

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ВОДЫ
им. А.В.ДУМАНСКОГО**

На правах рукописи

Баринова Наталия Олеговна

УДК 544.77+544.638

**НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ И ЭЛЕКТРООСМОС ДЛЯ
ЕДИНИЧНЫХ ЧАСТИЦ И СЛОЖНЫХ СИСТЕМ**

02.00.11 – коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Мищук Наталия Алексеевна

Киев – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень условных обозначений.....	4
Введение.....	6
1 Теоретические и экспериментальные основы линейных и нелинейных электрокинетических явлений.....	17
1.1 Электрокинетические явления. Исследование двойного электрического слоя и его роли в возникновении электрокинетических явлений.....	17
1.2 Нелинейные электрокинетические явления.....	18
1.2.1 Ионообменные мембраны.....	19
1.2.2 Нелинейные явления в случае криволинейной межфазной поверхности.....	23
1.2.2.1 Частицы ионообменных смол.....	24
1.2.2.2 Непроводящие материалы.....	25
1.2.2.3 Металлы.....	26
1.3 Нестационарные электрокинетические явления.....	29
1.4 Области практического применения электрокинетических явлений	30
1.5 Методы интенсификации электрокинетических процессов.....	38
2 Объекты и методы исследования.....	40
2.1 Объекты исследования.....	40
2.2 Методики исследования.....	41
2.2.1 Методика исследования электрофореза и электроосмоса в открытой электрофоретической ячейке.....	42
2.2.2 Методика исследования электрофореза в вертикальной электрофоретической ячейке.....	44
2.2.3 Методика исследования электроосмоса в системе ионообменные мембраны /диафрагма / ионит.....	46
3 Электрофорез частиц различной природы.....	50
3.1 Электрофорез непроводящих частиц.....	50
3.1.1 Нелинейный электрофорез при низких числах Пекле.....	51
3.1.2 Нелинейный электрофорез при больших числах Пекле.....	53
3.1.3 Экспериментальные результаты.....	56

3.2	Электрофорез проводящих частиц.....	60
4	Электроосмос у поверхности отдельных частиц.....	65
4.1	Исследование скорости электроосмотического течения у единичной гранулы ионита.....	65
4.2	Электроосмос у поверхности металлических частиц со сферической и цилиндрической поверхностью.....	74
5	Электроосмос в системе гранул ионита.....	88
5.1	Исследование скорости электроосмоса у поверхности двух гранул ионита.....	88
5.2	Электроосмос в системе из четырех гранул.....	97
5.3	Электроосмос в системе из десяти гранул, объединенных в две цепочки.....	101
5.4	Исследование электроосмоса в системе разнородных гранул ионита	106
5.5	Исследование напряженности поля и рН в ячейке и их влияния на электроосмос.....	108
6	Электроосмос в системе, состоящей из ионообменных мембран, диафрагмы и ионита.....	117
6.1	Исследование и анализ распределения напряжения в ячейке.....	117
6.2	Исследование скорости электроосмоса.....	124
	Выводы.....	132
	Перечень использованной литературы.....	134

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

a – радиус частиц

C_0 – концентрация электролита

C_s – плотность пространственного заряда

D – коэффициент диффузии

e – заряд электрона

E – напряженность электрического поля

F – постоянная Фарадея

H – высота экспериментальной ячейки

i – плотность тока

I – сила тока

J_e – электромиграционная составляющая потока ионов

J_h – гидродинамическая составляющая потока ионов

J_k – суммарный поток ионов

k – константа Больцмана

κ^{-1} – толщина ДЭС

K^σ – электропроводность приповерхностного слоя

K_m – электропроводность среды

K_i – электропроводность ионита

K_e – электропроводность электролита

L – длина канала

R – универсальная газовая постоянная

Pe – число Пекле

Re – число Рейнольдса

S_0 – протяженность области пространственного заряда

t – время

T – температура

U – скорость течения жидкости

δ – толщина конвективно-диффузионного слоя

δ_0 - толщина конвективно-диффузионного слоя без возникновения области пространственного заряда

ε – относительная диэлектрическая проницаемость раствора

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума

η – вязкость раствора

$\sigma_{нов}$ - приповерхностный заряд

θ – угол

ζ – электрокинетический потенциал частиц

φ – напряжение

Φ – падение потенциала на области пространственного заряда

ДЭС – двойной электрический слой

КДС – конвективно-диффузионный слой

ОПЗ – область пространственного заряда

ПЗ – пространственный заряд

ПОЕ – полная обменная емкость

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Электрокинетические явления (электроосмос и электрофорез) открыты более 200 лет тому назад и с тех пор играют большую роль в различных областях науки и практики, таких как исследование и регулирование свойств дисперсных систем, электрохроматография, осушка пористых тел, очистка почв от заряженных и незаряженных примесей, деминерализация и очистка от дисперсных частиц и бактерий воды и других жидкостей, трансдермальная доставка лекарств, создание средств автоматики и измерительной техники и т.д. Если линейные электрокинетические явления хорошо исследованы и давно нашли свое многостороннее применение, то нелинейные электрокинетические явления исследованы недостаточно, хотя теоретические и экспериментальные работы последних десятилетий демонстрируют их перспективность для развития новых технологий.

В настоящее время одной из актуальных научных задач является уменьшение размеров различных устройств при сохранении или улучшении их технических характеристик. Последнее десятилетие ознаменовалось созданием новой отрасли науки – микрофлюидики, посвященной разработке систем, оперирующих небольшим количеством жидкости (нано-микролитровыми объемами), движущейся по каналам, размеры которых не превышают десятков-сотен микрон. Микрофлюидные системы нашли свое применение во многих областях, основными из которых являются: рассмотрение новых эффектов в микрофлюидике, невозможных в традиционных устройствах, химических реакций, анализ малых количеств проб, изучение законов течения в капиллярах и т.п. (исследовательское направление) [1, 2]; разработка микроанализаторов – оборудования для клинического анализа (например, экспресс-анализа крови), токсикологического анализа, контроля качества препаратов, анализа физиологических проб (биомедицинское направление) [3, 4]; разработка устройств для контроля окружающей среды (например, датчиков для молекулярного распознавания) (микросенсорика) [5]; конструирование

микрореакторов для смешивания, проведения химических реакций, синтеза различной сложности [6]; проведение сепарации частиц и молекул [7].

Одной из основных проблем микрофлюидики является подача жидкостей в каналы микросистемы, прокачивание их или перемешивание. Так как каналы имеют малое сечение, необходимо преодолеть капиллярное сопротивление, для чего применяются внешние или интегрированные насосы. Внешние насосы более дешевы, но зачастую их размеры превышают размеры самого чипа. Интегрированные насосы чаще всего бывают микромеханическими (мембранного типа), но существуют и другие технологические решения, например, насосы, основанные на применении электроосмоса. Традиционно используемый линейный электроосмос имеет некоторые недостатки – при малых полях его скорость относительно невелика, при больших – значительной становится роль электродных реакций и газовыделения на электродах; переменные же поля, которые уменьшают влияние таких реакций, использовать нельзя, так как скорость линейного электроосмоса в переменном поле равна нулю. В связи с этим весьма перспективной является возможность использования в таких устройствах преимуществ нелинейного электроосмоса, обеспечивающего большую скорость течения и интенсивность перемешивания смеси, чем классический.

Теоретическое исследование поляризационных процессов и связанных с ними нелинейных электрокинетических явлений было начато во второй половине 20-го ст. работами Рубинштейна, Никоненко [8-13] (исследование возникновения пространственного заряда возле ионообменных мембран), Духина, Шилова, Мищук и др. [14-27] (создание и развитие теории концентрационной поляризации непроводящих и проводящих дисперсных частиц с селективной электропроводностью).

При достижении определенного значения разности потенциалов (достаточно большого, чтобы электромиграционные процессы превалировали над диффузионными), благодаря различию чисел переноса ионов в мембране и растворе, концентрация ионов в электролите с одной стороны мембраны растет, с другой – уменьшается. Это явление носит

название концентрационной поляризации и обуславливает существование предельного тока через мембрану. Ток, проходящий через мембрану при дальнейшем росте напряжения, называется запредельным. В режиме запредельного тока в диффузной части двойного электрического слоя формируется индуцированный объемный заряд, значительный по величине и протяженности. Такой заряд при определенных условиях может формироваться не только у поверхности мембран, но и у поверхности частиц, обладающих селективной электропроводностью, т.е. у поверхности гранул ионита, металлических и полупроводниковых частиц, а также у поверхности непроводящих частиц при существенном различии их поверхностной электропроводности и электропроводности объемного раствора электролита.

Если индуцированный заряд сформировался возле криволинейной, в частности, сферической, границы раздела фаз, то возникают условия для формирования потоков, направленных вдоль поверхности и обладающих значительно большей скоростью, чем классический электроосмос. Такие процессы имеют нелинейный по полю характер. В англоязычной литературе установился термин – явления, вызванные индуцированным зарядом (ICEO, ICER), который в большинстве случаев используют для непроводящих частиц. Для электрокинетических явлений, возникающих возле сильно заряженных поверхностей частиц с селективной электропроводностью при их определенных характеристиках в режиме запредельного тока, предложен термин «электрокинетические явления второго рода» [28].

Экспериментальная проверка предсказанных и рассмотренных выше эффектов была проведена в работах Мищук, Таровского, Бабич, Тахистова [28-41], исследовавших электроосмос, у поверхности ионообменных частиц и электрофорез частиц различной природы и подтвердивших гипотезу о возможности возникновения нелинейных электроосмоса и электрофореза. Измеренные скорости движения частиц или жидкости у их поверхности во много раз превышали скорости классических электрокинетических явлений, рассчитанных согласно формуле Смолуховского. Однако выполненные исследования касались только единичных частиц, в то время как немалый

интерес представляют нелинейные электрокинетические явления в системах различной степени сложности.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планом научно–исследовательских работ института коллоидной химии и химии воды им.А.В.Думанского по темам: «Формування електрофоретичних покриттів на основі поліуретанів» (2001-2003 гг.; № госрегистрации 0101U000768), «Розробка фізико-хімічних основ нерівноважних електроповерхневих явищ в субмікронному діапазоні» (2007-2011 гг.; № госрегистрации 0107U000153); «Стратегія розвитку досліджень в галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (2007-2011 гг.; № госрегистрации 0107U000148); «Розробка фізико-хімічних основ нерівноважних електроповерхневих явищ в процесах водоочищення» (2012-2016 гг.; № госрегистрации 0112U001017).

Цель работы – исследовать закономерности нелинейного электрофореза непроводящих и проводящих частиц различной природы. Экспериментально исследовать закономерности нелинейного электроосмоса в многочастичных системах и системах сложной конфигурации, в частности, определить зависимость скорости электроосмоса от числа элементов в системе и их взаимного расположения, напряженности поля, типа и концентрации электролита, формы и размера частиц.

Задачи исследования:

1. Исследовать нелинейный электрофорез проводящих и непроводящих частиц различной природы.
2. Исследовать концентрационную поляризацию двух ионообменных гранул и нелинейный электроосмос возле их поверхности.
3. Изучить закономерности электроосмотического течения в системе, состоящей из параллельных цепочек ионообменных гранул.

4. Провести исследования электроосмотического течения вблизи металлических объектов с криволинейной поверхностью.
5. Выяснить основные закономерности нелинейного электроосмотического течения в системе, включающей пористую диафрагму, две мембраны и гранулированный ионит, при различных способах компоновки.

Объект исследования: нелинейные электрокинетические явления в системах, состоящих из частиц различной природы, а также системах, включающих диафрагму и мембраны.

Предмет исследования: проводящие и непроводящие частицы различной природы и их системы, пористые диафрагмы, ионообменные мембраны.

Методы исследования: компьютерная визуализация, видеосъемка, вольтамперометрия, метод микроэлектрофореза, микроскопический метод.

Научная новизна полученных результатов. Экспериментально исследованы закономерности электрофореза проводящих и непроводящих частиц в режимах малых и больших чисел Пекле. Экспериментально подтверждены ранее установленные теоретические зависимости (в режиме малых чисел Пекле нелинейная компонента скорости прямо пропорциональна кубу напряженности и радиусу частицы, в режиме больших чисел Пекле – прямо пропорциональна $E^{3/2}$).

Впервые установлены количественные закономерности нелинейного электроосмотического течения в системах сложной конфигурации, содержащих определенное число гранул, а также состоящих из гранул, диафрагмы и мембран.

Исследованы особенности нелинейного электроосмотического течения в зазоре между двумя проводящими (катионо- или анионообменными) гранулами. Выяснено, что скорость этого течения пропорциональна квадрату напряженности поля и радиусу гранул. Проведено исследование углового

распределения скорости электроосмотического течения у поверхности ионообменной частицы в зависимости от состава раствора электролита. Исследованы особенности осадкообразования на гранулах.

Изучен электроосмос вблизи металлических частиц сферической и цилиндрической формы. Обнаружено принципиальное отличие профилей течения вблизи сферических частиц ионита и металла. Проведены наблюдения за процессом дендритообразования и газовыделения на медных кольцах.

Проведены исследования электроосмоса в системе гранул катионита, анионита, а также в системе, состоящей из гранул катионита и анионита. Измерены скорости электроосмотического течения, исследовано влияние компоновки гранул на скорость. Проведены измерения напряжения на разных участках ячейки. Обнаружено вихревое течение в центре системы разнородных гранул.

Исследованы концентрационная поляризация и электроосмос в системах, содержащих две катионообменные мембраны; мембраны и ионит, а также мембраны, ионит и диафрагму. Получены временные зависимости падения напряжения на участках системы и скоростей электроосмоса при различных величинах приложенного напряжения и разных вариантах компоновки. Проведен теоретический анализ исследуемых процессов.

Практическое значение работы. Установленные в диссертационной работе закономерности могут служить основой для решения ряда практических задач.

Высокая скорость нелинейного электроосмотического скольжения и его прямолинейная направленность в системах ионообменных гранул может быть использована при конструировании микронасосов, не содержащих механических частей.

Вихревой характер течения жидкости в отдельных типах систем при высокой скорости может использоваться при создании миниатюрных перемешивающих устройств.

Интенсификация электроосмоса за счет возникновения нелинейности в

системах, содержащих, кроме мембран и диафрагмы, насыпной ионит, может применяться при очистке или обессоливании жидкостей.

Личный вклад соискателя. Анализ литературы по теме исследований и экспериментальная работа по разделам 3 и 5, обработка полученных данных выполнены лично соискателем. Постановка задачи, теоретическая часть работы, трактовка экспериментальных результатов, обсуждение выводов диссертации проводились совместно с научным руководителем доктором хим. наук Мищук Н. А. Экспериментальная часть работы по разделу 4 выполнялась совместно с вед. инженером Несмеяновой Т.А., по разделу 6 – совместно с канд. хим. наук, ст.н.с. Лысенко Л.Л. и вед. инженером Несмеяновой Т.А.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на конференциях:

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.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 11 работ: 6 статей в научных изданиях и 5 тезисов докладов на конференциях.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы из 252 наименований.

В первой главе («Теоретические и экспериментальные основы линейных и нелинейных электрокинетических явлений») на основе анализа литературных источников дана характеристика линейных и нелинейных электрокинетических явлений, проанализирована природа возникновения нелинейности. Описаны и систематизированы области применения электроосмоса и электрофореза и способы интенсификации различных технологических процессов путем создания условий для возникновения нелинейности. Особое внимание уделено проблемам микрофлюидики как перспективного направления в связи с мировыми тенденциями к миниатюризации оборудования.

Вторая глава («Объекты и методы исследования») посвящена описанию объектов исследования (частиц различной природы с криволинейной поверхностью, ионообменных мембран, диафрагм) и методик исследования (электрофореза и электроосмоса в плоской открытой ячейке; в вертикальной ячейке при стационарном и импульсном режимах подачи напряжения; в системе ионообменные мембраны/диафрагма/ионит).

В третьей главе («Электрофорез частиц различной природы») представлены результаты экспериментальных исследований скорости электрофореза проводящих и непроводящих частиц (ионита, латекса, силикса, плауна), измеренной в сконструированных в работе ячейках разной конфигурации. Эти результаты сравниваются с теоретическими расчетами. Последние выполнены с использованием теории, учитывающей концентрационную поляризацию межфазной границы при больших полях и формирование индуцированного заряда. В случае непроводящих частиц расчеты были проделаны при больших и малых числах Пекле в соответствии с выполненными в соответствующих условиях экспериментами. Получено согласие между расчетными и экспериментальными данными.

Четвертая глава («Электроосмос у поверхности отдельных частиц») посвящена исследованию профилей и скорости электроосмотического течения возле поверхности единичной гранулы ионита (катионита или анионита), металлической сферической частицы, металлических цилиндра и кольца. Проанализированы особенности осадкообразования на гранулах в

случае ионита и дендритообразования в случае металла.

Как для единичной ионообменной частицы, так и для металлической частицы сферической формы проведено исследование угловой зависимости скорости электроосмоса в дистиллированной воде и растворах электролита разной концентрации. Обнаружено принципиальное различие профилей электроосмотического течения у поверхности ионообменной и металлической частицы, связанное с тем, что образование объемного заряда возможно только у одного из полюсов ионообменной гранулы, в то время как для металлической частицы такой заряд формируется и с катодной, и с анодной стороны. При этом электроосмотическое течение вдоль поверхности гранулы ионита направлено в одну сторону, а у поверхности металлической сферической частицы – в противоположные стороны, от экватора к полюсам.

В пятой главе («Электроосмос в системе гранул ионита») исследованы закономерности электроосмотического течения в системах из двух, четырех и десяти одинаковых гранул ионита (в последнем случае гранулы располагаются двумя параллельными цепочками, расположенными перпендикулярно электродам), а также в системе из двух гранул катионита и двух – анионита. Гранулы в системах из четырех и десяти единиц располагались как попарно, так и со сдвигом (шахматный порядок). Выяснено, что электроосмотическое течение в зазоре между двумя гранулами, расположенными перпендикулярно направлению внешнего электрического поля, определяется величиной напряженности поля и расстоянием между гранулами. При напряженности поля около 10-20 В/см вихри, имеющие место и при меньших напряженностях, увеличиваются в размерах, что приводит к их размыканию и возникновению интенсивного электроосмотического потока со скоростью, близкой к скорости электроосмоса у поверхности одной гранулы, при условии, что гранулы находятся на расстоянии, соизмеримом с их диаметром (радиусом). В случае же максимального сближения гранул, когда движение жидкости через зазор существенно уменьшается из-за его высокого гидродинамического сопротивления, формируется вихревое течение, как и в случае единичной гранулы. В системе из четырех гранул скорость течения между гранулами

первой пары аналогична таковой между двумя гранулами; между гранулами второй пары скорость течения ниже. Наблюдается также зависимость скорости от расположения гранул (для «шахматного порядка» она ниже) и от расстояния в парах (максимальная скорость потока наблюдалась при расстоянии, равном половине радиуса гранулы). Эффект ослабления скорости в каждой последующей паре наблюдается и в цепочке с большим количеством гранул.

Исследована зависимость скорости течения от расстояния между парами гранул вдоль направления внешнего электрического поля. Выяснено, что уменьшение этого расстояния до нуля приводит к снижению скорости электроосмоса почти до нуля, в то время как при расстоянии между парами, большем двух диаметров гранулы, снижения скорости не наблюдается вовсе, то есть пары гранул ведут себя как независимые.

Выяснено также, что скорость в системе гранул анионита ниже, чем для катионита, что согласуется с результатами для единичных гранул.

Теоретические расчеты качественно подтверждаются измеренными экспериментальными значениями.

В шестой главе («Электроосмос в системе, состоящей из ионообменных мембран, диафрагмы и ионита») представлено теоретическое обоснование интенсификации электроосмоса в результате процессов, возникающих в области соприкосновения стеклянной диафрагмы со слоем ионита. Представлены результаты измерений напряжения в разных участках ячейки в зависимости от времени. Получены данные о характере и временном ходе поляризационных кривых, что дает представление о нестационарных поляризационных процессах. Определены также временные зависимости скорости электроосмотического течения.

Экспериментальные исследования проводили в системах, содержащих только катионообменные мембраны; катионообменные мембраны и ионит; катионообменные мембраны, ионит и диафрагму. Были установлены основные закономерности временных изменений распределения падения потенциала по длине ячейки в зависимости от компоновки системы. Обнаружено, что изменение поданного на ячейку падения потенциала в 2

раза приводит к изменению качественного хода кривых для падения потенциалов в каждой секции ячейки, что свидетельствует о соответствующих количественных и качественных изменениях поляризации каждого из элементов ячейки.

Исследовано перераспределение потенциала в ячейке при различных способах расположения элементов системы. Найдена комбинация элементов системы и способ их взаимного расположения, при которых обеспечивается максимальная скорость электроосмотического течения.

Выяснено, что скорость течения жидкости в комплексной системе выше линейной скорости электроосмоса, но в то же время заметно ниже скорости электроосмоса второго рода. Возможной причиной повышенной по сравнению с классической скорости течения может служить существование концентрационной поляризации и формирование индуцированного заряда в насыпном слое ионообменных гранул. Однако, достижение максимальных скоростей, характерных для электроосмоса второго рода, в данном случае невозможно, так как расстояние между гранулами ионита в насыпном слое близко к нулю, что не позволяет обеспечить необходимые условия электроосмоса второго рода, т.е. существенно снижает значения скоростей в потоках, что было доказано экспериментами с цепочками гранул.

При сочетании диафрагмы и катионита важной становится не только взаимосвязанная поляризация этих объектов, но и зависимость течения жидкости от высокого гидродинамического сопротивления тонкопористых диафрагм. Этот результат хорошо согласуется с известными теоретическими и экспериментальными результатами, касающимися электроосмотического течения через системы с переменным размером пор.

Также показано, что изменение взаимного расположения катионита и диафрагмы приводит к качественному изменению поляризации и, соответственно, количественному отличию полученных скоростей электроосмоса.

Полученные экспериментальные величины хорошо согласуются с общими теоретическими представлениями о сильной взаимной поляризации диафрагмы, слоя катионита и мембран.

РАЗДЕЛ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

1.1 Электрокинетические явления. Исследование двойного электрического слоя и его роли в возникновении электрокинетических явлений

Электрокинетические явления – электроосмос и электрофорез – впервые были обнаружены 200 лет назад профессором Московского университета Ф.Ф.Рейссом. В общем виде их можно определить как движение жидкости либо частиц под действием электрического поля, обусловленное присутствием заряженной поверхности раздела двух фаз. Они определяются как электрическими свойствами поверхности, так и свойствами жидкости [42]. Первые статьи об электрокинетических явлениях опубликованы в 1809 г. [43, 44], а теория этих явлений была создана намного позже М.Смолуховским [45, 46], автором известных формул для электроосмоса и электрофореза, основанных на дебаевской модели двойного электрического слоя [46-48]. Согласно разработанной теории скорость течения жидкости или движения взвешенных в растворе частиц пропорциональна электрокинетическому потенциалу частиц ζ и напряженности внешнего электрического поля E (линейные электроосмос и электрофорез).

В реальности строение двойного электрического слоя (ДЭС) намного сложнее и зависит от многих факторов. Еще в работах Смолуховского и Френдлиха [45, 49] было введено представление о различиях между поверхностным и электрокинетическим потенциалом, обусловленных существованием неподвижного слоя сольватированных противоионов, адсорбированных на поверхности слоя частицы. Из-за наличия этого неподвижного слоя плоскость скольжения не совпадает с поверхностью, а ее потенциал называется электрокинетическим. Электрокинетический или ζ -

потенциал полностью определяется природой поверхности, ее зарядом (часто обусловленным рН среды), концентрацией электролита в растворе, природой электролита и растворителя, а также заряженными примесями, которые могут адсорбироваться на поверхности. Впоследствии были разработаны более сложные модели ДЭС, включающие представление о диффузной обкладке [50, 51], учитывающие конечный размер противоионов [52], возможной асимметричности электролита [53] и др. Тем не менее, до настоящего времени в большинстве случаев для описания ДЭС пользуются простой формулой Дебая [54], которая хорошо описывает двойной электрический слой при $\zeta \ll 50$ мВ и сравнительно небольших напряженностях электрического поля.

В большинстве применяемых в настоящее время электротехнологий используются именно линейные электрокинетические явления, в то время как нелинейные электрокинетические явления остаются мало исследованными, а их применение недостаточно широкое.

1.2 Нелинейные электрокинетические явления

В реальных условиях, при значительных напряженностях поля, распределение заряда вблизи границ фаз заметно отклоняется от равновесного [14, 55, 56]. В этом случае теория линейных электрокинетических явлений становится неприменимой.

Нелинейные электрокинетические явления представляют большой интерес в связи с возможностью существенной интенсификации различных электротехнологий, так как скорость течения жидкости или движения свободно взвешенных в растворе частиц в этом случае может превышать таковую для линейных явлений на один-два порядка [28-30]. В течение нескольких последних десятилетий проводятся как теоретические, так и экспериментальные исследования механизма возникновения нелинейных

электрокинетических явлений, в которых можно получить более высокие скорости течения. Среди них следует выделить ионообменные материалы, для которых на данный момент получены наиболее высокие скорости нелинейного электрофореза [18, 21-24]. Рассмотрим отдельно поляризацию плоских ионообменных мембран и сферических частиц.

1.2.1 Ионообменные мембраны

Из-за различных чисел переноса ионов в растворе и в мембране даже при небольших напряжениях вблизи разных сторон ионообменных мембран формируются области повышенной и пониженной концентрации электролита, т.е. возникает концентрационная поляризация. При повышении электрического поля в области концентрационной поляризации происходит нарушение электронейтральности, т.е. возникает индуцированный электрическим полем заряд. Особенно большой заряд соответствует области со сниженной концентрацией электролита [24].

Рассмотрим механизм возникновения нелинейных эффектов на примере плоской ионообменной (для определенности – катионообменной) мембраны (рис.1.1а). Концентрационная поляризация обусловлена тем, что коионы (анионы) не проходят через мембрану, в то время как поток противоионов (катионов) мембраной не ограничивается. Поэтому на стороне мембраны, обращенной к катоду (справа на рис.1.1а), при приложении электрического поля отрицательные ионы будут накапливаться, а с другой стороны мембраны – наоборот, будет возникать их недостаток. Это приводит к возникновению диффузионных потоков, направленных на поддержание электронейтральности. Таким образом, образуются две области измененной концентрации – обедненная электролитом со стороны, принимающей противоионы, и повышенной концентрации с противоположной стороны [11-13]. При увеличении напряженности поля концентрационная поляризация

усиливается (рис.1.1б), при этом возникает индуцированный заряд с плотностью C_s и протяженностью S_0 . Протяженность области концентрационной поляризации δ зависит от гидродинамических потоков и диффузии ионов электролита [28] и поэтому обычно носит название конвективно-диффузионного слоя (КДС). Толщина области пространственного заряда (ОПЗ) может достигать несколько микрон, толщина ДЭС – не более сотен нанометров, а толщина КДС изменяется в широких пределах (от сотен нанометров до нескольких миллиметров) в зависимости от условий эксперимента.

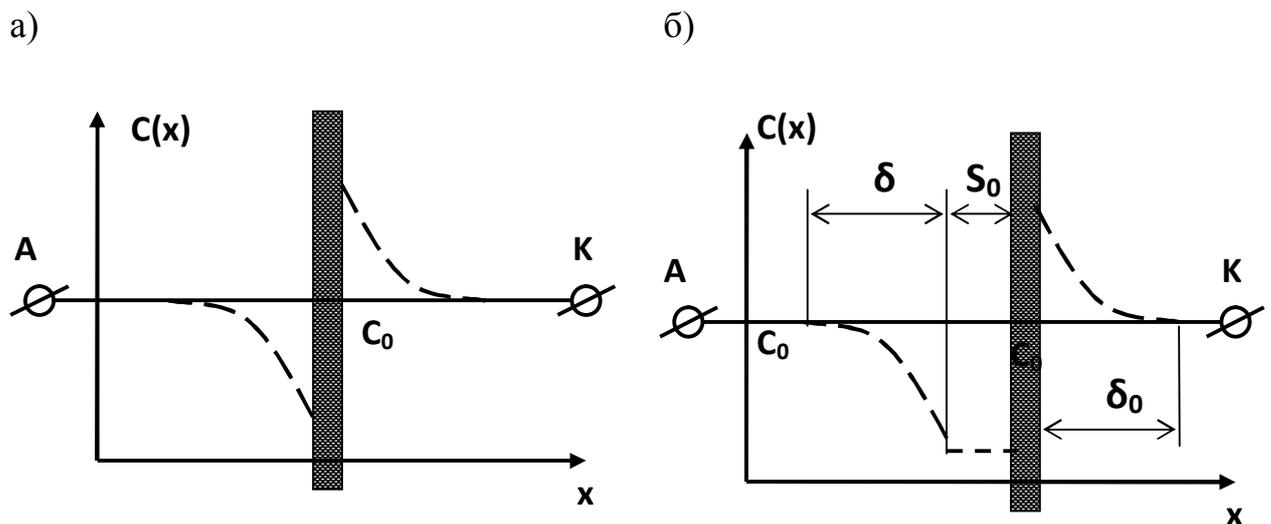


Рисунок 1.1 – Схема распределения концентрации электролита возле катионообменной мембраны в слабом (а) и сильном (б) электрических полях. S_0 - протяженность ОПЗ, δ_0 - толщина КДС без возникновения ОПЗ заряда, δ - толщина КДС с возникновением ОПЗ.

Сильное снижение концентрации электролита в области пространственного заряда (ОПЗ) по сравнению с ее объемным значением приводит к существенному локальному росту напряженности поля [22, 23]. Напряженность поля в ОПЗ может превышать таковую за его пределами в 100-1000 раз. Это приводит к перераспределению электрического поля, что в свою очередь приводит к замедлению и приостановке роста тока (режим

предельного тока) [8-11, 57-60].

При формировании достаточной большой области пространственного заряда выражения для ее толщины S_0 и плотности заряда C_S могут быть представлены в приближенном виде [25, 26] как:

$$S_0 = \left(\frac{3e\Phi}{kT} \right)^{2/3} \kappa^{-2/3} \left(\frac{\delta}{2} \right)^{1/3}, \quad C_S = \sqrt{2}C_0 / (\kappa\sqrt{\delta S_0}), \quad (1.1)$$

где Φ – падение потенциала на ОПЗ, T – температура, k – константа Больцмана, κ^{-1} – толщина ДЭС.

Эти упрощенные выражения могут быть использованы как для плоских мембран, так и для ионообменных частиц. В частности, если радиус частицы a удовлетворяет условию $a \gg \delta$, выражение толщина КДС δ может быть описано аппроксимационной формулой

$$\delta = a / \sqrt{Pe}, \quad (1.2)$$

где $Pe = aV/D$ – число Пекле, описывающее относительное влияние конвективных и диффузионных потоков, a – радиус частицы, V – скорость электроосмотического течения жидкости вдоль поверхности, D – коэффициент диффузии ионов электролита.

Воздействие электрического поля на индуцированный заряд вызывает электроконвекцию возле поверхности мембраны [8-11, 57-60], а в случае криволинейной поверхности частиц или волокон – нелинейный электроосмос и электрофорез [14-17].

Поляризационные процессы играют большую роль в электродиализе [8-10, 12, 61-71]. Распределение концентраций в растворе в процессе электродиализа может быть исследовано с помощью метода лазерной интерферометрии [57-60]. В плоскопараллельной системе, которую представляет собой ячейка, пучок света, направленный вдоль параллельно расположенных мембран, пересекает линии постоянной концентрации,

поэтому интерференционные полосы соответствуют реальным концентрационным профилям. Изменение концентрации раствора приводит к сдвигу полос (рис.1.2).



а



б

Рисунок 1.2 – Интерферограмма раствора хлорида натрия в секции электродиализатора, ограниченной: а – двумя катионообменными мембранами; б – катионообменной и анионообменной мембранами.

В отсутствие поля линии интерференции представляют собой параллельные прямые, что означает, что концентрация электролита в ячейке всюду одинакова. При включении поля интерференционная картина существенно меняется [57]. На рис. 1.2 а показана интерферограмма, полученная от одной секции ячейки для электродиализа, ограниченной двумя катионообменными мембранами. Возле мембраны, расположенной ближе к

катоду, наблюдается формирование КДС с пониженной концентрацией электролита, в то время как возле второй мембраны концентрация повышена.

В случае, когда секция электролизной ячейки ограничена катионообменной и анионообменной мембранами (рис. 1.2 б), возле обеих мембран возникают области, обедненные электролитом.

Согласно вольтамперометрии и хронопотенциометрии [61], толщина КДС у поверхности мембран снижается с увеличением тока. Основной причиной такого снижения является электроконвекция [62-64], которая согласно с существующими представлениями может быть двух типов: электроконвективная неустойчивость, возникающая благодаря ПЗ у поверхности однородных мембран и объемным электрическим силам [12, 65-67] и электроосмос второго рода, обусловленного неоднородным полем возле гетерогенных мембран [26, 68-70]. Экспериментально оба типа конвекции проявляются в изменении поляризации системы электролит / ионообменная мембрана, что приводит к росту тока выше предельных значений.

1.2.2 Нелинейные явления в случае криволинейной межфазной поверхности

Если частицу с криволинейной поверхностью поместить в однородное электрическое поле, то возникает составляющая электрического поля, направленная вдоль межфазной поверхности. При достаточно больших полях в этом случае независимо от природы частицы (ионит, металл, диэлектрик, полупроводник) в приповерхностной области возникает ОПЗ, а тангенциальная компонента поля приводит его в движение, создавая тем самым нелинейную компоненту электроосмоса или электрофореза. Закономерности образования ОПЗ в случае криволинейной поверхности, однако, отличны от плоского случая: к электромиграции и диффузии ионов здесь еще добавляется их электроосмотический перенос вдоль поверхности

частицы, что влияет на протяженность как КДС, так и ОПЗ.

1.2.2.1 Частицы ионообменных смол

Простейшей системой, для которой наблюдаются ярко выраженные нелинейные электроосмос и электрофорез, является идеально селективный ионит. Здесь возникает тангенциальный градиент концентрации, заряда и тангенциальное электрическое поле. Поскольку, как и в случае мембран, ОПЗ возникает со стороны, принимающей противоионы, скорость электроосмоса с этой стороны гранулы будет более высокой, чем с противоположной.

Для возникновения нелинейных электроосмоса у фиксированной в пространстве частицы или электрофореза взвешенной в растворе частицы селективная электропроводность ионообменных частиц (K_i) должна заметно превышать электропроводность среды (K_e) $K_i \gg K_e$, а напряженность электрического поля E и радиус частицы a должны удовлетворять условию $2eEa/(kT) \gg 1$. В этом случае основная доля падения потенциала приходится на ОПЗ, а локальная тангенциальная составляющая напряженности поля существенно превышает ее значение в объеме электролита E . В этом случае эффективный электрокинетический потенциал ζ_{eff} определяется падением напряжения на ОПЗ и, согласно теории [22-25, 28, 72, 73] примерно равен $2aE$, а скорость электроосмотического течения V_{eo} или электрофореза V_{ef} согласно аппроксимационному решению задачи о поляризации ионообменной частицы пропорциональна ее радиусу и напряженности внешнего поля $V_{eo,ef} \sim 2aE^2$. Отметим, что скорость электроосмотического течения имеет угловую зависимость и в широком диапазоне полей достигает максимума при величине угла, отсчитанного от направления поля, 45° . Нелинейные электрокинетические явления, возникающие при вышеописанных условиях, получили название электроосмоса и

электрофореза второго рода.

Достаточно полная теория описанных процессов получена в работах [22-24, 72, 73, 75]. При этом были проанализированы также существенные в реальных условиях термоконвекция и процессы диссоциации воды [23, 74-77]. В ряде экспериментальных работ были исследованы профили и скорости электроосмотических потоков вблизи крупных сферических катионообменных частиц [25, 28], а также скорости их электрофоретического движения [25- 29]. Экспериментальные результаты хорошо согласовывались с ранее проведенными теоретическими расчетами. Например, для катионита получены значения скорости электрофореза, более чем в 10 раз превышающие таковые, рассчитанные по формуле Смолуховского.

