

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО

Барінова Наталія Олегівна

УДК 544.77+544.638

**НЕЛІНІЙНІ ЕЛЕКТРОФОРЕЗ ТА ЕЛЕКТРООСМОС
ДЛЯ ОДИНИЧНИХ ЧАСТИНОК ТА СКЛАДНИХ СИСТЕМ**

02.00.11 – колоїдна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ-2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі електрохімії та адсорбції на мінеральних сорбентах Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Міщук Наталія Олексіївна,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу електрохімії та адсорбції на мінеральних сорбентах

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Шилов Володимир Миколайович,
Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу макрокінетики природних дисперсних систем

доктор хімічних наук, професор
Кублановський Валерій Семенович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
завідувач відділу електрохімічного матеріалознавства
та електрокаталізу

Захист відбудеться « 8 » грудня 2016 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий « » _____ 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук

М.В. Мілюкін

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Електрокінетичні явища відіграють велику роль в різних областях науки і практики, таких як дослідження і регулювання властивостей дисперсних систем, електрохроматографія, осушка пористих тіл, очищення ґрунтів від заряджених і незаряджених домішок, демінералізація і очищення від дисперсних частинок і бактерій води і інших рідин, трансдермальна доставка ліків, створення засобів автоматики і вимірювальної техніки.

Незважаючи на широке застосування електрокінетичних явищ в вищевказаних областях, актуальним залишається питання їх оптимізації та інтенсифікації, що є можливим, зокрема, за рахунок використання нелінійних електрокінетичних явищ, заснованих на концентраційній поляризації міжфазної межі. Так, доведено, що нелінійний електрофорез в постійному, періодичному та імпульсному електричному полі може бути використаний для розділення макромолекул, в тому числі ДНК, сепарації дисперсних частинок за розміром і електропровідністю, для створення нових біоматеріалів, формування зображень на екранах телефонів, електронних книг, тощо. Нелінійний електроосмос дозволяє поліпшити розділення речовин в електрохроматографії, він істотно впливає на поляризаційні процеси і масоперенос через іонообмінні мембрани, що дозволяє інтенсифікувати електродіаліз при обробці води, атмосферного повітря, технологічних середовищ, харчових продуктів, біологічних і медичних препаратів.

Особливо перспективним для використання нелінійних електрокінетичних явищ є напрямок, пов'язаний з новою галуззю науки - мікрофлюїдиною, присвяченою розробці систем, що оперують невеликою кількістю рідини, в тому числі такої, що містить нано- або мікрочастинки, що рухається по каналах, розміри яких не перевищують десятків-сотень мікрон. Уже зараз розроблені перші мікронасоси і мікрозмішувачі, засновані на електрокінетичних явищах.

Разом з тим, якщо лінійні електрофорез і електроосмос вивчені досить добре, нелінійні електрокінетичні явища вивчені в основному теоретично, в той час як експериментальні дослідження нечисленні. Тут, перш за все, слід відзначити електрокінетичні явища другого роду, швидкість яких обумовлена не подвійним електричним шаром, а індукованим просторовим зарядом, обумовленим різними числами переносу негативних і позитивних зарядів в об'ємі електроліту і в об'ємі частинок. Теоретично передбачені явища підтверджені результатами вимірювань швидкості електрофорезу другого роду для іонообмінних гранул і волокон і вуглеводневих частинок (графіту і активованого вугілля). Дослідження нелінійного електроосмосу проведені у поверхні окремих частинок іоніту і гетерогенних іонообмінних мембран, а також для суцільних конгломератів, тобто діафрагм і так званих монолітів. Крім того, були проведені дослідження електрофорезу непровідних частинок латексу, нелінійна складова швидкості якого обумовлена досить високою поверхневою електропровідністю частинок. Було показано, що при створенні необхідних для розвитку концентраційної поляризації умов швидкості руху зважених в електроліті частинок або електроліту вздовж фіксованої в просторі міжфазної поверхні в багато разів перевищують швидкості класичних електрокінетичних явищ, розрахованих згідно з формулою Смолуховського.

Однак, дослідження концентраційної поляризації міжфазної межі і пов'язаних з нею нелінійних електрокінетичних явищ були виконані для об'єктів з обмеженими геометричними і електричними характеристиками. У той же час застосування поляризаційних процесів для розвитку нових технологій вимагає систематичного вивчення електрофоретичного руху різнотипних частинок і електроосмотичних течій в системах зі складною конфігурацією.

Для заповнення прогалін в даній області в дисертації досліджені закономірності концентраційної поляризації і виникнення нелінійних електрокінетичних явищ як для окремих частинок різної природи, так і для складних систем. Предметом дослідження була швидкість електрофорезу і електроосмосу в залежності від різних факторів: напруженості зовнішнього поля, складу електроліту, способів компонування систем, природи і розміру елементів, що їх складають. Одночасно проводилися вимірювання величини струму і розподілу напруги, що дозволяло отримати необхідну інформацію про поляризаційні процеси.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського за темами: «Формування електрофоретичних покриттів на основі поліуретанів» (2001-2003 рр.; № держреєстрації 0101U000768), «Розробка фізико-хімічних основ нерівноважних електроповерхневих явищ в субмікронному діапазоні» (2007-2011 рр.; № держреєстрації 0107U000153); «Стратегія розвитку досліджень в галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (2007-2011 рр.; № держреєстрації 0107U000148); «Розробка фізико-хімічних основ нерівноважних електроповерхневих явищ в процесах водоочищення» (2012-2016 рр.; № держреєстрації 0112U001017).

Ціль роботи – експериментально дослідити закономірності нелінійного електрофорезу непровідних та провідних частинок різної природи, а також закономірності нелінійного електроосмосу в багаточастинкових системах і системах складної конфігурації, зокрема, визначити залежність швидкості електроосмосу від числа елементів в системі і їх взаємного розташування, напруженості поля, типу і концентрації електроліту, форми і розміру частинок.

Відповідно до загальної мети були поставлені наступні **завдання**:

- Дослідити нелінійний електрофорез провідних і непровідних частинок різної природи.
- Дослідити особливості концентраційної поляризації і електроосмосу біля поверхні одиничної гранули іону і пари ідентичних гранул.
- Вивчити закономірності електроосмотичної течії в системі, що складається з паралельних ланцюжків іонообмінних гранул, в залежності від їх взаємного розташування.
- Провести дослідження електроосмотичної течії поблизу металевих об'єктів зі сферичною і циліндричною поверхнею.
- З'ясувати основні закономірності нелінійної електроосмотичної течії в системі, що включає пористу діафрагму, дві мембрани і гранульований іоніт, при різних способах компонування.

Об'єкт дослідження: нелінійні електрокінетичні явища в системах, що складаються з частинок різної природи, а також в системах, що включають іоніт, діафрагму і мембрани.

Предмет дослідження: провідні і непровідні частинки і їх системи, пористі діафрагми, іонообмінні мембрани.

Методи дослідження: мікроелектрофорез, комп'ютерна візуалізація, відеозйомка, вольтамперометрія, мікроскопічний метод.

Наукова новизна отриманих результатів. Експериментально досліджено закономірності електрофорезу провідних і непровідних частинок в режимах малих і великих чисел Пекле. Експериментально підтверджені раніше встановлені теоретичні залежності (в режимі малих чисел Пекле нелінійна компонента швидкості прямо пропорційна кубу напруженості E^3 та радіусу частинки a , в режимі великих чисел Пекле ріст нелінійної компоненти із збільшенням поля сповільнюється, наближаючись до теоретично передбачуваної залежності $E^{3/2}$).

Вперше проведено дослідження кутового розподілу швидкості електроосмотичної течії біля поверхні іонообмінної частинки в залежності від складу розчину електроліту. Досліджено особливості осадоутворення на гранулах.

Вперше встановлені кількісні закономірності нелінійної електроосмотичної течії в системах складної конфігурації, що містять певне число гранул, а також складаються з гранул, діафрагми і мембран.

Досліджено особливості нелінійної електроосмотичної течії у проміжку між двома ідентичними провідними (катионо- або аніонообмінними) гранулами. Виявлено, що вихровий потік, що спостерігається біля одиначної гранули, в разі двох гранул замінюється прямолінійною течією в зазорі, що характеризується швидкістю, яка має максимальне значення при відстані між гранулами, що дорівнює 0,5-1 радіусу гранули, і падає майже до нуля при зближенні гранул. Показано, що, аналогічно швидкості електроосмосу біля одиначної гранули, швидкість течії в зазорі між двома гранулами пропорційна квадрату напруженості поля і радіусу гранул.

Вивчено електроосмос поблизу металевих частинок сферичної і циліндричної форми. Виявлено, що профілі течії поблизу металевих частинок принципово відрізняються від профілів течії поблизу частинок іоніту, що пов'язано з електрохімічними реакціями на поверхні металевих частинок. Показано, що згасання електроосмосу біля цих частинок обумовлено газовиділенням, а при використанні розчинів солей, що виділяються на металевій поверхні - дендритоутворенням.

Проведено дослідження електроосмосу в системі ідентичних гранул іоніту, а також в системі, що складається з гранул катіоніту та аніоніту. На різних ділянках комірки виміряні падіння напруги і швидкості електроосмотичної течії, досліджено вплив компонування гранул, відстані між ними та напрямку прикладеного поля на виміряну швидкість. Виявлено вихровий потік в центрі системи різнорідних гранул.

Вперше досліджені концентраційна поляризація і електроосмос в системах, які складаються з двох катионообмінних мембран, а також мембран, іоніту і діафрагми. Отримано часові залежності падіння напруги на ділянках системи і швидкостей

електроосмосу при різних величинах прикладеної напруги і різних варіантах компоновки. На основі теоретичного аналізу зроблені висновки про механізм протікання поляризаційних процесів і їх вплив на електроосмос.

