умови

$$K_i \gg K_e, \quad (8)$$

де  $K_i$ ,  $K_e$  - електропровідності частинки та електроліту,

лінійно зростає із розміром поляризованої частинки та напруженістю зовнішнього електричного поля і дорівнює  $\tilde{\Phi}_0 \approx 2\tilde{E}a$ .

Теоретична модель сильної концентраційної поляризації сферичної поверхні дисперсної частинки будується на основі моделі поляризації плоскої іонообмінної мембрани (Рубінштейн І.; Никоненко В.В., Заболоцький В.І., Гнусін Н.П.). Область концентраційної поляризації розбивається на три шари - на квазірівноважний подвійний електричний шар, область просторового заряду з деякою заданою електричним полем густиною та конвективно-дифузійний шар. Теорія будується для випадку, коли протяжність трьохшарової поляризаційної області значно менша за радіус частинки. Рівняння Нав'є - Стокса для електроосмотичних потоків рідини біля поверхні сферичної електропровідної частинки розв'язане в локально плоскому наближенні окремо для кожного шару і розв'язки зшиті. Показано, що при достатньо сильних електричних полях, які задовільняють умові  $\tilde{\Phi}_0 = 2\tilde{E}a \gg 10$ , густина  $C_S$  та протяжність  $S_0$  просторового заряду біля поляризованої електропровідної частинки збільшуються пропорційно кореневі кубічному із спаду потенціалу на частинці  $\tilde{\Phi}_0$  чи напруженості електричного поля  $E$ .

$$C_S \sim \frac{\tilde{\Phi}_0^{1/3}}{(\kappa a)^{2/3}}; \quad S_0 \sim \tilde{\Phi}_0^{1/3} \kappa^{2/3}. \quad (9)$$

При цьому швидкість електроосмосу, зумовлена поляризаційним просторовим зарядом, значно більша від швидкості, зумовленої зарядом подвійного електричного шару частинки. При кутах  $\theta < 70^\circ$  розподіл потенціалу вздовж поверхні частинки можна апроксимувати виразом  $\Phi \approx \tilde{\Phi}_0 \cos \theta$ . Відповідно швидкість електроосмосу отримує вигляд

$$V^{eo}(\theta) \approx \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\eta} \frac{2}{3} \frac{(2Ea)^2}{3a} \sin \theta \cdot \cos \theta \sim E^2 a. \quad (10)$$

В **розділі 2.2** розроблена модель для розрахунку розподілу потенціалу довкола частинки та виконані відповідні числові розрахунки, які підтверджують правильність використаної при малих кутах апроксимації для

розподілу потенціалу і, відповідно, приведені вище залежності швидкості електроосмосу (10) від кута  $\theta$ .

Таким чином, як і у випадку непровідних частинок, швидкість електроосмосу біля тієї частини поверхні, де відбувається зниження концентрації електроліту, пропорційна квадратові напруженості поля, однак на відміну від формули (10) у формулі (7) коефіцієнт пропорційності менший від одиниці. Окрім того, швидкість електропровідних частинок (10) пропорційна  $a$ , в той час як завдяки  $Re l^2$  швидкість неелектропровідних частинок обернено пропорційна  $a$ .

В той же час квадратний закон росту швидкості із збільшенням напруженості електричного поля в обох випадках приводить до оберненого до напруженості поля спаду товщини конвективно-дифузійного шару, оскільки вона визначається коренем із числа Пекле, тобто коренем із швидкості електроосмотичного руху рідини

$$\delta \sim \frac{1}{\Phi_0} \sim \frac{1}{E}. \quad (11)$$

Таким чином, якщо біля плоскої поверхні поляризаційні процеси розвиваються в конвективно-дифузійному шарі, протяжність якого  $\delta$  задана зовнішніми гідродинамічними потоками і не залежить від прикладеної різниці потенціалів, то у випадку сферичної поверхні протяжність конвективно-дифузійного шару різко зменшується із збільшенням напруженості електричного поля. Ця особливість відбивається на величині струму через міжфазну межу. У випадку плоскої поверхні струм і обмежений величиною так званого граничного струму  $i_{lim} = 2FDc_0 / \delta$ , в той час як для сферичної поверхні обмеження на величину струму відсутнє:

$$i_{lim} \sim \frac{1}{\delta} \sim E. \quad (12)$$

Тобто, зберігаючи смисл "граничного", струм зростає із збільшенням напруженості поля.

Розрахунок швидкості електрофорезу, як величини інтегральної по відношенню до електроосмосу, привів до виразу

$$V(\theta) \sim \frac{4(2Ea)^2}{27a}. \quad (13)$$

В області максимуму (при  $45^\circ$ ) отримана теоретична швидкість електроосмосу в  $8Ea/3\zeta$  разів вища від швидкості електроосмосу по Смолюховському, а швидкість електрофорезу в  $16Ea/27\zeta$  разів.

Враховуючи, що досліджені електроосмос та електрофорез зумовлені просторовим зарядом за межами подвійного електричного шару, і що їх швидкість суттєво перевищує швидкості лінійних електроосмосу та електрофорезу, вони були названі електрокінетичними явищами другого роду.

У розділах 2.3-2.4 приведені результати експериментального дослідження електроосмосу та електрофорезу другого роду для різноманітних сферичних гранул аніоніту та катіоніту та для іонообмінних волокон в залежності від поля, розміру гранул та волокон, концентрації електроліту, рН.

Для візуалізації електроосмотичних потоків рідини використані подрібнені частинки кварцу та іоніту. На підставі теоретичних значень швидкості електроосмосу другого роду, тобто гідродинамічної швидкості подрібнених частинок, та їх власної електрофоретичної швидкості встановлена умова, при якій їх електроміграція не буде спотворювати досліджувану картину електроосмосу,

$$\zeta^* \ll \Phi_0 (S_0 + \delta) / a, \quad (14)$$

де  $\zeta^*$  - електрокінетичний потенціал візуалізуючих потік дисперсних частинок.

Експериментальне дослідження електроосмосу другого роду проводилось на дисперсних частинках катіоніту КУ-2-8 та аніоніту АВ-17. Встановлено, що швидкість електроосмосу зростає в часі, досягаючи максимального значення приблизно через дві хвилини, після чого починає зменшуватися, поки електроосмотична течія не припиняється. Зростання швидкості електроосмосу пояснене поступовим зниженням концентрації електроліту в області інтенсивного електроосмотичного транспорту іонів до поверхні частинки, тобто все кращим виконанням умови (8). Зменшення швидкості електроосмосу зумовлене осіданням на поверхні гранули візуалізуючих частинок, які з часом формують осад, протяжність якого співмірна з товщиною області просторового заряду, що приводить до повного згасання електроосмосу другого роду.

Експериментальні значення швидкості електроосмосу другого роду лінійно зростають із розміром гранул і по закону  $E^2 - E^{2.2}$  із збільшенням напруженості електричного поля. Зменшення концентрації електроліту приводить до збільшення швидкості електроосмосу.