Особенности процессов, протекающих возле сферических ионоселективных частиц, также исследованы с помощью визуализации концентрационной поляризации с помощью флуоресцентных ионов-трейсеров [79, 80].

1.2.2.2 Непроводящие частицы

В случае непроводящих заряженных частиц ток через частицы не проходит, а их концентрационная поляризация определяется электромиграционными, электроосмотическими и диффузионными потоками ионов вдоль их поверхности. Относительная роль этих потоков в возникновении нелинейной составляющей скорости электроосмоса определяется двумя параметрами – числами Духина $Du = \frac{K^\sigma}{K_m a}$, где K^σ – электропроводность приповерхностного слоя, K_m – электропроводность среды, и Пекле $Pe = aV / D$. Чем больше число Духина, тем больше различие в числах переноса ионов в объеме и в приповерхностном слое, а, следовательно, при заданном поле больше поляризация частицы. В свою

очередь число Пекле определяет протяженность области концентрационной поляризации, что также влияет на поляризационные процессы, а следовательно на скорость электроосмоса или электрофореза.

В случае непроводящих частиц индуцированный объемный заряд обладает меньшей интенсивностью, чем заряд, формирующийся у поверхности проводящих частиц, так как ток в этом случае протекает не через всю частицу, а только через поляризующийся ДЭС. Можно считать, что в частном случае ионообменной частицы число Духина стремится к бесконечности, а в случае непроводящих частиц обычно $Di \leq 1$. Однако, качественная картина сохраняется - при небольшом напряжении концентрационная поляризация достаточно слабая, а при более сильном - возникают нелинейные электрокинетические явления.

Теоретическое исследование поляризации непроводящих дисперсных частиц в сильных электрических полях при $Pe < 1$ было проведено в работах [19, 20, 81], в режиме $Pe > 1$ – в работах [21, 82, 83]. Было установлено, что в зависимости от числа Духина и напряженности внешнего поля нелинейность скорости электроосмоса и электрофореза описывается различными формулами. При $Pe < 1$ нелинейная компонента скорости растет как aE^3 [19, 80], т.е. возрастает с размером частиц, как и в случае ионообменных материалов [22-24, 72]. Однако при достижении числа Пекле $Pe > 1$ зависимость скорости от поля и радиуса частиц изменяется: $E^{3/2} / \sqrt{a}$ [21, 81, 82], т.е. не только медленнее возрастает с полем, чем при $Pe < 1$, но и начинает возрастать с уменьшением размера частиц.

1.2.2.3 Металлы

Электрокинетические явления возле поверхности металлических частиц существенно отличаются от этих явлений для ионообменных или

заряженных непроводящих частиц. Более того, оказывается, что металлические частицы при низких напряженностях поля ведут себя как непроводящие. Для того, чтобы через металлическую частицу начал протекать ток, необходимо, чтобы падение напряжения на частице, равное $\Phi = 3Ea$ [46], обеспечивало необходимые электрохимические реакции [22, 23, 27, 84], т.е. было большим от потенциала разложения электролита $\Phi_d = \Phi_c - \Phi_a$, где Φ_c и Φ_a - равновесные потенциалы катода и анода, соответственно. В частности, для воды $\Phi_d = 1,23$ В.

При отсутствии тока через частицы, т.е. при $\Phi < \Phi_d$, согласно [22, 85, 86] частица ведет себя как идеально поляризуемая. В данном случае индуцированный заряд возникает за счет смещения электронов внутри частицы. Внутри частицы возникает с одной стороны избыток электронов, а с другой недостача. При этом локальная электронейтральность обеспечивается за счет изменения в окружающем частицу растворе концентрации ионов. Наличие тангенциального к поверхности частицы электрического поля приводит к движению заряда, т.е. возникновению с двух сторон частицы симметричных электроосмотических течений со скоростью пропорциональной квадрату напряженности поля E^2 .

Для возникновения электроосмоса второго рода необходимо более жесткое условие, чем $\Phi > \Phi_d$, поскольку ток должен протекать не только через полюса частицы с характерным расстоянием для падения потенциала, равным диаметру частицы, но и в других областях, где характерное расстояние меньше. С учетом того, что при протекании тока происходит перераспределение поля у поверхности частицы было получено условие [27]

$$2Ea \cos \theta \gg \Phi_d + \Delta\Phi,$$

где θ - угол, отсчитываемый от направления поля, $\Delta\Phi$ - некоторое падение потенциала, сверх Φ_d , расходуемого на обеспечение тока через частицу.

В этом случае с обеих сторон металлической частицы возникает индуцированный объемный заряд, природа которого близка к природе

пространственного заряда у поверхности ионообменных частиц [22, 23], что должно обеспечивать примерно квадратичную зависимость скорости электроосмоса от напряженности поля. Однако, из-за потерь напряжения на электрохимические реакции в этом случае скорость пропорциональна $V_{eo} \sim \gamma_{c,a}(2Ea - \Phi_d)^2 / a$, а не $V_{eo} \sim 2E^2a$, как в случае ионита. Здесь коэффициент $\gamma_{c,a}$ соответствует катодной и анодной стороне частицы и учитывает тот факт, что при наличии электрохимических реакций падение потенциала $(2Ea - \Phi_d)$ распределяется между ее противоположными сторонами, причем величина коэффициентов $\gamma_{c,a}$ зависит от типа разряжающихся ионов. Отсюда видно, что скорость электроосмоса или электрофореза металлических частиц при заданной напряженности поля и размере частиц должна быть заметно меньше, чем для гранул ионита [22, 23], что и подтверждается экспериментальными исследованиями электрофореза частиц графита и алюминиево-магниевого сплава [27].

Развитием этих идей стали также теоретико-экспериментальные исследования [85-88], направленные на формирование индуцированного заряда и связанного с ним электроосмоса непосредственно у электродов. В работах [84, 85, 88, 89] также были экспериментально исследованы закономерности нелинейного электроосмоса возле металлических частиц в осциллирующем полях.

Кроме случаев, описанных выше, причиной появления нелинейности может служить также определенная конфигурация поверхности, вдоль которой происходит электроосмотическое течение. Нужно отметить, что вблизи острых углов безвихревой характер электроосмотического потока нарушается [30, 90]. В частности, при обтекании стыков широких и узких каналов формируются вихри. Это происходит в случае, когда глубина проникновения электрического поля превышает ширину узкого канала и электрическое поле направлено от узкого к широкому каналу. При этом электромиграция ионов значительно уменьшается в связи с «утечкой» поля в

области соединения каналов. Уменьшение концентрации увеличивает дзета-потенциал и локальную электроосмотическую скорость скольжения. Появляется обратный градиент давления и, при достаточной его величине, генерирует пару вихрей.

Возможно также возникновение нелинейности электрофореза, связанное с подвижностью адсорбированных ионов в слое Штерна [91]. В этом случае поляризация происходит таким образом, что возникает отрицательная нелинейная компонента скорости электрокинетических явлений.

1.3 Нестационарные электрокинетические явления

Обычно теоретические и экспериментальные исследования проводятся в стационарном режиме. Однако, представляют интерес и переходные процессы во время развития поляризации и процессы в периодическом режиме. Исследование нестационарных процессов дает дополнительную информацию о характеристиках заряженных поверхностей и электрокинетических явлениях.

Поскольку поляризационные процессы требуют определенного времени для своего завершения, анализ поведения таких характеристик, как распределение потенциала, профили концентрации, скорости движения частиц или жидкости, в зависимости от времени должен быть чрезвычайно показательным. Исследования в основном проводили в квазистационарных режимах, при которых периодические электроосмотические потоки создаются синусоидальным электрическим полем [92-100] или синусоидальным давлением [101-103], а также посредством электроакустических полей [104].

Для изучения свойств дисперсных систем использовались также измерения диэлектрической дисперсии [105-110]. Такие исследования

включают определение диэлектрической проницаемости частиц суспензии и проводимости как функций частоты переменного тока. Эти величины связаны со свойствами составляющих суспензии – дисперсных частиц (их объем, характер поверхности, геометрические характеристики, концентрация) и дисперсионной среды (вязкость раствора электролита, его концентрация, валентности и коэффициенты диффузии всех ионов). Так как диэлектрическая проницаемость является макроскопическим проявлением поляризации компонентов суспензии, а для развития различных механизмов поляризации системы необходимо различное время, исследование зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости от частоты позволяет получать информацию о характеристиках дисперсной системы, которые отвечают за поляризацию частиц.

Некоторые статьи посвящены развитию теоретических основ применения импульсного режима для интенсификации электродиализа [15-17], электрофильтрации [111], электроремедиации почв [112], для исследования линейной [94, 95, 113] и нелинейной [82, 113-115] компоненты электрофореза. Анализ нестационарных процессов также проведен при изучении электроосмоса второго рода [28, 31] и при исследовании электроосмоса под влиянием ступенькообразных импульсов произвольной длительности в широком цилиндрическом капилляре [113, 116]. Еще несколько статей посвящены изучению переходных процессов при установлении стационарного электроосмотического потока [117-120].

1.4 Области практического применения электрокинетических явлений

Электрокинетические явления находят широкое применение в современных промышленных и сельскохозяйственных технологиях, медицине, науке, экологии. Можно выделить следующие области

применения электроосмоса: осушка различных капиллярно-пористых тел; уплотнение естественных порошковых объектов (или, наоборот, их разрыхление); укрепление последних с помощью введения в поровое пространство водных растворов с различными компонентами, способствующими фиксации частиц относительно друг друга; проведение поверхностных физико-химических процессов и химических реакций (путем введения компонентов реакции или агентов, стимулирующих их прохождение, в поровое пространство); обессоливание; очистка почв от ионогенных и неионогенных загрязнений; создание средств автоматики, измерительной и вычислительной техники; создание средств перемешивания и перекачивания малых объемов жидкостей.

Одна из первых областей применения электроосмоса – осушка капиллярно-пористых тел [121] (древесины, строительных материалов, сырых кирпичных стен, грунтов, шламов). Наибольшее число работ посвящено воздействию на грунты, конечной целью которого являлась не сама осушка, а ее следствия: уплотнение и закрепление грунта, способствующее улучшению его строительных свойств – уменьшению ползучести, увеличению несущей способности, уменьшению просадочности и т.п. Электрокинетические явления применяются также при обезвоживании тонкодисперсных осадков (студенистые осадки, осадки сточных вод, фармацевтическая промышленность, пищевые отходы и др.), которые не могут быть успешно обезвожены обычными механическими методами [122].

Поскольку на электродах происходят электрохимические реакции, сопряженные со снижением рН у анода и повышением у катода, в обрабатываемых дисперсиях происходит перераспределение напряжения и изменение локального дзета-потенциала дисперсных частиц, что влияет на скорость электроосмоса [123-125]. Совместное использование электроосмотического обезвоживания и давления позволяет интенсифицировать процесс, повысить его эффективность [126-129]. Для регулирования рН в таких системах могут быть использованы ионообменные мембраны,

отделяющие электродные камеры от дисперсной системы [130-133], нейтрализация щелочного или кислого раствора в прикатодной или прианодной области растворами кислот или щелочей, соответственно [134-136], гидродинамическое регулирование рН [137-139].

Поскольку заряд поверхности большинства грунтов отрицателен, то есть электроосмотический поток направлен к катоду, уменьшение влажности в первую очередь происходит в прианодной зоне. При решении некоторых производственных задач (например, по укреплению несущей способности свай [140]) достаточно уплотнения относительно небольшого объема грунта вокруг анода. Для снижения энергозатрат и более равномерной осушки используется импульсный режим подачи электрического поля [141-144].

Электроосмос играет важную роль при очистке почв от органических жидкостей и тяжелых металлов [145-152]. В процессе электрокинетической очистки осуществляется как массоперенос загрязняющих веществ под действием внешнего электрического поля, так и последующее их локальное концентрирование. Определяющее влияние на скорость и эффективность очистки почвы оказывает мобильность частиц загрязнителей во внешнем электрическом поле. Одним из главных факторов, влияющих на эту мобильность, является рН порового раствора [149]. Для поддержания нужной мобильности катионов в растворе необходимо, чтобы рН почвы, в том числе и в прикатодной области, было достаточно низким. Этого можно достичь различными способами (отделение почвы от катодной камеры ионообменной мембраной ([153-156], увлажнение почвы специальными подкислителями [157, 158], введение кислого раствора в катодную камеру [152, 154, 158]). В [149] предложен гидродинамический способ регулирования рН, являющийся предпочтительным с точки зрения экологии.

Еще одной областью применения электроосмоса является интенсификация обессоливания воды методом электродиализа за счет введения в мембранное пространство гранул ионита, обеспечивающих перемешивание раствора и, следовательно, снижение поляризации мембран

[159]. Электроосмос и электрофорез также используются в медицине [160-165], в частности, для доставки лекарств через кожу.

В последние годы электрокинетические явления также активно используются в микросистемах [166]. Интересным представляется метод изоэлектрического фокусирования, при котором взвеси биологических веществ (протеинов, пептидов) движутся в среде с постоянным градиентом рН и в момент достижения изоэлектрической точки выпадают в осадок.

Широкое распространение получила новая технология изготовления дисплеев, получившая название “e-ink”, применяемая, например, в производстве электронных книг. Для получения изображения используется электрофорез в микрокапсулах диаметром порядка 50 микрон, заполненных жидкостью со взвешенными в ней черными и белыми противоположно заряженными частицами. Частицы могут двигаться в противоположных направлениях под действием приложенного электрического поля [167].

Так называемые “микрофлюидные” устройства, использующие электрокинетические явления, применяются для транспортировки, перекачки и распределения малых количеств жидкости. Кроме того, электроосмос позволяет реализовать точный контроль транспортировки и манипуляций с жидкостями посредством электростатических сил без использования движущихся механических частей. Кроме сепарации, транспортировки и управления потоками, применение электроосмоса позволяет осуществлять перекачку малых объемов жидкости, а также осуществлять их быстрое перемешивание. Существует и обратный процесс – концентрирование и разделение потоков. В качестве примера можно привести устройство, описанное в [168], предназначенное для управления потоками, движущимися в двух направлениях. Следует отметить миниатюрные размеры устройства, что является преимуществом большинства микрофлюидных устройств и делает их весьма ценными для использования в медицине, компьютерной технике и нанотехнологиях.

В качестве примера прокачивающе-размешивающего микроустройства

можно также привести устройство, описанное в работе [169]. Линейная скорость вихрей и потоков, генерируемых в устройстве, достигает 1 мм/с и выше, причем исключается газообразование и возникновение градиентов рН.

Использование электроосмоса, основанного на возникновении индуцированного заряда, более эффективно для перемешивания жидкости, чем для ее перекачивания, поскольку перекачивание часто связано с необходимостью преодоления значительного гидростатического давления. Поскольку гидростатическое давление существенно возрастает с уменьшением радиуса пор того или иного материала, то микронасос не может иметь активную часть с меньшим характерным размером пространства, чем то, в котором формируется электроосмотический поток. Поэтому для технологий, в которых нужно создавать значительный перепад давления, более эффективным должен быть электроосмос в тонкопористых дисперсных материалах или диафрагмах из достаточно мелких частиц [170].

Электрофорез также используется для исследования дзета-потенциала частиц, знание величины которого необходимо для развития технологических процессов с использованием суспензий и эмульсий и для мембранных процессов очистки воды. Экспериментальные методы его определения основаны на измерении линейной скорости движения границы раздела коллоидный раствор – дисперсионная среда или линейной скорости движения отдельных частиц в суспензиях [46, 171].

Импульсный гелевый электрофорез [172-178] находит применение при разделении молекул ДНК разных размеров, например, «суперскрученных» и «открыто-циркулярных» ДНК [177]. В работе проводилось сравнение обычного гелевого электрофореза в агарозе, гелевого электрофореза в обратном поле и импульсного гелевого электрофореза, принимая во внимание такие факторы, как время переключения, температуру, концентрацию агарозы и градиент напряжения. Выяснилось, что миграция «суперскрученных» ДНК обратно пропорциональна их молекулярной массе для всех трех испытанных систем электрофореза. Для обычного гелевого

электрофореза параметром сепарации «суперскрученных» ДНК является градиент напряжения, «открыто-циркулярные» ДНК могут быть разделены посредством импульсного электрофореза, при котором более мелкие молекулы мигрируют, а более крупные оказываются зафиксированными. С помощью импульсного гелевого электрофореза становится возможным определение размера клонов бактериальной искусственной хромосомы (ВАС) и увеличение процента крупных клонов в ВАС-клонировании.

В мембранной и коллоидной химии электрокинетические явления играют важную роль в изучении поверхностного заряда мембран, частиц и капель [179], а также используются для сепарации коллоидов и клеток [180, 181]. Электрокинетические явления также используются при создании наноразмерных материалов, в частности, однослойных и многослойных углеродных нанотрубок, являющихся одним из новейших перспективных наноматериалов [50, 182]. При формировании углеродных нанотрубок во время отверждения нанокompозита применяются электрические поля постоянного и переменного тока, выравнивающие проводящие сети нанотрубок между электродами.

Еще одна область применения электрокинетических явлений – изучение электрореологических свойств жидких кристаллов [183]. Электрореологические эффекты в щелевом вискозиметре под действием переменного и постоянного электрических полей были исследованы для чистых нематических жидких кристаллов с целью уточнения влияния структуры упорядоченного слоя. Было обнаружено, что вязкость зависит не только от величины электрического поля, но и от направления ориентации упорядоченного слоя и типа электрического поля (переменного или постоянного тока). С помощью наложения внешнего поля возможно управлять структурой некоторых суспензий, называемых электрореологическими жидкостями: в сильном электрическом поле, такие суспензии упорядочиваются за счет индуцированных дипольных моментов поляризуемых частиц. При достижении внешним полем критической

величины электрореологические жидкости переходят в твердое анизотропное состояние [184], что делает их потенциально важными для технологических применений.

Традиционно электроосмос используется в хроматографии. В частности, в этой области нашел применение нелинейный электроосмос с использованием гранулированных материалов и монолитов, сформированных из гранул [79, 185-188], способствующий улучшению разделения различных веществ. Примечательно, что применение нелинейного электроосмоса эффективно как для незаряженных, так и заряженных молекул. Возникновение и развитие нелинейного электроосмоса в хроматографических колонках связано с возникновением индуцированного заряда. При этом могут образоваться вихри, существенно влияющие на распределение в колонках, в том числе на поверхности и в объеме ионно-селективных проницаемых частиц, ионов [187, 188].

Эти же свойства имеют уникальные последствия для переноса заряженных частиц через адсорбенты [189]. Из-за взаимных сложных взаимодействий между мобильной областью объемного заряда с объемной конвекцией могут возникнуть хаотические структуры потока, приводящие к увеличению бокового перемешивания в межчастичной жидкости, что позволяет манипулировать транспортом веществ. В последнее время этот метод был усовершенствован посредством генерации осциллирующего электроосмотического потока для повышения массопереноса внутри частиц [172].

Еще одним вариантом использования нелинейных электрокинетических явлений является капиллярный электрофорез, который, по сути, представляет собой сочетание электрофореза и электроосмоса. Наличие электроосмотического потока может приводить к разделению жидкостей, что является альтернативой механическим насосам, не обладающим достаточно малыми размерами, необходимыми для транспортировки реагентов и анализируемых веществ в микрожидкостных чипах. Недостатком микронасосов является то, что любой дефект искажает профиль электро-

осмотического потока и снижает эффективность разделения [190-195].

Более сложным вариантом является возникновение потока электролита, индуцированного переменным электрическим потенциалом, приложенным к системе пар асимметричных микроэлектродов [196-203]. АСЕО – электроосмотическое течение, обусловленное формированием области индуцированного заряда вокруг электродов, на которые подается переменное напряжение. Нелинейный электроосмос, дающий ощутимый поток в импульсном режиме, имеет преимущества перед классическим электроосмосом в виде предотвращения нежелательных химических реакций, а также быстрого управления микропотоками при низких напряжениях (используя близко расположенные микроэлектроды). С помощью таких систем можно организовать перемешивание в малой локальной области или сбор примесей, стягивая их в определенную точку, где движение отсутствует [204]. Необходимость в таких методах связана с разработкой устройств, требующих забора анализируемого вещества в небольшом количестве.

В [202] предложено устройство, способное концентрировать частицы микронного размера в заданной области путем комбинирования электроосмоса в поле переменного тока и диэлектрофореза. С помощью плоских асимметричных электродов создается поток симметричного четырехугольного профиля, направленный к застойной области в центре устройства. На эффективность сбора частиц влияют размеры электродов и зазора между ними, высота ячейки, напряжение и частота электрического поля, число повторяющихся пар электродов и их геометрия, а также концентрация электролита, тип и размер частиц. Теоретическое моделирование таких процессов [204-210] показало, что при использовании неоднородного поля заряды, индуцированные с разных сторон частицы, имеют неодинаковую величину, что приводит к возникновению диэлектрофоретической силы, пропорциональной квадрату градиента величины поля и могущей, что создает возможности манипулирования частицами [206]. Асимметрия индуцированных зарядов может наблюдаться

и в однородном поле – в случае, когда поле достигает величины, достаточной для прохождения химических реакций.

В работах [211-216] произведен теоретический анализ процессов прокачивания жидкости, основанных на электроосмотической модели в переменных полях, а также описаны эксперименты, подтверждающие существование этого процесса.

1.5 Методы интенсификации электрокинетических процессов

В некоторых описанных выше практических областях применение электрокинетических явлений оказывается недостаточно эффективным и нуждается в дополнительных мерах для интенсификации соответствующих процессов. Например, для усиления эффектов осушки или обессоливания требуется создание специальных условий, в частности, подачи периодического напряжения [121] или придания межфазной границе определенной формы [25, 159]. В работах [23, 72, 73, 217, 218] было показано, что при некоторых условиях проведения процессов возможно возникновение протяженного индуцированного заряда, который вызывает электроосмос второго рода [79, 186, 187], имеющий, как уже говорилось, гораздо большие характерные скорости.

Эффективность процесса электродиализа лимитируется концентрационной поляризацией мембран и связанным с ней существованием предельного тока через мембрану [8, 9, 11, 13, 60]. Для ограничения влияния этих отрицательных факторов можно применить комбинацию электроосмоса второго рода [8, 9, 11, 13, 60, 219, 220] и импульсного режима подачи напряжения [23, 64, 221]. Так, процесс обессоливания можно ускорить и углубить путем наложения на обычное поле постоянного тока периодического синусоидального сигнала [221]. Экспериментально доказано, что лучших результатов можно достигнуть,

применяя сигналы низкой частоты и малой амплитуды.

Были осуществлены попытки предотвратить сильную поляризацию мембран и тем самым повысить эффективность электродиализа также путем создания дополнительных ионообменных поверхностей и областей турбулентного течения жидкостей. Для этой цели в межмембранное пространство вносили ионообменные волокна, поверхности мембран придавали особую форму. В работах [64, 222] предложено заполнять пространство между мембранами гранулированными катионитом и анионитом, а в [57] предлагается использовать катионо- и анионообменные материалы в различных геометрических формах (стержни, витые стержни, ленты с вкраплениями гранул). В приповерхностных слоях появляется электроосмос второго рода и приводит к перемешиванию примембранного слоя жидкости даже тогда, когда турбулентность неэффективна. Одним из эффективных путей усиления массопереноса является также уменьшение межмембранного расстояния [223]. Значительно увеличивает скорость процесса электродиализа применение запредельного тока [224, 225], сопровождающегося электроконвекцией.

Проведенный анализ публикаций позволил определить цель и задачи работы, ее направления и постановку, где главным является решение вопросов и задач, связанных с взаимовлиянием поляризации различных объектов, и сравнение полученных характеристик с существующими данными о поляризации отдельных мембран и отдельных частиц. Исследования в этой области имеют фундаментальный характер с перспективой практического использования в нано- и микрофлюидике, при интенсификации процессов очистки и обезвоживания дисперсных систем и в других областях электротехнологий.

РАЗДЕЛ 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В связи с тем, что целью экспериментальной работы являлись: изучение нелинейных электрокинетических явлений в системах сложной конфигурации, включающих металлические и неметаллические частицы различной природы, а также стеклянную диафрагму; рассмотрение влияния различных параметров (напряженности электрического поля, состава жидкой среды, размера частиц и т.п.) на скорости электроосмоса и электрофореза; интенсификация скоростей электроосмоса и электрофореза, для осуществления исследований были использованы следующие объекты.

2.1 Объекты исследования

- гранулированный латекс с размером гранул 3-30 мкм;
- силикс (SiO_2), насыпная плотность 40-60 г/л, удельная поверхность $300\text{ м}^2/\text{г}$ с размером частиц 50 мкм;
- споры плауна размером 30 мкм;
- FINEX CS 16 G; FINEX CS 11 GC; FINEX CS 8 G; (сильнокислотные гелевые катиониты, матрица – сополимер стирола и дивинилбензола, функциональная группа – сульфогруппа R-SO_3 , удельный вес – $1,25\text{ г}/\text{см}^3$ (Na^+), полная обменная емкость - миним. 1,8 г экв/л (H^+)) в натриевой форме. Размер частиц – 125, 88 и 55 мкм, соответственно;
- КУ-2-8 (сильнокислотный катионит, матрица - сополимер стирола и дивинилбензола, функциональная группа - сульфогруппа R-SO_3 , удельный вес в Н-форме – $0,38\text{ г}/\text{см}^3$, полная обменная емкость - 1,8 г-экв/дм³ (H^+)) в натриевой форме. Электрокинетический потенциал в дистиллированной воде – 90 мВ. Размер частиц - 1-30 мкм. Диаметр гранул – 0,5-1,0 мм;

- анионит АМП в Cl-форме, диаметр гранул 1,4 мм;
- медные кольца и шайбы диаметром 0,6-2,2мм. Удельная электропроводность меди при 20 °С – 58 МСм/м;
- стальные шарики диаметром около 1мм. Удельная электропроводность стали при 20 °С – 7,7 МСм/м;.
- стеклянная диафрагма толщиной 0,3 см с радиусом пор 8 микрон, пористостью 25 % и электрокинетическим потенциалом в воде 45 мВ;
- ионообменные мембраны МК-40 (функциональная группа $-\text{SO}^3\text{H}$, содержание ионита – 65%, полная обменная емкость по 0,1н HCl (или NaOH) $-2,6\pm 0,3$ мг-экв/г, плотность в Na-форме сухого – $1,25\times 10^3$ кг/м³, набухшего – $1,16\times 10^3$ кг/м³, электропроводность в 0,1н растворе KCl – $5,5 \times 10^5$ См/м), МА-40 (функциональные группы $-\text{NR}_3^+$, $=\text{NH}$, $=\text{N}$, содержание ионита – 55%, полная обменная емкость по 0,1н HCl (или NaOH) $-3,8\pm 0,4$ мг-экв/г, плотность в Cl-форме сухого – $1,16\times 10^3$ кг/м³, набухшего – $1,09\times 10^3$ кг/м³, электропроводность в 0,1н растворе KCl – $5,9 \times 10^5$ См/м);
- дистиллированная вода с электропроводностью не более 5×10^{-4} См/м;
- растворы KCl с концентрацией 0,001моль/дм³ и 0,01моль/дм³ (с электропроводностью 0,1278 См/м).

2.2 Методики исследования

Во всех экспериментах напряжение на платиновые электроды подавалось от источника питания постоянного тока Б5-50. Наблюдения производили с помощью микроскопа Amplival-Zeiss с увеличением в 40-270 раз.

Необходимые измерения скорости электрофореза проводили по стандартной методике, т.е. на высоте 1/3 расстояния между дном ячейки и покрывающим ее стеклом. Выполняли съемку с помощью видеокамеры,

соединенной с микроскопом, а затем проводили точные измерения, определяя смещение частиц на следующих друг за другом кадрах.

Ячейку закрепляли под микроскопом с видеокамерой, соединенной с компьютером, и проводили пошаговую съемку перемещения частиц (частота кадров 15-20 кадров в секунду).

Исследования нелинейного электроосмоса и электрофореза, включающие определение скоростей жидкости и твердых частиц, а также распределения напряжений в ячейке, были проведены двумя способами: в плоской ячейке под воздействием постоянного электрического поля и в вертикальной ячейке, к которой было приложено постоянное или периодическое поле.

2.2.1 Методика исследования электрофореза и электроосмоса в открытой электрофоретической ячейке

Для исследования электроосмоса вблизи гранулированных частиц и их систем, а также электрофореза частиц небольшого диаметра с плотностью, близкой к плотности воды, применяли горизонтальную ячейку для микроэлектрофореза (рис.2.1). Ячейка изготовлялась из оргстекла. Расстояние между электродами ячейки составляло 2,4см, глубина – 2мм. Использовались платиновые электроды.

Для визуализации потоков применяли, как и в работах [26, 28, 32], частицы измельченного катионита КУ-2-8 размером 2-3 мкм, собственным электрофорезом которых, согласно [33], можно пренебречь. В ячейку заливали дистиллированную воду или разбавленный раствор электролита, затем добавляли с помощью специального дозатора взвесь визуализирующих частиц. На электроды ячейки подавали напряжение от 5 до 60 В.

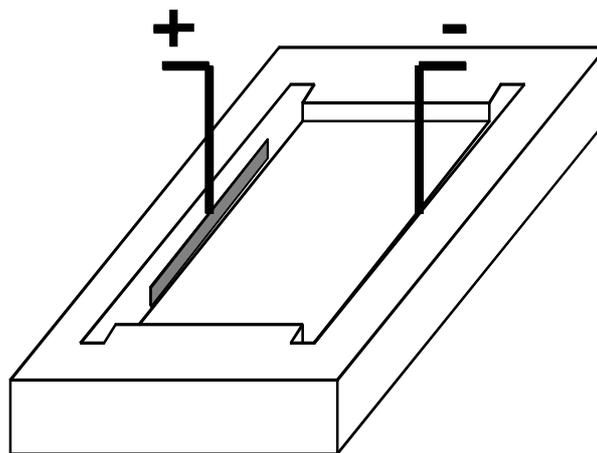


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение горизонтальной рабочей ячейки.

В процессе измерения скорости электроосмоса на поверхности гранул происходила электрокоагуляция визуализирующих частиц [34], что существенно ограничивало время проведения эксперимента.

При исследовании поведения двух и четырех гранул их укладывали или фиксировали с помощью клея на дне ячейки. При большем количестве гранул для строгой фиксации расстояния между ними гранулы закрепляли на торцах двух пластинок из оргстекла с помощью клея. Пластинки размещали параллельно направлению электрического поля на дне экспериментальной ячейки.

В качестве одного из объектов при исследовании электрофореза были выбраны мелкие гранулы латекса, так как плотность латекса приблизительно равна плотности воды, а небольшой размер частиц позволяет им длительное время находиться во взвешенном состоянии.

Измерения выполнялись в горизонтальной ячейке, накрытой стеклом, на одном из нулевых уровней, принятых в стандартной методике исследования электрофореза. Это относится только к частицам диаметром около 5 мкм. Поскольку скорость седиментации пропорциональна квадрату радиуса частицы, то увеличение размера частиц в 2, 4 и 6 раз увеличивало скорость седиментации в 4, 16 и 36 раз соответственно. Поэтому частицы

диаметром 10, 20, 30 мкм оседают настолько быстро, что нет возможности оценить скорость их электрофоретического движения в плоской ячейке. Достаточно большое поле заставляет их двигаться, но скорость движения отстает от предполагаемой, так как крупные частицы задевают дно.

2.2.2 Методика исследования электрофореза в вертикальной электрофоретической ячейке

Для более крупных частиц (ионита, силикса, плауна) применяли вертикальную ячейку (рис.2.2) высотой 38 мм, расстояние между электродами – 1,7 см. В ячейке была создана узкая щель (длина – 1см, ширина – 0,5мм) между стенкой ячейки и помещенным внутрь нее стеклянным бруском. Благодаря достаточно высокому гидродинамическому сопротивлению такой щели, использованная конструкция ячейки позволяет избежать возникновения термоконвективных потоков, которые вносят неконтролируемую составляющую в измеряемую скорость движения частиц.

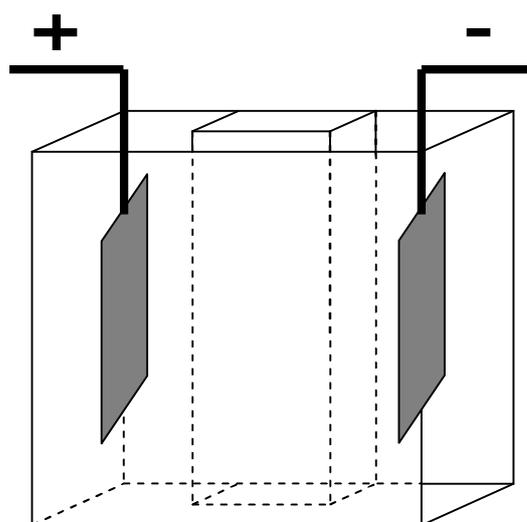


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение вертикальной рабочей ячейки.

Следует отметить, что вследствие разной ширины ячейки в приэлектродных областях и в щели они обладают разным электрическим сопротивлением. Согласно закону Ома при параметрах использованной ячейки основное падение напряжения приходится на область щели (приблизительно 90%), что должно учитываться при обработке экспериментальных результатов.

Исследование нелинейного электрофореза проводили в двух режимах - статическом (с использованием горизонтальной и вертикальной ячейки) и импульсном с фиксированной величиной напряжения. Импульсный режим обеспечивался с помощью специально собранной установки, которая включала вертикальную ячейку, два источника питания, обеспечивающих разное напряжение, и ключ – устройство, переключающее напряжение, подаваемое на ячейку, с одного источника на другой. Ключ сконструирован таким образом, что развертка напряжения, подаваемого на ячейку, имеет вид, представленный на рис. 2.3. При этом напряжения, установленные на источниках, относились как 4:1, а длительности импульсов как 1:4, что обеспечивало выполнение условия

$$|E_1| t_1 = |E_2| t_2 \quad (2.1)$$

где $E_{1,2}$ и $t_{1,2}$ – напряженности поля и длительности для нечетных (1) и четных (2) импульсов,

В связи с тем, что импульсный режим компенсирует электроосмотические потоки, измерения следует проводить по центру канала [82, 113, 116, 226].

В случае используемой нами ячейки с шириной зазора 0.5 мм согласно формуле

$$\omega_{cr} = \frac{\eta}{\rho h^2}, \quad (2.2)$$

где ω_{cr} – частота импульсов, ρ , η – плотность и динамическая вязкость используемой жидкости, h – характерная ширина канала, критическое значение частоты равно $\omega_{cr} = 4$ Гц, поэтому исследование проводили при частоте 20 Гц.

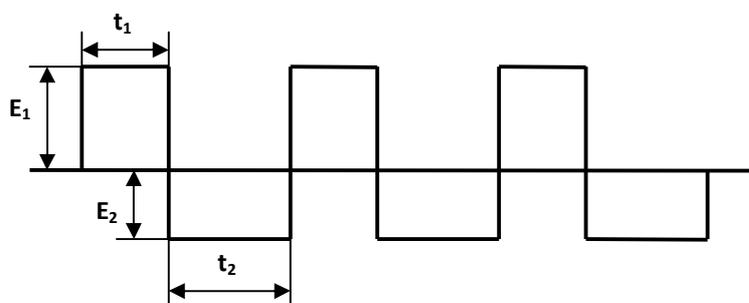


Рисунок 2.3 – Временная развертка напряжения, подаваемого на ячейку в импульсном режиме

В статическом режиме измерения также проводились по центру щели, в которой наблюдаемая скорость движения частиц состоит как из скорости собственно электрофореза, так и из скорости электроосмотического движения жидкости, что учитывалось при анализе экспериментальных данных.

2.2.3 Методика исследования электроосмоса в системе ионообменные мембраны / диафрагма / ионит

Исследование зависимостей распределения напряжения и скорости электроосмоса в системе ионообменные мембраны / диафрагма / ионит проводили с использованием электрохимической ячейки, блочная схема которой представлена на рис. 2.4.