Практичне значення роботи. Отримане експериментальне підтвердження теоретично передбачених залежностей нелінійної компоненти швидкості електрофорезу від чисел Духіна та Пекле та напруженості електричного поля є основою для вдосконалення методу визначення поверхневої електропровідності частинок, поділу частинок з різними об'ємними і поверхневими характеристиками, а також для управління транспортом частинок в дисперсіях, капілярах та інших системах.

Встановлена в дисертаційній роботі залежність зміни концентраційної поляризації і електроосмосу від взаємного розташування і внутрішніх характеристик поляризованих об'єктів є основою для вирішення ряду практичних завдань. Зокрема, висока швидкість нелінійної електроосмотичної течії та її прямолінійна спрямованість в системах однотипних іонообмінних гранул може бути використана при конструюванні мікронасосів, що не містять механічних частин. Вихровий характер течії рідини між гранулами катіоніту та аніоніту може використовуватися при створенні мініатюрних змішувачів, що знаходять застосування в медицині і мікробіології.

Інтенсифікація і стабілізація електроосмосу за рахунок вибору оптимальної компоновки іоніту, діафрагми і іонообмінних мембран може застосовуватися для регулювання транспорту рідини і домішок через дисперсні системи, зокрема, в хроматографії, при очищенні дисперсних систем та знесолюванні рідин.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літератури за темою досліджень та експериментальна робота по розділах 3, 5, обробка отриманих даних виконані особисто здобувачем. Постановка завдання, теоретична частина роботи, трактування експериментальних результатів, обговорення висновків дисертації проводилися спільно з науковим керівником д-ром хім. наук Міщук Н.А. Експериментальна частина роботи по розділу 4 виконувалася спільно з пров. інженером Несмеяною Т.А., по розділу 6 - спільно з канд. хім. наук, ст.н.с. Лисенко Л.Л. і пров. інженером Несмеяною Т.А.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися на конференціях: International Symposium «Non-equilibrium colloidal phenomena». – Cracow, Poland, May, 2004; International Conference on Electrokinetic Phenomena (ELKIN-2004) – Pittsburg, USA, June, 2004; International Conference on Electrokinetic Phenomena (ELKIN-2006) – Nancy, France, June, 2006; Symposium "Nanofluidics, colloids and membranes" – Barcelona, Spain, July, 2012; International Symposium on Electrokinetic Phenomena (ELKIN-2014) – Ghent, Belgium, May, 2014.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 робіт: 6 статей у наукових фахових виданнях та тези 5 доповідей на конференціях.

Структура роботи. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків і списку використаних джерел. Робота викладена на 157 сторінці друкованого тексту, ілюстрована 3 таблицями і 65 рисунками. Список літератури містить 252 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані цілі та завдання дослідження, визначено предмет і об'єкт роботи, відображені наукова новизна, теоретичне значення і практична цінність отриманих результатів, а також вказано особистий внесок здобувача.

У першому розділі проаналізовано і узагальнено стан теоретичних і експериментальних досліджень лінійних і нелінійних електрокінетичних явищ, описані області практичного застосування цих явищ у науці, техніці, промисловості. Викладено огляд літератури, присвяченої розробці теорії і експериментальному дослідженню концентраційної поляризації, електрофорезу, електроосмосу для різних об'єктів і середовищ, а також літератури, присвяченої застосуванню електрокінетичних явищ в промисловості, медицині, екології, дослідницькій діяльності та інших областях. На основі аналізу літературних даних обґрунтовано вибір об'єктів і сформульовані основні завдання дослідження.

У другому розділі описані матеріали дослідження, їх характеристики, а також методики досліджень, використані в роботі.

Дослідження електрофорезу і електроосмосу проводилися на непровідних і провідних частинках сферичної форми різного розміру і природи. У якості непровідних використовували гранули латексу розміром 3-30 мкм, силіксу розміром 50 мкм, спори плауна розміром 30 мкм. У якості провідних частинок були обрані гранули сильнокислотних катіонітів в натрієвій формі FINEX CS 16 G; FINEX CS 11 G ; FINEX CS 8 G розміром 125, 88 та 55 мкм, відповідно та КУ-2-8 розміром 0,5-1,0 мм, гранули аніоніту АМП в СІ-формі діаметром 1,4 мм. Для вивчення електрофорезу використовувався також катіоніт КУ-2-8, подрібнений до 3-30 мкм.

Для дослідження електроосмосу в складних системах, крім гранул катіоніту КУ-2-8, були використані скляна діафрагма товщиною 0,3 см з радіусом пор 8 мкм та іонообмінні мембрани МК-40.

Середовищем в дослідженнях слугувала дистильована вода з електропровідністю не більш за 5×10^{-4} См/м та розчини КСІ з концентрацією $0,001$ моль/дм³ та $0,01$ моль/дм³ (з електропровідністю 0,013 та 0,1278 См/м відповідно).

Спостереження проводили за допомогою оптичного мікроскопа Amplival-Zeiss зі збільшенням в 40-270 разів, підключеного до комп'ютера, на якому здійснювалася покрокова зйомка переміщення частинок. Для візуалізації потоків рідини використовувався порошок подрібненого катіоніту КУ-2-8 з розміром частинок 3-5 мкм. Дослідження проводилися двома способами:

– У плоскій горизонтальній комірці під впливом постійного електричного поля.

Ця комірка використовувалася для дослідження електроосмосу біля гранульованих частинок та їх систем, а також електрофорезу частинок невеликого розміру з густиною, близькою до густини води. Вимірювання швидкості електрофорезу в даній комірці виконувалися за стандартною методикою мікроелектрофорезу на відстані від дна комірки, яка відповідає нульовій швидкості електроосмосу.

– У вертикальній комірці, до якої прикладалося постійне або періодичне поле.

Для частинок більшого розміру, дослідження яких в плоскій комірці неможливе через седиментацію, використовували вертикальну комірку з вузькою щілиною, яка має високий гідродинамічний опір, що виключає виникнення термоконвективних потоків. Дослідження нелінійного електрофорезу проводили в двох режимах – статичному (з використанням горизонтальної та вертикальної комірки) і імпульсному з фіксованою в кожному імпульсі величиною напруги. Імпульсний режим забезпечувався за допомогою пристрою, що перемикає напругу з одного джерела на інше через фіксований час.

Для дослідження електроосмосу в системі іонообмінні мембрани / діафрагма / іоніт застосовувалася електрохімічна комірка, що складалася з шести камер - двох електродних та чотирьох робочих. Електродні камери були відокремлені від робочих двома катіонообмінними мембранами, тобто в роботі використовувався так званий режим наскрізного переносу катіонів, при якому не відбувається знесолення розчину, і, таким чином, протягом експерименту в комірці не змінюється концентрація електроліту.

Залежно від умов експерименту в робочі камери комірки встановлювали скляну пористу діафрагму, завантажували катіоніт або використовували їх комбінацію. Дослідження проводилися для п'яти варіантів компонування електрохімічної комірки (базовий варіант включав тільки катіонообмінні мембрани, в інших мембрани доповнювалися діафрагмою і катіонітом).

У третьому розділі представлені результати вивчення електрофорезу частинок різної природи. Експериментальне дослідження швидкості електрофорезу було направлено на визначення умов, при яких виникає помітне відхилення від лінійної по напруженості електричного поля залежності, описуваної формулою Смолуховського, та верифікацію теоретично передбачених величин нелінійної складової швидкості для непровідних частинок з різними об'ємними і поверхневими характеристиками і провідних частинок з високою електропровідністю і селективністю.

Згідно з існуючими на даний час теоретичними уявленнями, ступінь концентраційної поляризації частинок залежить від інтенсивності нормальних і тангенціальних до поверхні частинок електроміграційних, дифузійних і конвективних потоків і, відповідно, чисел Пекле та Духіна.

Електрофорез непровідних частинок.

В опублікованих теоретичних роботах показано, що у випадку непровідних частинок відносна роль цих потоків проявляється через два основних параметри, які відповідають за формування біля міжфазної поверхні шару зі зміненою концентрацією електроліту: співвідношення поверхневої електропровідності частинок K_S та об'ємної електропровідності розчину K_V , яке визначає число Духіна

$$Du = K_S / K_V, \quad (1)$$

та співвідношення конвективних і дифузійних потоків, яке визначає число Пекле

$$Pe = aU / D, \quad (2)$$

де a – радіус частинки, U – швидкість відносного руху частинки і рідини, D –

коефіцієнт дифузії.

При невисоких електрокінетичних потенціалах ($\zeta < 50 \div 100$ мВ) та помірно високих напруженостях електричного поля ($E \sim 100-200$ В/см) зазвичай досягаються низькі числа Пекле ($Pe < 1$), тобто дифузія превалює над конвекцією. У цьому випадку вираз для нелінійної швидкості електрофорезу набуває вигляду

$$V_{ef} = V_{ef}^{lin} + V_{ef}^{non-lin} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\eta} (\zeta_0 E + \beta E^3), \quad (3)$$

де перший доданок відповідає лінійній швидкості електроосмосу згідно з формулою Смолуховського, а другий доданок описує нелінійну складову швидкості електрофорезу, пропорційну кубу напруженості електричного поля. Тут ε – діелектрична проникність середовища, ε_0 – діелектрична постійна, ζ_0 – електрокінетичний потенціал, η – динамічна в'язкість рідини,

$$\beta = 0.3 \frac{F}{RT} \frac{sh(\zeta_0/2)}{\kappa a} a^2, \quad (4)$$

$\zeta_0 = F\zeta_0 / RT$, F – постійна Фарадея, R – універсальна газова постійна, T – абсолютна температура, κ^{-1} – протяжність подвійного електричного шару.

При високому потенціалі Штерна ψ_d , але все ще малих числах Пекле вираз для швидкості електрофорезу набуває вигляду, аналогічного формулі (3), однак тут вираз для поправочного коефіцієнта приймає більш складний вид

$$\beta = \frac{F \cdot a^2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{RT} \cdot \frac{Du \cdot [23 + Du \cdot (269 + 464 \cdot Du)]}{252 \cdot (1 + 2 \cdot Du)^3}, \quad (5)$$

де число Духіна враховує поверхневу електропровідність частинки, обумовлену як гідродинамічно рухомою, так і нерухомою частиною подвійного електричного шару.