Отримана експериментально швидкість електроосмосу трохи більша від теоретичної. Це може бути пояснене на підставі розрахунків для концентраційної поляризації плоскої іонообмінної мембрани, недавно проведених Ніконенком В.В. та Уртемовим М.Х., які показали що розподіл заряду по перетину поляризаційної області не є постійним і досягає максимуму на межі з конвективно-дифузійним шаром. В той же час у використаній нами моделі густина просторового заряду вважалась незалежною від координати по нормалі до поверхні частинки.

Для дослідження швидкості електрофорезу другого роду для достатньо крупних частинок, які швидко осідають, розроблено два методи:

- а) Фотографування частинок при їх освітленні за допомогою стробоскопічного джерела світла, що дозволило контролювати рівномірність руху частинок і з досить великою точністю розраховувати величину їх зміщення в електричному полі;
- б) При вищих полях, коли зростає роль термоконвекції в експериментальній комірці та через велику швидкість руху частинок неможливе її вимірювання з допомогою вищевказаного методу, вимірювання швидкості проводилось в імпульсному режимі в гідродинамічному потоці, причому швидкість електрофорезу розраховувалась за величиною відхилення траєкторії частинок від напрямку їх руху у відсутності електричного поля.

Вимірювання швидкості електрофорезу проводилось на катіонітах КУ-2-8 та КБ-4, аніонітах АН-1, АВ-17, ЕДЕ-10П. Максимальна швидкість електрофорезу досягнена для частинок з найбільшою електропровідністю (КУ-2-8 та ЕДЕ-10П). При низьких полях швидкість електрофорезу зростала із збільшенням поля по закону  $E^{1.9} - E^{2.2}$ , однак при переході до сильніших полів зростання швидкості електрофорезу сповільнювалось, так що при 500-1000 В/см швидкість електрофорезу з ростом поля змінювалась по лінійному закону. Електрофоретична рухливість частинок з радіусом від 50 до 250 мкм в цьому діапазоні полів є практично постійною, хоч і значно перевищує рухливість, розраховану для класичного лінійного

електрофорезу (наприклад, для частинок КУ-2-8 з радіусом 250 мкм, приблизно в 30 разів).

Такий результат може бути пояснений рядом чинників, які не були враховані в теорії електрокінетичних явищ другого роду. Проаналізовані причини відхилення теорії від експерименту та встановлені умови, які обмежують придатність теорії по величині електричного поля. В електричних полях з напруженістю, більшою від 500 В/см, посилюється роль тангенційних електроміграційних, дифузійних та конвективних потоків іонів, які приводять до зменшення просторового заряду і, відповідно, до зменшення швидкості електрофорезу. Окрім того, зростання протяжності області просторового заряду із збільшенням поля приводить до співвідношення  $S_0 \gg \delta$ , що робить некоректною застосовану постановку задачі. Суттєвим є також досягнення режимів із числом Рейнольдса  $Re > 50$ , що у випадку дисперсних частинок є достатнім для турбулізації гідродинамічного потоку біля поверхні частинки і, відповідно, для зменшення її швидкості у порівнянні з розрахованою теоретично.

Експериментальне дослідження електрофорезу другого роду неферичних електропровідних частинок проводилось на катіонообмінних (ПАН) та аніонообмінних (Фібан-К-1) волокнах. Швидкість електрофорезу із збільшенням напруженості поля зростала по закону, близькому до квадратного. Співставлення експериментальних результатів для різних довжин волокна та напруженостей електричного поля дозволило зробити висновок, що збільшення довжини волокна в  $n$  раз приводить до таких же швидкостей електрофорезу, як при полях, менших в  $n^k$  разів, де  $k$  лежить в діапазоні від  $1/2$  до  $1/3$ . Така неоднозначність пов'язана з неідентичністю форми торця для різних волокон. Швидкість електрофорезу як катіоно, так і аніонообмінних волокон значно перевищує швидкість електрофорезу неелектропровідного волокна (поліфеніленізофталаміду), для якого, згідно із теорією, не може існувати електрофорез другого роду.

Залежність швидкості електрофорезу частинок іоніту та іонообмінних волокон від електропровідності використаного розчину носить той же характер, що і швидкість електроосмосу - із зниженням концентрації електроліту умова (8) виконується все краще, і швидкість електрофорезу зростає.

Проведене дослідження швидкості мікроелектрофорезу та електрофорезу другого роду від рН, яке продемонструвало суттєву

відмінність у впливі рН на рухливість в слабких і сильних полях. В умовах мікроелектрофорезу з підвищенням рН розчину спостерігається загальна тенденція до росту рухливості всіх доєдджуваних частинок, зумовленого збільшенням поверхневого заряду, особливо для сильнокислотного катіоніту. В сильних електричних полях швидкість електрофорезу сильнокислотного катіоніту практично не залежить від рН (за винятком  $pH < 2$  та  $pH = 12$ , де порушується виконання умови (8)), а швидкість амфотерного іоніту ПА-1 при збільшенні рН змінює знак (при малих рН частинка веде себе як аніоніт, при великих - як катіоніт), причому при  $pH = 2$  та  $pH > 5$ , коли частинка є достатньо зарядженою і через неї електромігрують переважно іони одного знаку, вона рухається згідно до законів електрофорезу другого роду.

Експериментальне вимірювання рухливості частинок іоніту при різних рН співпадають із теоретично розрахованими рухливостями частинок, які враховують зміну їх електропровідності по формулі

$$\frac{U_1}{U_2} = - \left( \frac{1 + 2\sqrt{m}K_{e2}K_{i2}}{1 + 2\sqrt{m}K_{e1}K_{i1}} \right)^2, \quad (15)$$

де  $U_{1,2}$  - рухливості частинок в системі, що характеризується електропровідністю середовища  $K_{e1}$ ,  $K_{e2}$  та гранули  $K_{i1}$ ,  $K_{i2}$ , відповідно.

У **розділі 2.5** розроблено якісну модель концентраційної поляризації металів, яка також може бути застосована і до напівпровідників. Порівняно з дисперсними частинками іоніту ситуація для металевих частинок ускладнюється тим, що просторовий заряд повинен виникати одночасно з двох сторін частинки.

При наявності струму через частинку біля тієї частини її поверхні, де відбувається транспорт електронів з металу до катіонів, виникає катіонний об'ємний заряд. Біля протилежної частини поверхні, де аніони віддають електрони частинці, виникає аніонний заряд. Електрокінетичні явища другого роду можливі тільки при наявності струму через частинку. У випадку частинок з електронною (чи дірковою) електропровідністю ситуація суттєво ускладнюється: струм через міжфазну межу зумовлений електрохімічними реакціями окислення/відновлення.