Электрохимическая ячейка состояла из шести камер – двух электродных (1, 3) и четырех рабочих – (7 а, 7 б, 9 а, 9 б). Площадь поперечного сечения электродных камер составляла $6,4 \text{ см}^2$, расстояние от электрода до мембраны – 1 см. В качестве электродов использовали платиновые пластины, размер которых соответствовал поперечному сечению электродных камер. Площадь поперечного сечения рабочих камер 7 а и 9 а составляла $6,4 \text{ см}^2$, толщина – 2,2 см. Площадь поперечного сечения рабочих камер 7 б и 9 б составляла $3,2 \text{ см}^2$, толщина – 1,5 см.

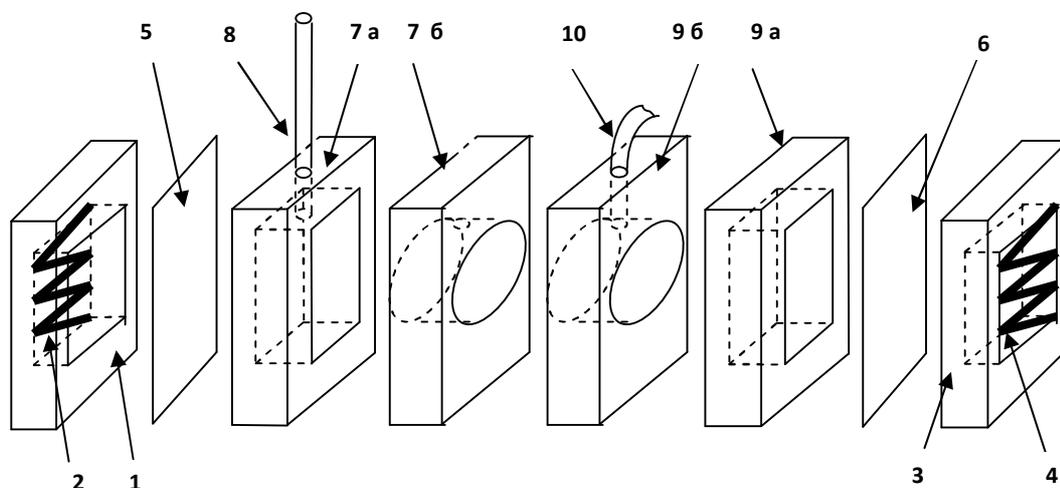


Рисунок 2.4 – Схема электрохимической ячейки для исследования распределения напряжения и электроосмотического переноса жидкости: 1 – анодная камера, 2 – анод (изображен схематично), 3 – катодная камера, 4 – катод (изображен схематично), 5, 6 – ионообменные мембраны, 7 а, 7 б – прианодные рабочие камеры, 8 – трубка, соединяющая ячейку с компенсационной емкостью, 9 а, 9 б – прикатодные рабочие камеры, 10 – трубка, соединяющая ячейку с микробюреткой.

Электродные камеры были ограничены двумя катионообменными мембранами, т.е. в работе использовался так называемый режим сквозного переноса катионов [35], при котором не происходит обессоливание раствора и, следовательно, во время эксперимента концентрация электролита в ячейке практически не изменяется.

В зависимости от условий эксперимента в рабочие камеры электрохимической ячейки устанавливали стеклянную пористую диафрагму, загружали катионит или использовали их комбинацию (варианты компоновки описаны в шестом разделе).

Промывание электродных камер осуществляли путем прокачивания 0,1 н раствора нитрата натрия, направление подачи электролита указано стрелками (рис. 2.5), рабочие камеры заполняли 0,001 н раствором нитрата натрия.

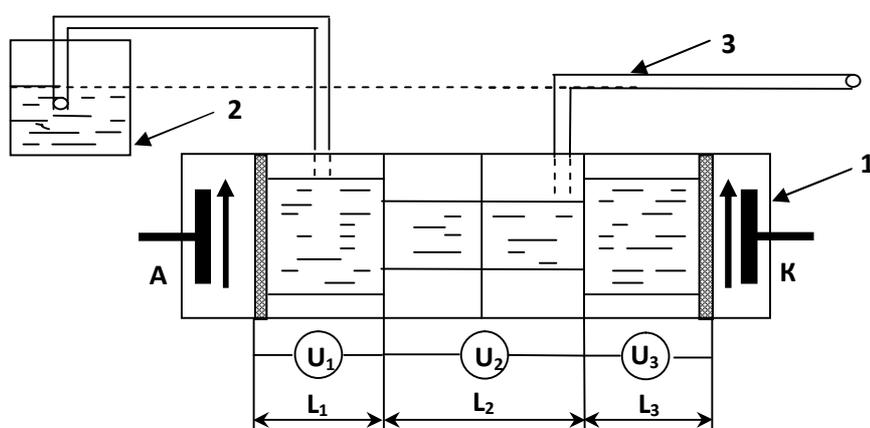


Рисунок 2.5 – Общая схема экспериментальной установки: 1 – электрохимическая ячейка, 2 – компенсационная емкость, 3 – микробюретка.

Для того, чтобы исключить влияние гидростатического давления на измерение скорости электроосмотического потока, в схему экспериментальной установки (рис. 2.5) была включена компенсационная емкость (2), которую так же, как и рабочие камеры, заполняли 0,001 н раствором нитрата натрия. Уровень жидкости в компенсационной емкости поддерживали на уровне микробюретки (3), с помощью которой измеряли скорость электроосмотического потока.

Для определения распределения напряжения в схему электрохимической ячейки были включены платиновые электроды диаметром 0,5 мм, с помощью которых измеряли падение напряжения U_1 , U_2 , U_3 , расстояние между электродами соответственно $L_1 = 25$ мм, $L_2 = 33$ мм, L_3

= 25 мм (рис. 2.5). Учитывая, что электропроводность мембран на несколько порядков выше электропроводности используемого раствора, измеренные падения напряжения U_1 , U_3 фактически соответствовали падению напряжения на рабочих камерах 7а и 9а. Вместе с тем, такое расположение электродов позволяло однозначно учитывать изменение напряжения в областях концентрационной поляризации мембран, протяженность которых может составлять всего несколько микрон [83, 227], и может быть утеряна при другом расположении электродов.

Исследования проводили для пяти вариантов компоновки электрохимической ячейки (рис.2.6). Базовый вариант с использованием только катионообменных мембран (рис.2.5) дополняли диафрагмой и катионитом в различных сочетаниях. Местоположение электродов для всех вариантов соответствует указанному на рис. 2.5.

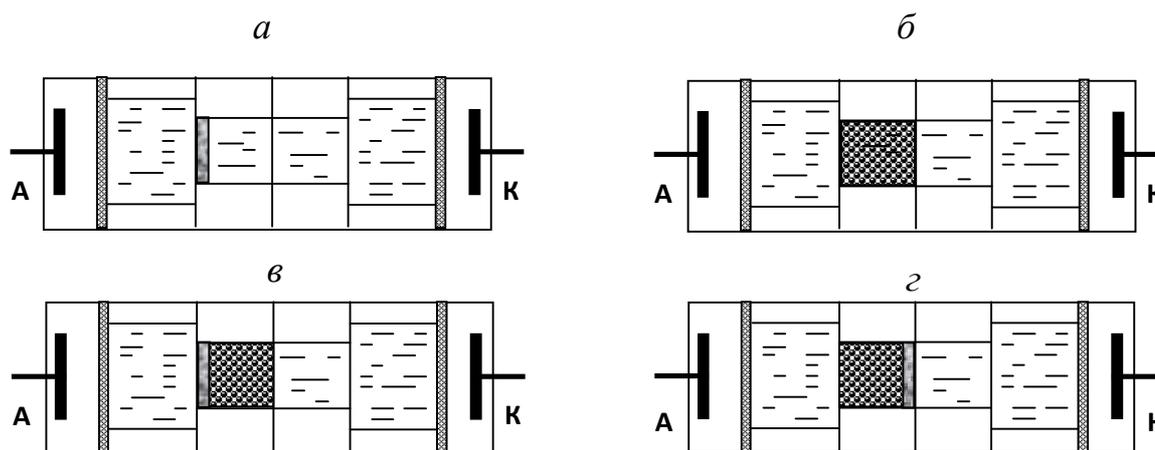


Рисунок 2.6 – Варианты компоновки электрохимической ячейки: а) с диафрагмой (вариант 2); б) с катионитом (вариант 3); в) с диафрагмой и катионитом, расположенным со стороны катода (вариант 4); г) с диафрагмой и катионитом, расположенным со стороны анода (вариант 5).

Исследования выполняли в потенциостатическом режиме.

РАЗДЕЛ 3. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

3.1 Электрофорез непроводящих частиц

При невысоких напряженностях электрического поля наблюдается классический линейный электрофорез, описываемый формулой Смолуховского

$$V_{ef} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\eta} \zeta_0 E, \quad (3.1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – диэлектрическая постоянная, ζ_0 – электрокинетический потенциал, η – динамическая вязкость жидкости, E – напряженность электрического поля.

Однако, при повышении напряженности поля зависимость скорости движения частиц от его величины становится нелинейной. Увеличение поля вызывает рост ионных потоков j^\pm у поверхности частицы, что приводит к отклонению двойного электрического слоя от состояния равновесия, связанного с локальным перераспределением концентрации электролита и падения потенциала. Степень изменения концентрации электролита зависит от электромиграционных, диффузионных и конвективных процессов вблизи поверхности частицы, относительную роль которых можно определить, используя числа Духина [48]

$$Du = \frac{K^\sigma}{K_m a} \quad (3.2)$$

и Пекле

$$Pe = aU / D, \quad (3.3)$$

где K^σ – поверхностная проводимость, K_m – проводимость среды, a – радиус частицы, U – скорость движения частицы относительно жидкости, D – коэффициент диффузии [46].

Число Духина Di отражает соотношение поверхностной проводимости частиц и объемной проводимости электролита [48], что отражалось в ранее использованном обозначении ReI (relative) [46, 82, 228, 229], и в силу важности этого параметра при исследовании поляризационных процессов переименовано Ликлемой и соавторами [48, 225] в число Духина.

Следует также подчеркнуть, что приведенная выше формула (3.2) является одним из нескольких вариантов выражений (см, например, [46]) для соотношения поверхностной и объемной электропроводностей, потому что не только поверхностная проводимость влияет на степень поляризации частиц, но и процесс поляризации в свою очередь влияет на поверхностную проводимость частиц [46, 82, 225, 228, 229], что существенно усложняет разработку теории нелинейного электрофореза.

Для упрощения теоретического описания поляризации непроводящих частиц и связанных с ней изменений скорости их электрофореза моделирование было проведено при низких [19, 83, 230, 231] и высоких [21, 82, 228, 229, 232] значениях чисел Пекле.

3.1.1 Нелинейный электрофорез при низких числах Пекле

При небольших электрокинетических потенциалах ($\zeta \leq 50mV$) и умеренно высоких напряженностях электрического поля (до 200-300 В/см) обычно достигаются низкие числа Пекле, т.е. диффузия превалирует над

конвекцией. При этом у поверхности частиц формируются конвективно-диффузионные слои, близкие по протяженности к радиусу частиц.

В этом случае выражение для нелинейной скорости электрофореза получено в работах [19, 81], в которых показано, что концентрационная поляризация частицы приводит к возникновению нелинейной составляющей скорости электрофореза, обусловленной небольшим поляризационным зарядом в двойном электрическом слое и за его пределами. Скорость движения частиц в этом случае пропорциональна кубу напряженности приложенного поля E^3 и радиусу частицы a

$$V_{ef} = V_{ef}^{lin} + V_{ef}^{non-lin} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\eta} (\zeta_0 E + \beta E^3), \quad (3.4)$$

где параметр β связан с поверхностной электропроводностью частицы, выраженной через ее электрокинетический потенциал $\tilde{\zeta}_0 = F\zeta_0 / RT$:

$$\beta = 0.3 \frac{F}{RT} \frac{sh(\tilde{\zeta}_0 / 2)}{\kappa a} a^2, \quad (3.5)$$

где κ^{-1} – протяженность двойного электрического слоя. При выводе этого выражения положено, что электрокинетический ζ и Штерновский ψ_d потенциалы совпадают.

При высоком потенциале Штерна ψ_d , но все еще малых числах Пекле выражение для скорости электрофореза принимает вид, аналогичный формуле (3.4), однако здесь поверхностная проводимость играет заметно большую роль [81], а выражение для поправочного коэффициента принимает более сложный вид

$$\beta = \frac{F \cdot a^2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{RT} \cdot \frac{Du \cdot [23 + Du \cdot (269 + 464 \cdot Du)]}{252 \cdot (1 + 2 \cdot Du)^3}, \quad (3.6)$$

где F – постоянная Фарадея, R – газовая постоянная, T – температура.

В этом случае число Духина должно учитывать поверхностную электропроводность частицы, обусловленную не только гидродинамически подвижной частью двойного электрического слоя (т.е. определяться через электрокинетический потенциал ζ), но и его гидродинамически неподвижной частью. Дополнительная составляющая числа Духина должна выражаться не только через распределение концентрации ионов в этой области, но и через их электромиграционную подвижность, которая может быть заметно ниже, чем в объеме электролита.

Как и в работах [19, 81], с учетом того, что $Du \sim 1/a$, нелинейная компонента скорости электрофореза при малых числах Духина в выражении (6) пропорциональна радиусу частицы (в случае больших чисел Духина зависимость имеет более сложный вид) и кубу напряженности приложенного электрического поля.

Теоретические выражения (3.1) и (3.4-3.6) были использованы для интерпретации отклонения экспериментальной зависимости скорости электрофореза от линейного закона, полученного Смолуховским, в статьях [81, 231, 233], а также будут использованы нами при интерпретации полученных нами экспериментальных результатов.

3.1.2 Нелинейный электрофорез при больших числах Пекле

Теоретическое моделирование нелинейности электрофореза при больших числах Пекле ($Pe \geq 3$) было представлено двумя предельными случаями: слабой [82, 83, 228, 229] и сильной [21, 232, 234] концентрационной поляризацией, когда концентрация электролита в конвективно-диффузионном слое на внешней границе двойного

электрического слоя со стороны частицы, принимающей противоионы, соответственно, снижается на 20-30% или падает почти до нуля.

В случае слабой концентрационной поляризации нелинейная компонента скорости пропорциональна $E^{3/2}$ и обратно пропорциональна корню из радиуса частицы [83], т.е. суммарная скорость электрофореза равна

$$V_{ef} = -\frac{\varepsilon}{\eta} \zeta_0 (E + \beta E^{3/2}) \quad (3.7),$$

где

$$\beta = \frac{1.66 \sqrt{Fa} / RT}{\sqrt{\frac{2}{3} \pi m \cdot |\tilde{\zeta}_0|^{3/2}}} Du \left[\frac{2th\left(\frac{\tilde{\Psi}_d}{4}\right) e^{-\kappa h}}{1 - th^2\left(\frac{\tilde{\Psi}_d}{4}\right) e^{-2\kappa h}} \left\{ \frac{1}{ch\left(\frac{\tilde{\Psi}_d}{2}\right)} + \kappa h \right\} + \frac{\tilde{\zeta}_0}{|\tilde{\zeta}_0|} \frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \right] \quad (3.8),$$

$$Du = \frac{2\mu \left(ch\left(\frac{\tilde{\Psi}_d}{2}\right) - ch\left(\frac{\tilde{\zeta}_0}{2}\right) \right) + 4sh^2\left(\frac{\tilde{\zeta}_0}{4}\right) (1 + 3m)}{\kappa a} \quad (3.9),$$

$$m = \frac{2\varepsilon}{3\eta D_{eff}} \left(\frac{RT}{F} \right)^2,$$

$D_{eff} = \frac{2D^+ D^-}{D^+ + D^-}$ – эффективный коэффициент диффузии, D^\pm – коэффициенты диффузии катионов и анионов, параметр μ показывает возможное отличие электромиграционной подвижности ионов в гидродинамически неподвижной части двойного слоя.

В случае сильной концентрационной поляризации из-за сложности решаемой задачи аналитическое решение получено только для скорости электроосмоса [21, 232, 234], причем показано, что скорость электроосмоса со стороны частицы, принимающей противоионы, возрастает

пропорционально E^2 :

$$V_{e0}(\theta) = \frac{\varepsilon}{\eta} \frac{9\pi}{4m} Du^2 a E^2 \sin \theta \cos \theta \quad (3.10)$$

где использовано упрощение $\zeta_0 = \psi_{d0}$ и число Духина определено как

$$Du^* = \frac{2(\operatorname{sh}(\tilde{\zeta}_0 / 2)(1 + 3m) + 2m\tilde{\zeta}_0)}{ka} \quad (3.11)$$

Согласно численным расчетам для электрофореза [232] с учетом (3.10, 3.11), скорость движения частицы возрастает с ростом электрического поля несколько медленнее, чем $E^{3/2}$, но качественно сохраняет ту же зависимость от размера частицы, что и в случае слабой концентрационной поляризации (3.7-3.9).

Таким образом, при $Pe \ll 1$ эффект концентрационной поляризации усиливается, а при $Pe \gg 1$ уменьшается с увеличением a . Рост скорости электрофореза с увеличением размера частицы в первом случае может быть качественно объяснен увеличением протяженности конвективно-диффузионного слоя, имеющего при $Pe \ll 1$ линейные размеры порядка a и, соответственно, возрастанием поляризационного заряда, распределенного в этом объеме. Наоборот, при $Pe \gg 1$ из-за больших скоростей движения частицы толщина конвективно-диффузионного слоя быстро уменьшается с ростом напряженности поля, что приводит к более медленному усилению концентрационной поляризации. Поэтому увеличение поляризационного заряда с ростом радиуса частицы a при $Pe \sim 1$ происходит намного медленнее, чем при $Pe \ll 1$, а при $Pe \gg 1$ поляризационный заряд с ростом размера частицы уменьшается [83].

Качественно теоретически предсказанные закономерности для

больших чисел Пекле были проверены путем измерения скорости движения частиц методом аperiodического электрофореза [114, 115], где нелинейная компонента скорости движения возрастала с уменьшением размера частиц и с увеличением напряженности поля, а также будут численно проанализированы и сопоставлены с экспериментальными данными в настоящей работе.

3.1.3 Экспериментальные результаты

Результаты исследований скорости электрофореза для непроводящих частиц, полученные нами в работе [235], приведены на рис. 3.1-3.4.

На рис.3.1 показана зависимость скорости электрофореза непроводящих частиц силикса и плауна от напряженности поля в интервале малых чисел Пекле. Видно, что в данном интервале напряженностей скорости электрофореза близки к линейным. Поскольку при низких числах Пекле отклонение от линейности должно соответствовать кубической зависимости от напряженности поля, нелинейность скорости для силикса, вероятно, связана с погрешностью эксперимента. Электрокинетические потенциалы, определенные по приведенным зависимостям, составляют 75 мВ и 56 мВ соответственно. Меньшая скорость частиц плауна связана не только с электрическими свойствами их поверхности, но и с большим гидродинамическим сопротивлением, а также смещением плоскости скольжения жидкости, так как споры плауна, как большинство биологических объектов, не обладают идеально гладкой поверхностью. Поэтому не исключено, что реальный электрокинетический потенциал выше, чем его приведенное выше значение.

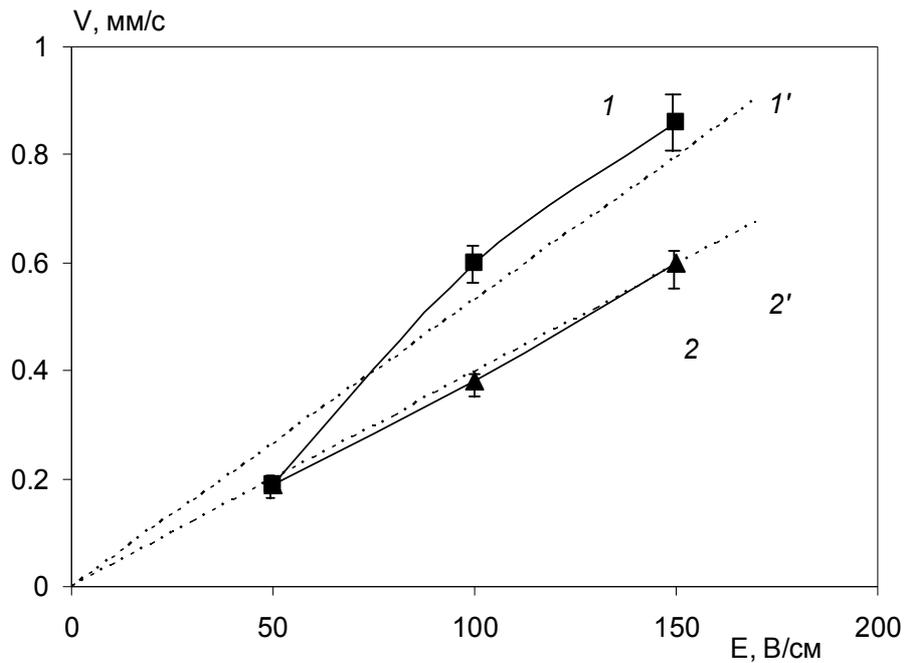


Рисунок 3.1 – Зависимость скорости электрофореза от напряженности поля, приложенного к ячейке, для непроводящих частиц: силикс, $2a=50$ мкм (1, 1'); плаун, $2a=30$ мкм (2, 2'). 1, 2 – эксперимент, 1', 2' – теория. Вертикальная ячейка.

На рис. 3.2 приведена зависимость скорости электрофореза непроводящих частиц латекса четырех разных диаметров (в пределах 3-18 мкм) от напряженности поля. Экспериментально определенный электрокинетический потенциал латекса равен 28 мВ. Исследования проводились в интервале полей 0-80 В/см. Число Пекле для данных условий находится в пределах 0-1, что соответствует режиму малых чисел Пекле. Поэтому можно видеть, что отклонение от линейности, само по себе небольшое, несколько увеличивается по мере роста диаметра частиц, согласно выражениям (3.5) и (3.6).

Результаты измерений нелинейной компоненты скорости электрофореза частиц латекса в импульсном режиме представлены на рис.3.3.

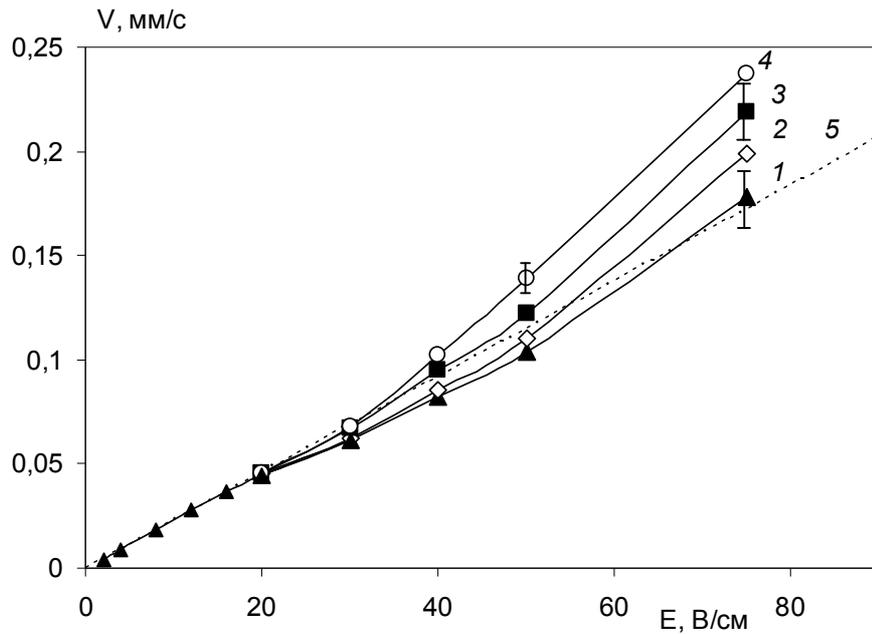


Рисунок 3.2 – Зависимость скорости электрофореза частиц латекса от напряжения, приложенного к ячейке: $2a = 3 \div 5$ мкм (1); $2a = 6 \div 8$ мкм (2); $2a = 10 \div 12$ мкм (3); $2a = 16 \div 18$ мкм (4); теоретическая кривая для линейного электрофореза (5). Горизонтальная ячейка.

При увеличении напряженности электрического наблюдается не только возрастание нелинейной компоненты скорости, но и особенности поведения частиц в режиме малых и больших чисел Пекле. Теоретические кривые 2, 2' для нелинейной составляющей скорости электрофореза, рассчитанные по формуле (3.6) при потенциале Штерна, равном 129 мВ, и, соответственно, числах Духина, равных 0,099 (для $2a = 10$ мкм) и 0.033 (для $2a = 30$ мкм), хорошо описывают интервал полей, обеспечивающих малые и средние числа Пекле. Видно, что скорость движения частиц пропорциональна E^3 , причем кривые для частиц большого диаметра лежат выше, чем для частиц меньшего диаметра, что соответствует теоретически предсказанной зависимости скорости движения от размера частиц. Этот результат свидетельствует о заметном различии между штерновским и электрокинетическим потенциалом и, соответственно, существенной зависимости поляризации частиц от электропроводности неподвижной части двойного электрического

слоя.

При увеличении чисел Пекле ($2a = 30$ мкм, $E > 200$ В/см) увеличение скорости движения частиц с ростом напряженности поля замедляется и лучше описывается теоретической зависимостью (3.7), т.е. наблюдается переход от зависимости E^3 к $E^{3/2}$, что свидетельствует о возрастании роли тангенциальных процессов (на рис.3.3 этому переходу соответствует перегиб на кривой 1').

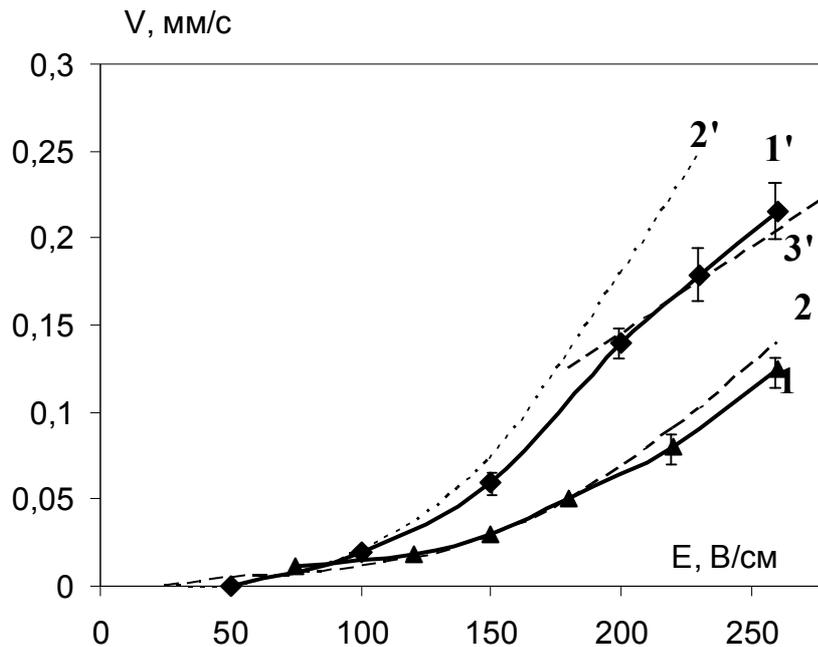


Рисунок 3.3 – Зависимость нелинейной составляющей скорости электрофореза частиц латекса от напряженности поля. $2a = 10$ мкм (1, 2); $2a = 30$ мкм (1', 2', 3'). 1, 1' – эксперимент, 2, 2', 3' – теория. 1 – горизонтальная ячейка, стационарный режим, 1' – вертикальная ячейка, импульсный режим

Полученное отклонение от кубической зависимости при переходе от малых к большим числам Пекле мы сопоставили с данными, приведенными в статье [114] (рис. 3.4, кривые 1 и 2). На этом же рисунке показаны теоретически рассчитанные (3.7, 3.8) зависимости нелинейной составляющей скорости электрофореза частиц латекса от напряженности поля в режиме больших чисел Пекле ($Pe = (2-5)$). Видно, что кривые для частиц большего диаметра лежат ниже, чем для частиц меньшего диаметра, что соответствует

теоретически предсказанной зависимости скорости движения от размера частиц (3.8). В целом, наблюдается хорошее количественное соответствие экспериментальных и теоретических результатов, за исключением области сравнительно небольших напряженностей, соответствующей $Re \sim 2$, то есть переходу от малых к большим числам Пекле.

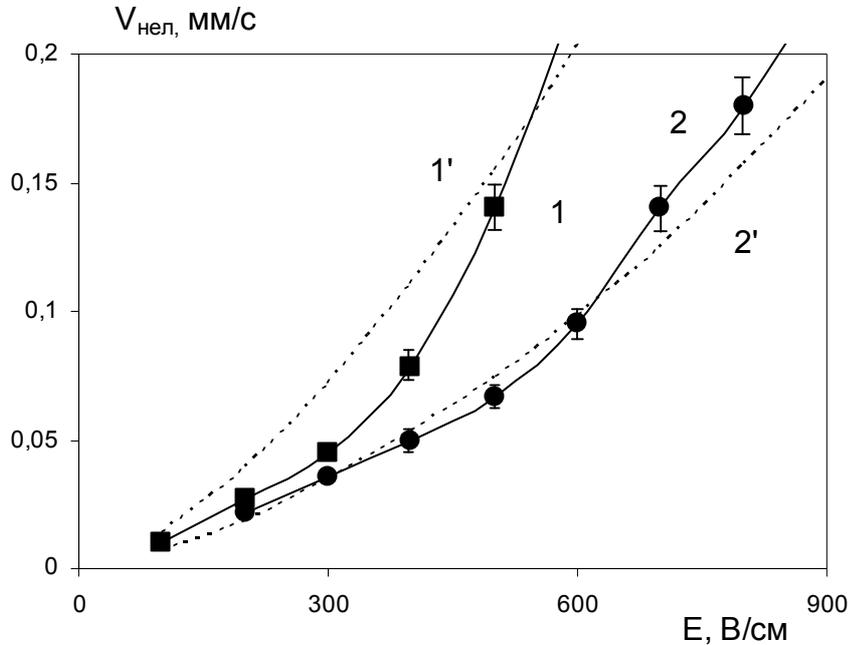


Рисунок 3.4 – Экспериментальные и теоретические кривые зависимости нелинейной компоненты скорости электрофореза непроводящих частиц (латекса). Режим больших чисел Пекле: $2a = 2,8$ мкм (1,1'); $2a = 12$ мкм (2,2'). 1,2 - эксперимент; 1',2' – теория. Вертикальная ячейка. Импульсный режим [114].

3.2 Электрофорез проводящих частиц

Поскольку ток в случае проводящих частиц, в частности, гранул ионита, проходит не только вокруг частиц, но и через них, изменяя распределение поля у поверхности частицы, выражение, описывающее линейный электрофорез даже при слабых напряженностях электрического поля, отличается от формулы Смолуховского. В предельном случае большой

электропроводности частицы по сравнению с электропроводностью раствора выражение для скорости электрофореза частиц ионита принимает вид [46]

$$V_{ef} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 E}{\eta} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \left[\frac{\tilde{\zeta}_0}{2} - 2 \cdot \frac{\zeta_0}{|\zeta_0|} \ln ch \frac{\tilde{\zeta}_0}{4} \right]. \quad (3.12)$$

Как и в случае непроводящих частиц, при больших полях возникает концентрационная поляризация межфазной границы. Однако, благодаря току, протекающему не вокруг частицы, а через нее, изменение концентрации электролита оказывается значительно большим, что приводит к формированию индуцированного заряда с большой протяженностью и плотностью, чем в случае непроводящих частиц. Особенно яркий эффект достигается для частиц с электропроводностью не только существенно превышающей электропроводность среды, но и характеризующихся высокими числами переноса для противоионов. В этом случае роль эффективного электрокинетического потенциала ζ_{ef} играет падение напряжения на области индуцированного пространственного заряда, эквивалентное падению напряжения на расстоянии, равном размеру частицы $2a$, т.е. $2aE$. Согласно работам [22 -24] выражение для скорости электрофореза при условии $2Ea \gg \Phi_{кр}$, где $\Phi_{кр}$ - некоторый критический потенциал, величина которого зависит от проводимости частицы (для ионита он составляет приблизительно 100мВ) с учетом ряда аппроксимаций принимает вид

$$V_{ef} = sign(\zeta_0) \frac{10\varepsilon\varepsilon_0}{9\pi\eta} \zeta_{ef} E. \quad (3.13)$$

Таким образом, благодаря концентрационной поляризации скорость

электрофореза второго рода в $\frac{10\zeta_{ef}}{9\pi\zeta_0}$ раз превышает скорость линейного электрофореза по Смолуховскому для непроводящих частиц (3.1) или в

$\frac{10}{9\pi} \zeta_{ef} * \left(\left[\frac{\tilde{\zeta}_0}{2} - 2 \cdot \frac{\zeta_0}{|\zeta_0|} \ln \cosh \frac{\tilde{\zeta}_0}{4} \right] \right)^{-1}$ раз линейную скорость (3.12), рассчитанную

для ионообменных частиц [46].

На рис.3.5 представлены зависимости скорости электрофореза от напряженности для проводящих частиц катионита КУ-2-8, полученные нами в работе [235]. На всех кривых (1-3) нелинейность проявляется незначительно (штриховой линией показана зависимость, рассчитанная по формуле (3.12) для линейного электрофореза при электрофоретической подвижности 10^{-4} см²/(В·с) и, соответственно, электрокинетическом потенциале 34 мВ.

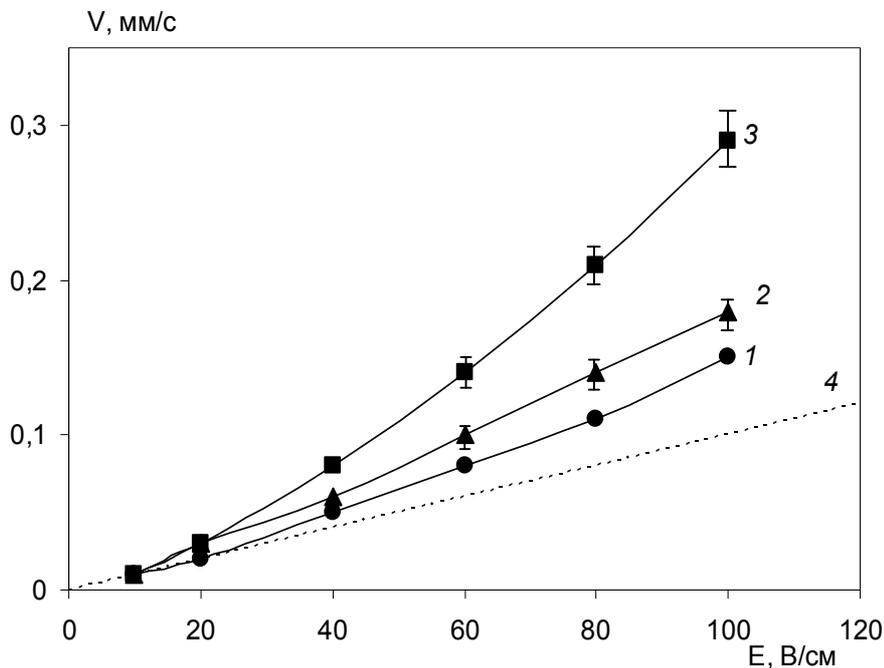


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости электрофореза от напряженности поля, приложенного к ячейке, для частиц ионита КУ -2-8: $2a = 1$ мкм (1); 5 мкм (2); 10 мкм (3); скорость классического электрофореза (4). Горизонтальная ячейка.

Аналогичные зависимости для более крупных частиц КУ-3-8, а также для другого вида катионита – FINEX, с той же обменной емкостью, что и КУ-2-8, приведены на рис.3.6. Можно видеть, что здесь отклонение от линейности выражено сильнее, что связано с большим размером частиц, а также с более высоким электрокинетическим потенциалом частиц FINEX – около 100 мВ. Лучшее согласие между теорией и экспериментом наблюдается для кривых 1, 1'', в то время как в интервале 15-200 В/см рост скорости на кривых 2, 3 больше, чем на кривых 2'', 3''. Однако, точность измерения при больших скоростях падает, что может быть причиной выявленного отличия в ходе экспериментальных и теоретических кривых.