При великих числах Пекле ($Pe \geq 3$), згідно з розробленою раніше теоретичною моделлю, через посилення тангенціальних гідродинамічних потоків зростання швидкості електрофорезу повинно сповільнюватися (залежність E^3 повинна переходити у $E^{3/2}$), причому одночасно повинна змінюватися і залежність швидкості від розміру частинок (лінійне зростання швидкості зі збільшенням радіуса частинок a повинно змінюватися зростанням швидкості зі зменшенням радіусу):

$$V_{ef} = \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta_0 (E + \beta E^{3/2}) \quad (6),$$

$$\text{де } \beta = \frac{1.66 \sqrt{Fa/RT}}{\sqrt{2\pi m/3} \cdot |\zeta_0|^{3/2}} Du \left[\frac{2th(\Psi_d/4)e^{-\kappa h}}{1 - th^2(\Psi_d/4)e^{-2\kappa h}} \left\{ \frac{1}{ch(\Psi_d/2)} + \kappa h \right\} + \frac{\zeta_0}{|\zeta_0|} \frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \right] \quad (7),$$

$$Du = \frac{2\mu (ch(\Psi_d/2) - ch(\zeta_0/2)) + 4sh^2(\zeta_0/4)(1 + 3m)}{\kappa a} \quad (8),$$

$$m = \frac{2\varepsilon}{3\eta D_{eff}} \left(\frac{RT}{F} \right)^2, \quad D_{eff} = \frac{2D^+D^-}{D^+ + D^-} - \text{ефективний коефіцієнт дифузії, } \psi_d = F\psi_d / RT, \quad D^\pm -$$

коефіцієнти дифузії катіонів та аніонів, параметр μ враховує можливу відмінність електроміграційної рухливості іонів в гідродинамічно нерухомій частині подвійного шару.

Результати експериментального дослідження електрофорезу в дистильованій воді для непровідних частинок різної природи та їх зіставлення з теоретичними моделями для малих і великих чисел Пекле наведені на рис.1 - 3. Як видно з рис.1, незважаючи на досить високі електрокінетичні потенціали силіксу та спор плауна ($\zeta_0=75$ мВ та 56 мВ, відповідно) швидкість їх руху зростає з напруженістю поля за лінійним законом. В той же час, при невеликому значенні $\zeta_0=28$ мВ та більш низькій напруженості поля E , відхилення швидкості руху латексу від лінійної залежності досить виражено (рис.2), що обумовлено збільшенням числа Духіна при зменшенні розміру частинок. При цьому, як і слід було очікувати згідно прогнозам теорії (формули (3-5)), нелінійна компонента швидкості пропорційна розміру частинок.

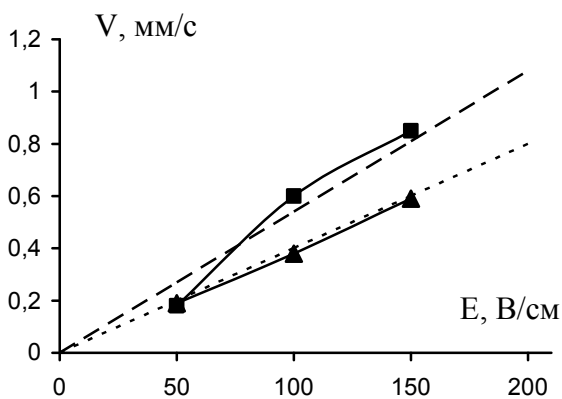


Рисунок 1 – Залежність швидкості електрофорезу від напруженості поля. Силікс – $2a=50$ мкм (1, 1'); плаун – $2a=30$ мкм (2, 2'). 1, 2 – експеримент, 1', 2' – теорія для лінійного електрофорезу. Вертикальна комірка.

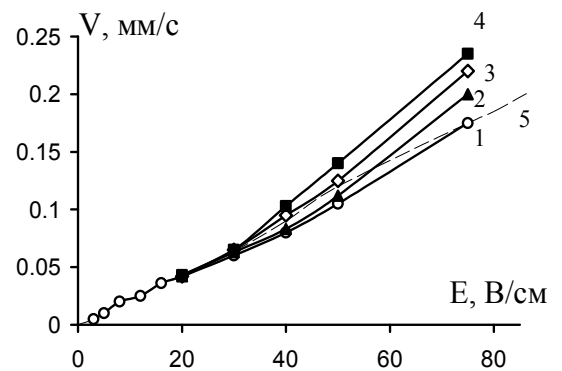


Рисунок 2 – Залежність швидкості електрофорезу частинок латексу від напруженості поля: $2a=3 \div 5$ мкм (1); $2a=6 \div 8$ мкм (2); $2a=10 \div 12$ мкм (3); $2a=16 \div 18$ мкм (4); теорія для лінійного електрофорезу (5). Горизонтальна комірка.

При збільшенні напруженості електричного поля виміряні швидкості електрофорезу (рис.3) демонструють не тільки зростання нелінійної компоненти швидкості, але і особливості поведінки частинок в режимі малих і великих чисел Пекле. Теоретичні криві 2, 2' для нелінійної складової швидкості електрофорезу, розраховані за формулами (3, 5) при $\psi_d = 129$ мВ та, відповідно, числах Духіна, які дорівнюють 0,099 (для $2a=10$ мкм) та 0.033 (для $2a=30$ мкм), добре описують інтервал полів, які забезпечують малі та середні числа Пекле. Видно, що швидкість

руху частинок пропорційна E^3 , причому криві для частинок великого діаметру лежать вище, ніж для частинок меншого діаметру, що відповідає теоретично передбаченій залежності швидкості руху від розміру частинок.

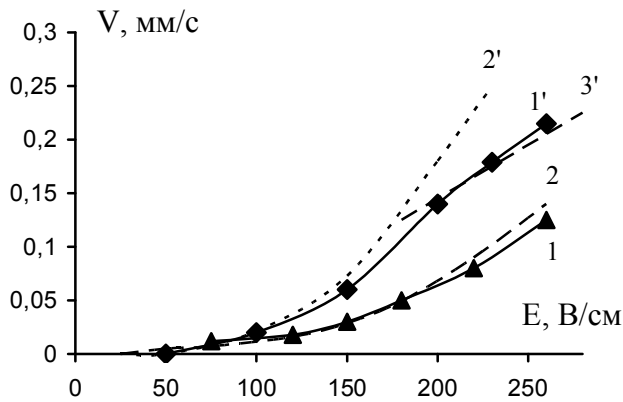


Рисунок 3 – Залежність нелінійної складової швидкості електрофорезу частинок латексу від напруженості поля. $2a = 10$ мкм (1, 2); $2a = 30$ мкм (1', 2', 3'). 1, 1' – експеримент, 2, 2', 3' – теорія. 1 - горизонтальна комірка, стаціонарний режим, 1' – вертикальна комірка, імпульсний режим.

Цей результат свідчить про помітне розходження між штерновським і електрокінетичним потенціалом і, відповідно, істотну залежність поляризації частинок від електропровідності нерухомої частини подвійного електричного шару.

При збільшенні чисел Пекле ($2a = 30$ мкм, $E > 200$ В/см) збільшення швидкості руху частинок зі зростанням напруженості поля сповільнюється і краще описується теоретичною залежністю (6), тобто спостерігається перехід від залежності E^3 до $E^{3/2}$, що свідчить про зростання ролі тангенційних процесів.

Електрофорез провідних частинок.

У разі провідних частинок струм протікає як навколо їх поверхні, так і через їх об'єм, що призводить до принципово іншого розподілу потоків іонів і локального електричного поля в порівнянні з випадком непровідних частинок. Відповідно до існуючої теорії, найбільш яскраві нелінійні ефекти слід очікувати в разі, коли електропровідність частинок не тільки помітно перевищує електропровідність розчину, але і забезпечується носіями струму одного знака (катиони для катіонообмінних частинок або аніони для аніонообмінних частинок, електрони для металевих частинок).

Відзначимо, що через інший характер електропровідності навіть в разі низьких електричних полів залежність швидкості електрофорезу частинок іону від електрокінетичного потенціалу відрізняється від формули Смолуховського і згідно з розвиненими теоретичними моделями набуває вигляду

$$V_{ef} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 E}{\eta} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \left[\frac{\xi_0}{2} - 2 \cdot \frac{\zeta_0}{|\zeta_0|} \ln \operatorname{ch} \frac{\xi_0}{4} \right] \quad (9)$$

Відхилення від цієї формули виникає при відносно невеликих полях, якщо їх напруженість E та радіус частинок іону a задовольняють умові

$$2FEa / RT \gg 1. \quad (10)$$

В цьому випадку концентраційна поляризація міжфазної межі значно більш

виражена, ніж для непровідних частинок, і супроводжується формуванням протяжного індукованого заряду, що суттєво впливає на швидкість електрофорезу частинок. При цьому основна складова швидкості електрофорезу визначається ефективним електрокінетичним потенціалом ζ_{ef} , обумовленим падінням напруги на області індукованого просторового заряду, еквівалентним падінню напруги на відстані, що дорівнює розміру частинки $2a$, тобто $2aE$:

$$V_{ef} \approx \text{sign}(\zeta_0) \frac{10\epsilon\epsilon_0}{9\pi\eta} \zeta_{ef} E \sim aE^2. \quad (11)$$

Таким чином, завдяки концентраційній поляризації швидкість електрофорезу, названого електрофорезом другого роду, повинна в $\frac{10\zeta_{ef}}{9\pi\zeta_0}$ разів перевищувати швидкість лінійного електрофорезу за формулою Смолюховського для непровідних частинок і в $10\zeta_{ef}/9\pi \left(\frac{RT}{F} \cdot \left[\frac{\zeta_0}{2} - 2 \cdot \frac{\zeta_0}{|\zeta_0|} \ln \text{ch} \frac{\zeta_0}{4} \right] \right)$ разів швидкість провідних частинок, розраховану за формулою (9).