Для того, щоб струм проходив через межу металева частинка - електроліт, прикладена до міжфазної межі різниця потенціалів повинна

первищувати деяку напругу (зокрема, для води необхідна напруга, так звана напруга розкладу води, складає 1,23 В). Оскільки частина загального спаду потенціалу на частинці витрачається на напругу розкладу  $\Phi_p$ , електрокінетичні явища другого роду не тільки виникають при вищих полях, але і їх швидкість повинна бути в  $[(2Ea - \Phi_p)/2Ea]^2$  разів меншою від швидкості іонообмінної частинки. Таким чином, швидкість електрофорезу другого роду  $V^{ef}$  може бути описана з допомогою виразу

$$V^{ef} \approx \frac{4}{27} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\eta a} (2Ea - \Phi_p)^2. \quad (16)$$

У випадку формування просторового заряду з двох сторін частинки швидкість електрофорезу другого роду для металевих частинок ще менша, оскільки породжений аніонним просторовим зарядом електроосмотичний вихор направлений в сторону, протилежну до катодного потоку, і виявляє гальмівну дію на частинку. Швидкість може бути в такому випадку оцінена по формулі

$$V^{ef} \approx \frac{4}{27} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\eta a} [2\gamma - 1] (2Ea - \Phi_p)^2, \quad (17)$$

де  $\gamma$  - коефіцієнт, який характеризує частку від сумарного спаду потенціалу на частинці  $2Ea - \Phi_p$ , яка припадає на одну з її сторін.

Отримані формули для електрофорезу металевих частинок носять якісний характер, оскільки наявні в воді домішки, зокрема різних іонів електроліту, сильно ускладнюють картину.

Проведено експериментальне дослідження та теоретичний аналіз електрофорезу дисперсних частинок графіту, які мають електронну електропровідність, та аналіз експериментальних результатів (Духін С.С., Таровський А.А., Баран А.А.) для електрофорезу металевих частинок. Показано, що отримані якісні вирази для оцінки швидкості електрофорезу добре узгоджуються із експериментом.

Електрофорез другого роду для металевих та графітових частинок виникає при більших полях, ніж для частинок іоніту, і досягає при тих же напруженостях полях і розмірах частинок значно менших значень. Окрім витрати частини перепаду потенціалу на напругу розкладу та різнонаправленої дії індукованих зарядів в катодній та анодній частині

поверхні, зменшення швидкості електрофорезу може бути також пов'язаним із формою частинок, особливо у випадку графіту, який при подрібненні утворює плоскі частинки найрізноманітнішої форми.

## Г Л А В А 3

### ПРОЦЕСИ, ЯКІ СУПРОВОДЖУЮТЬ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА ДРУГОГО РОДУ

Розроблені теоретичні моделі процесів, які супроводжують сильну концентраційну поляризацію - дисоціації води, теплових процесів та концентрування іонізованих домішок в області просторового заряду.

У розділі 3.1 теоретично досліджено процес дисоціації води при наявності інтенсивних електроосмотичних потоків біля поверхні частинки. Постановка задачі для сферичної поверхні ґрунтується на моделі дисоціації води при сильній концентраційній поляризації плоскої іонообмінної мембрани (Лістовнічий О.В.).

Процес дисоціації води в області зниженої концентрації електроліту визначається співвідношенням іонного добутка води  $\eta_0^2$ , який характеризує локальну рівновагу реакції дисоціації води, та квадрата концентрації іонів солі в цій області  $C_S$ . При виконанні умови

$$\eta_0^2 / C_S^2 \ll 1 \quad (18)$$

дисоціація є незначною. Згідно з формулою (9), з умови (18) випливає обмеження на величину поля знизу

$$\Phi \gg 5 \cdot 10^{-6} \frac{a^2}{C_0^2} \quad (19)$$

Оскільки густина просторового заряду  $C_S$  росте із збільшенням спаду потенціалу на частинці, процес дисоціації води при концентраційній поляризації викривленої поверхні суттєво відрізняється від випадку плоскої поверхні - із збільшенням прикладеної різниці потенціалів дисоціація зменшується.

У розділі 3.2 проведено непряме дослідження процесу дисоціації води. Оскільки іони  $H^+$  та  $OH^-$  мігрують з області концентраційної поляризації, це приводить до зміни рН розчину біля поверхні поляризованої частинки, а

також в самій частинці. При насиченні гранули аніоніту хромофором (фенолфталеїном), при подачі напруги вона змінює свій колір. На підставі аналізу процесу дисоціації води та електроміграційної і дифузійної складових потоків іонів отримано вираз для концентрації Н та ОН іонів в області просторового заряду та складову струму через гранулу, пов'язану із дисоціацією води. Отримана умова формування чіткої забарвленої межі, яка переміщається від того боку, де формується просторовий заряд, до протилежного боку, та розрахований час повної зміни забарвлення гранули. Експериментально виміряні значення швидкості поширення межі зміни кольору по перетину гранули від її радіуса та напруженості поля узгоджуються з теоретично розрахованими.

У **розділі 3.3** досліджено теплові процеси біля поверхні гранули, пов'язані із локальним розігріванням рідини в області зниженої концентрації. Введено поняття конвективно-температурного шару, товщина якого пов'язана із товщиною конвективно-дифузійного шару  $\delta$  співвідношенням

$$\delta_T = \sqrt{\frac{\kappa_0}{D}} \delta, \quad (20)$$

де  $\kappa_0$  - коефіцієнт теплопровідності. Показано, що в умовах електроосмосу другого роду  $\delta \sim \delta_T \sim 1/E$ , тобто товщина конвективно-температурного шару зменшується із збільшенням напруженості електричного поля.

В межах конвективно-температурного шару розв'язане рівняння Фур'є-Кірхгофа, яке враховує інтенсивність теплоутворення за рахунок струму та два механізми тепловідведення - за рахунок теплопровідності та гідродинамічного потоку рідини.

Зміна температури по перетину конвективно-температурного шару отримана у вигляді

$$T(0) - T_0 = \frac{FDC_0}{30K_T} \cdot \frac{\tilde{\Phi}_0^2}{a\sqrt{m}} \left\{ \frac{(9\tilde{\Phi}_0)^{1/3} \kappa^{-2/3} a^{1/3}}{4m^{1/6}} + \sqrt{\frac{\kappa}{D}} \cdot \frac{a\sqrt{m}}{\tilde{\Phi}_0} \right\}, \quad (21)$$

де  $T(0)$  - температура на внутрішній межі конвективно-температурного шару,

$T_0$  - температура в об'ємі електроліту,  $K^o_T$  - теплопровідність розчину.

Проведені числові розрахунки показали, що максимальне локальне збільшення температури має місце на внутрішній межі області просторового заряду і становить декілька градусів. Відповідна зміна коефіцієнтів дифузії та електропровідності теж незначна.

Виходячи із розв'язку (20), розраховане число Релея

$$R = g\beta(T(0) - T_0)a^3/\nu\kappa_0, \quad (22)$$

де  $\nu$  - кінематична в'язкість,  
 $g$  - прискорення вільного падіння,  
 $\beta$  - температурний коефіцієнт розширення;

на підставі якого зроблено висновок про ламінарний характер термоконвекції, яка може виникнути при концентраційній поляризації гранули.