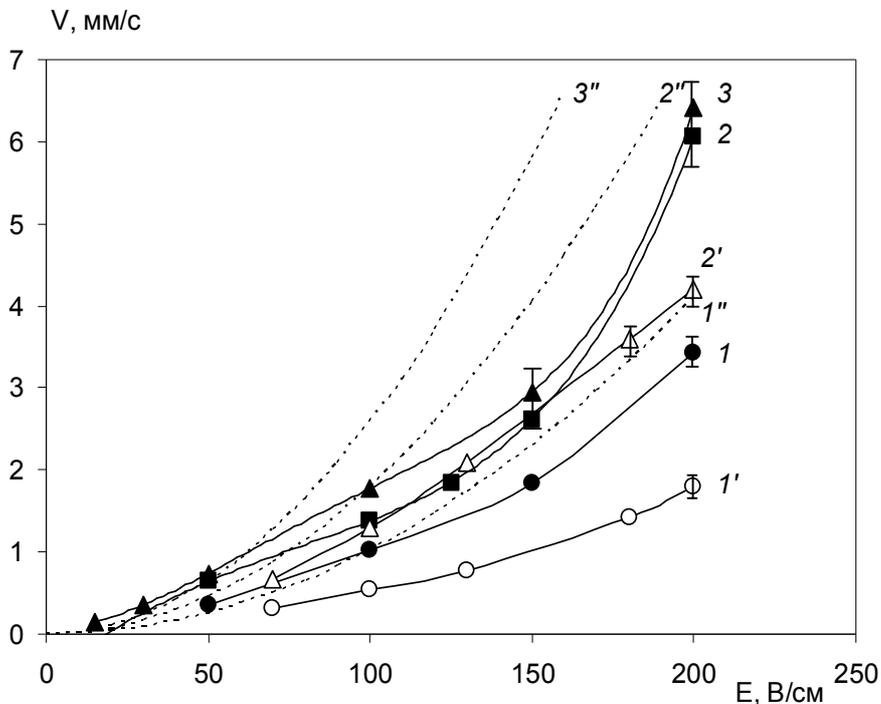


Рисунок 3.6 – Зависимость скорости электрофореза гранул ионита FINEX от напряженности поля: FINEX CS 8 G, $2a = 50$ мкм (1); FINEX CS 11 GC, $2a = 88$ мкм (2); FINEX CS 16 G, $2a = 125$ мкм (3); КУ-2-8, $2a = 50$ мкм (1'); КУ-2-8, $2a = 100$ мкм (2'). 1, 2, 3, 1', 2' – эксперимент, 1'', 2'', 3'' – теория. Вертикальная ячейка.

На рис.3.7 показана зависимость скорости электрофореза гранул

ионита от их размера. Можно видеть, что скорость электрофореза примерно линейно зависит от размера частиц, что согласуется с формулой (3.13) для проводящих частиц, а также с полученными ранее результатами [26, 236].

Таким образом, полученные экспериментальные данные для непроводящих и проводящих частиц достаточно хорошо согласуются с разработанными теориями нелинейного электрофореза, качественно подтверждая в каждом конкретном случае предсказанную теоретически взаимосвязь между нелинейностью электрофореза и напряженностью электрического поля, размером, электропроводностью и поверхностными характеристиками частиц, а также характеристиками жидкой среды.

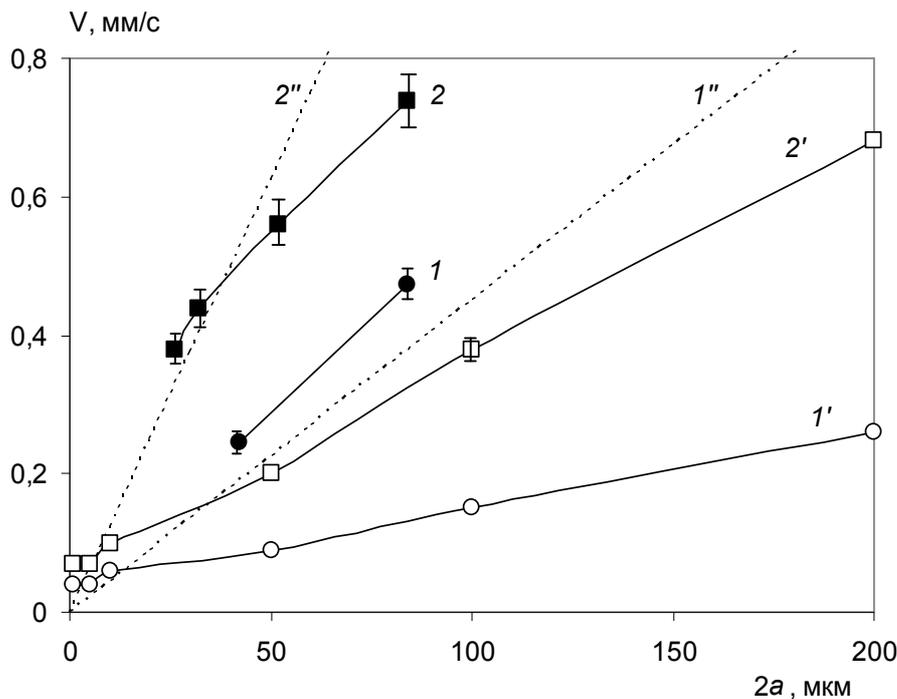


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости электрофореза частиц ионита FINEX CS 11GC (кривые 1, 2) и ионита КУ-2-8 (кривые 1', 2') от их размера: $E = 30$ В/см (1, 1', 1''); $E = 50$ В/см (2, 2', 2''). 1, 2, 1', 2' – эксперимент, 1'', 2'' – теория. Вертикальная ячейка.

РАЗДЕЛ 4. ЭЛЕКТРООСМОС У ПОВЕРХНОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

4.1 Исследование скорости электроосмотического течения у единичной гранулы ионита

Согласно теории и проведенным экспериментальным исследованиям [23, 32, 36, 37, 72, 73], электроосмос второго рода возникает только у той части поверхности гранулы ионита, где противоионы движутся к ее поверхности. У противоположной части поверхности также возникает электроосмотическое течение, скорость которого незначительно отличается от скорости классического электроосмоса. Как было показано раньше [28, 38] и подтверждено в настоящем исследовании, в силу существенно отличающихся скоростей течения жидкости у разных сторон гранулы (с одной стороны интенсивное электроосмотическое течение второго рода, с другой стороны – несколько измененный из-за поляризационных процессов классический электроосмос) потоки жидкости не могут скомпенсировать друг друга и поэтому формируют замкнутые вихри, обеспечивающие непрерывность течения. Характерный размер вихрей зависит от напряженности поля (рис.4.1) и в интересующем нас интервале полей охватывает угловой интервал $0 < \theta < 120^{\circ}$, где угол θ отсчитывается от направления движения противоионов. При увеличении напряженности поля линии тока жидкости при углах $\theta \geq 90^{\circ}$ отодвигаются от поверхности гранулы на некоторое расстояние, что, очевидно, обусловлено некоторой инерционностью течения.

Измерения проводились в открытой электрофоретической ячейке. Гранулы ионита помещались в свежеприготовленную дистиллированную воду, а также в растворы электролита KCl (0.001 моль/дм³ и 0.01 моль/ дм³).

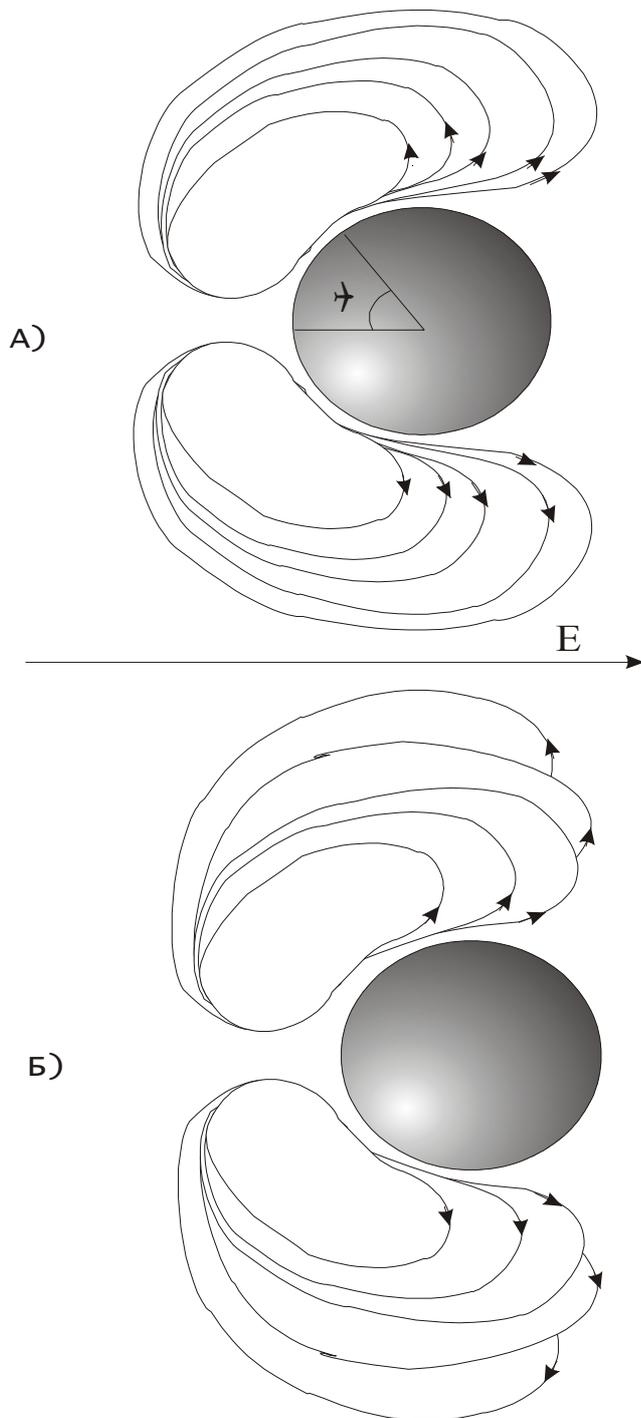


Рисунок 4.1 – Профили электроосмотического течения вблизи гранулы катионита КУ-2-8 при различных напряженностях электрического поля: $E = 5; 7.5; 10; 12.5; 15$ В/см (рост поля соответствует увеличению размера вихрей). А) в 0.001 М растворе KCl; Б) в дистиллированной воде.

Поскольку нас интересует электроосмос второго рода, измерения скорости электроосмотического течения для отдельной гранулы проводились

только в интервале углов $0 < \theta < 120^\circ$. Результаты измерений, полученные в работе [217], представлены на рис.4.2.

Важным также является вопрос о времени проведения измерений и расстоянии от поверхности гранулы, на котором они проводятся. Как известно из предыдущих исследований [34, 38], скорость электроосмоса второго рода изменяется во времени: сначала она возрастает, а потом снижается. Согласно обсуждению, проведенному в статье [38], наиболее вероятным механизмом повышения скорости течения жидкости является обессоливание раствора у поверхности гранулы, т.е. все лучшее выполнение условия

$$K_e \ll K_i, \quad (4.1)$$

где K_e и K_i - электропроводности электролита и ионита, соответственно.

Снижение скорости обусловлено осаждением на поверхности гранулы используемых для визуализации дисперсных частиц. Формируемый осадок быстро растет [34], вскоре полностью перекрывает область индуцированного пространственного заряда и тем самым уменьшает скорость электроосмотического течения практически до нуля. Чем больше концентрация частиц, визуализирующих течение, тем быстрее возникает осадок и, следовательно, быстрее начинается снижение скорости. Таким образом, осадкообразование не позволяет электроосмотическим течениям достичь максимально возможных значений скорости. Как можно увидеть из сопоставления теоретических и экспериментальных значений, при небольшой концентрации визуализирующих поток дисперсных частиц измеряемая скорость электроосмоса в области ее максимальных значений примерно в полтора-два раза меньше рассчитанной теоретически. При увеличении концентрации дисперсных частиц достижение максимума происходит быстрее, а измеренная максимальная скорость уменьшается.

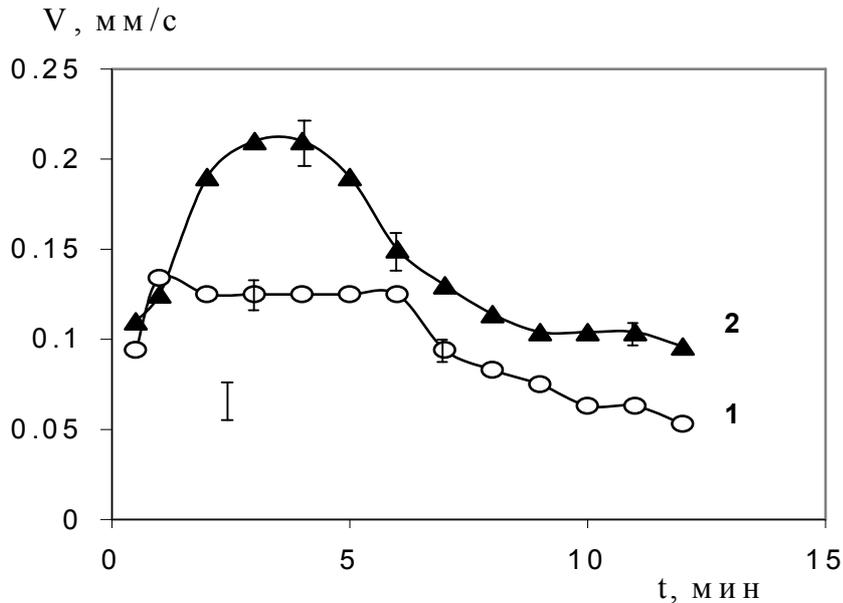


Рисунок 4.2 – Скорость электроосмотического течения у поверхности гранулы ионита как функция времени: 1 – АМП, $a = 0,8$ мм; 2 – КУ-2-8, $a = 0,5$ мм. Дистиллированная вода, $E = 10$ В/см, $\theta = 45-60^\circ$.

Из-за отсутствия других возможностей, мы применили использованный ранее метод визуализации потока в [28, 32, 34, 38]. При этом исследовали зависимость скорости от времени и для построения графиков отбирали полученные ее максимальные значения. Поскольку точно воспроизвести дисперсный состав использованной ранее визуализирующей примеси (что могло повлиять на скорость осаждения частиц на грануле, а следовательно и на измеряемую скорость) нереально, исследование электроосмоса второго рода проводилось не только для двух гранул ионита, но и повторно для единичной гранулы. Это позволило создать в рамках настоящей работы одинаковые условия для исследования и сопоставления скорости электроосмоса у поверхности одной и двух гранул ионита.

Поскольку жидкость во внешней части вихря течет в противоположную сторону по отношению к электроосмотическому течению непосредственно у поверхности гранулы (см. рис.4.1), величина скорости течения также сильно снижается при удалении от поверхности гранулы, а при расстоянии порядка

радиуса гранулы меняет знак [28]. Как видно из рис.4.3, наиболее резкое снижение скорости происходит при удалении от поверхности буквально на несколько микрон. Вместе с тем, проводить измерения непосредственно у поверхности нельзя, потому что эта область быстро перекрывается осадком. Поэтому, чтобы избежать неконтролируемой неточности при произвольном выборе расстояния от поверхности гранулы, все измерения проводились на расстоянии $a/10$ от поверхности.

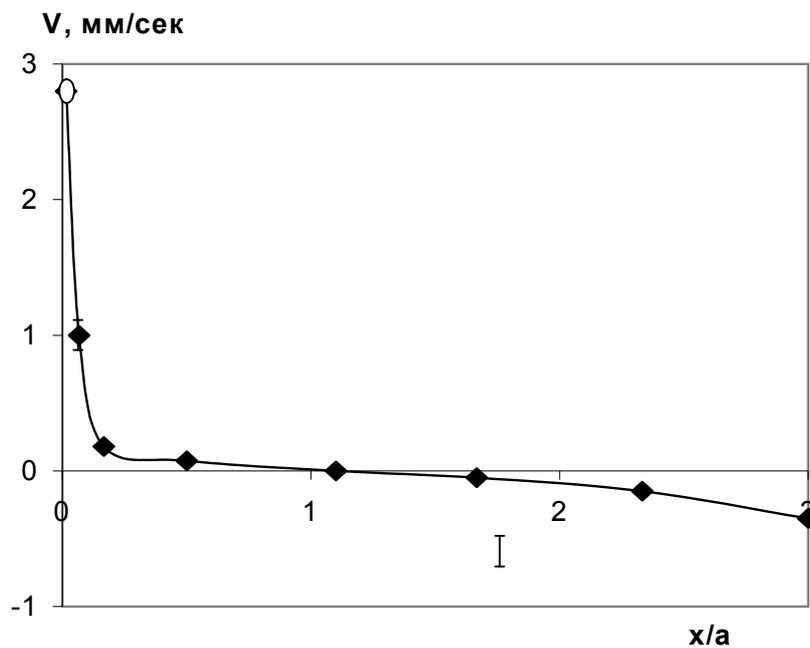


Рисунок 4.3 – Зависимость скорости течения у поверхности гранулы катионита КУ-2-8 от расстояния x . Первая точка на графике (O) – теоретическое значение, остальные точки (♦) – экспериментально измеренные скорости в дистиллированной воде при $a = 0.5\text{ мм}$, $E = 15\text{ В/см}$ и $\theta = 45^\circ$.

Естественно, что с учетом всех перечисленных выше факторов измеренная скорость электроосмоса заметно ниже рассчитанных теоретических значений. Вместе с тем она существенно выше скоростей классического электроосмоса и отражает предсказанные теорией зависимости от радиуса и напряженности электрического поля.

Согласно теоретической модели электроосмоса второго рода [23], при

не слишком высоких полях его скорость на внешней границе конвективно-диффузионного слоя, формирующегося у поверхности сферической гранулы ионита, определяется выражением

$$V_{eo} \approx \text{sign}(\zeta_0) \frac{\varepsilon}{4\pi\eta} 5aE^2 \sin\theta \cos\theta, \quad (4.2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость используемого раствора, η – динамическая вязкость раствора, θ – угол, отсчитанный от направления электрического поля с той стороны гранулы, у которой противоионы движутся к ее поверхности. Ввиду сложности распределения электрического поля у поверхности сильно поляризованной гранулы ионита эта упрощенная формула пригодна при углах $\theta < 70 \div 80^\circ$.

Исследование углового распределения скорости электроосмотического течения в предыдущих работах [28, 38] показало хорошее согласие между теорией и экспериментом. Однако, это исследование было проведено только в растворе КС1 при концентрации $C_0 = 10^{-4}$ моль/дм³, поэтому в настоящей работе мы дополнительно исследовали угловую зависимость от состава раствора (рис.4 а-в). В дистиллированной воде (рис.4а) при достаточно больших полях (12,5 В/см), хорошо удовлетворяющих условию

$$2FEa/RT \gg 10, \quad (4.3)$$

где F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, максимум скорости электроосмоса второго рода достигается при угле $\theta \sim 45^\circ$, что и следовало ожидать согласно формуле (4.2). При уменьшении напряженности поля максимум, как и в предыдущих исследованиях [28, 38], сдвигается в сторону больших углов (смещение максимума на полученных кривых отмечено штриховой линией). Такое поведение углового распределения вполне правомерно: чем ниже напряженность поля, тем хуже выполняется условие (4.3). Однако, как

следует из работы [28], в этом случае скорость электроосмотического течения у поверхности гранулы частично определяется индуцированным пространственным зарядом, а частично зарядом двойного электрического слоя. Поскольку максимум классического электроосмоса соответствует углу $\theta = 90^0$ (см. кривые 1'-3' на рис.4.4а, рассчитанные с учетом экспериментально измеренной электрокинетической подвижности частиц катионита $4.2 \frac{\text{мкМ}}{\text{В/см}}$ в низких полях, обеспечивающих линейный режим [46]), то при снижении напряженности поля относительный вклад классического электроосмоса возрастает и сопровождается постепенным смещением максимума от $\theta = 45^0$ к $\theta = 90^0$.

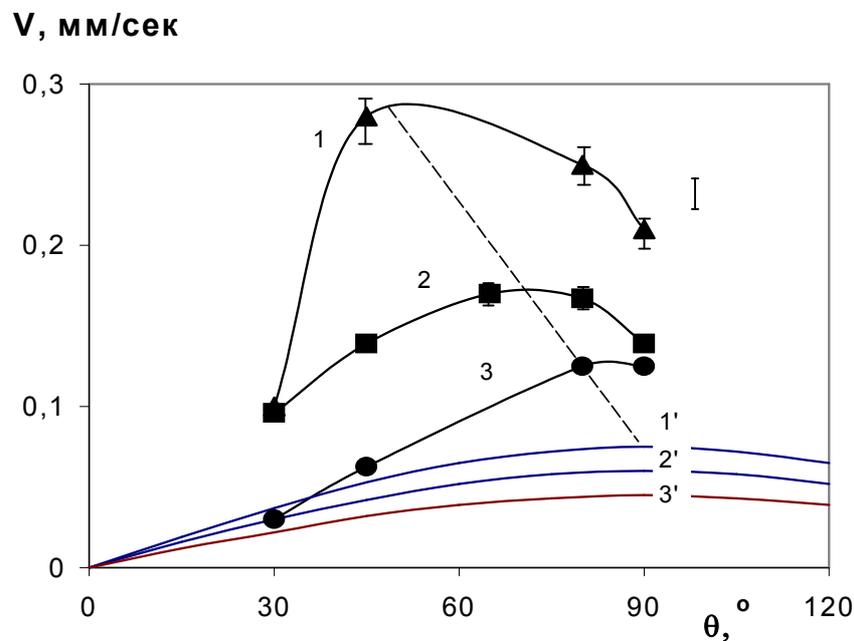


Рисунок 4.4 а – Зависимость скорости электроосмотического течения у поверхности гранулы катионита КУ-2-8 от угла. Дистиллированная вода, $a = 0.5 \text{ мм}$. Напряженность поля $E = 12,5$ (кривая 1), 10 (2) и $7,5$ (3) В/см . Кривые 1', 2', 3' – рассчитанные угловые зависимости для классического электроосмоса. Штриховая линия отмечает тенденцию смещения максимума на полученных кривых.

Что касается абсолютных значений скоростей (рис.4.4 а), то они оказались несколько ниже, чем в работах [28, 34, 38]. Это может быть

обусловлено использованием другого характерного размера и численной концентрации визуализирующих частиц и, соответственно, более быстрым формированием осадка и затуханием скорости электроосмотического течения.

Как уже обсуждалось в предыдущих публикациях [23, 28, 37, 39], скорость электроосмоса и электрофореза второго рода снижается при увеличении электропроводности раствора, что связывается с недостаточно хорошим выполнением условия (4.1). При проведении настоящего исследования оказалось, что рост концентрации носителей тока в растворе приводит также к изменению положения максимума скорости. Результаты, полученные при использовании растворов электролита KCl (рис.4.4 б) демонстрируют устойчивое смещение максимума к углу $\theta = 90^\circ$. Как и угловое распределение скорости при небольших полях, полученный результат для растворов электролита может быть легко объяснен недостаточно хорошим выполнением условия (4.1) и, следовательно, возрастанием роли классического электроосмоса.

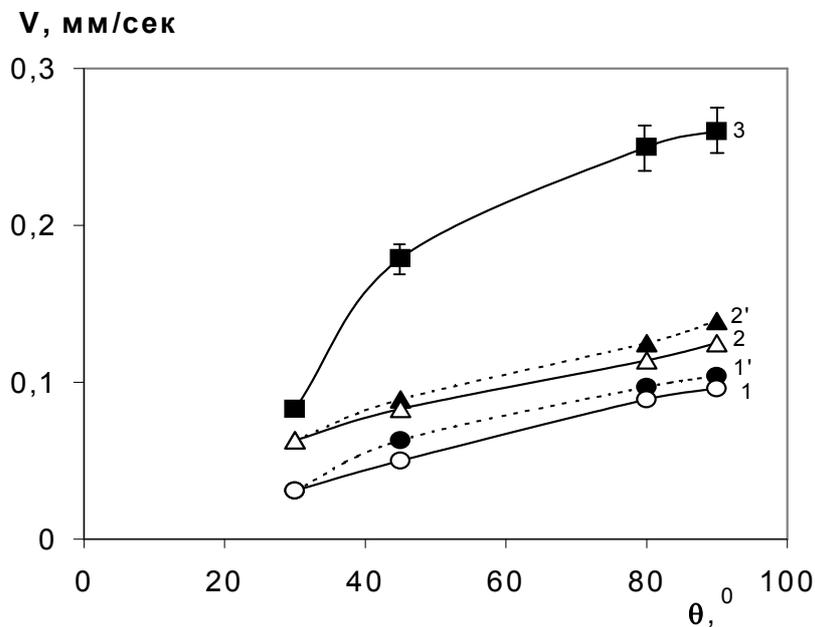


Рисунок 4.4 б – Зависимость скорости электроосмотического течения от угла у поверхности гранулы катионита КУ-2-8 при $a = 0,5$ мм. Кривые 1,1' - $E = 7,5$; 2,2' - 10 и 3 - 12,5 В/см. 1,2,3 - $C_0 = 10^{-2}$ моль/л и 1', 2' - $C_0 = 10^{-3}$ моль/л KCl.

Скорость электроосмоса второго рода для анионообменных гранул АМП в дистиллированной воде (рис.4.4 в) еще ниже, причем она незначительно возрастает с увеличением напряженности поля. Кроме того, при углах $45^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$ угловая зависимость скорости отсутствует. Этот эффект может быть связан с диссоциацией воды. В отличие от катионита, для которого диссоциация воды обусловлена только локальным снижением концентрации электролита [40, 236], для анионита кроме того возможны два другие механизма диссоциации воды: катализ диссоциации воды поверхностными ионогенными группами анионообменных материалов [237, 238] и формирование биполярного контакта между анионообменной гранулой и катионообменными визуализирующими частицами, для которого также характерна интенсивная диссоциация воды [239]. Возникновение Н и ОН ионов у поверхности гранулы повышает концентрацию носителей тока в области индуцированного объемного заряда, т.е. снижает концентрационную поляризацию и величину объемного заряда и тем самым уменьшает скорость электроосмотического течения.

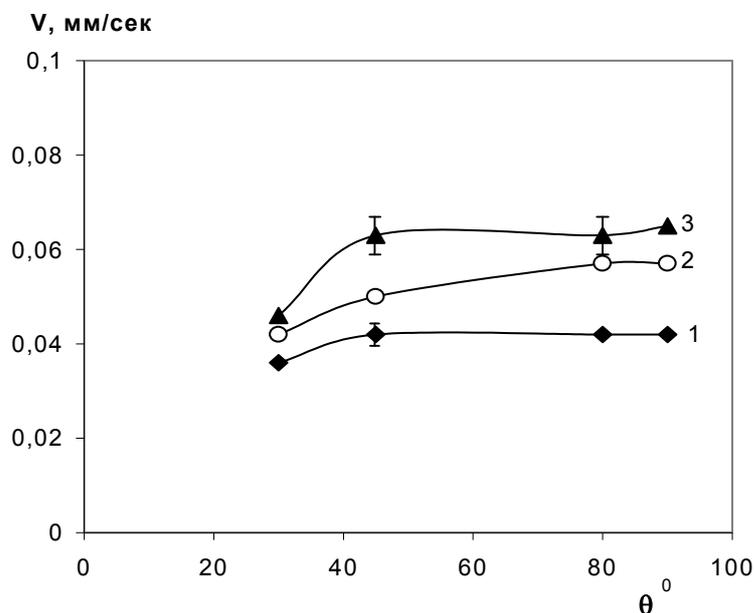


Рисунок 4.4 в – Зависимость скорости электроосмотического течения у поверхности гранулы анионита АМП от угла. Дистиллированная вода, $a = 0,5$ мм. Кривые 1, 2, 3 - $E = 7,5, 10$ и $12,5$ В/см соответственно.

4.2 Электроосмос у поверхности металлических частиц со сферической и цилиндрической поверхностью

Картина, полученная нами при исследовании электроосмоса у поверхности металлических частиц принципиально отличается от полученной для гранулы ионита [240]. В частности, результаты для стального шарика представлены на рис. 4.5. Если для гранулы ионита в области полюсов жидкость движется в одном и том же направлении (вдоль поверхности ионита от анода к катоду), то для стального шарика с обоих полюсов движение происходит от его поверхности. Профили течения у ионита и металла также имеют разную форму.

Действительно, согласно теоретическим представлениям [23, 72, 73, 218] объемный заряд у поверхности ионита существует только с той стороны, где противоионы движутся к его поверхности, причем знак объемного заряда совпадает со знаком противоионов. Поэтому жидкость движется вдоль поверхности в одном направлении, но в области объемного заряда скорость больше, что приводит к возникновению большего вихря с анодной стороны.

При протекании тока через металлическую частицу благодаря электрохимическим реакциям на ее поверхности возможно возникновение индуцированных зарядов как с катодной, так и с анодной стороны [23, 27, 218]. Поскольку индуцированные заряды сопоставимы по величине, но обладают разным знаком, электроосмотические вихри у металлической поверхности с анодной и катодной стороны не так сильно отличаются по размеру, как в случае ионита, к тому же направлены в противоположные стороны.

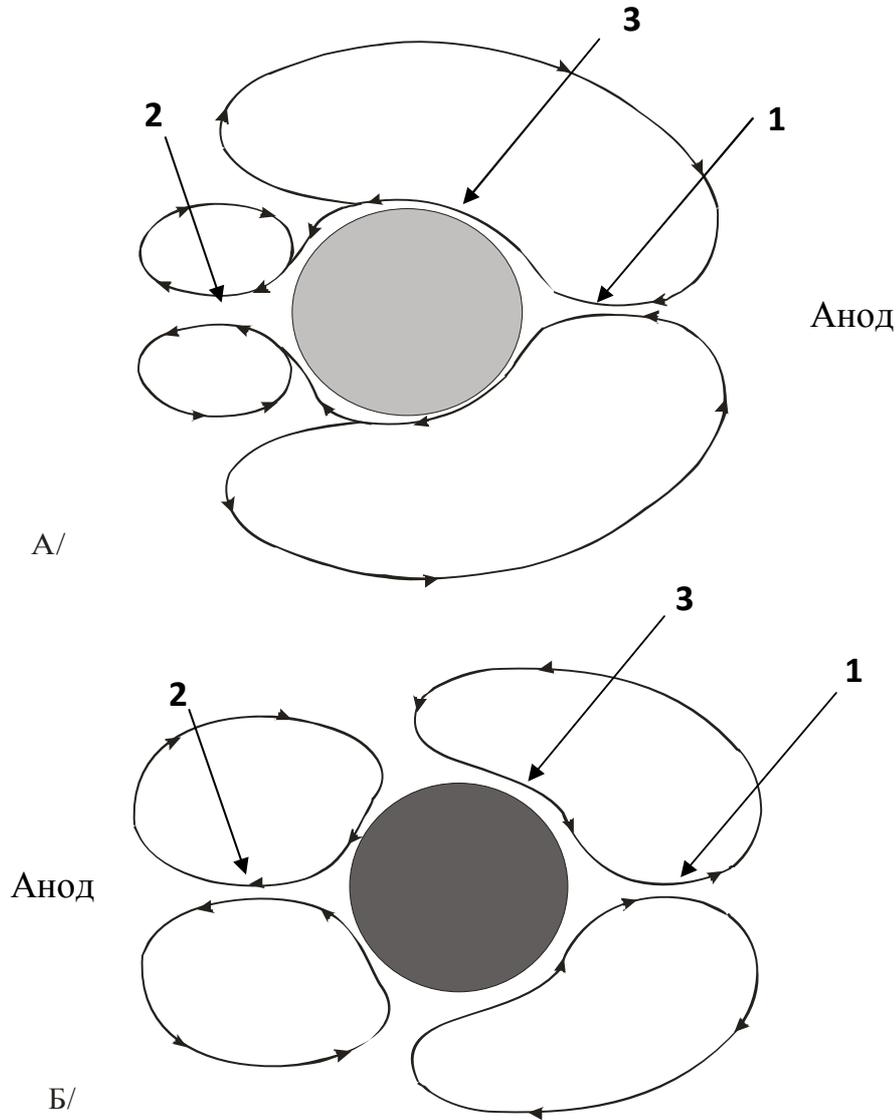


Рисунок 4.5 – Сравнительная картина профилей электроосмотического течения, возникающего вблизи гранулы катионита (А) и металлического шарика (Б) в дистиллированной воде ($E=20\text{В/см}$), $d=1\text{мм}$.

Как можно увидеть из полученных экспериментальных значений, скорость течения жидкости у поверхности стального шарика заметно ниже, чем в случае ионита (табл.4.1). Это обусловлено тем, что, несмотря на использованное одно и то же электрическое поле, поляризация гранулы ионита и стального шарика происходит за счет разных значений падения потенциалов. Действительно, как показано в работах [23, 27, 84, 218], в отличие от частиц ионита, в которых роль эффективного электрокинетического потенциала играет величина $2aE$ (a – радиус частиц,

E – напряженность используемого электрического поля), в случае металлических частиц в поляризации задействован потенциал $2Ea - \Phi_d$, где Φ_d – падение напряжения на катодной и анодной стороне металлической частицы, обеспечивающее электролиз воды [241, 242]. При использованных размере частиц и напряженности поля получаем, что $2Ea = 2$ В. Учитывая, что $\Phi_d \sim 1,23$ В [243], находим соотношение поляризующего частицу и приложенного к частице потенциалов $(2Ea - \Phi_d)/2aE = 0,385$. Предполагая симметричную поляризацию металлической частицы, получаем, что согласно [23, 218], эффективный электроосмотический потенциал $(2aE - \Phi_d)/2$ для металлической частицы примерно в 5 раз меньше, чем для ионита.

Таблица 4.1 – Скорости электроосмотического течения, возникающего возле гранулы ионита и стального шарика (диаметр 1 мм), измеренные в точках 1,2,3 (см. рис.4.5) при 20 В/см

Материал	Скорость (мм/с)		
	точка 1	точка 2	точка 3
Ионит КУ-2-8	0,4	0,2	0,7
Металл	0,04	0,05	0,04

Сопоставляя скорость электроосмоса для металлической частицы с симметричным расположением заряда $V_{eo}^m \sim (2Ea - \Phi_d)^2$ со скоростью электроосмоса для ионита $V_{eo}^i \sim (2Ea)^2$, находим, что $V_{eo}^m / V_{eo}^i \sim 0.04$, т.е. скорость электроосмоса возле металлической частицы более чем в 10 раз ниже скорости возле ионообменной частицы. Полученное соотношение качественно соответствует экспериментальным результатам.

В случае медного кольца профили движения имеют такой же качественный вид, как и для стального шарика (рис.4.6).