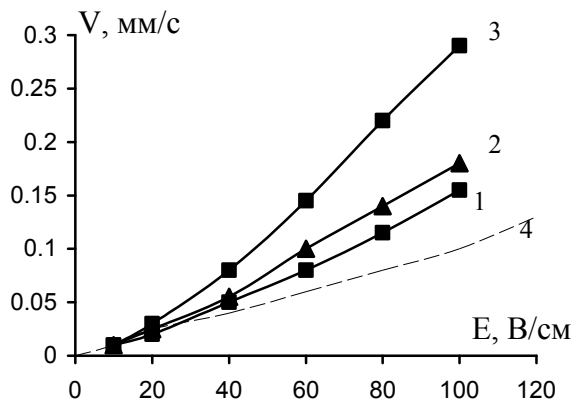


Рисунок 4 – Залежність швидкості електрофорезу від напруженості поля для частинок іоніту КУ-2-8: $2a=1$ мкм (1); 5 мкм (2); 10 мкм (3); швидкість класичного електрофорезу (4). Горизонтальна комірка.

Експериментальні дослідження впливу концентраційної поляризації на швидкість електрофорезу іонообмінних частинок різної природи виконувалися в області параметрів, близькій до початку виконання умови (10), з використанням дистильованої води. На рис. 4 представлені отримані експериментальні залежності швидкості електрофорезу від напруженості поля для невеликих частинок катіоніту КУ-2-8. Навіть при невеликому полі (20 В/см) критичний діаметр частинок $2a_{cr}$ складає всього 1 мкм, тому всі експериментальні криві при 20 В/см демонструють відхилення від теоретичної лінійної залежності (крива 4), розрахованої за формулою

(9) при електрокінетичному потенціалі частинок іоніту $\zeta_0 = 34$ мВ. Як і слід було очікувати, відхилення від лінійної залежності по напруженості поля зростає з ростом її величини і розміру частинок, хоча ще й не відповідає закону $V_{ef} \sim aE^2$ (11).

Аналогічні залежності для великих частинок КУ-2-8, а також для катіоніту FINEX, що характеризується тією ж обмінною ємністю, що і КУ-2-8, досліджені в більш широкому інтервалі полів, наведені на рис.5. Можна побачити, що тут відхилення від лінійності виражено сильніше, ніж на рис.4, що пов'язано як з великим розміром частинок, так і з більш високим ζ_0 – потенціалом частинок

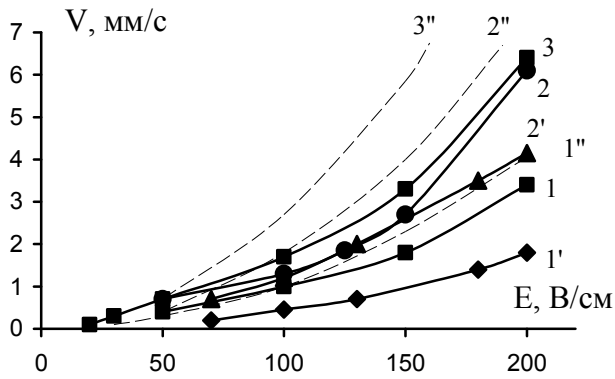


Рисунок 5 – Залежність швидкості електрофорезу гранул іоніту від напруженості поля: FINEX CS 8 G, $2a = 50$ мкм (1); FINEX CS 11 G, $2a = 88$ мкм (2); FINEX CS 16 G, $2a = 125$ мкм (3); КУ-2-8, $2a = 50$ мкм (1'); КУ-2-8, $2a = 100$ мкм (2'). 1, 2, 3, 1', 2' – експеримент, 1'', 2'', 3'' – теорія. Вертикальна комірка.

роду біля поверхні гранул катіоніту та аніоніту, природа і умови виникнення якого аналогічні електрофорезу другого роду, представлено в третьому розділі. Відповідно до теоретичної моделі електроосмосу другого роду, індукований заряд виникає з того боку гранули, з якого протівоіони рухаються до її поверхні. У цій області швидкість електроосмосу пропорційна радіусу частинки і квадрату напруженості поля і залежить від кута, який відрховується від напрямку електричного поля

$$V_{eo} \approx \frac{5\varepsilon}{8\pi\eta} \text{sign}(\zeta_0) \zeta_{ef} E \sin \theta \cos \theta, \quad (12)$$

де, як і у випадку електрофорезу, через концентраційну поляризацію гранули та відповідний перерозподіл електричного поля, внаслідок якого майже всі падіння потенціалу на частинці $\zeta_{ef} = 2aE$ припадає на область, яка приймає протівоіони, у протилежній сторони гранули напруженість поля знижується і швидкість електроосмосу зменшується, хоча і зберігає приблизно лінійний по полю характер.

Для експериментального дослідження величини і кутового розподілу швидкості електроосмосу використовували досить великі гранули іоніту, які дозволяють виявити досліджувані явища при невеликих полях (5-20 В/см). Візуалізацію потоку проводили за допомогою подрібненого іоніта, власна електрофоретична рухливість якого при використовуваних полях відносно невелика, що виключає її помітний вплив на вимірювану швидкість. Біля одиначної гранули катіоніту зі сторони, яка приймає протівоіони, спостерігається вихровий потік зі швидкістю, що значно перевищує лінійну.

FINEX (близько 100 мВ), тобто їх більш високою електропровідністю порівняно до частинок КУ-2-8. Разом з тим, отримані значення менші за розраховані теоретичні величини, що, ймовірно, пов'язано з досить високим гідродинамічним опором вузької щілини в вертикальній комірці.

У четвертому розділі викладені результати дослідження впливу концентраційної поляризації на електроосмотичну течію біля поверхні окремих провідних частинок.

Дослідження електроосмосу другого роду виконані біля поверхні гранул катіоніту КУ-2-8, аніоніту АМП, сталевих частинок сферичної форми, мідних кілець і циліндрів, занурених у дистильовану воду або розчини електролітів. Перш за все, досліджували електроосмос другого

Розмір вихорів залежить від величини поля і охоплює кутовий інтервал $0 < \theta < 120^0$ (рис.6а), приймаючи максимальні значення при $45^0 < \theta < 60^0$.

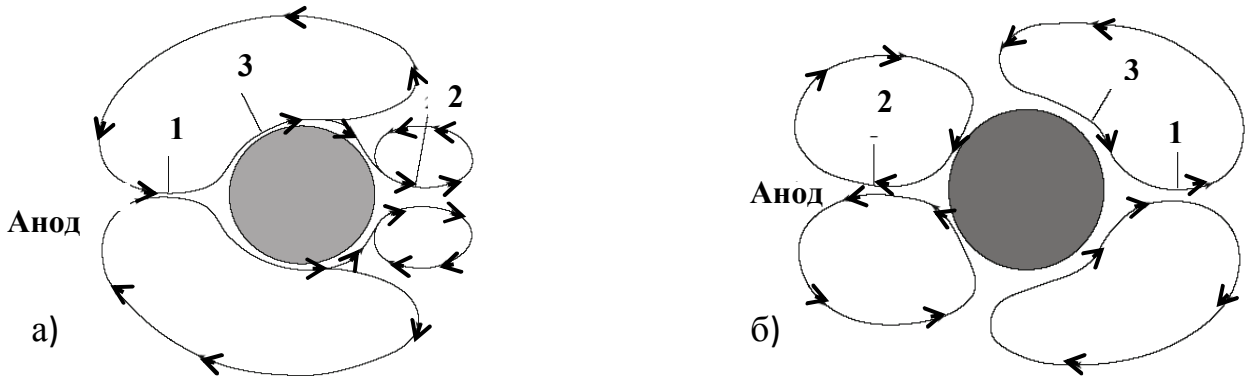


Рисунок 6 – Схема кутового розподілу електроосмотичних потоків біля гранули іоніту (а).і сферичної металевої частинки (б)

На відміну від випадку гранул іоніту, електроосмос другого роду біля поверхні металу виникає при протіканні на ній електрохімічних реакцій. В результаті, як впливає з теорії, індукований заряд і зумовлений ним електроосмос другого роду виникають з двох сторін частинки. Згідно з існуючими теоретичними уявленнями, на відміну від іонообмінних матеріалів, в яких роль ефективного електрокінетичного потенціалу відіграє падіння потенціалу на частинці $2aE$, у випадку металу в поляризації задіяний менший потенціал, а саме: $2aE - \Phi_d$, де $\Phi_d = 1.23$ В – падіння напруги на катодній та анодній стороні металевої частинки, яке забезпечує електроліз води.

Крім того, якщо в разі іоніту падіння потенціалу $2aE$ відбувається з одного боку частинки, в разі металу потенціал $2aE - \Phi_d$ розподіляється з двох сторін частинки, що призводить до падіння швидкості електроосмосу в порівнянні з іонітом як мінімум в 4 рази, а в більшості досліджених випадків в 5-15 разів. Відзначимо, що, оскільки з різних сторін металевої частинки в електрохімічних реакціях беруть участь різні іони, електроосмотичні вихори зазвичай асиметричні (рис.6б). Більш того, якщо для гранули іоніту максимум швидкості відповідає $\theta = 45-90^0$ (точка 3 на рис. 6 а), то для сталеві кульки і мідного кільця максимальна швидкість спостерігається в області $\theta \rightarrow 0^0$ (точка 2 на рис.6 б).

На рис.7. представлений кутовий розподіл швидкостей електроосмосу для гранул катіоніту та аніоніту. Швидкість електроосмосу другого роду досягає свого максимуму, згідно з формулою (12), при куті 45^0 (крива 1), в той час як швидкість класичного електроосмосу максимальна при куті 90^0 (теоретична крива 1''). Проміжний випадок можна бачити на кривій 1', отриманій при напрузі, недостатній для повного розвитку електроосмосу другого роду.