З використанням розподілу температур в конвективно-температурному шарі отримано наближений розв'язок рівняння Нав'є-Стокса для термоконвекції у вигляді

$$V_T = \beta g(T(0) - T_0)(S_0 + \delta_T)^2/2\nu. \quad (23)$$

Числові розрахунки із врахуванням (21), (23) показали, що в умовах електроосмосу другого роду швидкість термоконвекції складає величину  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  см/с. Це на декілька десяткових порядків менше, ніж швидкість електроосмосу другого роду. Таким чином, тепловими процесами при розрахунках швидкості руху рідини біля поверхні частинки можна знехтувати.

В **розділі 3.4** проаналізовано концентрування іонізованих домішок в конвективно-дифузійному шарі та в області просторового заряду.

Оскільки іонізовані домішки не проникають через гранулу, вони нагромаджуються в деякому шарі біля її поверхні, змінюючи тим самим основні характеристики області концентраційної поляризації. На основі розгляду транспорту іонізованих домішок в області концентраційної поляризації, сформованої іонами електроліту, отримані просторові розподіли домішок в конвективно-дифузійному шарі  $n_s(x)$  та в області

просторового заряду  $n_{S0}(x)$ . Для однозарядних домішкових іонів вони мають вигляд

$$n_s(x) = n_0 \left( \tilde{C}_s + (1 - \tilde{C}_s) \frac{\kappa - S_0}{\delta} \right)^{-1}, \quad (24)$$

$$n_{s0}(x) = \frac{n_0}{C_s} \exp(\tilde{\Phi}(x)), \quad (25)$$

де  $n_0$  - концентрація домішок в об'ємі електроліту.

Розрахована також загальна кількість домішкових іонів  $\Gamma_s$ ,  $\Gamma_{S0}$ , сконцентрованих відповідно в конвективно-дифузійному шарі та в області просторового заряду.

Із співставлення (25)  $n_{s0}(x)$  при  $x=0$  та концентрації протіоіонів в області просторового заряду  $C_s$  отримано умову на критичну величину концентрації іонізованих домішок  $n_0$

$$\frac{n_0}{C_0} \ll \tilde{C}_s^2 \exp(\tilde{\Phi}). \quad (26)$$

При невиконанні цієї умови в області просторового заряду концентрується така кількість іонів домішок, що це впливає на розподіл потенціалу та величину індукованого просторового заряду біля поверхні гранули і в результаті на електрокінетичні явища.

Проаналізована можливість застосування режиму надграничного струму для інтенсифікації процесів адсорбції.

У розділі 3.5 досліджено траєкторії дрібних дисперсних частинок поблизу крупної поляризованої частинки (гранули) та можливості концентрування в області просторового заряду дрібних дисперсних домішок і формування осаду на цій частині поляризованої поверхні. Показано, що сильне неоднорідне поле в області просторового заряду приводить до диполофорезу дрібних дисперсних частинок, що попадають у внутрішню частину конвективно-дифузійного шару та області просторового заряду. Проведено експериментальне дослідження формування осадів на поверхні гранул іоніту та досліджена можливість видалення осадів шляхом зміни напрямку прикладеного електричного поля.

## Г Л А В А 4

ПРОСТОРОВИЙ ЗАРЯД ТА ЕЛЕКТРООСМОС ДРУГОГО РОДУ  
В УМОВАХ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ

Проаналізовані можливості інтенсифікації електродіалізу на підставі розгляненого у попередніх розділах електроосмосу другого роду в змішаному моношарі іоніту та біля поверхні антиполярних іонообмінних волокон. При застосуванні гідродинамічних методів інтенсифікації електродіалізу швидкість виникаючих вихорів з наближенням до поверхні мембрани прямує до нуля. Тому ці методи впливають лише на зовнішні шари області концентраційної поляризації і не можуть привести до суттєвої інтенсифікації масопереносу. Електроосмос другого роду зароджується безпосередньо біля іонообмінної поверхні і тому переміщує внутрішні шари області концентраційної поляризації, в тому числі область просторового заряду. Внаслідок зменшення протяжності конвективно-дифузійного шару, яка оберено пропорційна прикладеній різниці потенціалів, на викривленій поверхні відсутній феномен граничного струму, тому інтенсифікація електродіалізу за рахунок електроосмосу другого роду значно ефективніша, ніж за рахунок традиційних гідродинамічних методів.

У **розділі 4.1** побудована теоретична модель концентраційної поляризації та електроосмосу другого роду біля поверхні іонообмінної мембрани з гетерогенною електропровідністю. На відміну від сферичної поверхні поляризованих частинок, тут тангенційна до поверхні мембрани компонента поля виникає внаслідок викривлення ліній струму, які обгинають неелектропровідні ділянки поверхні мембрани.

Розв'язок задачі про формування електроосмотичних вихорів біля поверхні мембрани та їх вплив на надграничний струм ґрунтується на основних модельних положеннях теорії електроосмосу другого роду біля сферичної поверхні іоніту.

Враховано також, що достатньо швидке зниження швидкості течії при віддаленні від поверхні мембрани приводить до ускладнення постановки задачі про явища концентраційної поляризації в каналі електродіалізатора. Лише у випадку досить тонкого каналу, ширина якого співмірна із розміром

електроосмотичних вихорів, які виникають біля протилежних мембран, достатньо обмежитися розглядом процесів тільки в області просторового заряду та в конвективно-дифузійному шарі.

В той же час у випадку широких каналів формується деяка перехідна зона між зоною активного електроосмотичного перемішування розчину та ядром потоку в каналі з незмінною концентрацією електроліту  $C_0$ . Причому характер цієї перехідної зони та її вплив на густину струму суттєво залежать від режиму течії рідини в каналі: ламінарного чи турбулентного.

Теоретична модель будується в трьох зонах:

а) в електроосмотичному конвективно-дифузійному шарі, який формується безпосередньо біля поверхні електропровідної ділянки мембрани (всередині цього шару знаходиться його суттєво неелектронейтральна частина - область просторового заряду, яка викликає електроосмос другого роду):

б) в шарі інтенсивного перемішування розчину, де електроосмотичний транспорт іонів переважає над дифузійним;

в) у власне турбулентному чи ламінарному пограничному шарі мембрани, який знаходиться за межами шару інтенсивного електроосмотичного перемішування.

Зокрема, в граничному випадку достатньо сильних полів, тобто високих швидкостей електроосмотичного перемішування, отримано вирази для потоків протиіонів через мембрану у вигляді

$$j_i = DC_0 / (\delta_i - y_i^*); \quad \bar{j}_i = DC_0 / \delta_{eo}, \quad (27)$$

де  $y_i^* = \sqrt{0.2dV_{eo}/D}$

$d$  - характерний розмір гетерогенної ділянки;

$\delta$  - протяжність ламінарного конвективно-дифузійного шару мембрани, зумовлена течією рідини вздовж її поверхні;

$\delta_{eo} = d / \sqrt{dV_{eo}/D}$  зумовлена електроосмосом другого роду.