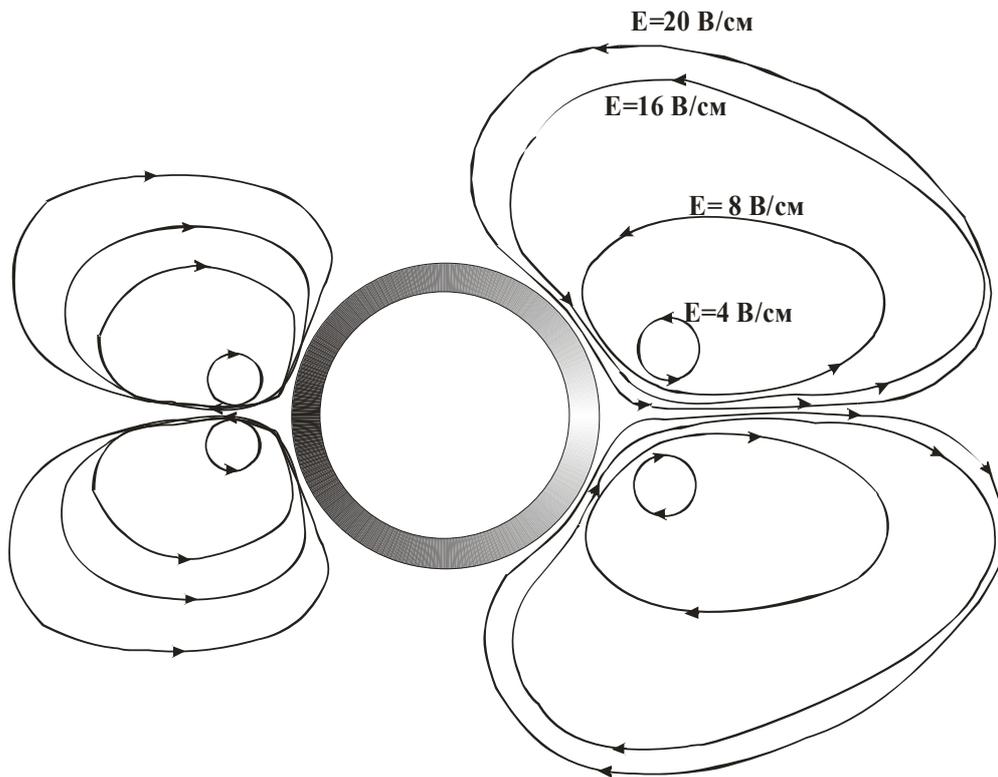


Рисунок 4.6 – Профили электроосмотического течения, возникающего вблизи медного кольца диаметром 2,2мм, погруженного в дистиллированную воду, при разных напряженностях поля

С увеличением приложенного напряжения вихри увеличиваются в размере, при этом несколько изменяя форму. Скорость течения в точке 3, в которой должен наблюдаться максимум тангенциальной компоненты скорости электроосмоса второго рода, возрастает с увеличением напряженности поля нелинейно (рис.4.7).

Различия в размере вихрей и измеренных скоростях течения качественно согласуются с поляризационными кривыми, полученными для медной пластинки с помощью потенциостата ПИ 50-1.1 (рис. 4.8). Как видно из этого рисунка, зависимость тока от приложенной разности потенциалов явно слабее, чем линейная, что свидетельствует о поляризационных процессах. Наблюдается также существенная асимметрия кривых: при положительных значениях разности потенциалов, когда медная пластинка выступает в роли катода, ток как в дистиллированной воде, так и в растворе хлорида меди выше, чем при таких же по абсолютной величине

отрицательных значениях потенциала, когда пластинка является анодом. Отсюда можно сделать вывод, что поляризация анода более выражена, чем поляризация катода, т.е. здесь величина индуцированного заряда должна быть большей.

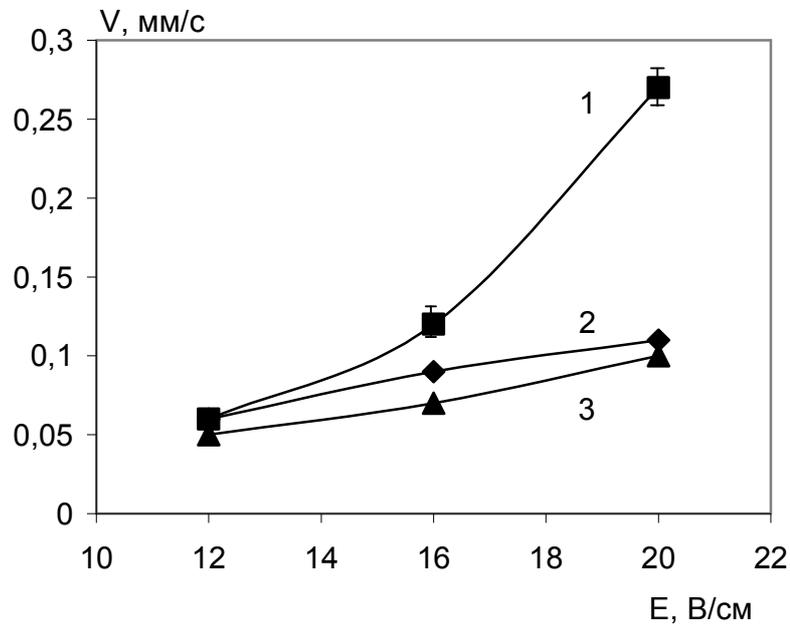


Рисунок 4.7 – Зависимость скорости электроосмотического течения, возникающего вблизи медного кольца диаметром 2,2мм, от напряженности поля (в точках 1,2,3, см. рис.4.5). Толщина кольца 0,1 мм.



Рисунок 4.8 – Вольтамперные кривые, полученные для медной пластинки, помещенной в дистиллированную воду (1) и 0,001н раствор CuCl_2 (2)

В случае медного кольца, помещенного между двумя электродами, роль анода играет часть его поверхности, обращенная к катоду. Поэтому именно с этой стороны кольца должны возникать большой индуцированный заряд и более быстрое электроосмотическое течение, что и наблюдается в эксперименте.

Проведем оценку скорости электроосмоса. Хотя ток через кольцо течет совсем по-другому, чем через сплошные шарики, однако даже в случае достаточно тонких колец должно выполняться основное условие возникновения электрокинетических явлений второго рода: электропроводность частицы должна быть на два-три десятичных порядка больше электропроводности раствора [218]. Поскольку электропроводность меди по сравнению с растворами электролита очень высока, это условие для эффективной электропроводности использованной «частицы» (кольца с обладающим низкой проводимостью раствором внутри него) выполняется очень хорошо. Поэтому для количественного анализа поляризации кольца можно воспользоваться формулами для сплошных частиц.

Используя соотношение $V_{eo}^m(E_1)/V_{eo}^m(E_2) = (2E_1a - \Phi_d)^2 / (2E_2a - \Phi_d)^2$ для двух напряженностей поля $E_1=12$ В/см и $E_2=20$ В/см, находим, что скорость электроосмоса должна вырасти в 5 раз, что соответствует изменениям, представленным на кривой 1 на рис.4.7.

Как было предсказано теоретически, измеренная скорость течения жидкости возрастает с увеличением размера кольца (рис.4.9), однако полученное увеличение меньше теоретического, предсказывающего линейный рост скорости с размером частицы [218]. Не исключено, что полученный результат обусловлен небольшой толщиной кольца. Ведь основным условием существования электрокинетических явлений второго рода является высокая электропроводность частицы по сравнению с раствором [218]. При использовании слишком тонких колец, несмотря на высокую удельную электропроводность меди, эффективная электропроводность кольца с внутренней полостью, заполненной

сравнительно низко электропроводной водой, оказывается не такой уж большой. Естественно, что при заданной толщине кольца и увеличении его диаметра, эффективная электропроводность кольца падает, что и приводит к сублинейной зависимости скорости от размера кольца.

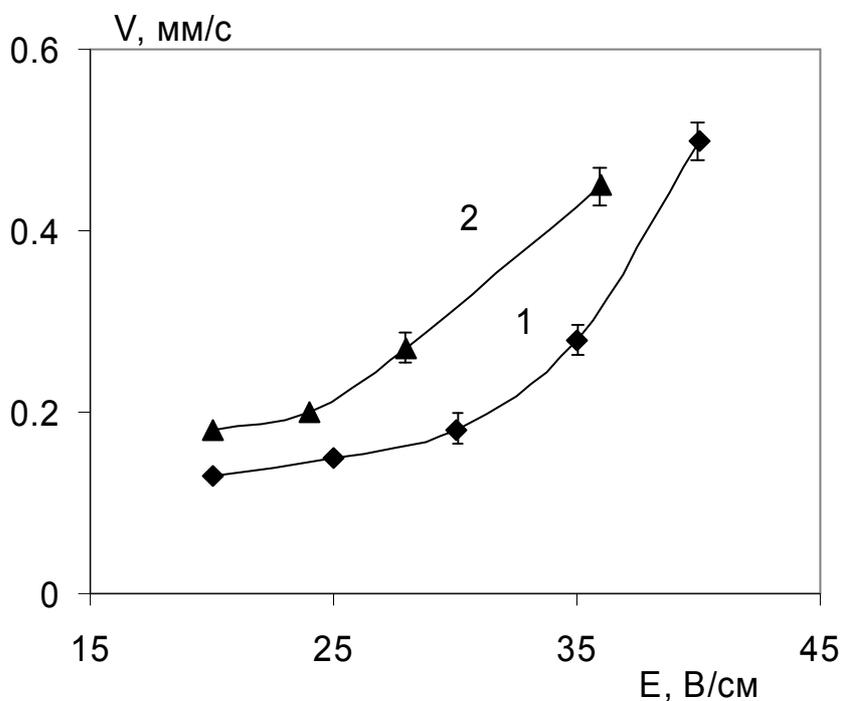


Рисунок 4.9 – Зависимость скорости электроосмотического течения, возникающего вблизи медных колец разного диаметра, от напряженности электрического поля. 1 – $d = 2,2$ мм; 2 – $d = 6$ мм. Измерения производились в точке 1 (см. рис.4.5).

Отметим также, что, если для гранулы ионита максимум скорости приходился на угол $45-90^{\circ}$ (угол отсчитывается от полюса, обращенного к аноду, к экватору), то для стального шарика и медного кольца максимальная скорость наблюдается в области полюсов. К сожалению, этот результат нельзя сопоставить с теорией, поскольку теоретическое моделирование для металлических частиц [218] носило только качественный характер.

Чтобы проследить влияние заполнения внутренней полости кольца металлом на характер электроосмотического течения, была исследована

медная шайба диаметром 6мм с небольшим внутренним отверстием диаметром 1мм (рис.4.10, 4.11). В этом случае скорости были заметно большими (рис.4.11), чем в случае тонкого кольца (рис.4.9). По нашему мнению, это связано с меньшим размером внутренней полости (по сравнению с кольцом), т.е. с меньшим омическим сопротивлением используемого объекта. Максимум скорости для медной шайбы приходился на угол порядка 45° .

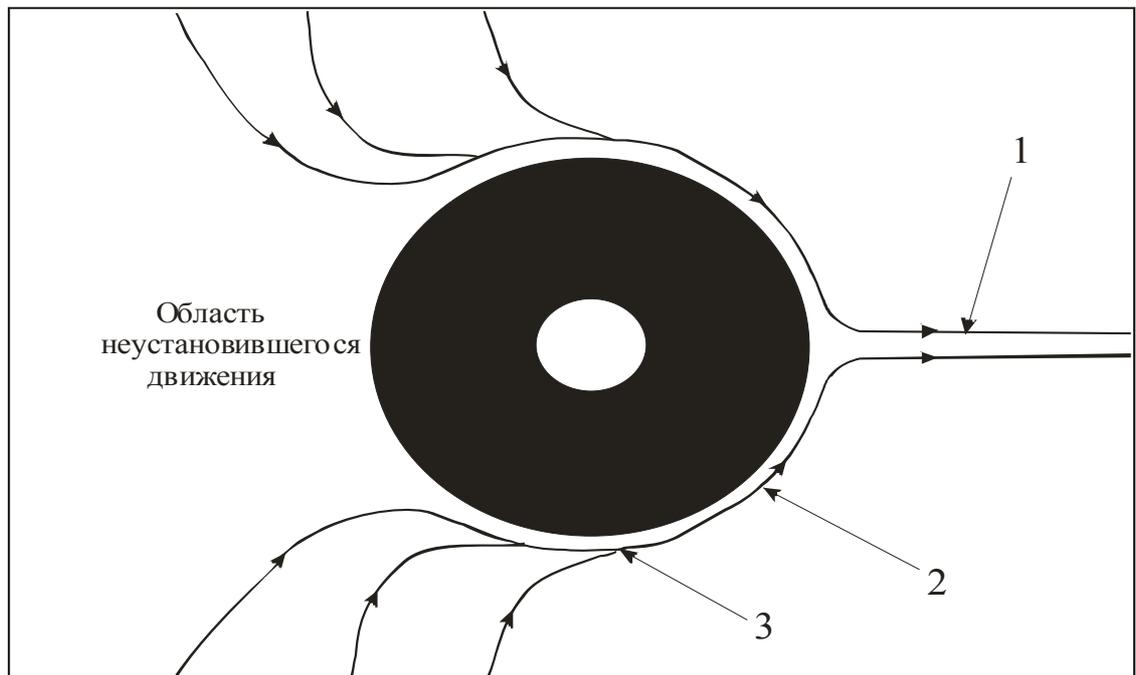


Рисунок 4.10 – Электроосмотическое течение вблизи медной шайбы (внешний диаметр – 6мм, внутренний диаметр – 1мм, высота 2мм), погруженной в дистиллированную воду. Скорость измеряли в точках 1,2,3.

Следует также отметить, что в отличие от кольца (рис.4.6) в случае шайбы нам не удалось зафиксировать формирование регулярного вихря с ее катодной стороны (рис.4.10). В этой области наблюдались несколько мелких вихрей, постоянно изменяющих направление и скорость. Причем область неустановившегося движения была тем больше, чем большее напряжение прикладывалось. Возможно, полученный результат можно считать

подтверждением идеи Рубинштейна о неустойчивости объемного заряда [244].

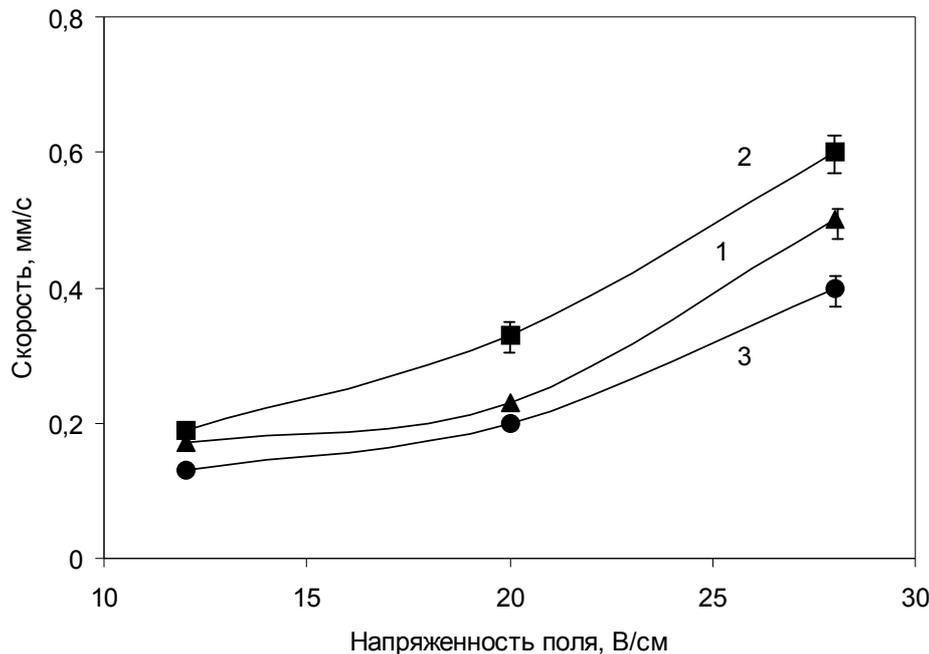


Рисунок 4.11 – Зависимость скорости электроосмотического течения, возникающего вблизи медной шайбы, от напряженности электрического поля. Кривые 1,2,3 соответствуют областям 1,2,3 на рис.5 соответственно.

Также была предпринята попытка исследовать электроосмос на медных кольцах в растворе электролита, содержащего соли меди. Идея была основана на подходе, использованном ранее в работе при исследовании электрофореза второго рода частичек из алюминиево-магниевого сплава в 10^{-4} моль/л растворе KCl [41], позволяющем обеспечить ток путем выделения на поверхности медного кольца катионов меди. Это позволяло надеяться на ослабление разложения воды и связанного с ним выделения водорода, а следовательно, газообразования на анодной стороне шайбы. В свою очередь, это позволило бы получить более удобный для теоретического анализа процесс поляризации металлического кольца, напоминающий поляризацию ионита. Более того, из работ по исследованию поляризации ионита известно, что процесс диссоциации воды в области формирования объемного заряда

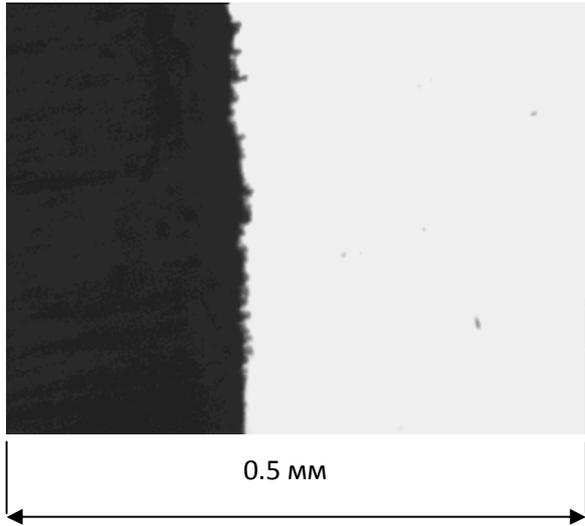
способен заметно уменьшить объемный заряд и, следовательно, снизить скорость электроосмоса [75-77]. Естественно, что электролиз воды на металлической поверхности является еще более сильным фактором, влияющим на объемный заряд, и его устранение или ослабление должно положительно повлиять на электроосмос.

Однако реализовать предложенную идею удалось только частично. Оказалось, что при концентрации CuCl_2 выше миллинормальной из-за заметного увеличения тока и обусловленных им термоконвекции и газовой выделению на электродах и поверхности медного кольца проводить исследования электроосмоса невозможно. Более того, выделение меди на поверхности медного кольца было недостаточно однородным, что приводило к быстрому росту дендритов (см. рис.4.12, 4.13), известному, в частности, при получении металлополимерных покрытий [245]. Видно, что при малых напряженностях поля (4-8 В/см) уже начинается активное дендритообразование. Этот процесс значительно ускоряется с ростом напряженности поля. При достаточно высоких напряженностях (выше 30 В/см) дендритообразование сопровождается газовой выделением: на рис.4.13 в можно увидеть, что дендриты растут не только на поверхности меди, но даже и на пузырьке.

Понятно, что возникновение дендритовых мостиков, шунтирующих область пространственного заряда, должно приводить к кардинальному изменению картины поляризации металлической частицы, а именно: к ослаблению или полному исчезновению объемного заряда, а следовательно, электроосмоса второго рода.

Использование более низких концентраций хлорида меди также не привело к ожидаемому результату. При концентрации CuCl_2 , заметно меньшей 0,001н, концентрация ионов меди, очевидно, была недостаточна для обеспечения тока без электролиза воды, т.е. результаты практически не отличались от результатов с использованием дистиллированной воды.

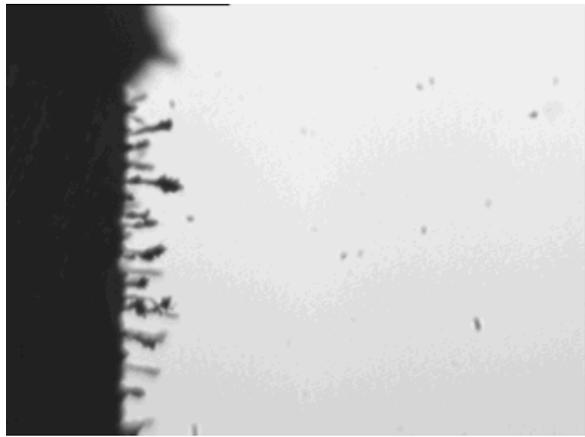
Оптимальным вариантом оказался 0,001н раствор CuCl_2 с применением электрического поля в очень узком интервале напряженностей 6-10 В/см.



а) $E = 4 \text{ В/см}$; $t = 5 \text{ мин}$



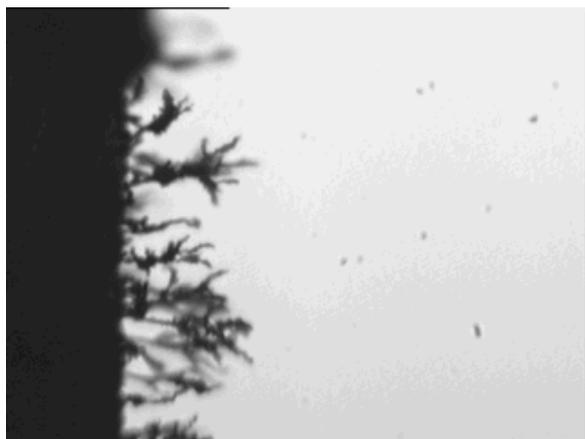
б) $E = 4 \text{ В/см}$; $t = 10 \text{ мин}$



в) $E = 8 \text{ В/см}$; $t = 2.5 \text{ мин}$



г) $E = 8 \text{ В/см}$; $t = 5 \text{ мин}$

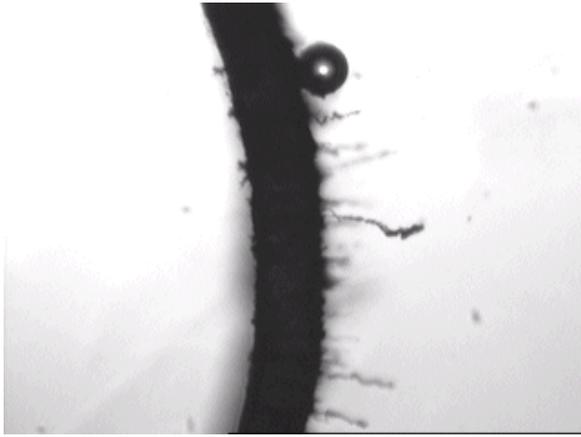


д) $E = 8 \text{ В/см}$; $t = 7.5 \text{ мин}$

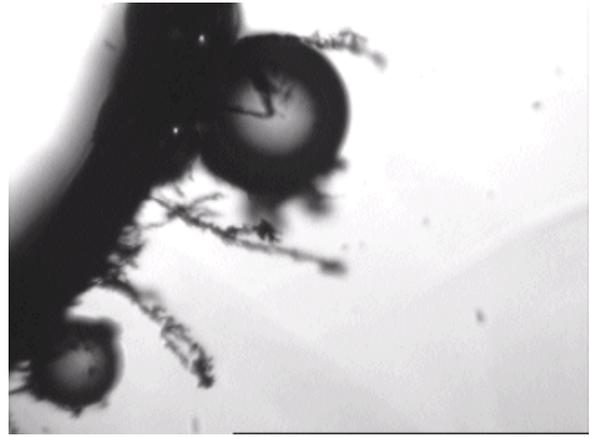
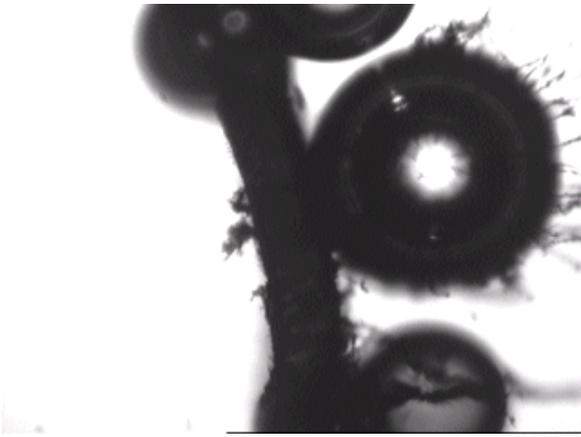
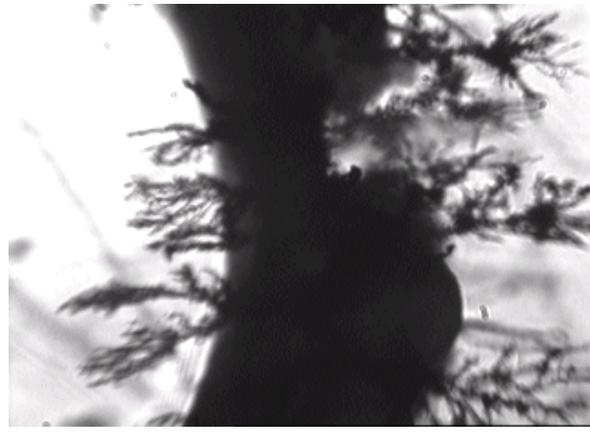


е) $E = 8 \text{ В/см}$; $t = 10 \text{ мин}$

Рисунок 4.12 – Динамика роста дендритов на медных пластинках



1 мм

а) $t = 1$ минб) $t = 2$ минв) $t = 3$ минг) $t = 4$ минд) $t = 5$ мине) $t = 6$ минРисунок 4.13 – Динамика роста дендритов на медном кольце ($E = 36$ В/см)

Результаты измерений в точке 1 представлены на рис.4.14. Можно отметить, что скорости в растворе электролита при 10 В/см примерно в 2 раза превышают соответствующие скорости в дистиллированной воде, полученные при 12 В/см. Это можно считать подтверждением идеи об увеличении концентрационной поляризации при использовании соли металла, для которого проводятся исследования электроосмоса второго рода.

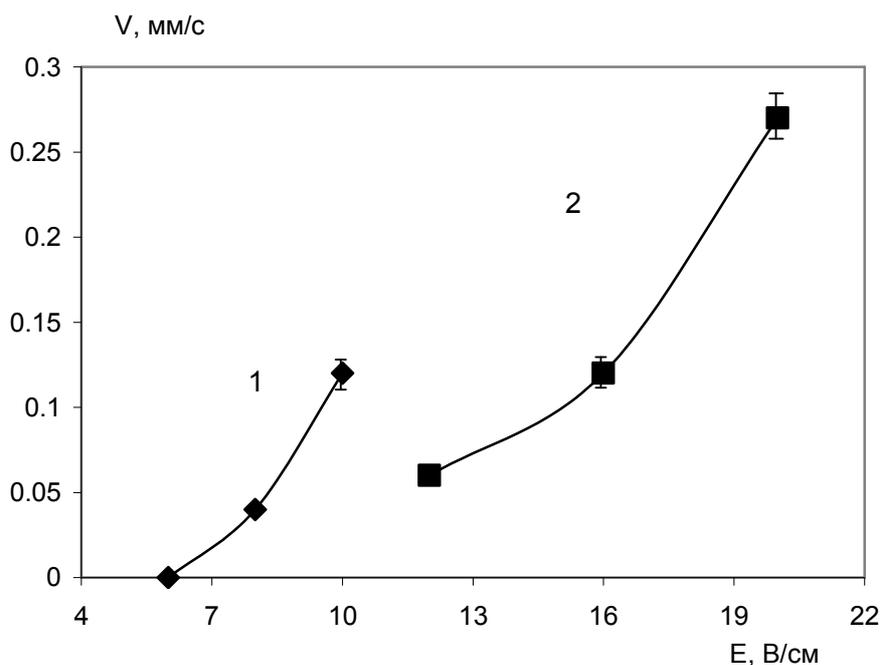


Рисунок 4.14 – Зависимость скорости электроосмотического течения, возникающего в точке 1 вблизи медного кольца диаметром 2,2мм в 0,001н растворе CuCl_2 , от напряженности электрического поля (кривая 1). Для сравнения приведена аналогичная кривая для дистиллированной воды (кривая 2).

Рост дендритов и сильное ограничение на напряженность электрического поля не противоречит результатам, полученным ранее [41] для электрофореза второго рода. В отличие от исследований электроосмоса, требующих определенного времени для визуального выявления потоков жидкости, исследования электрофореза проводились в ячейке, позволяющей проводить измерения в очень коротком временном интервале, когда не

успевают сформироваться ни дендриты, ни пузырьки воздуха.

Избежать формирования дендритов в условиях электроосмоса можно только в случае, если используемые для исследования кольца будут не только химически чистыми, но и свежеприготовленными. Только в этом случае можно избежать окислительных процессов на поверхности кольца, а следовательно, избежать локальной неоднородной электропроводности его поверхности, приводящей к небольшим локальным неоднородностям тока, т.е. к неоднородному выделению меди на поверхности кольца. Поэтому материал кольца должен быть однородным, а его поверхность идеально гладкой.

Только в таком случае можно обеспечить равномерный транспорт ионов меди к поверхности кольца, а следовательно, возникновение на его поверхности не дендритов, а последовательно формируемых гладких слоев меди, не влияющих на поляризационные процессы.

Проведенное исследование показало, что электроосмотическое течение возле поверхности металла существенно отличается от течения у поверхности ионитов как по форме профилей течения, так и по величине скорости. Результаты исследования хорошо согласуются с развитыми ранее теоретическими представлениями о формировании двух объемных зарядов у металлической поверхности и их влиянии на возникающие электроосмотические течения.

РАЗДЕЛ 5. ЭЛЕКТРООСМОС В СИСТЕМЕ ГРАНУЛ ИОНИТА

Были проведены исследования скорости электроосмотического течения, возникающего в системе из двух, четырех, восьми и десяти гранул, погруженных в дистиллированную воду, 0,001М, 0,003М и 0,01М растворы KCl, а также в 0,01М раствор NaOH. В экспериментах использовались гранулы анионита АМП радиусом 0,7-0,8мм и катионита КУ-2-8 радиусом 0,3-0,5 мм [246].

5.1 Исследование скорости электроосмоса у поверхности двух гранул ионита

При исследовании закономерностей электроосмоса для двух гранул ионита измерение скорости течения проводилось по центру зазора между гранулами.

Поскольку формирование электроосмотических вихрей происходит только у части поверхности отдельной гранулы, возникновение интенсивного течения через зазор между двумя гранулами при их сближении является далеко не однозначным. Следует ожидать, что качественная картина будет зависеть как от расстояния между гранулами, так и от величины приложенного поля.

Например, при напряженности поля 5 В/см у поверхности единичных гранул формируются небольшие электроосмотические вихри, охватывающие интервал углов $0 < \theta < \pi/2$ (рис.4.1). При $\theta > \pi/2$ существует слабое электроосмотическое течение, приближающееся по своим характеристикам к классическому электроосмосу. Поэтому, кажется естественным, что сближение двух гранул приведет к слабому течению жидкости через зазор, и к ее несколько более интенсивному перемешиванию с одной стороны гранул.

Увеличение приложенного электрического поля до 10-20 В/см приводит к увеличению размера электроосмотических вихрей (рис.4.1), так что при $\theta = \pi/2$ скорость течения в вихре у поверхности изолированной гранулы уже существенно превышает скорость классического электроосмотического течения. Поэтому можно ожидать, что в этом случае при сближении гранул жидкость должна более активно протекать через зазор между ними, что приведет к размыканию существовавших ранее электроосмотических вихрей и формированию новых электроосмотических течений, охватывающих большее пространство. При сближении гранул до их полного контакта гидродинамическое сопротивление зазора возрастает, и поэтому течение через зазор должно почти прекратиться с одновременным возникновением электроосмотического перемешивания, аналогичному перемешиванию при небольших напряженностях поля (см. анализ распределения течений при 5 В/см).

Однозначный ответ о механизме изменения течений при сближении гранул может быть получен только путем решения задачи об одновременной поляризации двух гранул, с учетом особой геометрии пространства между гранулами, влияющей на распределение электрических полей, закономерности концентрационной поляризации и возникающий электроосмотических течений. Ввиду большой сложности такой теоретической задачи в настоящей работе мы ограничимся только анализом результатов экспериментальных исследований, качественно подтверждающих приведенные выше рассуждения.

Как и для случая отдельной гранулы, скорость электроосмотического течения между гранулами изменялась во времени (рис.5.1), в частности, зависела от количества визуализирующих поток частиц. Как следует из проведенных нами визуальных наблюдений и выполненных измерений скоростей течения, чем больше используемое электрическое поле, тем быстрее формируется осадок на поверхности гранул и, следовательно, быстрее происходит замедление роста скорости, достижение максимума и ее падение до нуля.

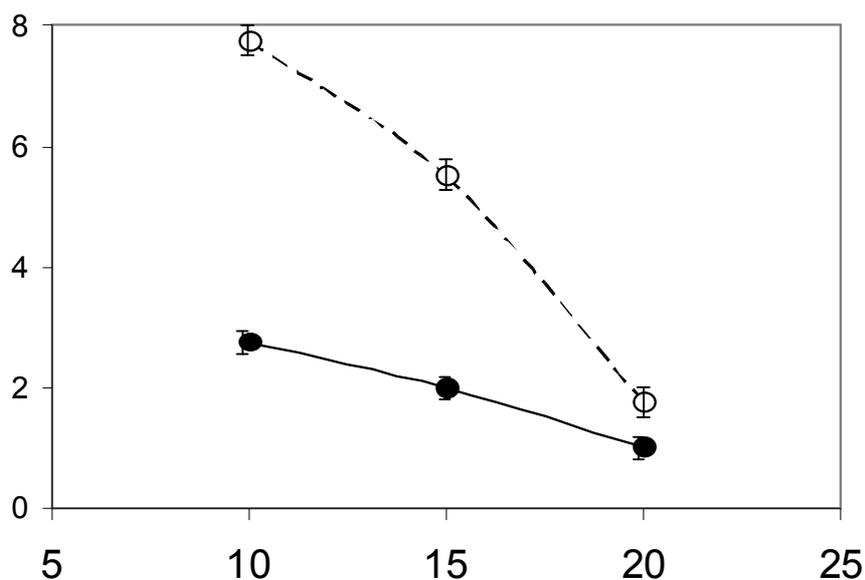


Рисунок 5.1 – Зависимость времени, необходимого для достижения максимальной скорости электроосмоса (кривая 1) и последующего ее снижения в 4 раза (кривая 2) от напряженности электрического поля (гранула катионита КУ-2-8, $a = 0,5\text{мм}$).

Естественно, что более быстрое осадкообразование означает, что скорость электроосмоса не достигает больших значений. Проведенные измерения показали, что при переходе от 10 В/см к 15 В/см максимальная измеренная скорость возрастает примерно в 2,25 раз, что полностью согласуется с квадратичной зависимостью скорости от напряженности электрического поля. В то же время то при переходе от 15 В/см к 20 В/см скорость возрастает в 1,35 раз при ожидаемом увеличении в 1,78 раз, что, безусловно, связано с более быстрым осадкообразованием.

Зависимость максимального значения скорости течения от напряженности поля представлена на рис.5.2 а, б. Как видно из полученных результатов, при небольших полях, где вклад электроосмоса второго рода в суммарную скорость электроосмоса еще незначителен, скорость течения почти не зависит от концентрации носителей тока (полученные отличия лежат в пределах точности измерений). При полях выше 10 В/см увеличение электропроводности приводит к снижению скорости течения, аналогичному снижению для единичных гранул.

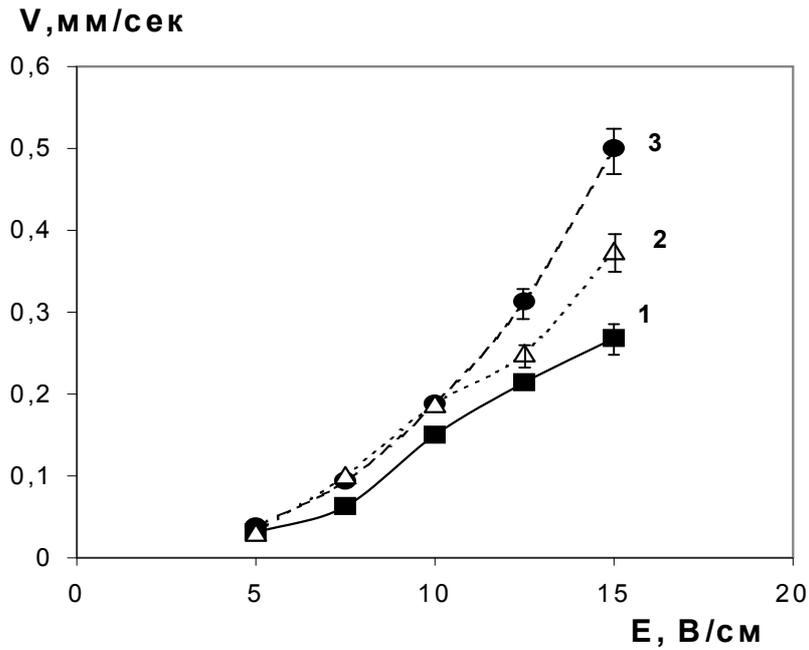


Рисунок 5.2 а – Зависимость скорости электроосмотического течения между двумя гранулами катионита КУ-2-8 от напряженности электрического поля ($a = 0,5\text{ мм}$, $r = 0,5a$). 1 - $C_0 = 10^{-2}$ моль/л КСl, 2- $C_0 = 10^{-3}$ моль/л КСl, 3 - дистиллированная вода.