З порівняння кривих 1 (дистильована вода) і 2 (розчин KCl) можна зробити висновок, що зі збільшенням провідності середовища максимум швидкості зміщується до кута 90^0 , як у випадку класичного електроосмосу. Це пов'язано з порушенням умови виникнення електроосмосу другого роду – електропровідність

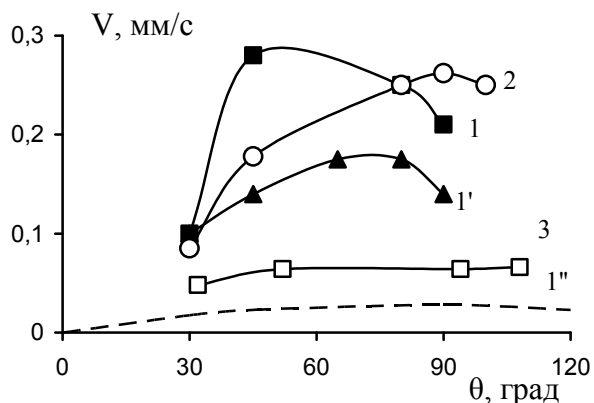


Рисунок 7 – Кутовий розподіл швидкості електроосмосу біля поверхні гранул катіоніту КУ-2-8 (криві 1, 2, 1', 1'') та аніоніту АМП (крива 3). $a = 0,5 \text{ мм}$. $E = 12,5$ (криві 1, 2, 3, 1'') та 10 (крива 1') В/см . Криві 1, 3, 1' – дистильована вода, 2 – розчин KCl (10^{-2} моль/л), 1'' – розрахована кутова залежність для класичного електроосмосу частинки катіоніту.

мідного кільця, мають такий же якісний характер, як і для сталеві сферичної частинки. У цьому випадку також виконується основна умова виникнення нелінійності електроосмосу – значна різниця електропровідностей середовища і частинки, яка складається з міді (матеріалу з дуже високою електропровідністю) і води. Як і для сталеві кульки, для мідного кільця (на відміну від іонообмінних гранул, для яких швидкість максимальна при 45°) максимум швидкості спостерігається у полюсів (рис. 8а, крива 1). З ростом діаметра кільця швидкість течії підвищується, однак не так сильно, як слід було очікувати, так як ефективна електропровідність кільця знижується з ростом його діаметра (рис. 8б, криві 1 і 2).

Для вивчення впливу заповнення внутрішньої порожнини кільця на електроосмос були проведені вимірювання біля мідної шайби діаметром 6 мм з внутрішньою порожниною діаметром 1 мм . В даному випадку замість стійкого вихрового потоку з катодного боку спостерігалися дрібні вихори, які постійно змінювали напрямок і швидкість, що пов'язано з нестійкістю об'ємного заряду. Швидкість з анодної сторони була вище, ніж для тонкого кільця такого ж діаметру (рис. 8б, крива 3), що пояснюється більшою електропровідністю товстої шайби в порівнянні з тонким кільцем.

Для перевірки припущення про можливість інтенсифікації електроосмосу біля поверхні мідного кільця при зануренні його в розчин електроліту, який містить іони міді, замість дистильованої води, були проведені вимірювання в розчині CuCl_2 (рис. 8 в). Як і очікувалося, швидкість електроосмотичної течії виявилася вищою, ніж для дистильованої води, за рахунок ослаблення процесів дисоціації води і газовиділення, обумовлених виділенням на поверхні кільця катіонів міді. Однак,

гранули повинна набагато перевищувати електропровідність середовища. Швидкість електроосмосу біля гранули аніоніта (крива 3) значно менша, ніж біля гранули катіоніту, і майже не залежить від кута. Це можна пояснити тим, що у поверхні аніоніту йде обумовлена каталізом інтенсивна дисоціація води. Збільшення концентрації носіїв струму обох знаків в області індукованого заряду зменшує його величину, і, відповідно, швидкість електроосмосу. Вимірювання швидкості електроосмосу біля сталеві сферичної частинки показало, що при полі 20 В/см її швидкість в порівнянні з частинкою катіоніта такого ж розміру в 4 (точка 2, рис. 6), 10 (точка 1, рис. 6) і 17 (точка 3, рис. 6) разів менша.

Профілі електроосмотичної течії, що виникає біля тонкого ($0,1 \text{ мм}$)

позитивний ефект спостерігався тільки в обмеженому інтервалі напруг і при певній концентрації електроліту. Осаджувана з розчину мідь формувала дендрити, які шунтували область концентраційної поляризації, змінюючи розподіл електричного поля і знижуючи величину індукованого заряду і, відповідно, швидкість електроосмосу.

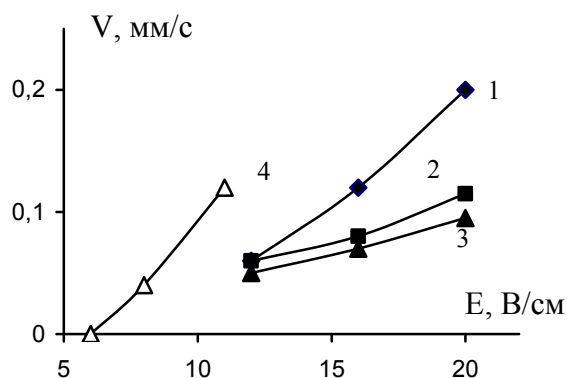


Рисунок 8 а – Залежність швидкості електроосмотичної течії, що виникає поблизу мідного кільця діаметром 2,2 мм, від напруженості поля (в точках 1,2,3, див. рис.6). Криві 1, 2, 3 – дистильована вода, 4 – 0,001н розчин CuCl_2 . Товщина кільця 0,1 мм.

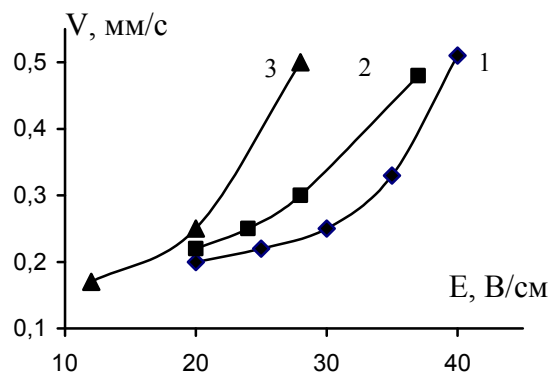


Рисунок 8 б – Залежність швидкості електроосмотичної течії, що виникає поблизу мідних кілець діаметром 2,2 мм (крива 1) і 6 мм (крива 2) і мідної шайби діаметром 6мм (крива 3), від напруженості поля (в точці 1, див. рис.6).

У п'ятому розділі представлені результати досліджень швидкості електроосмотичної течії, що виникає в системі з кількох гранул катіоніту, занурених у дистильовану воду, а також розчини KCl і NaOH (рис.9).

При зближенні двох гранул, коли відстань між ними стає меншою за їх радіус, вихори розмикаються і формується потік через зазор між гранулами (рис.9а). У той же час, оскільки гідродинамічний опір в зазорі більше, ніж поза ним, електроосмотичні вихори замикаються за його межами.

Загальна якісна картина електроосмотичної течії для двох різних розташувань 4 (рис.9б і 9в) і 10 (рис. 9г) гранул при відстані між ними, меншій за діаметр частинок, зберігається такою ж, як для пари гранул. Однак кутовий розподіл швидкостей і їх абсолютні значення залежать від обраної конфігурації і відстаней між парами гранул як поперек, так і вздовж електричного поля.

Результати вимірювання швидкості електроосмосу, виконані по центру зазору між гранулами вздовж напрямку зовнішнього електричного поля, представлені на рис.10-13. Можна бачити, що залежність максимального в часі значення швидкості течії від напруженості поля для катіоніту КУ-2-8 носить квадратичний характер, швидкість відповідає максимальній по куту для одиначної гранули. Інтенсивність течії зменшується з підвищенням концентрації електроліту, що пов'язано зі зменшенням відмінності в провідностях середовища і гранули (рис. 10).