Показано, що в ламінарному режимі основний спад потенціалу відбувається на області концентраційної поляризації, а в турбулентному режимі спад потенціалу на цій області незначний. Тут основна частка

заданої різниці потенціалів витрачається на забезпечення високого струму в ядрі каналу.

При заданій різниці потенціалів в ламінарному режимі збільшення струму понад граничні значення в десятки разів менше, ніж при тих же спадах потенціалів на каналі в турбулентному режимі. Таким чином, для досягнення великого надграничного струму необхідно застосовувати канали, ширина якого співмірна з розміром ділянок гетерогенності, або поєднувати електроосмотичне перемішування рідини біля поверхні гетерогенної мембрани з турбулентним або турбулізованим спеціальними прокладками режимом основної течії.

У **розділі 4.2** розроблено теоретичну модель інтенсифікації електродіалізу з допомогою використання в камерах обезсолювання змішаного моношару катіоніту та аніоніту. Контакт гранул з поверхнею мембран приводить до того, що різниця потенціалів між гранулами дорівнює різниці потенціалів між мембранами  $\varphi$ , причому внаслідок сферичності поверхні гранул поле в щілині між гранулами має як нормальну, так і тангенційну до поверхні складові. Спад потенціалу в областях концентраційної поляризації  $\varphi_I$  у цьому випадку має вигляд

$$\tilde{\varphi}_1(\theta) = \frac{\tilde{\varphi}}{2} + 1 - \frac{h(\theta)}{2\delta(\theta)}, \quad (28)$$

де

$$h(\theta) = h_0 + 2a(1 - \cos\theta), \quad (29)$$

$$\tilde{\varphi}_1 = F\varphi_1/RT$$

$a$  - радіус гранули,

$h_0$  - мінімальна відстань між поверхнями антиполярних гранул.

Між атипольярними гранулами іоніту виникають електроосмотичні потоки з швидкістю електроосмосу другого роду, обернено пропорційною до товщини конвективно-дифузійного шару,

$$V^{eo}(\theta) \sim \frac{mD\tilde{\varphi}}{2\delta} \sin\theta \quad (30)$$

Розроблена теоретична модель концентраційної поляризації в щілині між двома антиполярними гранулами з врахуванням конвективної дифузії показала що між гранулами виникають електроосмотичні вихори, які із

збільшенням перепаду потенціалу зменшують товщину конвективно-дифузійного шару по закону

$$\delta \approx \frac{10a}{\varphi}. \quad (31)$$

Таким чином, густина струму в такому каналі зростає із збільшенням прикладеної різниці потенціалів. Як і у випадку окремої поляризованої гранули дисоціація води в області концентраційної поляризації є незначною, однак можлива помітна дисоціація води в області антиполярних контактів між гранулами та мембранами.

У **розділах 4.3 - 4.4** розроблена теорія та проведено експериментальне дослідження процесу обезсолювання в безмембранній електродіалізній установці, створеній із іонообмінних волокон, кінці яких з одного боку введені в електродні камери, а з другого боку для фіксування відстані між ними закріплені з допомогою непровідного матеріалу. Показано, що біля поверхні волокон виникає електроосмос другого роду, який приводить до значно вищих струмів, ніж було б у випадку відсутності електроосмосу. Розподіл потенціалу, характеристики концентраційної поляризації волокон та електроосмосу біля їхньої поверхні змінюються вздовж поверхні волокон і суттєво залежать від їх загальної довжини та електропровідності. Зокрема, розподіл потенціалу описується виразом

$$\tilde{\varphi} = \frac{\tilde{\varphi}_0}{2} \cdot \frac{\exp(-\sqrt{b}\tilde{x}) + \exp(\sqrt{b}\tilde{x})}{\exp(-\sqrt{b}) + \exp(\sqrt{b})}, \quad (32)$$

струм на виході із комірки -

$$I_1(\tilde{x} = 1) = \frac{FD_1C_1}{2L} \pi a^2 h \sqrt{b} \cdot \sqrt{b} \cdot \tilde{\varphi}_0, \quad (33)$$

а зниження концентрації  $\Delta C$  в часі в непроточній комірці -

$$C(t) = C_0 \exp\left(-\frac{\pi \tilde{\varphi}_0 D_0 L t}{5V(1+h/10a)}\right) \quad (34)$$

для  $b \ll 1$  і

$$C(t) = C_0 - \frac{\pi^2 \bar{\varphi}_0^2 \alpha^2 D_1 D_0 C_1 t^2}{V^2 (1 + h/10a)^2} \quad (35)$$

для  $b \gg 1$ ,

$$\text{де } b = \frac{2C_0 D_0 L^2}{5C_1 D_1 a^2 (1 + h/10a)}, \quad (36)$$

$V$  - об'єм камери обезсолювання,

$\varphi_0$  - різниця потенціалів між волокнами,

$h$  - відстань між ними,

$a, L$  - їх радіус та довжина,

$x$  - координата вздовж осі волокна з початком відліку в місці закріплення їх кінців непровідним матеріалом.

$D_1, D_0, C_1, C_0$  - коефіцієнти дифузії та концентрація носіїв струму в волокні та електроліті,

$t$  - час.

Завдяки інтенсивному електроосмосу другого роду лімітуючим є не транспорт іонів до поверхні волокон в камері обезсолювання, а їх транспорт через волокна в камеру концентрування електроліту, тобто внутрішньодифузійна, а не зовнішньодифузійна кінетика.

Проведені також теоретичні розрахунки для проточної комірки, в якій виконано експериментальне дослідження обезсолювання. Теоретичні розрахунки і експериментальні результати вимірювання струму в комірці та ступеня обезсолювання води як функції часу добре узгоджуються при невеликих тривалостях досліджень. Проаналізовані причини виявлених при великій тривалості експерименту розбіжностей в теоретичних та експериментальних результатах.

У **розділі 4.5** запропонована принципово нова конструкція електродіалізатора, яка використовує розглянений механізм електроосмосу другого роду біля гетерогенної поверхні. Такою конструкцією є блок, складений із великої кількості катіоно та аніонообмінних мембран та ізолюючих прокладок між ними, в яких потім перпендикулярно до мембран роблять наскрізні циліндричні отвори (перфорують) з діаметром  $2r$ , близьким до товщини використовуваних мембран  $d$ . Зниження концентрації електроліту в такому каналі повинно відбуватися по експоненціальному закону

$$C(z) = C_0 \exp(z/z^*) \quad (37)$$

де

$$z^* = \frac{rdV_g}{2D\bar{\varphi}} \quad (38)$$

$V_g$  - швидкість заданого гідродинамічного потоку,  
 $\bar{\varphi}$  - безрозмірна різниця потенціалів між антиполярними мембранами.

## Г Л А В А 5

### НЕСТАЦІОНАРНІ ПРОЦЕСИ ПРИ СИЛЬНІЙ КОНЦЕНТРАЦІЙНІЙ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

Побудована теоретична модель нестационарної сильної концентраційної поляризації мембран в режимах з фіксованою величиною струму та потенціалу. В обох випадках застосовується модель Нернста. Розглядаються два послідовні імпульси, розділені паузою довільної тривалості.