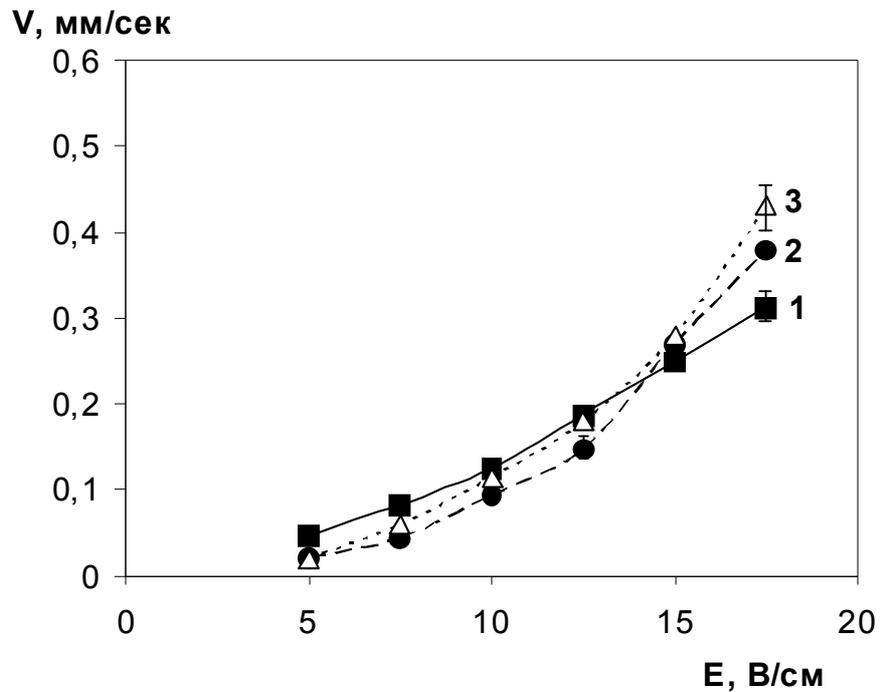


Рисунок 5.2 б – То же, что и рис. 4.1 б, при $r = a$.

Несмотря на близкие по величине скорости течения у поверхности единичной гранулы и в зазоре между двумя гранулами, наблюдаемые скорости течения отличаются по их зависимости от расстояния. Согласно экспериментальным измерениям [28] для отдельной гранулы ионита и приведенного выше рис.4.3, скорость течения у единичной гранулы быстро уменьшается с увеличением расстояния от поверхности, а при расстоянии порядка радиуса гранулы изменяет направление течения. Однако, сопоставление рис. 5.2 а и 5.2 б для разных расстояний между гранулами фактически не демонстрирует отличия между скоростями течения.

Этот результат может быть проинтерпретирован следующим образом. Как уже было сказано выше, у поверхности единичной гранулы непрерывность течения жидкости обеспечивается путем формирования замкнутого электроосмотического вихря, что сопровождается изменением направления скорости. Характерный размер возникающего вихря больше размера гранулы. При сближении гранул до расстояний порядка радиуса гранулы и меньше расстояние между ними уже недостаточно для возникновения возвратного течения жидкости. Поэтому по аналогии с классическим электроосмосом [28] в плоской не слишком широкой открытой щели, где по всему сечению щели устанавливается постоянная скорость течения, такая же постоянная скорость возникает и в зазоре между гранулами. Поскольку гидродинамическое сопротивление зазора значительно больше, чем гидродинамическое сопротивление пространства в ячейке, расположенного вне гранул, непрерывность течения обеспечивается замыканием вихрей за пределами зазора (см. рис.5.3).

На рис. 5.4 приведены зависимости скорости течения между гранулами катионита КУ-2-8 от напряженности поля при разных расстояниях между ними.

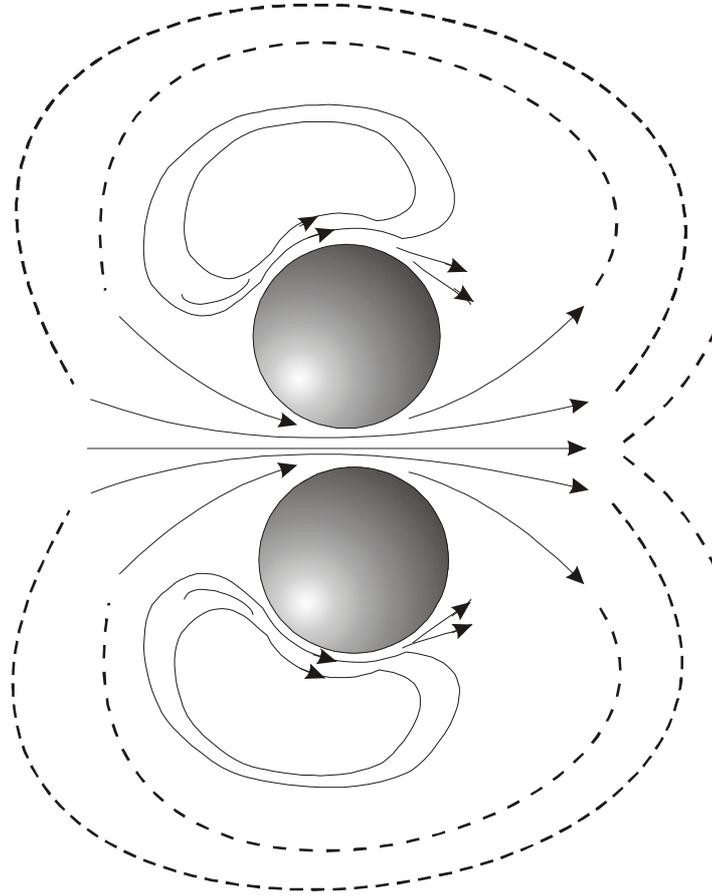


Рисунок 5.3 – Профиль электроосмотического течения у поверхности двух гранул катионита КУ-2-8.

Чем больше расстояние между гранулами, тем меньше скорость течения. Это является естественным отражением зависимости скорости от расстояния, приведенной на рис.4.3. Причем если для кривой 1 наблюдается четкая зависимость $V \sim E^2$, то для кривых 2-4 зависимость от поля заметно слабее.

Исследование скорости электроосмоса в зазоре между гранулами анионита АМП (рис.5.5, кривые 1, 2) при тех же размерах гранул $a = 0,5\text{мм}$, показало более низкие скорости, чем для катионита, что согласуется с полученными результатами для единичных гранул (см. рис.4.4 в). Однако, при $a = 0,8\text{мм}$ полученная для АМП картина недостаточно четкая: кривые 3, 4 пересекаются. Вероятно, это связано с особенностями осадкообразования, которое привело к недостаточной точности измерений.

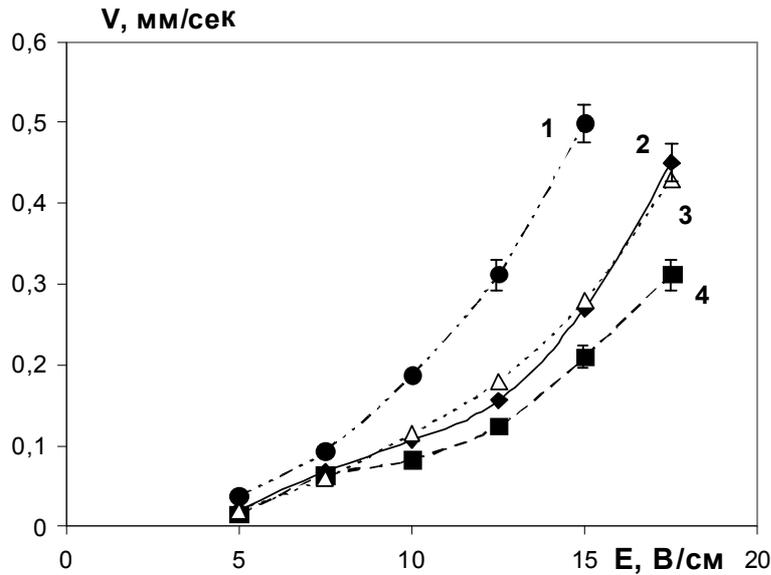


Рисунок 5.4 – Зависимость скорости течения между гранулами катионита КУ-2-8 ($a = 0,5\text{мм}$) от напряженности электрического поля для различных расстояний между гранулами: 1 - $r = 0,5a$; 2 - $r = 0,75a$; 3 - $r = a$; 4 - $r = 1,25a$. Дистиллированная вода.

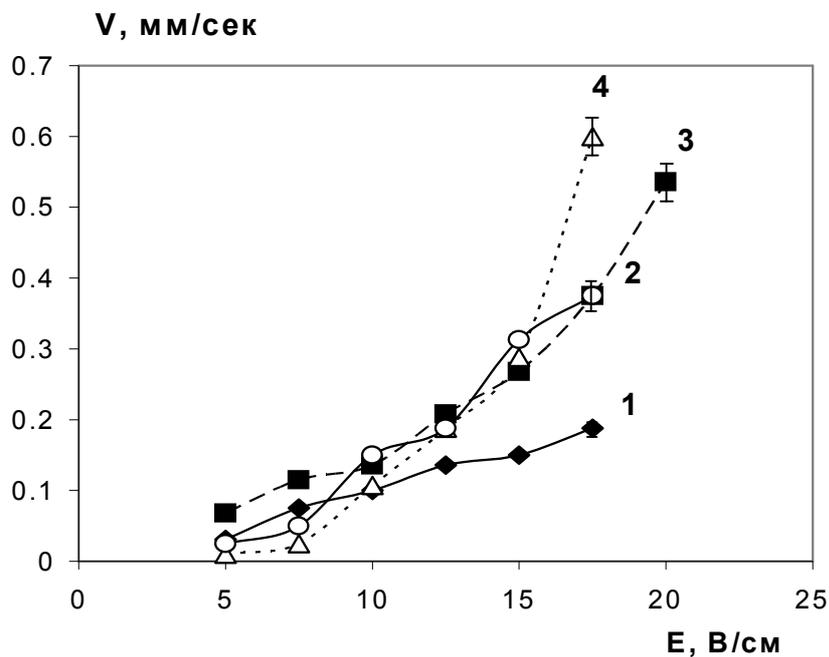


Рисунок 5.5 – Зависимость скорости электроосмотического течения между двумя гранулами анионита АМП от напряженности электрического поля при: 1 - $a = 0,5\text{мм}$, $r = a$; 2 - $a = 0,5\text{мм}$, $r = 0,5a$; 3 - $a = 0,8\text{мм}$, $r = a$; 4 - $a = 0,8\text{мм}$; $r = 0,5a$. Дистиллированная вода.

Рассматривая потоки частичек под микроскопом, возле гранул анионита можно обнаружить ореолы, т.е. чистое от частиц пространство (рис.5.6). У поверхности гранулы на расстоянии порядка $1/20$ радиуса гранулы формируется область почти чистой жидкости, а следующий слой такой же протяженности демонстрирует постепенный переход от чистой жидкости к жидкости с используемой концентрацией частиц. Это означает, что в отличие от катионита, движущиеся частицы не перекрывают область пространственного заряда и, следовательно, не тормозят скорость течения.

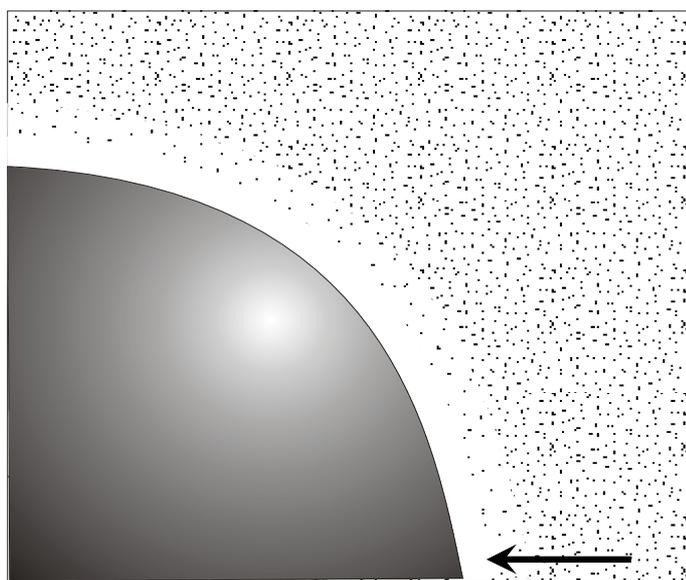


Рисунок 5.6 – Распределение визуализирующих частиц КУ-2-8 вблизи гранулы анионита АМП ($a = 0,8\text{ мм}$). Стрелка указывает направление движения противоионов.

Поскольку вследствие поляризации гранул у их поверхности возникает конвективно-диффузионный слой с повышенной и пониженной концентрацией электролита, казалось бы, что формирование ореолов может быть связанным с диффузиофорезом [237]. Однако, расчет возможных скоростей диффузиофореза показал, что они заметно меньше скорости электрофореза и поэтому, вероятно, не могут привести к наблюдаемой картине.

Можно предположить, что формирование ореолов связано с отталкиванием диполя, сформированного гранулой анионита, и противоположно направленных диполей визуализирующих потоки жидкости частиц катионита. Дипольный момент мелких дисперсных частиц ионита может возникать только при достаточно высокой напряженности поля, т.е. внутри области концентрационной поляризации анионита. Естественно ожидать, что формирование ореолов должно происходить у части поверхности, в которой происходит снижение концентрации электролита и, соответственно, увеличение напряженности поля, т.е. формирование ореола должно быть связано со структурой поляризационной области гранулы.

Определяя толщину конвективно-диффузионного слоя δ через число Пекле $Pe = aU/D$ как $\delta = \frac{a}{\sqrt{Pe}} = \sqrt{\frac{aD}{U}}$, находим, что протяженность этого слоя при используемых размерах гранул и напряженностях поля должна находится в интервале 0.05 – 0.15 мм, что качественно согласуется с экспериментальной протяженностью ореолов в области электроосмотического движения жидкости к поверхности гранулы, т.е. в области снижения концентрации электролита [72, 73].

Однако, у противоположной стороны как отдельной гранулы, так и двух гранул ореол также существует, причем форма ореола изменяется: формируется конусообразная область (рис.5.7). Поскольку это область повышения концентрации, то напряженность поля и, соответственно, дипольные моменты небольшие. Поэтому природа ореола должна быть другой. Вероятно, это следствие электроосмотического движения вдоль поверхности гранулы слоя воды, предварительно очищенного от визуализирующих частиц у противоположной стороны гранулы.

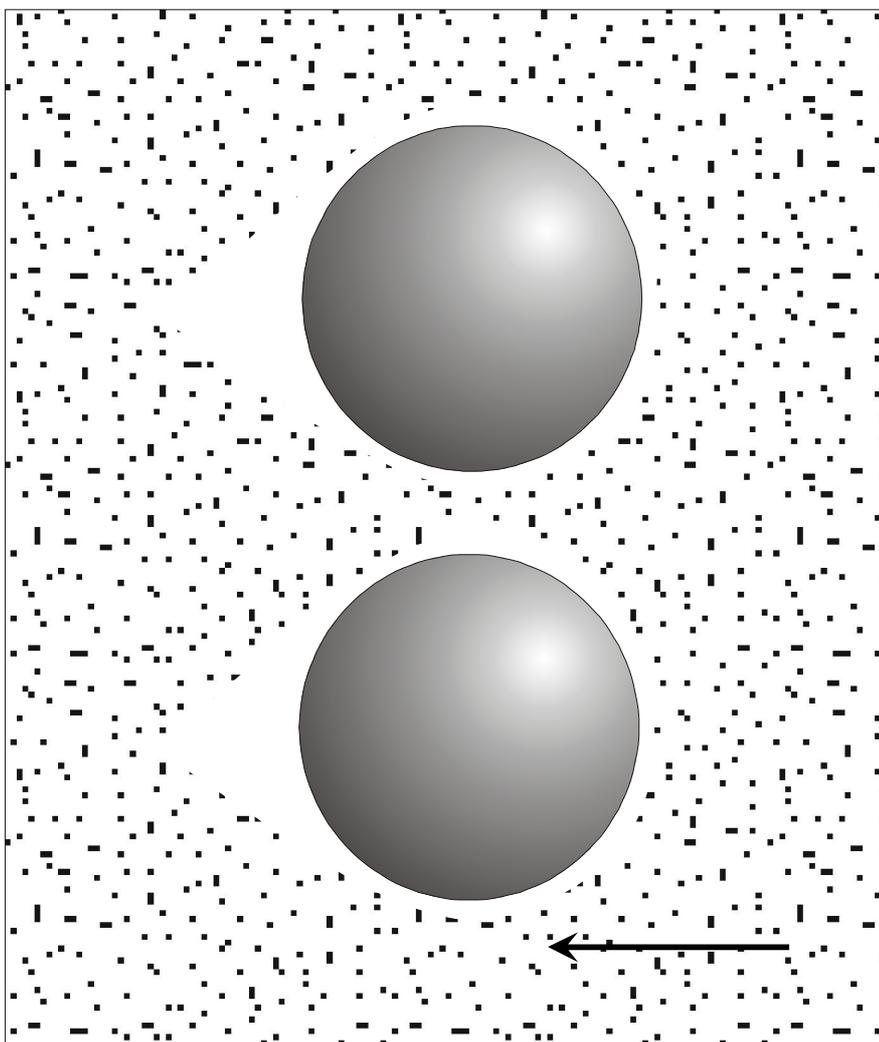


Рисунок 5.7 – Распределение визуализирующих частиц при электроосмотическом течении у поверхности двух гранул анионита (АМП).

5.2 Электроосмос в системе из четырех гранул

Измерения скорости для четырех гранул проводили в точках, указанных стрелками на рис.5.8 (а,б). Для десяти гранул скорость течения измеряли в зазорах между гранулами каждой последующей пары.

Поскольку электроосмос второго рода наиболее выражен при низкой

концентрации носителей тока, измерения в системах из четырех и десяти гранул выполнены в дистиллированной воде.

На рис.5.8 (а,б) представлены два способа расположения четырех гранул катионита и профили возникающих возле них течений.

Электроосмотические потоки в системе из 4 гранул ведут себя аналогично случаю пары гранул, расположенной перпендикулярно к направлению поля [26]. При сближении гранул вихри вокруг отдельных гранул размыкаются, и образуется направленный поток жидкости в промежутке между ними.

Скорость электроосмоса между двумя гранулами, как показано в работе [26], является величиной порядка скорости потока, возникающего возле отдельно расположенной гранулы. В случае четырех гранул распределение скоростей немного изменяется. На рис.5.9 показаны результаты измерения скорости в зависимости от напряжения, приложенного к ячейке, при расстоянии между гранулами, равному половине диаметра (рис.5.9 а), и диаметру (рис.5.9 б). Из графиков видно, что выше всего скорость между гранулами первой пары. Ее величина соответствует величине скорости, полученной для одной пары гранул [26]. Между гранулами второй пары скорость снижается, причем этот эффект сильнее выражен при расположении гранул «в шахматном порядке».

Следует отметить, что несмотря на снижение скоростей электроосмоса, они все же существенно превышают линейную скорость. Отсюда следует, что возникающий электроосмос сохраняет свою природу, т.е. как и раньше [23, 26, 218] связан с формированием объемного заряда

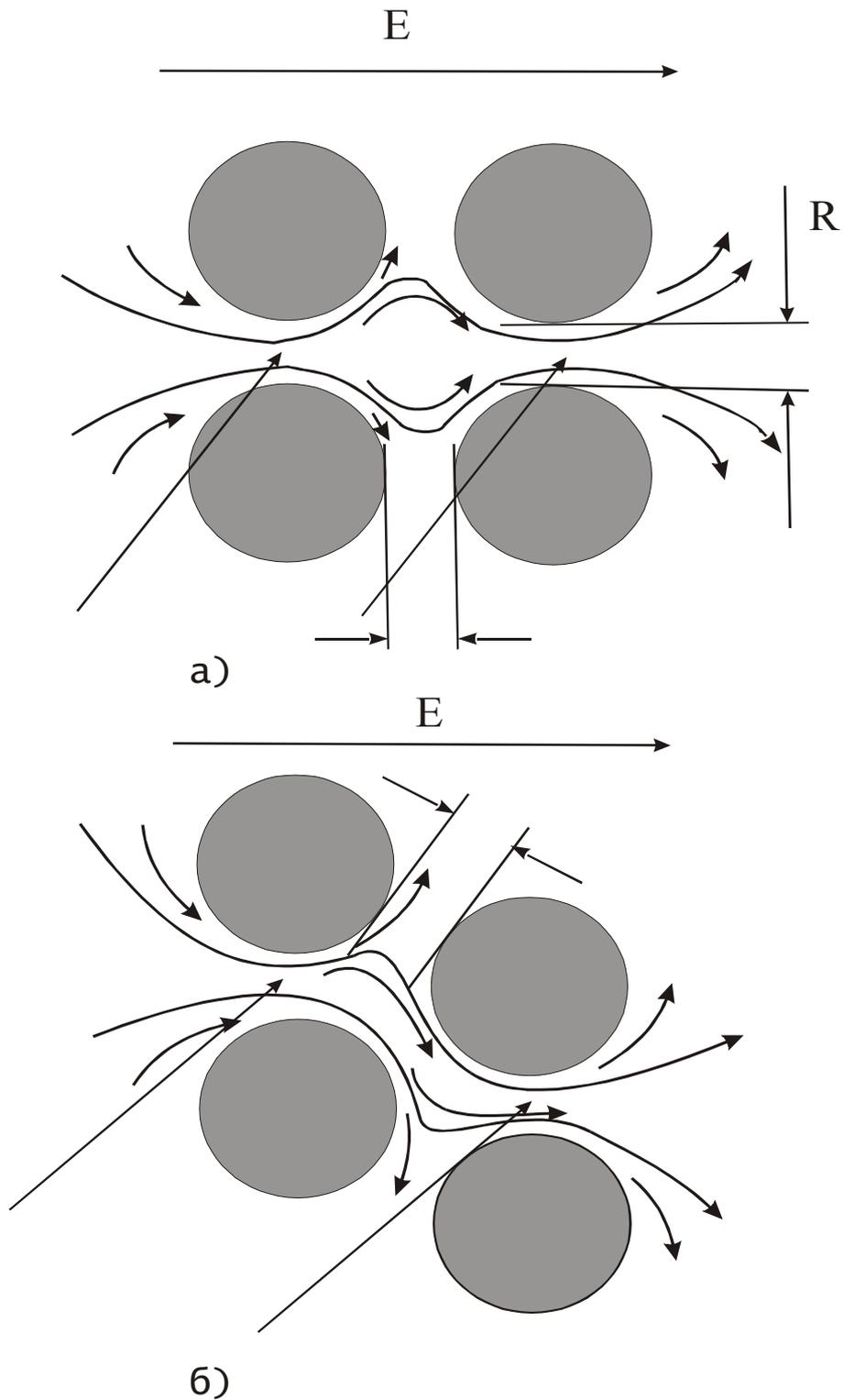
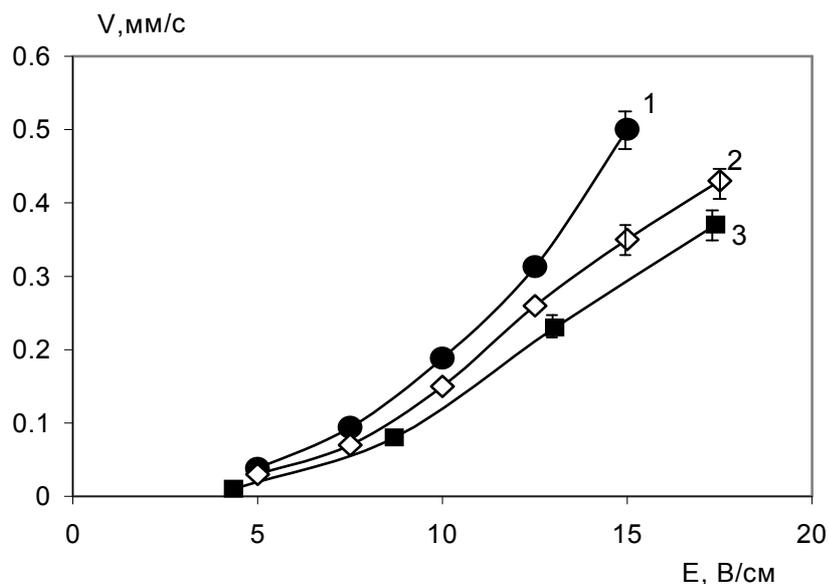
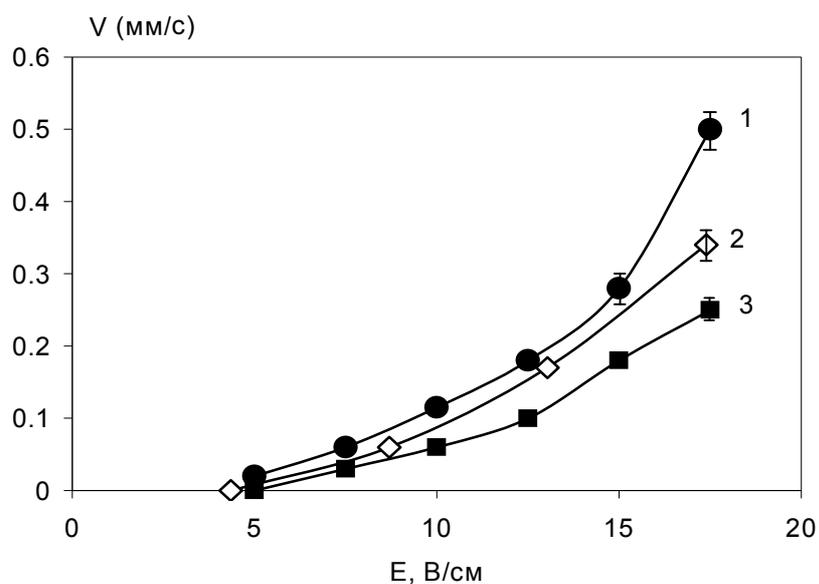


Рисунок 5.8 – Профили электроосмотического течения, возникающего при двух способах расположения гранул. Стрелки у прямых линий указывают место, в которых проводилось измерение скорости.



а)



б)

Рисунок 5.9 – Зависимость скорости электроосмоса от напряженности электрического поля (1 – между гранулами первой пары; 2 – между гранулами второй пары при расположении гранул, представленном на рис.2а, 3 – между гранулами второй пары при расположении гранул, представленном на рис.2б: а) – $R=0,5a$; б) – $R=a$. Катионит, дистиллированная вода.

5.3 Электроосмос в системе из десяти гранул, объединенных в две цепочки

Чтобы проверить обнаруженный эффект ослабления скорости электроосмотического течения в системе из нескольких пар гранул, решено было добавить еще несколько пар гранул, расположив их двумя параллельными цепочками (варианты расположения гранул и профили течения в этом случае представлены на рис.5.10 а,б).

Результаты измерений при нескольких расстояниях между гранулами катионита КУ-2-8 и анионита АМП приведены в табл.5.1. Как видно из таблицы, скорость электроосмоса к концу цепочки гранул уменьшается в 1,5 - 2 раза. Этот эффект проявляется в большей степени в случае “шахматного” расположения гранул, что объясняется изменением профиля течения (рис.5.10 б).

Следует отметить, что, при фиксации гранул вплотную друг к другу ($d = 0$), скорость течения между первой парой гранул сохраняла свое значение, а возле следующих гранул падала почти до нуля. К сожалению, использованная методика измерений не позволяет получать достаточно точную информацию о скорости при ее небольших значениях. Следует ожидать, что скорость электроосмоса в этом случае приближается по порядку величины к скорости линейного электроосмоса, который при напряженности поля 10 В/см должен быть около 0,028 мм/с.

Наоборот, если гранулы были расположены на расстоянии больше двух диаметров $d > 4a$, скорость электроосмоса между всеми парами гранул была примерно одной и той же.

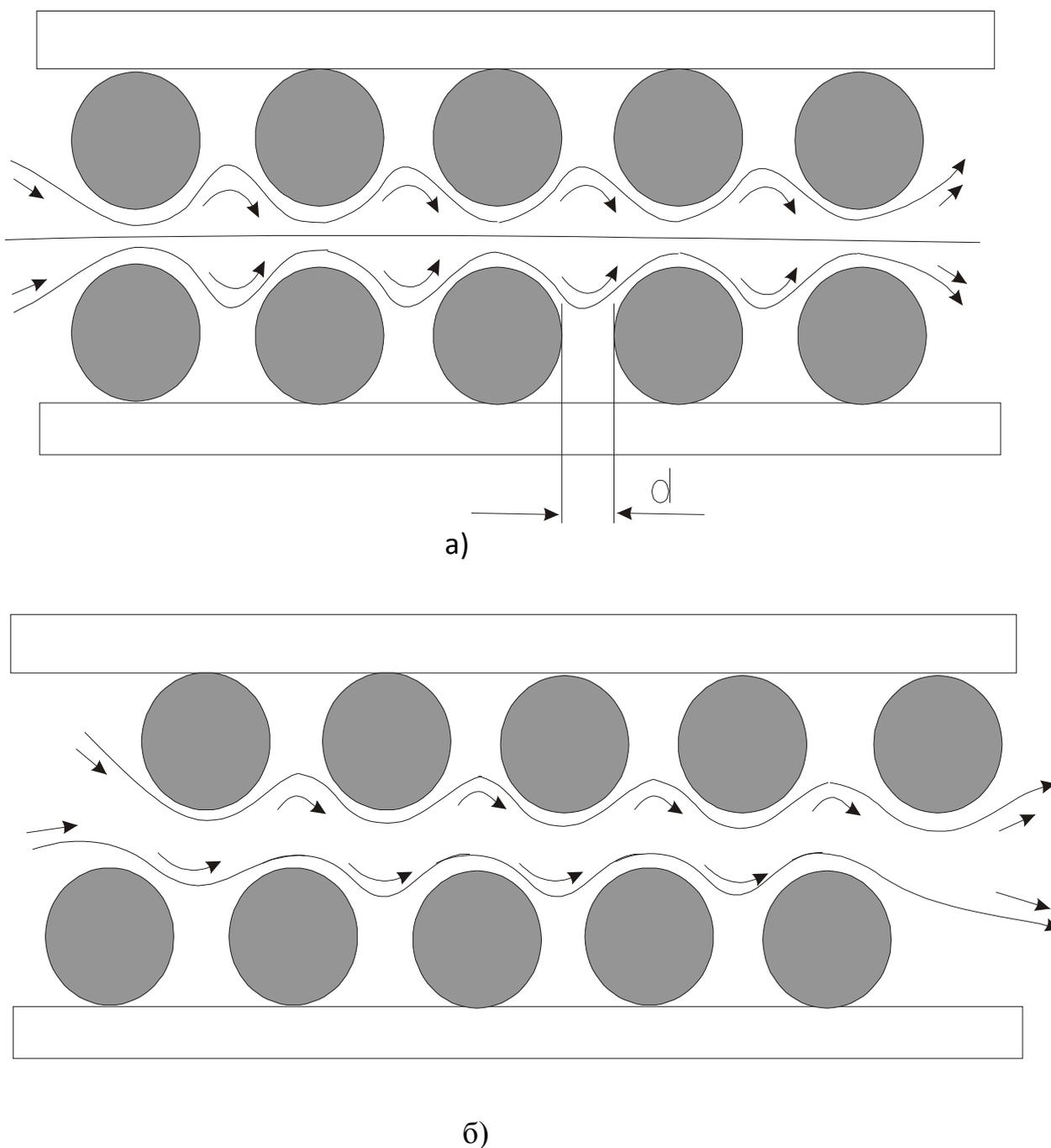


Рисунок 5.10 – Профили электроосмотического течения в системе гранул ионита при двух различных вариантах расположения гранул

Естественно, что сближение гранул приводит к изменению распределения токов, напряженностей электрического поля и электроосмотического течения жидкости, что в свою очередь влияет на их поляризацию. Однако, найти реальное распределение электрических и гидродинамических характеристик в такой системе очень сложно. Поэтому ограничимся качественной картиной.

Таблица 5.1 – Скорость электроосмоса в зазоре между двумя цепочками гранул

Тип ионита и условия эксперимента	Скорость электроосмоса V (мм/с)	
	Первая пара	Пятая пара
КУ-2-8, $a=0,5$ мм, $E=10$ В/см, $d=(0,5-1)a$, $R=a$	0,125	0,063
КУ-2-8, $a=0,5$ мм, $E=10$ В/см, $d=(0,5-1)a$, $R=0,5a$	0,15	0,094
АМП, $a=0,7$ мм, $E=15$ В/см, $d=2a$, $R=0,75a$	0,34	0,27
АМП, $a=0,7$ мм, $E=15$ В/см, $d=2a$, $R=0,5a$, гранулы расположены “в шахматном порядке”	0,31	0,15

По нашему мнению, полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Согласно теории сильной концентрационной поляризации ионообменных гранул [23, 72, 73, 218], при увеличении напряженности электрического поля E до значений, удовлетворяющих условию

$$E > \frac{RT}{Fa} \quad (5.1)$$

(здесь R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, a – радиус гранулы), происходит снижение концентрации носителей тока у части поверхности гранулы, принимающей противоионы, почти до нуля. При дальнейшем увеличении напряженности поля рост сопротивления приповерхностных слоев, связанный с уменьшением концентрации носителей тока и формированием области

пространственного заряда [23, 72, 73, 218], приводит к незначительному росту тока через частицу. Поэтому в первом приближении можно считать, что плотность тока через гранулу равна плотности предельного тока i_{lim} , так что выполняется условие, по сути аналогичное условию (5.1),

$$i_{\text{lim}} < i . \quad (5.2)$$

Для дальнейших расчетов учтем, что величина плотности предельного тока i_{lim} зависит от толщины конвективно-диффузионного слоя δ в области, где противоионы движутся из объема раствора к частице.

$$i_{\text{lim}} = 2 \frac{FDC_0}{\delta} , \quad (5.3)$$

здесь D – коэффициент диффузии ионов (для упрощения предполагается, что они одинаковы для катионов и анионов), C_0 – концентрация носителей тока,

$$\delta = \frac{a}{\sqrt{Pe}} , \quad (5.4)$$

$Pe = \sqrt{aV/D}$ – число Пекле, характеризующее соотношение гидродинамического (в данном случае электроосмотического) и диффузионного транспорта ионов, V – скорость электроосмотического движения жидкости.

Сравним плотность тока (5.3) с током на большом расстоянии от гранулы, т.е.

$$i = 2 \frac{F^2}{RT} DC_0 E . \quad (5.5)$$

Используя (5.3) и (5.5), получаем

$$\frac{i_{\text{lim}}}{i} = \frac{RT}{F\delta E}. \quad (5.6)$$

Подставляя (5.4) в (5.6), находим взаимосвязь между токами и скоростью течения

$$\frac{i_{\text{lim}}}{i} = \frac{RT}{FE} \sqrt{\frac{V}{aD}}. \quad (5.7)$$

С учетом экспериментальных данных, например, для КУ-2-8 при $a=0.5$ мм, $E=10$ В/см и $V = 0.125$ мм/с, находим

$$\frac{i_{\text{lim}}}{i} \sim 0.25. \quad (5.8)$$

Таким образом, плотность тока через гранулу должна быть в 4 раза меньше экспериментальной плотности в ячейке, составившей для напряженности поля 10 В/см величину порядка 0.1 мА. Согласно теоретическим работам [23, 72, 73, 218], такое уменьшение тока через гранулу компенсируется увеличением плотности тока вокруг гранулы, что обеспечивается локальным увеличением напряженности поля, обусловленным поляризацией частицы.

В случае двух гранул, расположенных перпендикулярно к направлению внешнего электрического поля, перераспределение тока не может существенно изменить поляризацию гранул по сравнению с поляризацией одной гранулы [26], о чем свидетельствуют измеренные значения скоростей электроосмоса.