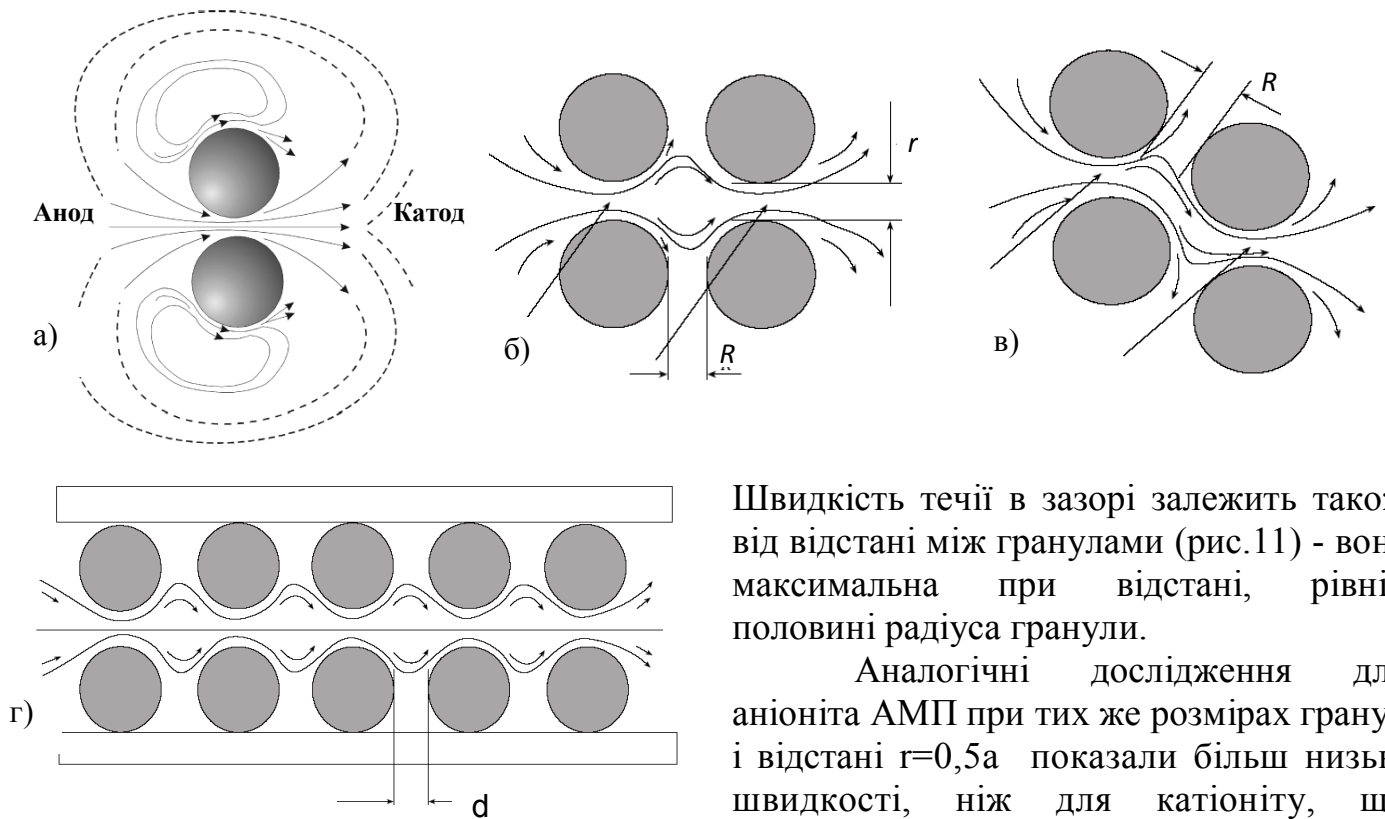


Рисунок 9 – Схематичне представлення електроосмотичних потоків між двома (а) і чотирма (б, в) гранулами іоніта та в ланцюжку гранул (г)

між гранулами, що дорівнює діаметру. З графіків видно, що найвище значення має швидкість між гранулами першої пари. Її величина відповідає величині швидкості, отриманої для однієї пари гранул.

Швидкість течії в зазорі залежить також від відстані між гранулами (рис.11) - вона максимальна при відстані, рівній половині радіуса гранули.

Аналогічні дослідження для аніоніта АМП при тих же розмірах гранул і відстані $r=0,5a$ показали більш низькі швидкості, ніж для катіоніту, що узгоджується з отриманими результатами для одиничних гранул. На рис.12 показані результати вимірювання швидкості в залежності від напруги, прикладеної до комірки, при відстані

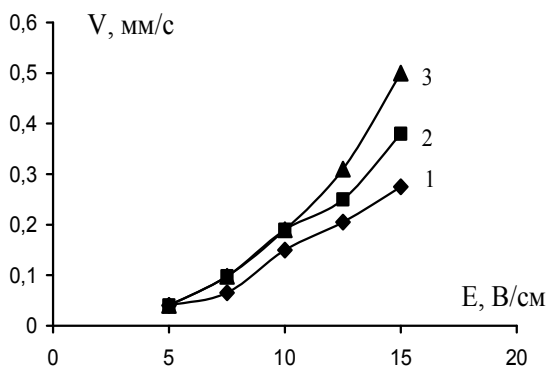


Рисунок 10 – Залежність швидкості електроосмотичної течії між двома гранулами катіоніту КУ-2-8 від напруженості електричного поля ($a = 0,5\text{мм}$, $r = 0,5a$). 1 - $C_0 = 10^{-2}$ моль/л КСІ, 2 - $C_0 = 10^{-3}$ моль/л КСІ, 3 -

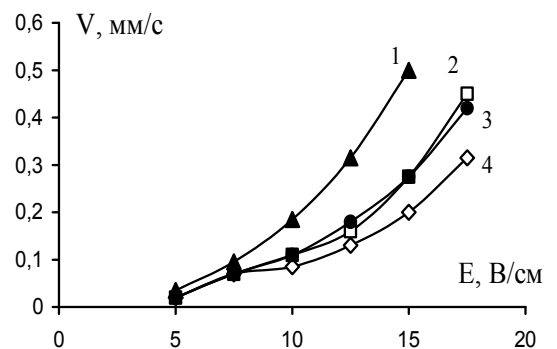


Рисунок 11 – Залежність швидкості течії між гранулами катіоніту КУ-2-8 ($a = 0,5\text{мм}$) від напруженості електричного поля для різних відстаней між гранулами: 1 - $r = 0,5a$; 2 - $r = 0,75a$; 3 - $r = a$; 4 - $r = 1,25a$.

дистильована вода.

Дистильована вода.

Між гранулами другої пари швидкість знижується, причому цей ефект сильніше виражений при розташуванні гранул із зсувом.

Ефект зниження швидкості з кожною наступною парою спостерігається і в ланцюжку гранул. Були досліджені два варіанти розташування гранул в ланцюжках – одна гранула навпроти іншої і зі зсувом (в шаховому порядку).

Результати вимірювань при кількох відстанях між гранулами катіоніту КУ-2-8 і аніоніту АМП приведені в табл. 2. Як видно з таблиці, швидкість електроосмосу до кінця ланцюжка гранул зменшується в 1,5 - 2 рази. Цей ефект проявляється в більшій мірі в разі "шахового" розташування гранул, що пояснюється зміною профілю течії.

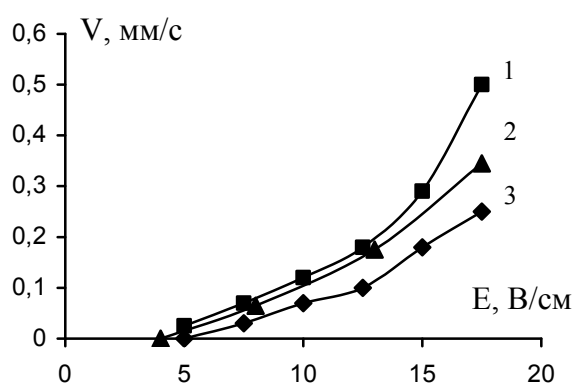


Рисунок 12 – Залежність швидкості електроосмосу від напруженості електричного поля (1 - між гранулами першої пари; 2 - між гранулами другої пари при розташуванні одна навпроти іншої, 3 - між гранулами другої пари при розташуванні гранул зі зсувом: $R = a$. Катіоніт, дистильована вода.

Таке зниження швидкості з кожною наступною парою обумовлено тим, що потоки іонів, огинаючи першу гранулу, не встигають повністю відновити вихідну густину струму перед наступною гранулою, що призводить до більш слабкої концентраційної поляризації, а, отже, до меншої швидкості електроосмотичної течії рідини. У свою чергу, це означає, що число Пекле для другої гранули менше, ніж для першої, а, отже, густина струму через другу гранулу $i_{lim} \sim 1/\delta \sim \sqrt{Pe}$ також менша. Таким чином, третя гранула потрапляє в ще більш несприятливі для електроосмосу другого роду умови, ніж друга, і так далі.

Таблиця 2 - Швидкість електроосмосу в зазорі між двома ланцюжками гранул

Тип іоніту	Умови експерименту	Радіус гранули	V (мм/с)	
			Перша	П'ята пара
КУ-2-8	$E=10$ В/см, $d=(0,5-1)a$, $R=a$	0,5мм	0,125	0,063
КУ-2-8	$E=10$ В/см, $d=(0,5-1)a$, $R=0,5a$	0,5мм	0,15	0,094
АМП	$E=15$ В/см, $d=2a$, $R=0,75a$	0,7мм	0,34	0,27
АМП	$E=15$ В/см, $d=2a$, $R=0,5a$, "в шаховому порядку"	0,7мм	0,31	0,15

При одночасному використанні різнотипних гранул характер течії кардинально змінюється. Наприклад, при дослідженнях електроосмосу в області між двома гранулами катіоніту КУ-2-8 і двома гранулами аніоніту АМП в просторі між гранулами виникає вихровий потік, швидкість якого залежить від відстані між гранулами, їх розміру і напруженості поля. Зокрема, при напрузі між електродами 80 В його швидкість досягає 0,348 мм/с.

У шостому розділі проведені дослідження електроосмосу в системі, що складається з іонообмінних мембран, діафрагми та іоніта, варіанти компоновки якої представлені на рис.13.

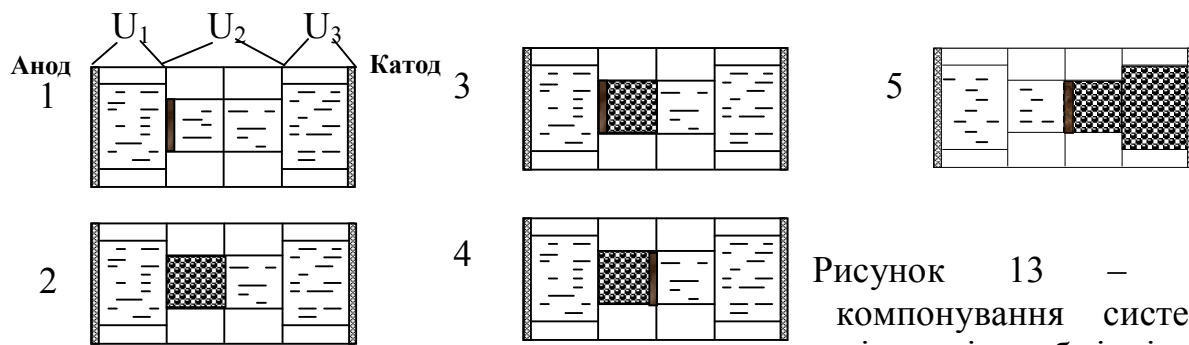


Рисунок 13 – Варіанти компоновання системи, яка містить іонообмінні мембрани, діафрагму та іоніт

Ідея досліджень полягає в тому, що при поляризації однієї гранули іоніту інтенсивний електроосмотичний потік призводить до стоншення області концентраційної поляризації і, відповідно, області індукваного заряду. Поєднання гранул іоніту з пористою діафрагмою призводить до зменшення тангенціальних потоків рідини уздовж поверхні гранули, що, в свою чергу, призводить до збільшення протяжності конвективно-дифузійного шару і області індукваного заряду. В результаті індукований заряд проникає в пори діафрагми, створюючи умови для електроосмосу навіть в незаряджених капілярах або зміни швидкості електроосмосу в заряджених. Якщо знак індукваного заряду збігається зі знаком протиіонів діафрагми, швидкість електроосмосу зростає. В протилежному випадку швидкість електроосмосу зменшується. Оскільки у протилежних сторін іоніту індукований заряд має різний знак, то, змінюючи розташування шару по відношенню до діафрагми, можна змінювати їх взаємну концентраційну поляризацію, тобто розподіл концентрації електроліту, індукваного заряду і падіння потенціалу, і, відповідно, змінювати швидкість електроосмосу.