У **розділі 5.1** на підставі розв'язку рівняння нестационарної дифузії (другий закон Фіка) показано, що у випадку імпульсів з фіксованою величиною струму розподіл концентрації в області концентраційної поляризації має вигляд:

у першому імпульсі -

$$C(x, t) = 1 - I(1-x) - 2I \sum_{k=1}^{\infty} \exp(-Q_k^2 t) \cdot \cos(Q_k x) / Q_k^2, \quad (39)$$

підчас паузи -

$$C(x, t) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k \exp[-Q_k^2 (t-t^*)] \cdot \cos(Q_k x), \quad (40)$$

в другому імпульсі -

$$C(x, t) = 1 - I(1-x) - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp[-Q_n^2 (t-t^{**})] \cdot \cos(Q_n x), \quad (41)$$

де  $Q_i = (2i - 1)\pi/2$ ,

$$I = i/i_{\text{lim}};$$

$i$  - густина струму в стаціонарному режимі;

$i_{\text{lim}}$  - густина граничного струму;

$$B_k = \frac{2I}{Q_k^2} \left[ \exp(-Q_k^2 t^*) - 1 \right], \quad B_n = \frac{2I}{Q_n^2} \left[ 1 + \exp(-Q_n^2 t^{**}) - \exp(-Q_n^2 (t^{**} - t^*)) \right], \quad (42)$$

$t^*$  - тривалість першого імпульсу,

$t^{**} - t^*$  - тривалість паузи,

час  $t$  відраховується від початку першого імпульсу.

Отримані формули можуть бути використані при будь-яких тривалостях імпульсів при дограничних струмах і для коротких імпульсів при надграничних струмах. Аналітичні вирази для часової залежності концентрації в кожному із імпульсів дозволяють отримати в аналітичному вигляді часову залежність спаду потенціалу на області концентраційної поляризації. Проводиться кількісний аналіз характеристик шару Нернста в залежності від тривалості імпульсу та паузи.

У **розділі 5.2** показано, що у випадку імпульсів з фіксованим на шарі Нернста перепадом потенціалу розподіл концентрації має вигляд:

у першому імпульсі -

$$C(x, t) = 1 - I(1 - x) - 2I \sum_{m=1}^{\infty} \exp(-R_m^2 t) \cdot \sin(R_m x) / R_m \quad (43)$$

підчас паузи -

$$C(x, t) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k \exp(-Q_k^2 (t - t^*)) \cdot \cos Q_k x \quad (44)$$

в другому імпульсі

$$C(x, t) = 1 - I(1 - x) + \sum_{j=1}^{\infty} B_j \exp(-R_j^2 (t - t^{**})) \cdot \sin R_j x, \quad (45)$$

де  $R_j = j \pi$ ,

$$B_k = 2I \left\{ -\frac{2}{Q_k^2} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp(-R_m^2 t^*)}{R_m} \left[ \frac{1}{R_m - Q_k} + \frac{1}{R_m + Q_k} \right] \right\}, \quad (46)$$

$$B_j = 2I \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \left[ B_k \exp(-Q_n^2(t'' - t')) \right] \left[ \frac{1}{R_j + Q_k} + \frac{1}{R_j - Q_k} \right] \right\} + \frac{1}{R_j}. \quad (47)$$

На підставі аналітичних виразів для часової залежності концентрації в шарі Нернста отримана часова залежність струму, а також ефективність обесолювання. Результати даного розділу придатні для будь-якого часового інтервалу в дограничному режимі.

Показано, що можна очікувати значної інтенсифікації електродіалізу за рахунок застосування імпульсного режиму.

Встановлено, що час переходу до стаціонарного стану  $\tau$  в надграничному режимі визначається густиною струму  $I$

$$\tau \sim 1/I^2 \quad (48)$$

Отримані теоретичні результати співставлено із експериментальними даними про перехідні процеси на мембранах в режимі сильної концентраційної поляризації (Карлин Ю.В., Кротов В.И.).

У **розділі 5.3** проаналізовано перехідні процеси в електрофільтруванні. Дослідження проводились в гальваностатичному режимі. Одночасно вимірювалась концентрація поліелектроліту на виході із каналу  $C$  та спад потенціалу  $\varphi(t)$ . Теоретичні розрахунки для вимірюваної концентрації поліелектроліту проводились по формулі, отриманій в припущенні, що на початку електрофільтрування весь осад переходить в іммобілізований стан:

$$C(t) = 3 \left( 1 - \frac{\Delta h(t)}{h} \right)^2 - 2 \left( 1 - \frac{\Delta h(t)}{h} \right)^3 \quad (49)$$

де  $h$  - ширина каналу,

$$\Delta h = U_{ef} \int_0^t E(t) dt \quad (50)$$

поперечна ширина звільненого від поліелектроліту простору в каналі,

$U_{ef}$  - електрофоретична рухливість іонів поліелектроліту,

$E(t)$ - напруженість електричного поля в каналі, що спадає з часом за рахунок перехідних процесів при поляризації мембран .

Показано, що ступінь очистки каналу від іонізованих домішок узгоджується із розробленою теоретичною моделлю. Оскільки ефективність очистки каналу від іонізованих забруднень послаблюється із часом, імпульсний режим також може бути застосований і для інтенсифікації електрофільтрування.

В **розділі 5.4** проведено експериментальне дослідження обезсолювання в імпульсному режимі при заданій величині перепаду потенціалу на експериментальній комірці. Досліди проводились із різною частотою подачі імпульсів  $f$  та скважністю  $\nu$  (відношенням тривалості імпульсу до загальної тривалості імпульсу та паузи). Досліджувалась зміна в часі величини струму через комірку, ступінь обезсолювання та рН. Показано, що максимальне обезсолювання досягається при  $f = 10$  Гц та  $\nu = 0,8$ . При цих характеристиках імпульсного режиму обезсолювання у порівнянні із стаціонарним режимом зростає в 3-5 разів.

Співставлення з теорією показало, що отримані експериментальні результати по обезсолюванню перевищують очікувані теоретично. Проаналізовано причини отриманих відхилень. Зокрема, висунена також гіпотеза про те, що імпульсний режим викликає гідродинамічну нестабільність в каналі, що сприяє зменшенню опору області концентраційної поляризації та посиленню обезсолювання.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розвинена теорія нелінійних електрокінетичних явищ в умовах сильної концентраційної поляризації міжфазної межі.

В результаті систематичних теоретичних та експериментальних досліджень вперше доведено, що в сильних електричних полях біля поверхні дисперсних частинок за межами їх подвійного електричного шару формується просторовий заряд, який приводить до виникнення сильно виражених нелінійних по полю ефектів. Теоретичні дослідження виконано як в стаціонарному, так і в нестационарному режимі, що принципово важливо як для поглиблення наукових уявлень про властивості міжфазної межі, так і для подальшого розвитку різноманітних технологій.