Однако, в случае цепочки гранул, расположенных друг за другом на

сравнительно небольшом расстоянии, потоки ионов, огибая первую гранулу, не успевают полностью восстановить исходную плотность тока перед второй гранулой. Поэтому поляризация второй гранулы происходит при сниженной плотности тока. Это приводит к более слабой концентрационной поляризации, а, следовательно, к меньшей скорости электроосмотического течения жидкости.

В свою очередь, это означает, что число Пекле для второй гранулы меньше, чем для первой, а, следовательно, плотность тока через вторую гранулу $i_{\text{lim}} \sim 1/\delta \sim \sqrt{Pe}$ также меньше. Таким образом, третья гранула попадает в еще более неблагоприятные для электроосмоса второго рода условия, чем вторая, и так далее.

При непосредственном контакте гранул, в силу их существенно более высокой электропроводности по сравнению с использованной дистиллированной водой, ток через гранулы пойдет в основном через область их контакта, что усугубляет описанную выше ситуацию и приводит к падению скорости электроосмоса почти до нуля.

Таким образом, экспериментально установлено снижение скорости электроосмоса в системе гранул ионита при их расположении на расстояниях, меньших их удвоенного диаметра, в том числе обнаружено снижение скорости почти до нуля при непосредственном контакте гранул.

5.4 Исследование электроосмоса в системе разнородных гранул ионита

Проведены исследования электроосмотических потоков, возникающих в пространстве между частицами катионита и анионита.

Две гранулы анионита и две гранулы катионита закрепляли на тонком

стекле, которое укладывали на дно плоской ячейки, которая затем заполнялась дистиллированной водой (рис. 5.11). К ячейке прикладывали напряжение около 80 В. Для визуализации возникающих потоков в воду добавляли частицы латекса диаметром 5 мкм или тушь, разбавленную водой. Каждый из этих способов визуализации имеет свои недостатки. Частицы латекса плохо видны, так как их оптическая плотность близка к оптической плотности воды. Тушь выглядит очень контрастно, но ее мелкие частицы быстро поляризуются и образуют конгломераты в виде цепочек и сетей. Поэтому время наблюдения ограничено.

Данное исследование проводилось с целью добиться перемешивания жидкости в области между гранулами. Такое перемешивание в действительности наблюдается, что видно на рис. 5.12. Увеличение – в 38 раз. Виден вихревой поток, визуализированный частицами туши.

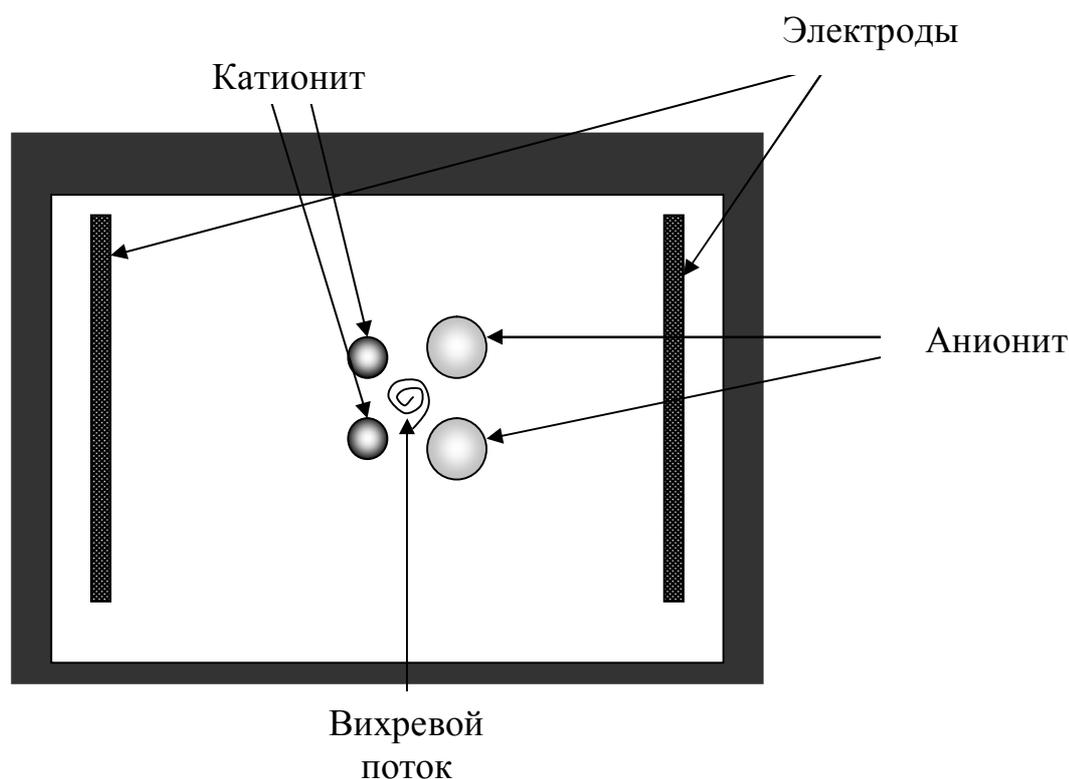


Рисунок 5.11 – Расположение частиц в исследовании с катионитом и анионитом

Скорость вихревого потока достигает 0,348 мм/с (при напряжении на электродах 80 В).

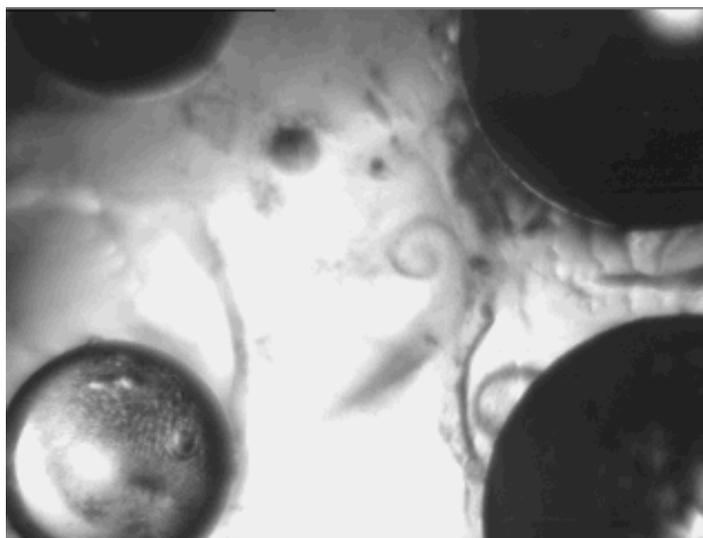


Рисунок 5.12 – Вихревой поток, визуализированный частицами туши

5.5 Исследование напряженности поля и рН в ячейке и их влияния на электроосмос

Так как распределение напряжений в ячейке носит достаточно сложный характер и зависит не только от наличия или отсутствия ионообменных гранул, а также и от расстояния от электродов, времени, прошедшего с момента включения ячейки, и проводимости жидкости, заполняющей ячейку, мы провели дополнительное исследование распределения напряжений в ячейке. В этом исследовании использовали только гранулы АМП (в связи с их большим размером), объединенные в две параллельные цепочки по четыре. В ходе исследования выяснилось, что от расстояния d (см. рис. 5.10 а), которое варьировалось в пределах от порядка

диаметра гранулы до нуля, скорость электроосмотического течения не зависит вплоть до полного смыкания гранул (тогда она падает до нуля).

Для того, чтобы установить реальное распределение напряжений в ячейке, произведены измерения напряжений в положениях, указанных на рис.5.13, а также измерения в положениях, соответствующих положениям 1 и 4, в отсутствие гранул. Измерения напряжений производились с помощью пробных платиновых электродов диаметром 0,4мм. При этом на ячейку подавали напряжение 20В, что соответствует напряженности поля 10В/см. Результаты измерений приведены на рис. 5.14, 5.15 и в табл. 5.2. Можно отметить, что различие напряжений, измеренных в разных местах ячейки, связано не с наличием гранул, а с процессами, происходящими в самой ячейке.

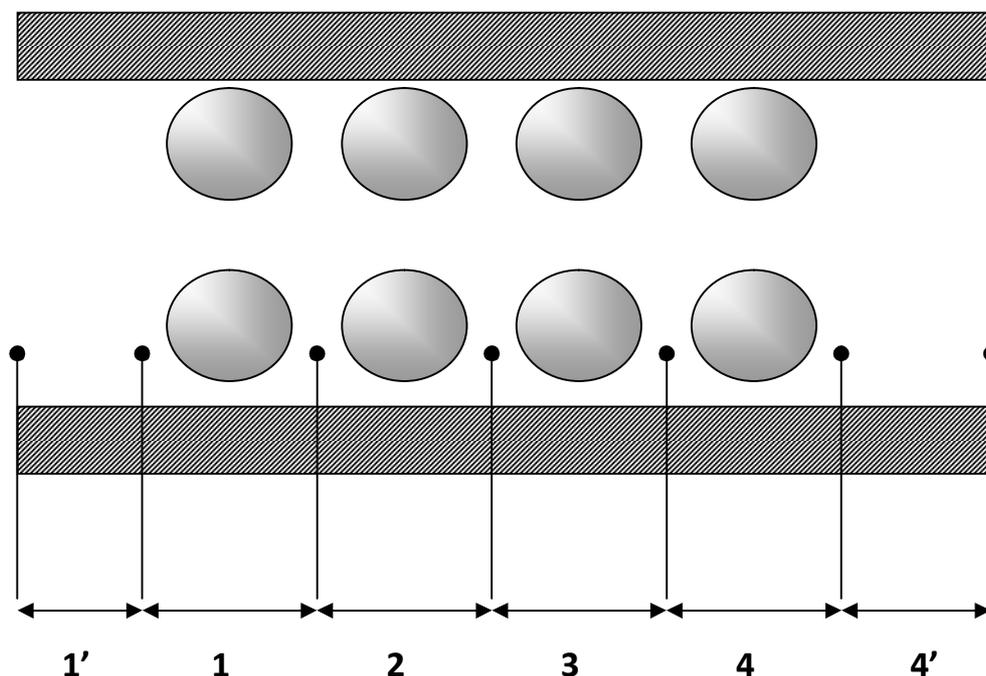
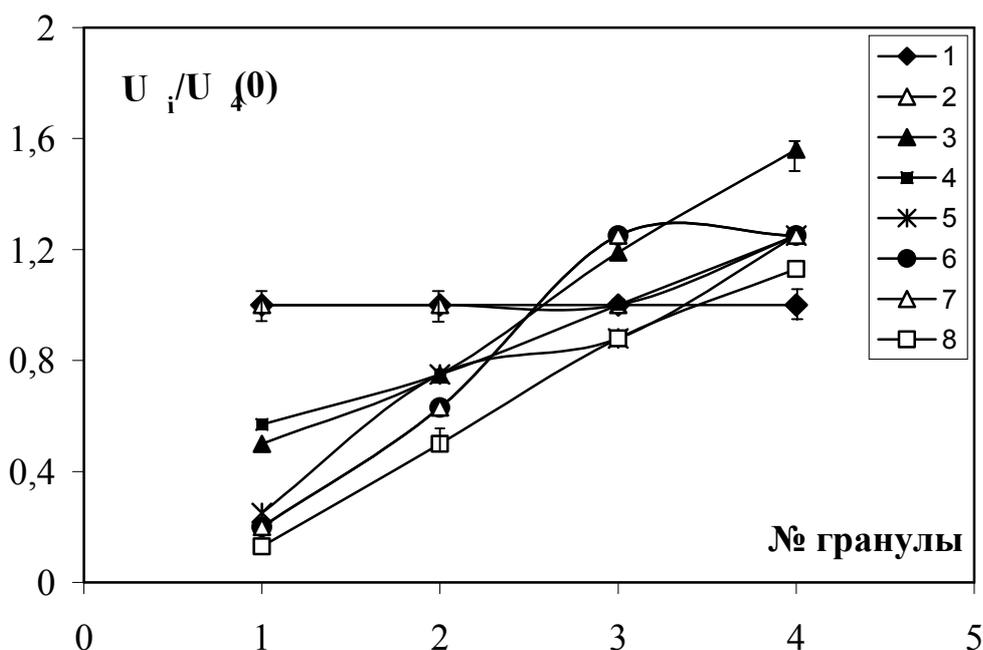


Рисунок 5.13 – Схема расположения гранул в ячейке. Точки указывают места введения пробных электродов для измерения напряжения.



1 – момент включения;

2 – через 10 с;

3 – через 1 мин;

4 – через 2 мин;

5 – через 3 мин;

6 – через 4 мин;

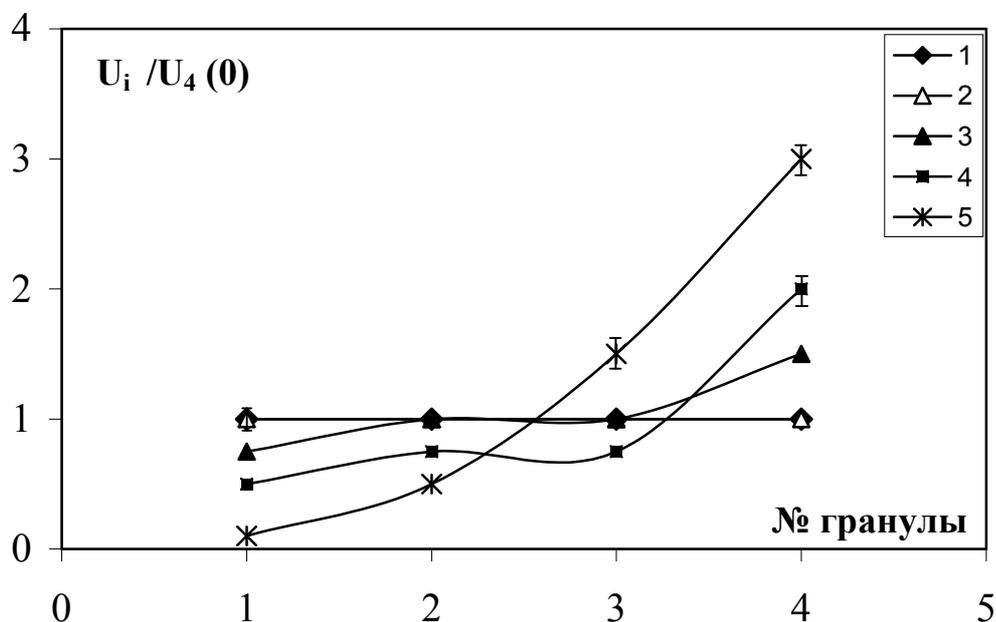
7 – через 5 мин;

8 – через 6 мин.

Рисунок 5.14 – Зависимость приведенного напряжения (отношения напряжения, падающего на грануле, к напряжению, падающему на четвертой грануле в нулевой момент времени) от номера гранулы (ячейка заполнена 0,003 М раствором KCl).

Из данных рис. 5.14 и 5.15 и табл.5.2 видно, что напряженность поля в определенных местах ячейки значительно изменяется с течением времени, а так как на установление стационарного электроосмотического течения и произведение нескольких замеров требуется не менее пяти минут, то это вносит большую ошибку в результат. Поэтому мы решили заменить малую

ячейку ячейкой большей длины и произвести в ней контрольные измерения напряженности электрического поля и pH, чтобы найти место в ячейке, где все восемь гранул будут находиться в примерно равных условиях. Впоследствии можно произвести пересчет полученных экспериментально скоростей с учетом реальной напряженности поля в данной точке времени и пространства. В малой ячейке это невозможно, так как приэлектродные области за 5 минут захватывают почти всю ячейку и первая и последняя пара цепочки находятся в совершенно неравных условиях.



1 – момент включения;

2 – через 10 с;

3 – через 1 мин;

4 – через 2 мин;

5 – через 3 мин.

Рисунок 5.15 – Зависимость приведенного напряжения (отношения напряжения, падающего на грануле, к напряжению, падающему на четвертой грануле в нулевой момент времени) от номера гранулы (ячейка заполнена 0,01М раствором KCl).

Таблица 5.2 – Напряжение на двух разных участках ячейки (положения 1 и 4) в отсутствие гранул (ячейка заполнена 0,01М раствором KCl)

Время (мин)	Напряжение (условные единицы)	
	Положение 1	Положение 4
Момент включения	10	10
1	15	10
2	15	10
3	20	8
4	33	3
5	20	5
6	20	4
7	20	3

Расстояние между электродами в большой ячейке составляло 19см. Параллельные цепочки гранул располагались в ее центральной области (рис.5.16).

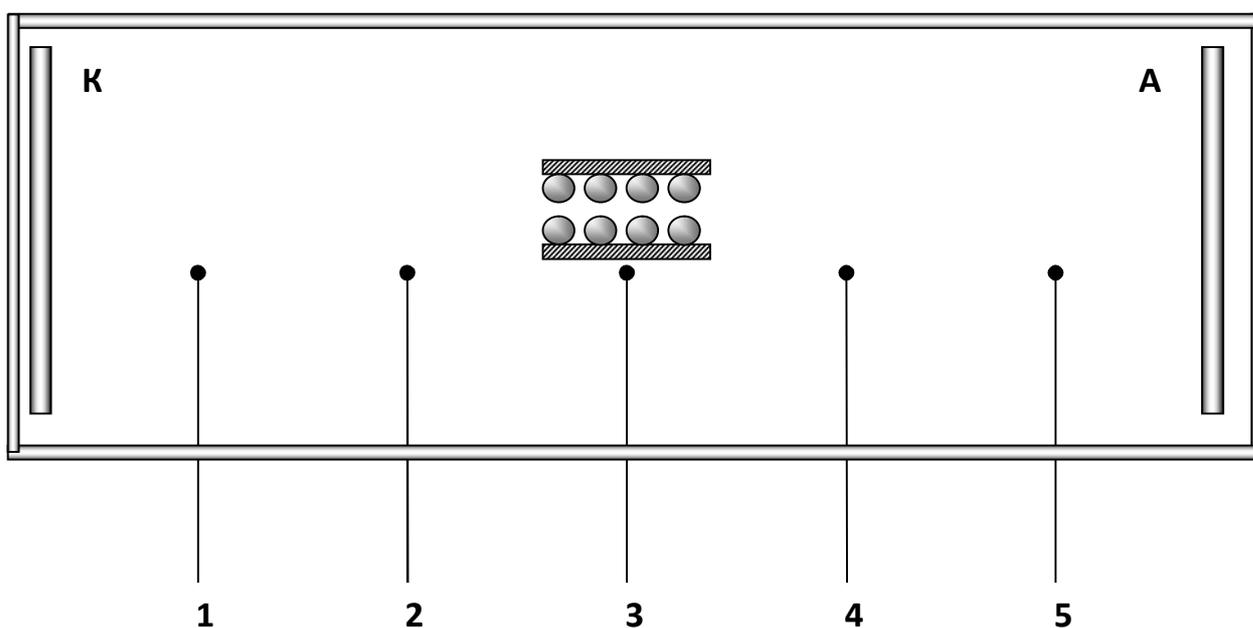


Рисунок 5.16 – Схема расположения цепочек гранул в большой ячейке. Точки указывают места замеров напряженности поля и рН растворов.

Измерения напряженности поля и рН растворов производились в точках 1,2,3,4 и 5 (рис.5.16). Результаты измерений приведены на рис. 5.17-5.21, где x обозначает расстояние от катода. Кривые на рис.5.17-5.19

соответствуют различным временам, по истечении которых проводилось измерение (например, $t=0$ означает, что измерение производилось сразу после включения тока, $t=3$ – через 3 минуты и т.д.)

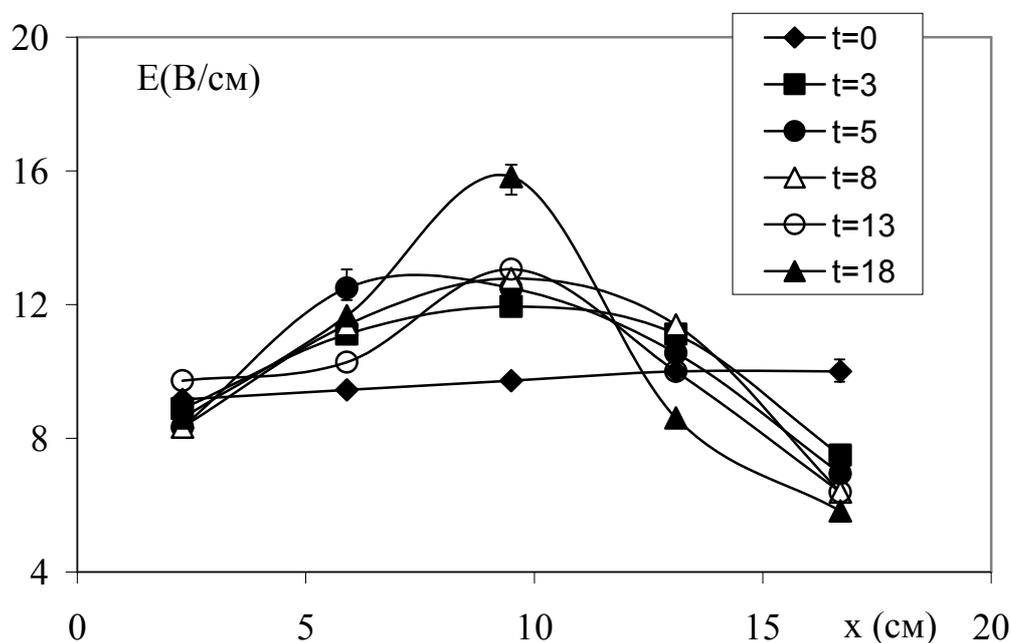


Рисунок 5.17 – Фактические напряженности электрического поля в ячейке в зависимости от расстояния от катода (в ячейке находится 0,003М раствор KCl).

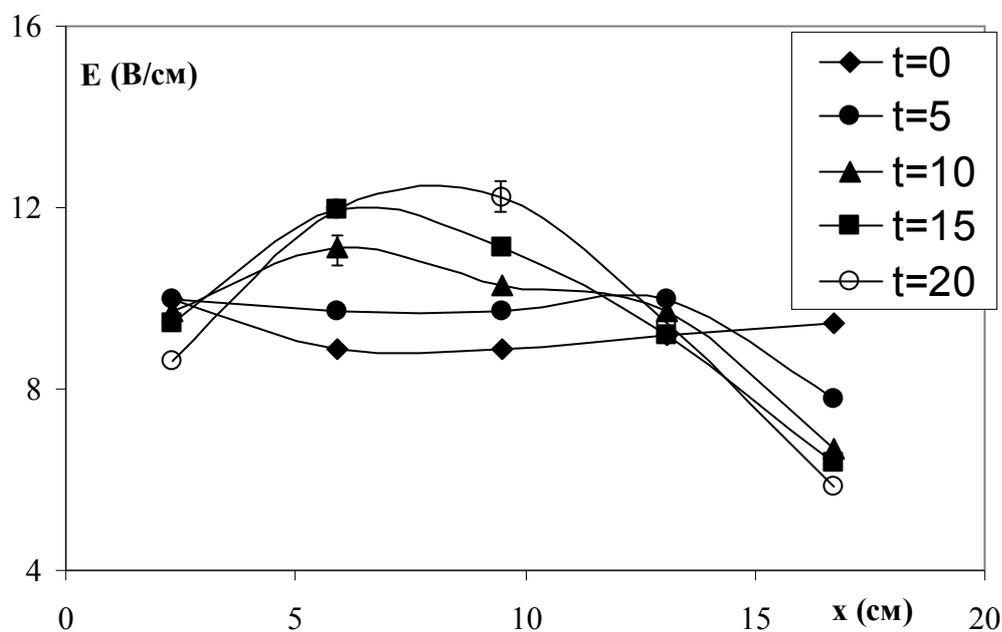


Рисунок 5.18 – Фактические напряженности электрического поля в ячейке в зависимости от расстояния от катода (в ячейке находится дистиллированная вода).

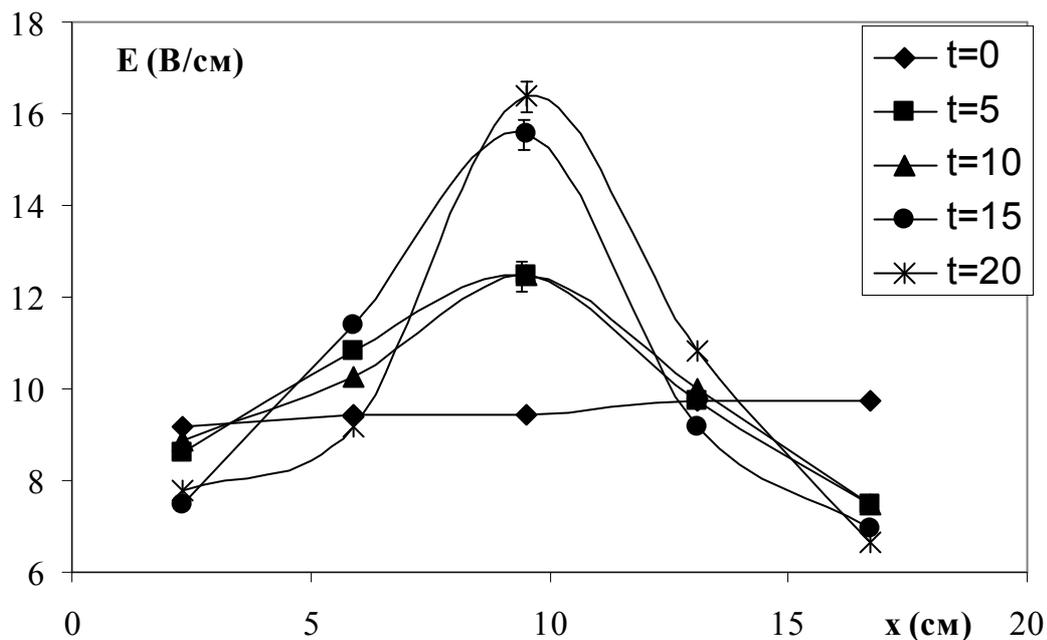


Рисунок 5.19 – Фактические напряженности электрического поля в ячейке в зависимости от расстояния от катода (в ячейке находится 0,01М раствор KCl).

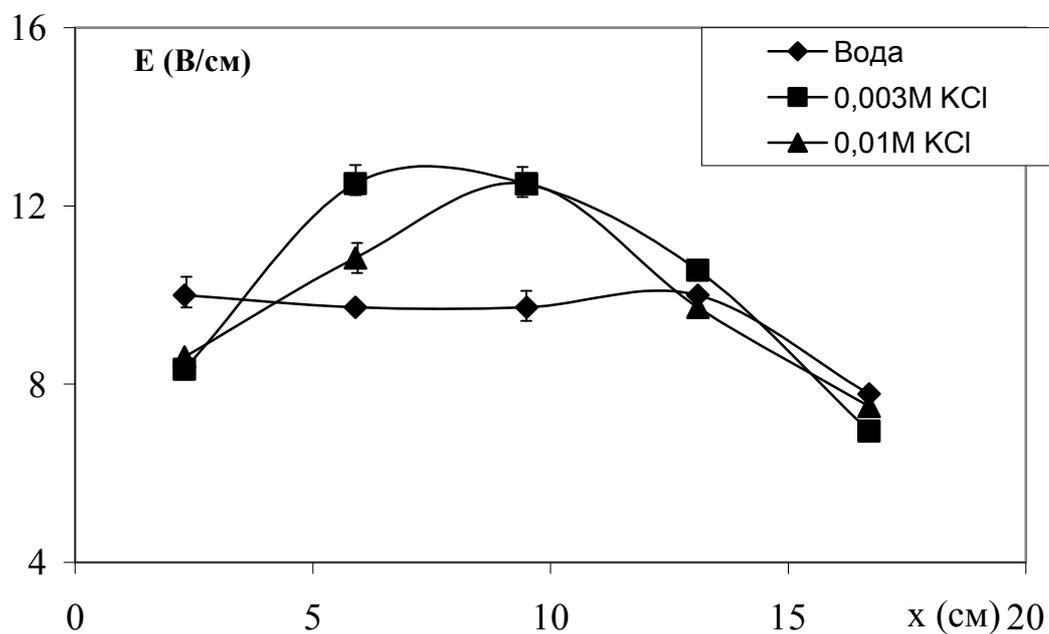


Рисунок 5.20 – Фактические напряженности электрического поля в ячейке в зависимости от расстояния от катода (для сравнения на один график нанесены результаты, полученные через 5мин после подачи напряжения в дистиллированной воде, 0,003М и 0,01М растворах KCl).

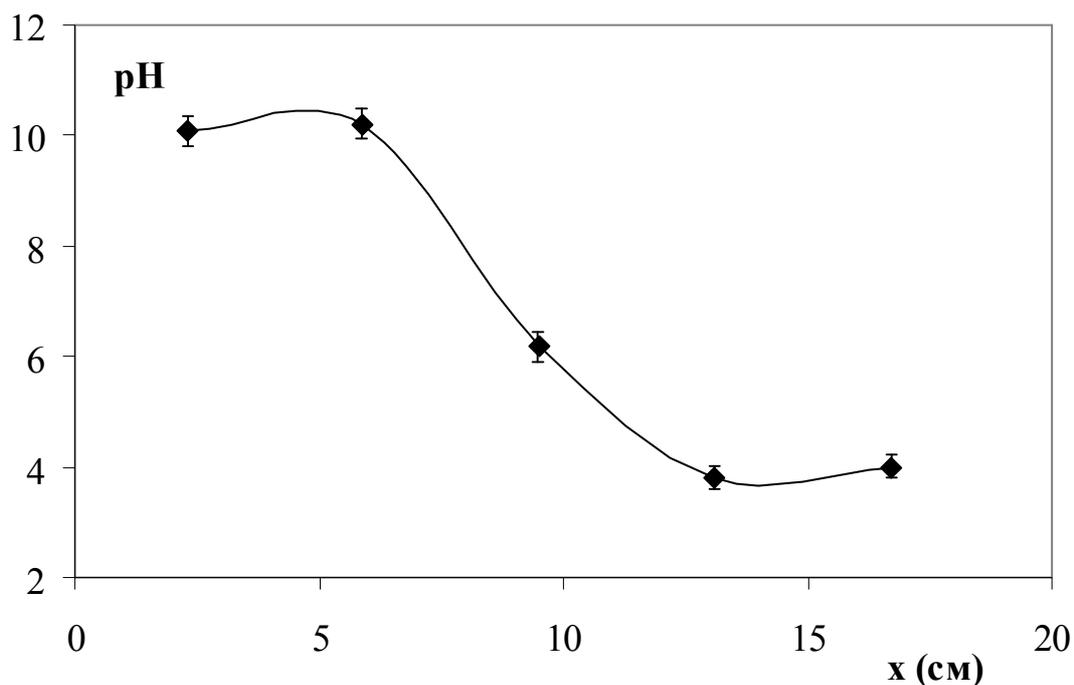


Рисунок 5.21 – Зависимость pH 0,003М раствора KCl, измеренного через 5мин пропускания тока, от расстояния от катода.

Анализируя рисунки 5.17-5.21, можно сделать вывод, что максимальная напряженность поля наблюдается в центральной части ячейки, где практически нет изменения pH. Уменьшение напряженности поля в приэлектродных областях ячейки особенно выражено в растворах электролитов (по сравнению с дистиллированной водой), так как в них pH изменяется особенно сильно. При этом концентрация носителей тока повышается за счет ионов H и OH, подвижность которых больше подвижностей ионов солей, а сопротивление области, и, соответственно, падение напряжения на ней, уменьшается. Поэтому, чтобы добиться сколь угодно значительного электроосмотического течения, целесообразно располагать цепочки гранул в центральной области ячейки.

Для проверки качественного характера изменения скорости электроосмотического течения по мере продвижения к концу цепочки гранулы провели измерение скоростей в большой ячейке (рис.5.22).

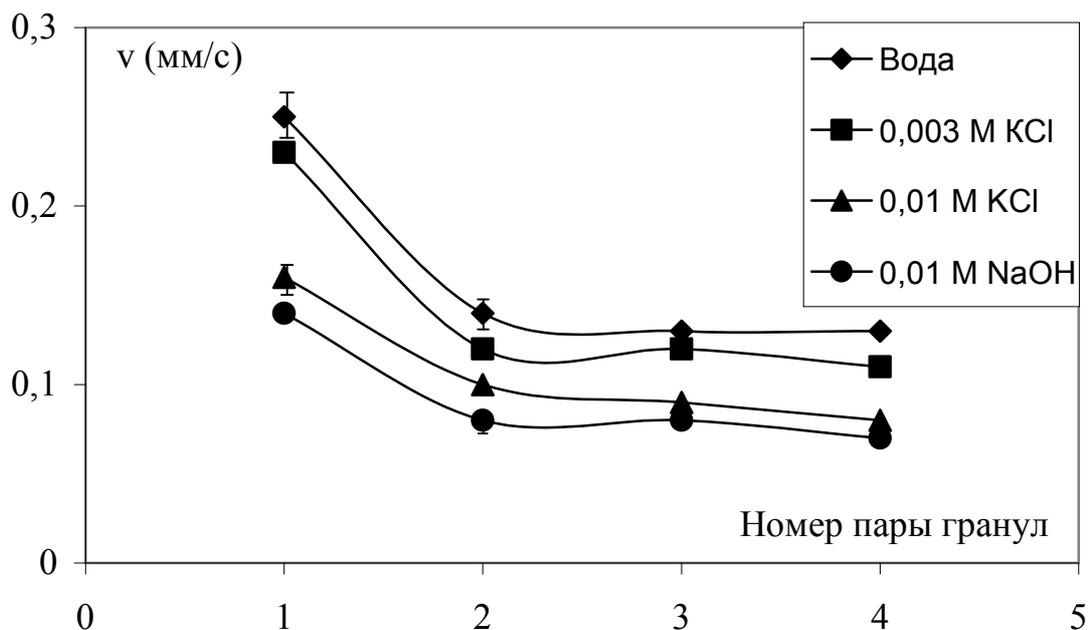


Рисунок 5.22 – Зависимость скорости электроосмотического течения от номера пары гранул, отсчитываемого от начала цепочки

Как видно из рис. 5.22, скорость течения жидкости скачком снижается уже на второй паре гранул, а затем остается практически неизменной. Нужно отметить возможную неточность результатов, а именно несколько заниженные значения скоростей, связанные с фиксацией гранул в ячейке с помощью клея. Клей перекрывает некоторую часть поверхности гранулы, препятствуя формированию вблизи нее объемного заряда, а, следовательно, и снижая скорость электроосмоса второго рода. Однако качественный характер зависимостей можно считать объективным.

РАЗДЕЛ 6. ЭЛЕКТРООСМОС В СИСТЕМЕ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, ДИАФРАГМЫ И ИОНИТА

Идея исследования заключается в том, что при поляризации единичной гранулы ионита интенсивный электроосмотический поток приводит к утончению области концентрационной поляризации и, соответственно, области индуцированного заряда. Сочетание гранул ионита с пористой диафрагмой приводит к уменьшению тангенциальных потоков жидкости вдоль поверхности гранулы, что, в свою очередь, приводит к увеличению протяженности конвективно-диффузионного слоя и области индуцированного заряда. В результате индуцированный заряд проникает в поры диафрагмы, создавая условия для электроосмоса даже в незаряженных капиллярах и интенсифицируя электроосмос в заряженных диафрагмах.

В системе, включающей пористую диафрагму и гранулы ионита, возможно достижение более высоких скоростей электроосмоса, чем в системе ионообменных гранул, благодаря меньшему характерному размеру пространства, в котором происходит электроосмос (размер пор в микронном диапазоне), по сравнению с размером щелей между гранулами.

6.1 Исследование и анализ распределения напряжения в ячейке

Исследование поляризации элементов, входящих в экспериментальную ячейку, а именно: катионообменных мембран, диафрагмы, катионита и диафрагмы с катионитом проводилось нами поэтапно [247, 248].