Залежність падіння потенціалу на середній секції комірки (яка містить тільки діафрагму або діафрагму та іоніт при їх різному взаємному розташуванні) від часу при фіксованій різниці потенціалів на комірці 150 В приведена на рис. 14. Нумерація кривих відповідає варіантам компоновання, наведеним на рис.13. Видно, що досліджувана величина є максимальною при варіанті компоновання №3, тобто

коли в центральній секції комірки знаходяться діафрагма та іоніт, розташований з боку катода. Саме в цьому випадку біля поверхні катіоніту формується максимально можливий індукований заряд, знак якого збігається зі знаком протиіонів діафрагми, тобто відбувається найбільш ефективна взаємна поляризація діафрагми та катіоніту. Варіантом цього компоновання є компоновання №5, при якому досягається постійна швидкість електроосмотичної течії.

Результати вимірювань швидкості електроосмосу при відповідних варіантах компоновання показані на рис. 15. Ці результати знаходяться у відповідності з представленими на рис.14 – максимальна швидкість електроосмосу досягається при тому ж варіанті компоновання комірки, що й максимальне падіння напруги.

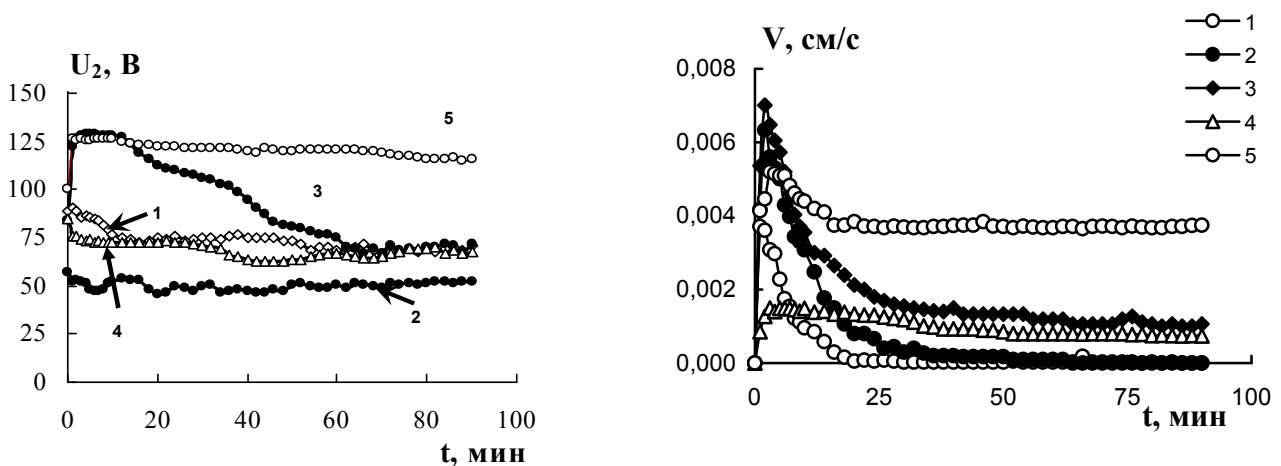


Рисунок 14 – Залежність падіння напруги на середній секції комірки від часу при різних варіантах компоновання

Рисунок 15 – Часова залежність швидкості електроосмосу в комірці при різних варіантах її компоновання: 1 - діафрагма; 2 - катіоніт; 3 - діафрагма та катіоніт з боку катода; 4 - діафрагма та катіоніт з боку анода; 5 - діафрагма та катіоніт з боку катода в двох камерах

ВИСНОВКИ

1. Встановлені особливості концентраційної поляризації і виникнення нелінійних електрокінетичних явищ для об'єктів з різними об'ємними і поверхневими характеристиками.

2. Дослідження електрофорезу непровідних частинок підтвердили передбачену теоретично залежність нелінійної складової швидкості електрофорезу від чисел Духіна і Пекле. При переході від малих до великих чисел Пекле відбувається якісна зміна залежності нелінійної складової швидкості електрофорезу від поля E : при $Pe < 1$ швидкість руху частинок пропорційна E^3 , а при $Pe > 1$ зростання швидкості сповільнюється, досягаючи залежності $E^{3/2}$.

3. Для частинок, електропровідність яких набагато перевищує електропровідність середовища (іоніти, металеві частинки), в зв'язку з формуванням

значного по густині та протяжності індукованого заряду, швидкість нелінійного електрофорезу наближається до теоретично передбаченої залежності aE^2 та при ідентичних умовах експерименту для великих частинок помітно перевищує швидкості електрофорезу непровідних частинок.

4. Виявлено, що при напруженостях поля, що забезпечують протікання струму через металеві сферичні і циліндричні частинки, виникає асиметрична електроосмотична течія, профілі якої не тільки за формою, а й за направленням відрізняються від профілів біля поверхні іонообмінних частинок. Показано, що як кутовий розподіл, так і величина швидкості електроосмотичної течії залежать від внутрішніх характеристик досліджуваних частинок і складу розчину електроліту.

5. Встановлено, що при переході від одиничних іонообмінних гранул до їх пар або ланцюжків як профілі електроосмотичної течії рідини, так і її швидкість істотно залежать від взаємного розташування гранул. Зокрема, при зближенні двох іонообмінних гранул замість незалежних електроосмотичних вихорів в зазорі між гранулами виникає спрямований електроосмотичний потік, швидкість якого приблизно дорівнює максимальній швидкості електроосмосу біля поверхні одиничної гранули.

6. Показано, що в ланцюжках з однакових гранул іоніту електроосмос зберігає нелінійний характер, проте характер електроосмотичної течії та її швидкість залежать від відстані між частинками як поперек, так і вздовж напрямку прикладеного зовнішнього поля. При зменшенні відстані між частинками незалежні електроосмотичні потоки переходять в спрямований рух рідини між частинками, причому швидкість електроосмосу зменшується по мірі просування до кінця ланцюжка гранул. Теоретично показано, що падіння швидкості обумовлено зміною розподілу струму через частинки та оточуючий їх розчин електроліту, яка призводить до ослаблення концентраційної поляризації кожної наступної пари гранул в порівнянні з попередньою.

7. У системі з різнорідних гранул утворюється замкнутий вихровий електроосмотичний потік. Розмір області перемішування і швидкість руху рідини контролюється взаємним розташуванням гранул і напруженістю зовнішнього електричного поля.

8. Проведені експериментальні дослідження поляризаційних процесів в системі, яка містить катіонообмінні мембрани, діафрагму і шар катіоніту, продемонстрували їх суттєву залежність не тільки від величини прикладеного електричного поля, а й від компонування використовуваних елементів, що відбивається на швидкості досягнення квазістаціонарного стану, розподілі поля та інтенсивності електроосмосу.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО В ПУБЛІКАЦІЯХ

1. Мищук Н.А. Особенности электроосмоса второго рода у поверхностей одной и двух гранул ионита / Н.А.Мищук, **Н.О. Барінова** // Коллоидный журнал. – 2005. – Т.67, №2. – С.192-200.

Участь в плануванні експерименту, проведення експериментальних досліджень швидкості нелінійного електроосмосу поблизу іонообмінних гранул, участь в

теоретичній обробці результатів і оформленні статті.

2. **Барінова Н.О.** Электроосмос вблизи сферической и цилиндрической металлических поверхностей / **Н.О. Барінова**, Н.А.Мищук, Т.А. Несмеянова // Коллоидный журнал. – 2008. – Т.70, №6. – С.748-755.

Пошук і аналіз літератури, планування та підготовка експерименту, проведення експериментальних досліджень електроосмотичної течії поблизу поверхні металевих частинок, участь в теоретичній обробці результатів і оформленні статті.

3. **Барінова Н.О.** Электроосмос в системе гранул ионита / **Н.О.Барінова**, Н.А. Мищук // Коллоидный журнал. – 2008. – Т.70, №6. – С.743-747.

Пошук і аналіз літератури, планування експерименту, збірка експериментальної установки, проведення вимірювань швидкості електроосмосу в ланцюжку гранул і падіння напруги на різних ділянках комірки, участь в теоретичній обробці результатів і оформленні статті.

4. Мищук Н.А. Теоретическое и экспериментальное исследование нелинейного электрофореза / Н.А. Мищук, **Н.О. Барінова** // Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73, №1. – С.74- 82.

Проведення експериментальних досліджень швидкості електрофорезу провідних і непровідних частинок різної природи в стаціонарному і імпульсному режимах, участь в теоретичній обробці результатів і оформленні статті.

5. Лысенко Л.Л. Исследование поляризации ионообменных мембран, диафрагмы и ионита / Л.Л. Лысенко, Н.А.Мищук, Т.А.Несмеянова, **Н.О. Барінова** // Укр. химический журнал. – 2013. – Т. 79, № 5-6. – С. 42-50.

Участь в експериментальному дослідженні, обробка результатів вимірювання падіння напруги на ділянках системи іонообмінні мембрани / діафрагма / іоніт, участь в оформленні статті.

6. Мищук Н.А. Нестационарные процессы в системе «катионообменные мембраны-диафрагма-ионит. 1. Концентрационная поляризация / Н.А. Мищук, Л.Л.Лысенко, Т.А.Несмеянова, **Н.О. Барінова** // Коллоидный журнал. – 2013. – Т.75. – С.740-756.