Основні результати теоретичних та експериментальних досліджень, проведених в даній роботі, полягають в наступному:

1. Розроблені теоретичні моделі слабкої та сильної концентраційної поляризації міжфазної межі "тверда неелектропровідна дисперсна частинка - водний розчин електроліту" в режимі великих чисел Пекле для випадку тонкого подвійного шару.

Встановлено критерій застосовності теорії Смолуховського для розрахунку швидкостей електроосмосу та електрофорозу.

Отримані швидкості нелінійних електроосмосу та електрофорезу непровідних дисперсних частинок при сильній та слабкій концентраційній поляризації та на їх основі проаналізовані експериментальні дані, які підтвердили коректність застосованих теоретичних наближень.

2. Розроблена теоретична модель сильної концентраційної поляризації уніполярних дисперсних частинок з високою електропровідністю та передбачені нові електрокінетичні явища - електроосмос та електрофорез другого роду. Встановлені основні умови, необхідні для формування просторового заряду та виникнення нових електрокінетичних явищ.

Показано, що в залежності від характерного розміру дисперсних частинок, напруженості електричного поля та співвідношення електропровідностей дисперсної частинки та розчину електроліту швидкості електроосмосу та електрофорезу другого роду можуть бути в десятки і сотні разів вищими, ніж відповідні швидкості лінійного електрофорезу.

3. Експериментально виявлено електроосмос та електрофорез другого роду та досліджено їх основні закономірності для різних типів дисперсних частинок з іонною та електронною електропровідністю. Співставлення теоретичних та експериментальних результатів продемонструвало адекватність теоретичних моделей реальним процесам.

Теоретично та експериментально показано, що швидкості електрофорезу другого роду для вуглецевих та металевих дисперсних частинок є меншими за швидкості дисперсних частинок іоніту.

4. Розроблені теоретичні моделі процесів, які супроводжують сильну концентраційну поляризацію в умовах електроосмосу другого роду.

Показано, що має місце локальне тепловиділення, яке може приводити до зміни величини коефіцієнтів дифузії іонів та термоконвекції, проте їх вплив на характеристики електрокінетичних явищ другого роду є незначним.

Визначено область параметрів, при яких дисоціація води може змінювати характеристики поляризаційної області та швидкості електрокінетичних явищ другого роду. Проведена експериментальна перевірка теоретичної моделі дисоціації води біля поверхні поляризованої гранули іоніту та показано, що її результати узгоджуються із теоретичними висновками.

Розроблено теоретичну модель концентрування іонізованих домішок та дрібних дисперсних частинок в області просторового заряду, на основі якої встановлений критерій залежності поляризації міжфазної межі від об'ємної концентрації домішок. Показано, що використання режиму надграничного струму може інтенсифікувати процес очистки рідин від різноманітних забруднень.

5. Створена теорична модель електроосмосу другого роду біля плоскої поверхні з гетерогенною електропровідністю. Проаналізовано закономірності транспорту іонів через гетерогенну мембрану та розподілу концентрації в поляризаційному шарі при наявності заданих ззовні ламінарного та турбулентного потоків рідини. Показано, що електроосмотичний механізм може бути відповідальним за виникнення надграничного струму.

6. Створена теоретична модель електроосмосу другого роду та транспорту іонів електроліту в каналі електродіалізатора, заповненого моношаром змішаного катіоніту та іоніту. Показано, що, використовуючи моношар із певними характеристиками, можна досягнути значної інтенсифікації електродіалізу.

Створена теорична модель електроосмосу другого роду та транспорту іонів в системі іонообмінних волокон різної полярності. Проведена експериментальна перевірка теорії, яка підтвердила правомірність основних положень розробленої моделі.

Запропонована принципово нова конструкція електродіалізатора на основі електроосмосу другого роду.

7. Розроблені теоретичні основи нестационарних процесів при сильній концентраційній поляризації мембран із застосуванням імпульсів з фіксованою густиною струму чи перепадом потенціалу.

Показано, що при коротких імпульсах концентраційна поляризація є значно слабшою, ніж в стаціонарному режимі. При цьому зростає транспорт іонів через поляризовану міжфазну межу.

Проведено експериментальна перевірка нестационарної концентраційної поляризації іонообмінних мембран в умовах електрофільтрування та електродіалізу. Показано, що на основі нестационарного режиму подачі напруги можна досягнути інтенсифікації електродіалізу в 4-5 разів.

#### **Основні положення дисертації викладені в наступних роботах:**

1. Духин С.С., Жолковский Э.К., Мищук Н.А. Границы применимости формулы Смолуховского и линейная концентрационная поляризация двойного электрического слоя сферической частицы при больших Пекле // Труды международной конференции "Electrokinetic phenomena -85", ГДР, 1985.
2. Духин С.С., Мищук Н.А., Жолковский Э.К. Концентрационная поляризация двойного слоя дисперсной частицы при больших числах Пекле // Коллоидн. журн. - 1987.- Т.49, №5. - С.865-874.
3. Духин С.С., Духин А.С., Мищук Н.А. Конвективно-диффузионный потенциал и вторичный электрический слой в условиях электрофореза при больших Пекле // Коллоидн. журн. - 1987. - Т.50, №1. - С.52-56.
4. Духин С.С., Мищук Н.А., Рукобратский Н.И. Высоковольтный импульсный электрофорез. Коллоидн. журн.- 1988.- Т.50, №1.- С.17-24.
5. Духин С.С., Мищук Н.А. Сильная концентрационная поляризация тонкого двойного слоя сферической частицы во внешнем электрическом поле // Коллоидн. журн. - 1988. - Т.50, №2. - С.237-244.
6. Мищук Н.А., Духин С.С. Электрофорез сферических непроводящих дисперсных частиц при сильной концентрационной поляризации двойного слоя // Коллоидн. журн. - 1988.-Т.50, №6. - С.1111-1118.

7. Мищук Н.А., Еремова Ю.Я. Концентрационная поляризация гранулы ионита в режиме запредельного тока.// Доклады АН УССР. Сер.Б. - 1987. - №11. - С.52-56.
8. Духин С.С., Мищук Н.А. Исчезновение феномена предельного тока в случае гранулы ионита.// Коллоидн. журн. - 1989.- Т.51, №46. - С.659 - 671.
9. Духин С.С., Мищук Н.А. Концентрационная поляризация проводящей частицы в режиме запредельного тока// Коллоидн. журн. - 1990. - Т.52, №3. - С. 452-456.
10. Мищук Н.А., Духин С.С. Объемный заряд проводящей частицы в режиме запредельного тока// Коллоидн. журн. - 1990. - Т.52, №3. - С. 497-501.
11. Духин С.С., Мищук Н.А., Таровский А.А., Баран А.А. Электрофорез второго рода.// Коллоидн.журн. 1987. - Т.49, №6. - С.616- 617.
12. Мищук Н.А., Бабич Я.А., Баран А.А. Электрофорез второго рода ионообменных волокон// Укр. хим. журн.- 1987. - №12. - С.1273-1277.
13. Мищук Н.А., Бабич Я.А., Таровский А.А. Электрофорез второго рода ионообменных дисперсных частиц// Коллоидн.журн. 1989. - Т.51, №2. - С.284 - 292.
14. Baran A.A., Babich Ya.A., Tarovsky A.A., Mischuk N.A. Superfast electrophoresis of ion-exchanger particles.//Colloids and Surfaces. - 1992.- V.68. - P.141-151.
15. Тахистов П.В., Мищук Н.А. Формирование осадка на сильно поляризованной грануле ионита// Химия и технология воды, 1991. Т.13, №7, с.624-631.
16. Мищук Н.А., Тахистов П.В. Электроосмос второго рода второго рода у поверхности гранулы ионита// Укр.хим.журн. - 1991. - N3. - С.240-246.
17. Тахистов П.В., Мищук Н.А. Электроосмотическое течение второго рода в условиях интенсивного осадкообразования//Химия и технология воды. 1992.Т.14.№1.С.25-34.

18. Мищук Н.А., Тахистов П.В. Электроосмотическое скольжение второго рода у поверхности гранулы ионита// Коллоидн.журн. -1993.- Т.55, №2.- С.111-119.
19. Mishchuk N.A., Takhistov P.V. Electroosmosis of the second kind. // Colloids and Surfaces.- 1995.- A95. - P.119-131.
20. Мищук Н.А. Диссоциация воды и электрокинетические явления второго рода// Химия и технология воды. - 1989. - Т.11,№12. - С.1067 - 1072.
21. Мищук Н.А. Тепловые процессы в условиях электроосмоса второго рода// Химия и технология воды. - 1991. - Т.13, №3. -С. 212-217.
22. Духин С.С., Мищук Н.А., Клименко Н.А., Гончарук В.Н. Электроконцентрирование в области пространственного заряда как метод интенсификации адсорбционной очистки от ионизированных примесей // Химия и технология воды. - 1989. - Т.11, №10. - С.895-892.
23. Мищук Н.А. Ионизированные примеси и мелкие дисперсные частицы в поле сильно поляризованной гранулы ионита// Укр. хим. журн.- 1991.- Т.57,№5. - С.469-473.
24. Мищук Н.А. О роли коэффициента диффузии в формировании запредельного тока // Коллоидн. журн. - 1991. - Т.53, №2. - С.402-403.
25. Мищук Н.А., Духин С.С. Электроосмотический механизм возникновения запредельного тока// Химия и технология воды.- 1991.- Т. 13, №11.-С.963-971.
26. Духин С.С., Мищук Н.А., Тахистов П.В. Электроосмос второго рода и неограниченный рост тока в смешанном монослое ионита// Коллоидн.журн. - 1989. - Т.51, N3. - С.616-618.
27. Духин С.С., Мищук Н.А. Электроосмос второго рода на смешанном монослое ионита и интенсификация электродиализа// Химия и технология воды. - 1989.- Т.11, №9. - С.771 - 776.
28. Dukhin S.S., Mishchuk N.A. Intensification of electro dialysis based on the electroosmosis of second kind// J. Membrane Sci.- 1993. - V.79.- P.199-210.

29. Мишук Н.А., Тахистов П.В. Электроосмотическое скольжение второго рода на ионообменных волокнах// Химия и технология воды. - 1991.- Т.13, №2. - С.106-110.
30. Мишук Н.А., Тахистов П.В. Массоперенос через ионообменные волокна в условиях электроосмоса второго рода.// Химия и технология воды. - 1993, -Т.15, №11-12. - С.707-715.
31. Мишук Н.А., Вербич С.В., Гребенюк В.Д., Озерова Н.В. Проблемы нестационарности при электрофильтрации. // Химия и технология воды. - 1991. - Т.13, № 3. - С.212-217.
32. Мишук Н.А. Нестационарная концентрационная поляризация ионообменных мембран. // Химия и технология воды, - 1993. - Т.15, №7-8,- С.501-507.

#### АННОТАЦИЯ

Мишук Наталья Алексеевна

**"Электрокинетические явления при сильной концентрационной поляризации межфазной границы"**

На соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - коллоидная химия. Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев, 1996.

В результате систематических теоретических и экспериментальных исследований впервые доказано, что в сильных электрических полях за пределами двойного электрического слоя поляризованных дисперсных частиц формируется пространственный заряд, который приводит к возникновению сильно выраженных нелинейных по полю эффектов. Предсказаны и экспериментально исследованы электроосмос и электрофорез второго рода для дисперсных частиц с ионной и электронной электропроводностью, скорости которых на один - два десятичных порядка превышают скорости соответствующих линейных процессов.

Разработаны теоретические модели процессов, сопровождающих сильную концентрационную поляризацию униполярных проводящих частиц (термоконвекция, локальное увеличение коэффициента

диффузии, диссоциация воды, концентрирование ионизированных примесей).

Созданы теоретические модели и проведены экспериментальные исследования электроосмоса второго рода в условиях электродиализа с использованием ионообменных материалов с криволинейной поверхностью. Создана теоретическая модель электроосмоса второго рода возле сильно поляризованной плоской поверхности с неоднородной электропроводностью.

Разработаны основные положения теории нестационарных процессов при сильной концентрационной поляризации мембран и проведена ее экспериментальная проверка.

*Ключевые слова:* двойной электрический слой, дисперсные частицы, диссоциация воды, диффузионный слой, индуцированный заряд, конвекция, поляризация, нелинейные процессы, нестационарные процессы, падение потенциала, термоконвекция, ток, электрокинетический потенциал, электроосмос, электрофорез.

## SUMMARY

Mishchuk Natalia Oleksiivna

### "Electrokinetic phenomena at the strong concentration polarization of interface"

Seek for Doctor Science degree (colloid chemistry), Institute of Colloid and Water Chemistry of Ukrainian Academy of Science, Kyiv, 1996).

As a result of the systematical theoretical and experimental investigations it is proved for the first time that high electric fields leads to appearance of induced space charge behind the quasiequilibrium electrical double layer of the polarized disperse particle, that causes the strong nonlinear effects. Electroosmosis and electrophoresis of the second kind were predicted theoretically and investigated experimentally for the disperse particles with ion and electron types of conductivity. It is shown that their velocities are in one-two orders greater than the velocities of linear processes.

The theoretical models of processes which accompany the strong concentration polarization of unipolar conductive particles (the

thermoconvection, the local growth of diffusion coefficients, the water dissociation, the collection of ionized impurities) are developed.

The theoretical modelling and experimental study of electroosmosis of the second kind with using of ion-exchange materials with curved surface were carried out. The theory of electroosmosis of the second kind was developed also for the polarized flat interface with heterogeneous conductivity.

The principal propositions of theory of nonstationary processes in the condition of strong concentration polarization of membranes were elaborated and its experimental examination was carried out.

Key words: current, disperse particle, diffusion layer, electrokinetical potential, electrical double layer, electroosmosis, electrophoresis, induced charge, convection, nonlinear processes, nonstationary processes, polarization, potential drop, thermoconvection, water dissociation

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Shumyga', is centered on the page.

Av. 30. 194