Участь в експериментальному дослідженні, обробка результатів вимірювання падіння напруги на ділянках системи іонообмінні мембрани / діафрагма / іоніт, участь в оформленні статті.

7. **Barinova N.O.** Investigation of electroosmosis of the second kind for two ion-exchange granules / **N.O. Barinova**, N.A. Mishchuk // International Symposium «Non-equilibrium colloidal phenomena». – Poland, Cracow, May 18-22, 2004, p.65.

8. **Barinova N.O.** Investigation of electroosmosis of the second kind for systems of granules of ion-exchangers / **N.O. Barinova**, N.A. Mishchuk // International Electrokinetics Conference «ELKIN-2004». – USA, Pittsburgh, June 13-17, 2004, p.37.

9. Mishchuk N.A. Investigation of electro-osmosis of the second kind near metallic rings / N.A.Mishchuk, **N.O.Barinova**, O.V.Zajats // International Conference on Electrokinetics Phenomena «ELKIN-2006». – France, Nancy, June25-29, 2006, p.54.

10. Mishchuk N.A. Polarization of systems with complex geometry / N.A. Mishchuk, L.L.Lysenko, T.A. Nesmejanova, **N.O. Barinova** // Symposium «Nanofluidics, Colloids and membranes». – Spain, Barcelona, July 16-18, 2012, p.89.

11. Mishchuk N.A. Polarization and Electroosmotic Flow in Systems of Various Geometry and Physicochemical Properties / N.A. Mishchuk, L.L. Lysenko, **N.O. Barinova**, T.A.

Nesmejanova // 11th International symposium on electrokinetic phenomena «ELKIN-2014».
– Belgium, Ghent, May 20-23, 2014, p.35.

АНОТАЦІЯ

Барінова Н.О. Нелінійні електрофорез та електроосмос для одиничних частинок та складних систем. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття вченого ступеню кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2016р.

Дисертація присвячена вивченню закономірностей електрофорезу для частинок різної природи, а також електроосмосу біля поверхні окремих частинок і в системах, що містять різні компоненти.

В роботі експериментально виміряні і теоретично розраховані швидкості електрофорезу провідних і непровідних частинок в залежності від прикладеної напруги E і використовованого дисперсного середовища; експериментально підтверджена залежність нелінійної складової швидкості електрофорезу від числа Пекле.

Виміряні швидкості електроосмотичної течії біля провідних частинок з криволінійною поверхнею і селективною електропровідністю. Проведено порівняння профілів електроосмотичної течії для окремих іонообмінних і металевих частинок. В обох випадках підтверджено передбачений теоретично квадратичний характер залежності швидкості електроосмосу від напруженості електричного поля.

Проведено дослідження швидкості електроосмосу в ланцюжках іонообмінних гранул. Встановлено зниження швидкості течії при наближенні до кінця ланцюжка. Проведено дослідження падіння напруги на різних ділянках системи; проаналізована залежність концентраційної поляризації від розташування гранул і її вплив на швидкість електроосмотичної течії. В системі, яка складається з різнорідних гранул, отриманий вихровий потік, що забезпечує перемішування рідини.

Досліджено поляризаційні процеси і швидкості електроосмосу в комплексній системі іонообмінні мембрани / скляна пориста діафрагма / іоніт в залежності від її компонування. Показано, що найбільший ступінь поляризації і максимальна квазістаціонарна швидкість електроосмосу спостерігається у випадку, коли гранули іоніту розташовані біля діафрагми з боку катода.

Ключові слова: індукований заряд, поляризація, конвективно-дифузійний шар, нелінійний електроосмос, нелінійний електрофорез, число Духіна, число Пекле.

АННОТАЦИЯ

Барінова Н.О. Нелинейные электрофорез и электроосмос для единичных частиц и сложных систем. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2016 г.

Диссертация посвящена изучению поляризации межфазной границы и ее влияния на закономерности электрофореза частиц различной природы и

электроосмоса у поверхности отдельных частиц, между двумя ионообменными гранулами и в их цепочках, а также в системах, содержащих компоненты с разными объемными и поверхностными характеристиками (ионообменные частицы, диафрагмы и ионообменные мембраны).

В работе измерены и проанализированы на основе расчета по существующим теоретическим моделям скорости электрофореза проводящих и непроводящих частиц в зависимости от напряженности E внешнего электрического поля, размера частиц и концентрации используемого электролита.

Экспериментально подтверждена зависимость нелинейной составляющей скорости электрофореза заряженных непроводящих частиц от чисел Духина и Пекле. В частности, показано, что в режиме малых чисел Пекле нелинейная компонента скорости электрофореза непроводящих частиц пропорциональна кубу напряженности поля E и радиусу частиц a . В то же время при больших числах Пекле скорость движения замедляется, приближаясь к теоретической зависимости $E^{3/2}$.

Измерены скорости электроосмотического течения возле проводящих частиц с криволинейной поверхностью и селективной электропроводностью: катионо- и анионообменных сферических гранул и металлических сферических и цилиндрических частиц. Проведено сравнение профилей и скоростей электроосмотического течения для ионообменных и металлических частиц, демонстрирующее как качественные, так и количественные отличия возникающих электроосмотических потоков, обусловленные разными механизмами формирования индуцированного заряда. Показано, что угловое распределение потоков и величина скорости электроосмоса зависит от объемных характеристик дисперсных частиц и состава электролита.

Как для ионообменных, так и для металлических частиц экспериментальная зависимость скорости электроосмоса от напряженности электрического поля и размера частиц достаточно хорошо согласуется с предсказанной теоретически квадратичной зависимостью от напряженности поля E и линейной зависимостью от радиуса частиц a . Однако, из-за электрохимических реакций скорость электроосмоса у металлической поверхности меньше, чем у поверхности гранул ионита. Кроме того, в случае металлических частиц из-за газовой выделению на их поверхности, электроосмос быстро затухает. При использовании растворов солей, выделяющихся на поверхности металлических частиц, скорость также падает из-за возникновения дендритов, перекрывающих область индуцированного заряда.

Исследованы особенности электроосмотического течения в зазоре между двумя идентичными катионо- или анионообменными гранулами. Обнаружено, что вихревое течение, наблюдаемое возле далеко расположенных друг от друга гранул, при их сближении переходит в прямолинейное течение между ними, скорость которого зависит от расстояния между гранулами. Показано, что, аналогично случаю единичной гранулы, скорость течения в зазоре примерно пропорциональна квадрату напряженности поля E и радиусу гранул a .

В системе, состоящей из гранул катионита и анионита, расположенных на небольшом расстоянии, получен вихревой поток, обеспечивающий интенсивное локальное перемешивание жидкости.

Исследованы профили и скорости электроосмотического течения жидкости в параллельных цепочках однопористых ионообменных гранул, расположенных перпендикулярно электродам. Показано, что характер и интенсивность электроосмотического течения зависят от взаимного расположения гранул как по направлению внешнего поля, так и перпендикулярно к нему. Проведено исследование падения напряжения на различных участках системы; проанализированы зависимость концентрационной поляризации от расположения гранул и ее влияние на скорость электроосмотического течения. Теоретически показано, что падение скорости течения вдоль цепочки гранул обусловлено изменением распределения плотности тока через частицы и окружающий их раствор электролита, что приводит к ослаблению концентрационной поляризации каждой следующей пары гранул по сравнению с предыдущей.

Исследованы поляризационные процессы и скорости электроосмоса в комплексной системе ионообменные мембраны / стеклянная пористая диафрагма / ионит. Путем измерения падения потенциала на отдельных элементах системы установлено, что как их временные зависимости, так и квазистационарные значения определяются компоновкой исследуемых объектов. Полученное перераспределение напряжения отражается на скорости электроосмотического течения через ионит и / или диафрагму. Показано, что наибольшая максимальная квазистационарная скорость электроосмоса наблюдается в случае, когда гранулы ионита расположены возле диафрагмы со стороны катода. Определены условия получения наиболее интенсивного и стабильного во времени электроосмотического потока.

Ключевые слова: индуцированный заряд, поляризация, конвективно-диффузионный слой, нелинейный электроосмос, нелинейный электрофорез, число Духина, число Пекле.

ABSTRACT

Barinova N.O. Nonlinear electrophoresis and electroosmosis for single particles and complex systems. – A manuscript.

Thesis for obtaining the scientific degree of Candidate of Chemical Science. Speciality 02.00.11 – colloid chemistry. – A.V. Dumanskiy Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2016.

The thesis is devoted to the study of regularities of electrophoresis for particles of different nature and electroosmosis near the surface of individual particles and in system containing different components.

The electrophoresis velocities of conductive and non-conductive particles as a function of the applied voltage E and the dispersion medium were experimentally measured and theoretically calculated; the dependence of the nonlinear component of the electrophoresis velocity of the Peclet number was experimentally confirmed.

The velocities of electroosmotic flow near conductive particles with a curved surface and a selective conductivity were measured. The profiles of electroosmotic flow for the individual ion-exchange and metal particles were compared. In both cases the theoretically predicted quadratic dependence of the electroosmosis velocities on electric field strength was confirmed.

The velocity of electroosmosis in the chains of ion-exchange beads was investigated.

The decrease of flow velocity at the end of the chain was detected. The study of voltage drop across different sections of the system was conducted; the dependence of the concentration polarization on the location of the granules and its influence on the velocity of the electroosmotic flow was analyzed. The vortex flow in the system consisting of different granules, which provides fluid mixing, was obtained.

Polarization processes and electroosmosis velocity in the complex system ion-exchange membranes / porous glass diaphragm / ion-exchange granules depending on its arranging were investigated. It is shown that the highest degree of polarization and the maximum quasistationary electroosmosis velocity are observed in the case when the ion-exchange granules are located near the diaphragm on the cathode side.

Keywords: induced charge, polarization, convective-diffusion layer, non-linear electroosmosis, non-linear electrophoresis, Dukhin number, Peclet number.