В начальный момент распределение напряжения по секциям ячейки U_1 (боковая секция со стороны анода), U_2 (две центральные секции), U_3 (боковая секция со стороны катода) соответствует теоретическим расчетам, выполненным на основе закона Ома с учетом характерных размеров ячейки. Однако со временем падение напряжения по секциям ячейки изменяется. Временные зависимости падения напряжения в ячейке, содержащей только

катионообменные мембраны, представленные на рис. 6.1 а, могут быть объяснены согласно стандартным представлениям о поляризации мембран [226, 249].

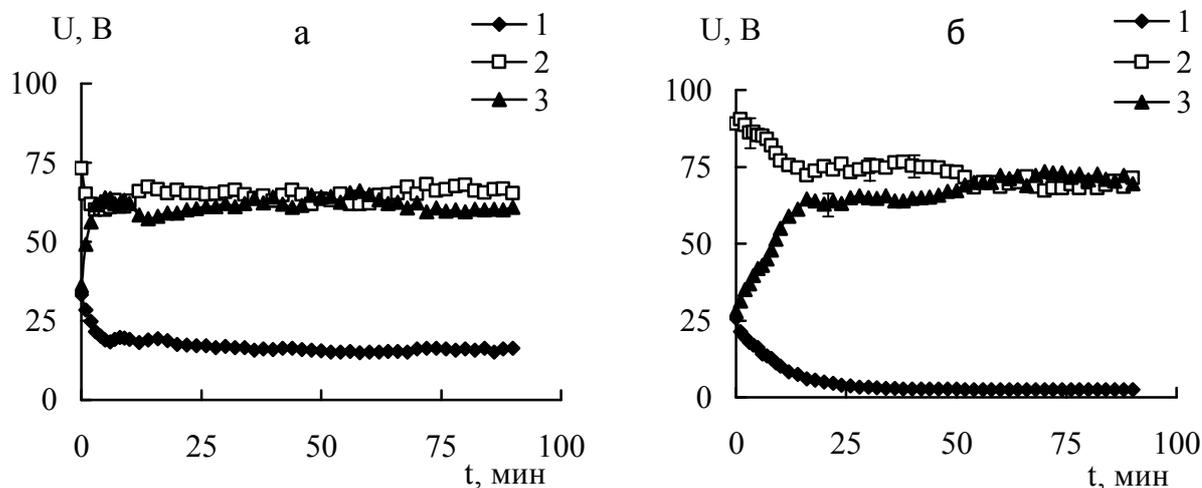


Рисунок 6.1 – Временная зависимость падения напряжения в ячейке: а) вариант компоновки 1 (только мембраны); б) вариант компоновки 2 (мембраны + диафрагма). 1 – U_1 , 2 – U_2 , 3 – U_3 .

Концентрация электролита у катионообменной мембраны, отдающей катионы (расположенной возле анода) повышается (рис. 6.2 а, кривая 1), а падение напряжения понижается (рис.6.1 а, кривая 1). В то же время у катионообменной мембраны, принимающей катионы (расположенной возле катода) концентрация электролита снижается (рис. 6.2 а, кривая 2), а падение напряжения повышается (рис. 6.1 а, кривая 3).

Поскольку увеличение падения напряжения в области сниженной концентрации электролита заметно превышает его снижение в области повышенной концентрации [250], падение напряжения за областями поляризации мембран должно уменьшаться. Действительно, проведенные измерения показали, что через несколько минут в центральной части ячейки устанавливается падение напряжения (рис.6.1 а, кривая 2) более низкое, чем его начальное значение. Необходимое для этих изменений время качественно

согласуется с оценками длительности переходных процессов у поверхностей ионообменных мембран, выполненными в работах [225].

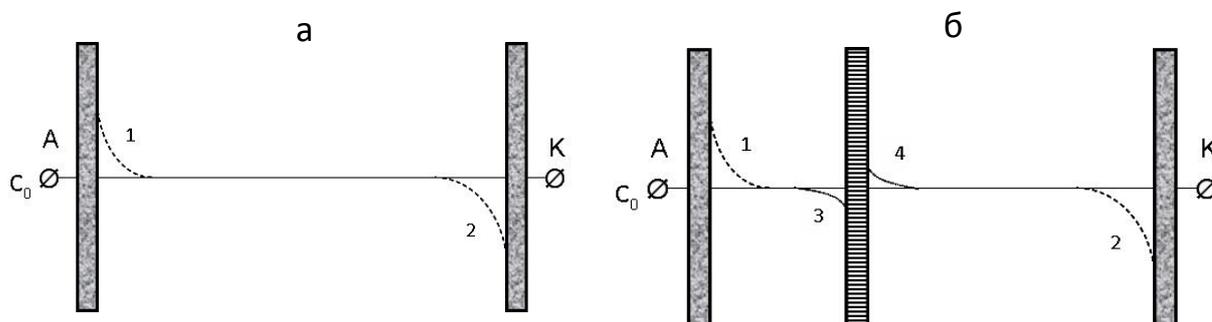


Рисунок 6.2 – Схематическое представление поляризации ионообменных мембран (а) и ионообменных мембран и диафрагмы (б).

Распределения напряженности поля в ячейке, содержащей не только катионообменные мембраны, но и диафрагму (рис. 6.1 б), заметно отличается от распределения напряжения, представленного на рис. 6.1 а. Это, прежде всего, связано с тем, что, диафрагма имеет более высокое сопротивление, чем используемый раствор (в 3.93 раза), что приводит к повышению падения напряжения на центральной части ячейки U_2 . Полученные величины в начальный момент полностью согласуются с теоретически рассчитанными. Диафрагма, как и ионообменные мембраны, также подвержена поляризации (рис. 6.2 б), т.е. у одной ее стороны концентрация электролита снижается (кривая 3), а у другой - повышается (кривая 4), что, естественно, отражается на локальном падении напряжения.

Однако, как было показано ранее [116], поляризация диафрагмы, характеристики которой примерно соответствуют характеристикам диафрагмы, использованной в настоящей работе, относительно невелика, что и подтверждается экспериментальными данными: снижение падения напряжения на центральной части ячейки (рис. 6.1 б, кривая 2) обусловлено не только влиянием поляризации диафрагмы, но и существенным

изменением падением напряжения в примембранных областях (рис. 6.1 б, кривые 1, 3).

Введение в ячейку вместо диафрагмы катионита, электропроводность которого выше, чем электропроводность как диафрагмы, так и раствора электролита, приводит к снижению падения напряжения на центральной части ячейки (рис. 6.3, кривая 2) по сравнению как с аналогичным падением напряжения в присутствии диафрагмы (рис. 6.1 б, кривая 2), так и в по сравнению с ячейкой, содержащей только катионообменные мембраны (рис. 6.1 а, кривая 2).

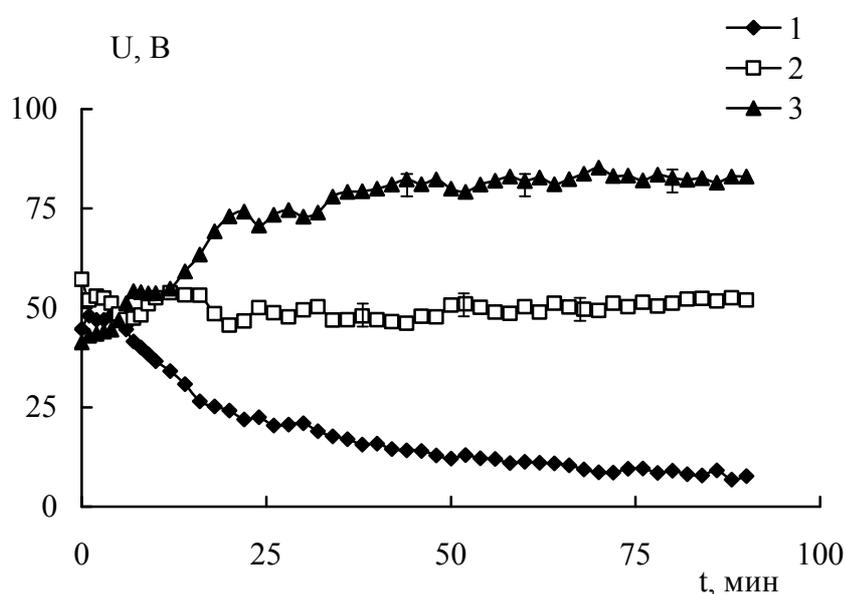


Рисунок 6.3 – Временная зависимость падения напряжения в ячейке при варианте компоновки 3 (мембраны + катионит). 1 – U_1 , 2 – U_2 , 3 – U_3 .

Начальное падение напряжения возле мембран (рис. 6.3, кривые 1, 3) возрастает по сравнению с падением, представленным на рис. 6.1 (кривые 1, 3), что приводит к их более сильной поляризации, и в результате к более сильному временному изменению величин U_1 , U_2 , чем в предыдущих случаях.

Однако, следует отметить, что полученное снижение падения напряжения на центральной части ячейки за счет введения катионита больше, чем следовало ожидать на основе его электропроводности. Это

связано с поляризацией гранул.

В случае единичной гранулы катионита у ее поверхности формируется конвективно-диффузионный слой, т.е. область с концентрацией электролита, отличающейся от объемных значений [22, 250]. При перемещении вдоль поверхности гранулы происходит плавное изменение концентрации электролита (рис. 6.4 а) от сниженного значения со стороны анода до повышенного значения со стороны катода.

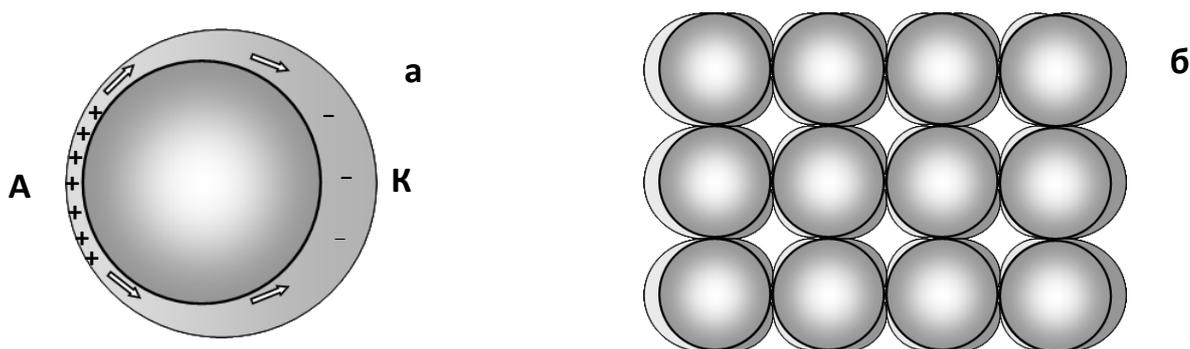


Рисунок 6.4 – Схематическое представление поляризации единичной гранулы катионита (а) и насыпного слоя катионита (б). Стрелки указывают направление электроосмоса (от анода к катоду). Изменение цвета от светло серого до темно серого за пределами гранул демонстрирует локальное снижение и повышение концентрации электролита.

Одновременно происходит и перераспределение локального падения напряжения. В области сниженной концентрации электролита падение напряжения заметно больше, чем с противоположной стороны гранулы, где концентрация электролита повышена. При этом с анодной стороны возникает большой положительный заряд, а с катодной стороны небольшой отрицательный заряд. Степень изменения концентрации электролита, протяженность области, в которой происходят такие изменения, а также протяженность и величина положительного и отрицательного индуцированного заряда зависит от размера частиц, напряженности

электрического поля и от скорости возникающего электроосмотического течения жидкости [22, 250].

При использовании несколько гранул ионита, расположенных друг за другом в направлении поля, по мере их сближения концентрационная поляризация гранул ослабляется [235]. Предельным случаем сближения гранул ионита является использованный нами насыпной слой, в котором гранулы катионита контактируют друг с другом (рис. 6.4 б), максимально ослабляя концентрационную поляризацию. Этот вывод в частности подтверждается с помощью визуализации перепадов концентрации в системе контактирующих ионообменных частиц с помощью флуоресцентных ионов [228, 250]. Таким образом, поляризация насыпного слоя ионита, также как и диафрагмы, не очень велика. Это видно из рис. 6.3, где временные изменения падения напряжения на катионите незначительны и обусловлены, прежде всего, перераспределением напряжения по длине ячейки за счет поляризации катионообменных мембран.

Более сложным оказывается перераспределение напряжения за счет одновременной поляризации мембран, диафрагмы и катионита (рис. 6.5 а, б). В начальный момент распределения напряжения по секциям ячейки U_1 , U_2 , U_3 для вариантов компоновки системы 4 и 5 практически совпадают, а также полностью соответствуют теоретическим расчетам. Однако временные зависимости распределения напряжения в ячейке определяются взаимным расположением катионита и диафрагмы (рис. 2.6 в, г).

Если катионит находится с катодной стороны, падение напряжения на центральной секции ячейки резко возрастает (рис. 6.5 а), что свидетельствует о сильной взаимной поляризации диафрагмы и катионита. В противоположной ситуации падение напряжения на центральной части ячейки (рис. 6.5 б) приближается к падению напряжения на диафрагме (рис. 6.1 б), свидетельствуя о незначительном взаимовлиянии поляризации катионита и диафрагмы.

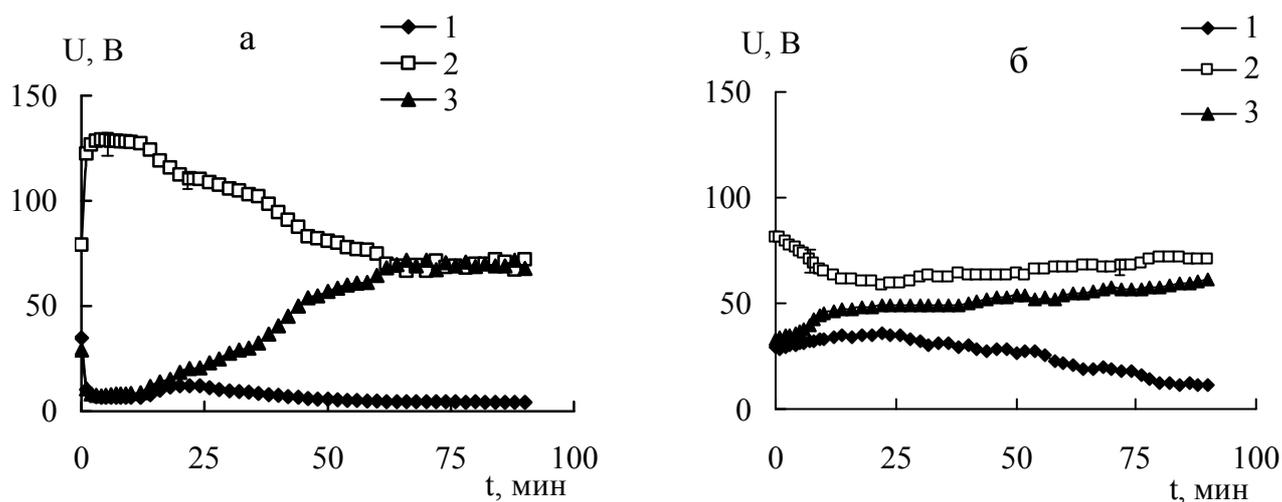


Рисунок 6.5 – Временная зависимость падения напряжения в ячейке при различном взаимном расположении диафрагмы и катионита: а) вариант компоновки 4 (катионит со стороны катода), б) вариант компоновки 5 (катионит со стороны анода). 1 – U_1 , 2 – U_2 , 3 – U_3 .

Полученные экспериментальные данные могут быть проинтерпретированы следующим образом. Если в отсутствие диафрагмы толщина конвективно-диффузионного слоя у поверхности катионита задается ничем не ограниченным тангенциальным электроосмотическим течением, то присутствие диафрагмы тормозит электроосмотическое течение вдоль поверхности гранул катионита, что приводит к расширению области их концентрационной поляризации (рис. 6.6 а, б) по сравнению с областью поляризации отдельной частицы (рис. 6.4 а). Это, в свою очередь, означает, что расширяется область индуцированного заряда, протяженность которой тесно взаимосвязана с протяженностью конвективно-диффузионного слоя гранул [22, 250] и происходит перераспределение падения напряжения.

Следует ожидать, что расширение области сниженной концентрации электролита (рис. 6.6 а) приводит к повышению падения напряжения на диафрагме и катионите, а расширение области повышенной концентрации электролита (рис. 6.6 б) – к снижению падения напряжения в этой области.

Действительно, проведенные измерения (рис. 6.5 а, б, кривые 2) показали именно такой характер изменения падения напряжения.

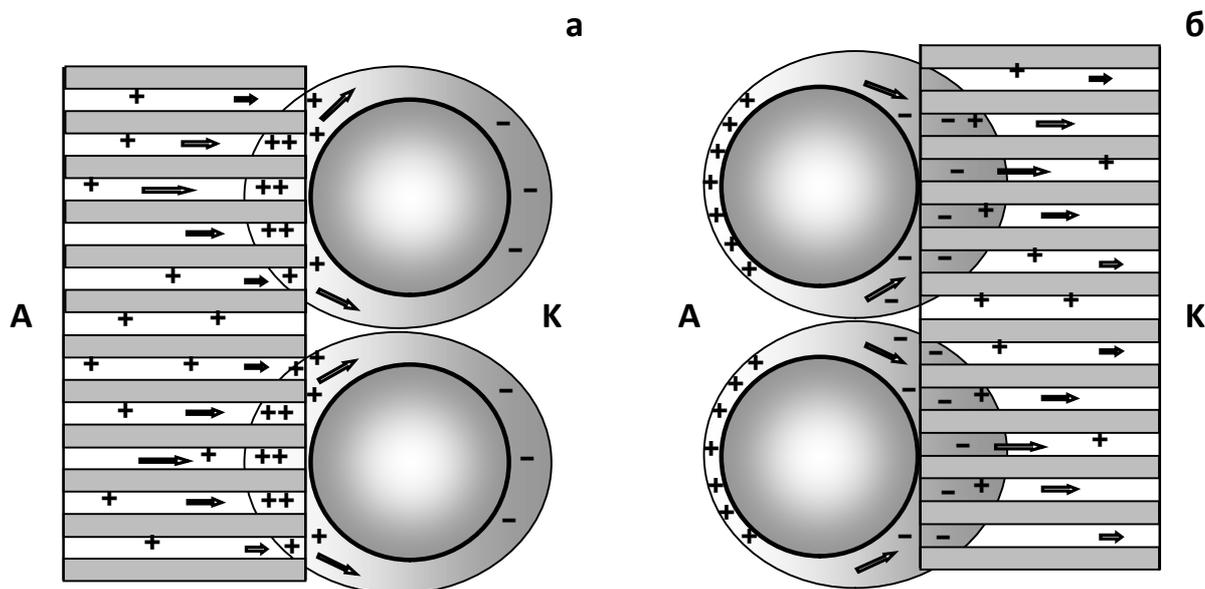


Рисунок 6.6 – Схематическое представление поляризации диафрагмы и катионита при их различном взаимном расположении: а) вариант компоновки 4, б) вариант компоновки 5. Стрелки указывают направление электроосмоса (от анода к катоду).

Понятно, что полученные изменения в распределении падения напряжения отражается на измеренной скорости электроосмоса

6.2 Исследование скорости электроосмоса

Результаты измерения скорости электроосмоса на отдельно взятых диафрагме и катионите, а также в ячейке, содержащей одновременно диафрагму и катионит, представлены на рис. 6.7.

Из-за инерционных свойств жидкости электроосмотическое течение через диафрагму и/или ионит устанавливается не сразу. Известно, например,

что в длинном цилиндрическом канале радиусом R и кинематической вязкости жидкости ν стационарное течение устанавливается через время $\tau \approx R^2 / \nu$ [116]. Так при радиусе канала 1 см стационарная скорость течения воды устанавливается за 1,5 минуты.

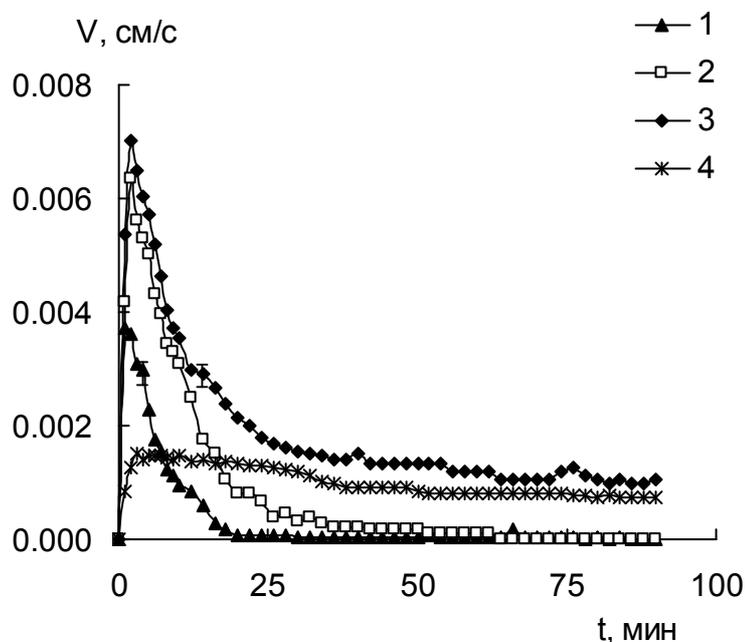


Рисунок 6.7 – Временная зависимость скорости электроосмоса в ячейке при различных вариантах ее компоновки: 1 – диафрагма, 2 – катионит, 3 – диафрагма и катионит со стороны катода, 4 – диафрагма и катионит со стороны анода.

В нашем случае экспериментальной ячейки, содержащей короткие элементы разной формы, рассчитать время достижения стационарного течения сложно. Вместе с тем, учитывая, что эффективный радиус ячейки с прямоугольным сечением [251] в разных секциях составляет от 1 до 2,5 см, следует ожидать, что скорость течения должна достигать максимального значения через 2-10 минут, что и наблюдается экспериментально.

Однако, из-за постоянно нарастающей поляризации мембран, диафрагмы и/или катионита после достижения максимума скорости течения наблюдается ее быстрое снижение. Временную зависимость скорости

электроосмотического течения рассмотрим дальше. Здесь же проанализируем ее возможные и реально полученные максимальные значения.

Используя известное значение электрокинетического потенциала диафрагмы, скорость электроосмоса через диафрагму, можно получить на основе формулы для линейного электроосмоса Смолуховского [46] с поправочным коэффициентом на пористость диафрагмы W

$$V_{eo} = W \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta E \quad (6.1)$$

(здесь ε – диэлектрическая проницаемость раствора, η – ее динамическая вязкость, ζ – электрокинетический потенциал стенок поры диафрагмы).

После несложных расчетов на основе закона Ома находим, что в момент включения ячейки напряженность электрического поля в диафрагме равна $E = 62$ В/см, а скорость электроосмоса должна составлять 0,005 см/сек, что на 25% выше полученного экспериментального максимума. Полученное различие между рассчитанной и измеренной максимальной скоростью электроосмоса связано с двумя противоположно направленными факторами: с одной стороны, из-за инерционных свойств жидкости электроосмотическое течение еще не вышло на максимально возможное стационарное значение, а, с другой стороны, с момента подачи на ячейку напряжения в системе нарастает поляризация, снижающая скорость электроосмоса.

Используя выражение (6.1) для расчета скорости течения через слой ионита, находим, что при установившейся в области ионита напряженности электрического поля 15 В/см скорость электроосмоса должна составлять 0,00335 см/сек. Таким образом, измеренная максимальная скорость электроосмоса примерно в 2 раза превышает рассчитанное значение.

Отличие между расчетными и максимальными экспериментальными значениями электроосмоса для слоя гранул катионита обусловлено

особенностями их концентрационной поляризации.

При используемых нами напряженностях электрического поля поляризация гранул катионита является достаточно сильной для того, чтобы у единичной гранулы возник электроосмос второго рода [22, 250]. Действительно, согласно теории электроосмоса второго рода у гранулы ионита радиуса $a=0,4$ мм в области концентрационной поляризации со сниженной концентрацией электролита (рис. 6.4 а) создается эффективный электрокинетический потенциал $\zeta_{ef} = 2Ea = 1.2$ В, превышающий обычный электрокинетический потенциал ионита в 13 раз.

С учетом полученного эффективного электрокинетического потенциала скорость электроосмотического течения между парой гранул

$$V_{eo,2} \approx \frac{5}{14} \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta_{ef} E \quad (6.2)$$

должна достигать 0,0154 см/сек, т.е. в 2,5 раза превышать полученное нами экспериментальное значение скорости.

Таким образом, хотя измеренная скорость течения жидкости выше линейной скорости электроосмоса, но в то же время она заметно ниже скорости электроосмоса второго рода. Следовательно, мы получили экспериментальное подтверждение представленных выше аргументов в пользу существования концентрационной поляризации и формирования индуцированного заряда не только для отдельной гранулы ионита, но и в насыпном слое ионообменных гранул.

Сочетание диафрагмы и катионита приводит к скорости электроосмоса, существенно большей, чем в случае одной диафрагмы, и несколько большей, чем в случае одного катионита. Полученный результат хорошо согласуется с известными теоретическими и экспериментальными результатами, касающимися электроосмотического течения через системы с переменным размером пор [121].

Присутствие в экспериментальной ячейке диафрагмы с небольшим радиусом пор создает настолько высокое гидродинамическое сопротивление, что скорость электроосмоса, возникшего на ионите, может уменьшиться в сотни раз.

Известно, что при течении жидкости из активной (заряженной) диафрагмы в пассивную (незаряженную) диафрагму, содержащую цилиндрические поры разного радиуса, скорость течения уменьшается в K раз [121]

$$K = \frac{\beta_n R_n^2 l_a}{\beta_n R_n^2 l_a + \beta_a R_a^2 l_n}, \quad (6.3)$$

где $\beta_{a,n}$, $l_{a,n}$, $R_{a,n}$ – пористость, толщина и радиус пор активной (а) и пассивной (п) диафрагмы. Предполагая, что диафрагма незаряжена, по формуле (6.3) можно было бы оценить снижение скорости течения при переходе из межгранульного пространства в диафрагму. С учетом характеристик диафрагмы и насыпного слоя катионита на основе формулы (6.3) получаем $K \approx 0,01$.

Используя полученные максимальные значения экспериментальной скорости электроосмоса через катионит (рис. 6.7, кривая 2) и коэффициент K , находим, что, составляющая скорости электроосмоса через диафрагму, обусловленная присутствием катионита, составляет около 0,0001 см/сек, что заметно меньше, чем разность скоростей, представленных на кривых 1 и 3 (рис. 6.7). Таким образом, мы получили доказательство существования сильной взаимной поляризации диафрагмы и слоя катионита.

Более того, в отсутствии взаимной концентрационной поляризации диафрагмы и катионита измеренные скорости (рис. 6.7, кривые 3 и 4) для обоих вариантов расположения диафрагмы и катионита (рис. 2.6 в, г) должны совпадать. Однако, при расположении катионита со стороны анода скорость электроосмоса (кривая 4) не только ниже скорости, полученной при

расположении катионита со стороны катода (кривая 3), но и ниже скорости, полученной при использовании диафрагмы без ионита (кривая 1). Это может быть связано только с проанализированным выше проникновением в поры диафрагмы отрицательного индуцированного заряда, снижающего измеряемую скорость электроосмоса.

Таким образом, измеренные значения скорости течения через диафрагму и катионит в сочетании с измеренным распределением напряжения (рис. 6.5) подтверждают гипотезу о проникновении поляризационной области и индуцированного заряда возле поверхности катионита внутрь пор диафрагмы (рис. 6.6) и ее влиянии на скорость электроосмоса [252]. Если в поры проникает положительный индуцированный заряд, совпадающий со знаком противоионов диафрагмы (катионит находится со стороны катода) – скорость электроосмоса возрастает, а если в поры проникает отрицательный индуцированный заряд (катионит находится со стороны анода) – скорость электроосмоса падает.

Проведенный выше анализ касается полученных максимальных значений скорости электроосмоса. Однако, поскольку поляризация диафрагмы и катионита сочетается с поляризацией катионообменных мембран, со временем скорость электроосмоса падает. Частично такое поведение электроосмоса объясняется полученным выше перераспределением напряженности поля (рис. 6.1, 6.3, 6.5), которое приводит к снижению напряженности поля в центральной части ячейки, т.е. в области диафрагмы или катионита. Используя экспериментальные значения падения напряжения на центральной части ячейки для расчета электроосмотической скорости, находим, что скорость электроосмоса в ячейке может упасть в несколько раз. Действительно, в случае сочетания диафрагмы и ионита (рис.6.7, кривые 3, 4) резкое изменение скорости электроосмоса происходит только в начале измерений, после 20-30 минут работы скорость течения почти стабилизируется, а ее значения соответствуют измеренному падению напряжения.

Однако, в случае диафрагмы и катионита (рис.6.7, кривые 1, 2) через несколько десятков минут от начала эксперимента, несмотря на достаточно высокую напряженность поля в центральной части ячейки, мы наблюдаем падение скорости течения почти до нуля. Безусловно, такое снижение скорости электроосмоса является доказательством развития сильной концентрационной поляризации диафрагмы и ионита, которая приводит к еще более неравномерному распределению напряженности поля в каждой из секций ячейки и соответствующему снижению напряженности поля внутри диафрагмы и слоя катионита, т.е. к снижению скорости течения.

При заполнении ионитом III - IV секций (рис. 6.8) скорость электроосмоса снижается незначительно, что, очевидно, является отражением особенностей поляризации ионита, соприкасающегося с ионообменной мембраной (падение напряжения на центральных секциях ячейки показано на рис. 6.9).

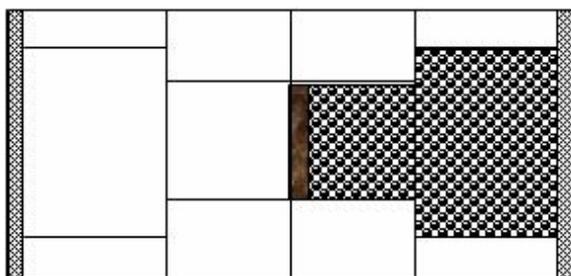


Рисунок 6.8 – Схематическое изображение ячейки при заполнении ионитом одной из центральных и боковой камеры

Более того, при контакте диафрагмы с катионитом, заполняющим III и IV секции, скорость электроосмоса не только достигает максимальных значений, но и остается достаточно стабильной (рис.6.10, кривая 1). Таким образом, следует предположить, что в этом случае происходит сочетание положительного влияния на электроосмос поляризации ионита, соприкасающегося с ионообменной мембраной, и увеличение индуцированного заряда за счет контакта ионита и диафрагмы.

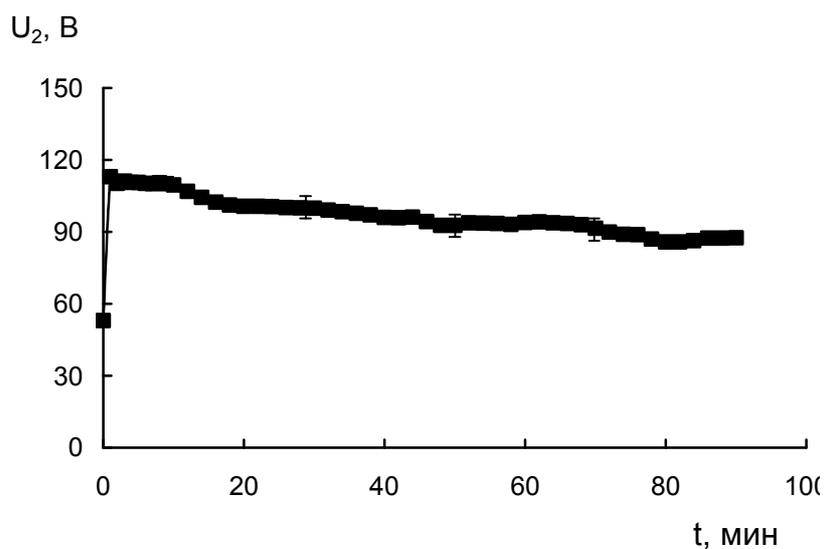


Рисунок 6.9 – Зависимость падения напряжения на центральных секциях ячейки от времени для варианта компоновки №4 (диафрагма + катионит со стороны катода) при условии заполнения катионитом III - IV секций ячейки

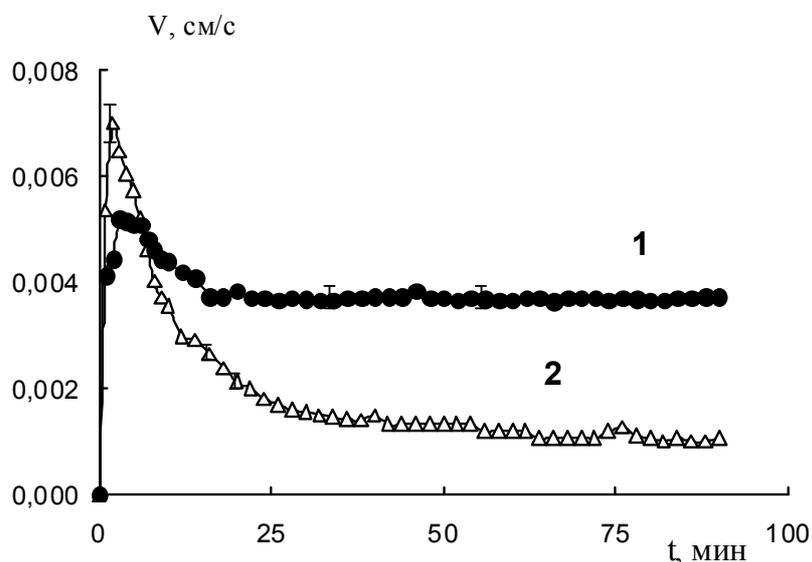


Рисунок 6.10 – Зависимость скорости электроосмоса от времени для варианта компоновки №4 (диафрагма + катионит со стороны катода):

- 1 – катионит находится в III - IV секциях ячейки;
- 2 – катионит находится только в III секции ячейки.

ВЫВОДЫ

1. Установлены особенности концентрационной поляризации и возникновения нелинейных электрокинетических явлений для объектов с разными объемными и поверхностными характеристиками.

2. Исследования электрофореза непроводящих частиц подтвердили предсказанную теоретически зависимость нелинейной составляющей скорости электрофореза от чисел Духина и Пекле. При переходе от малых к большим числам Пекле происходит качественное изменение зависимости нелинейной составляющей скорости электрофореза от поля E : при $Pe < 1$ скорость движения частиц пропорциональна E^3 , а при $Pe > 1$ возрастание скорости замедляется, достигая зависимости $E^{3/2}$.

3. Для частиц, электропроводность которых намного превышает электропроводность среды (иониты, металлические частицы), в связи с формированием значительного по плотности и протяженности индуцированного заряда, скорость нелинейного электрофореза приближается к теоретически предсказанной зависимости aE^2 и при идентичных условиях эксперимента для крупных частиц заметно превышает скорости электрофореза непроводящих частиц.

4. Обнаружено, что при напряженностях поля, обеспечивающих протекание тока через металлические сферические и цилиндрические частицы, возникает асимметричное электроосмотическое течение, профили которого не только по форме, но и по направлению отличаются от профилей у поверхности ионообменных частиц. Показано, что как угловое распределение, так и величина скорости электроосмотического течения зависят от внутренних характеристик исследуемых частиц и состава раствора электролита.

5. Установлено, что при переходе от единичных ионообменных гранул к их парам или цепочкам как профили электроосмотического течения жидкости, так и его скорость существенно зависят от взаимного

расположения гранул. В частности, при сближении двух ионообменных гранул вместо независимых электроосмотических вихрей в зазоре между ними возникает направленное электроосмотическое течение, скорость которого приблизительно равна максимальной скорости электроосмоса возле поверхности единичной гранулы.

6. Показано, что в цепочках из одинаковых гранул ионита электроосмос сохраняет нелинейный характер, однако характер электроосмотического течения и его скорость зависят от расстояния между частицами как поперек, так и вдоль направления приложенного внешнего поля. При уменьшении расстояния между частицами независимые электроосмотические потоки переходят в направленное движение жидкости между частицами, причем скорость электроосмоса уменьшается по мере продвижения к концу цепочки гранул. Теоретически показано, что падение скорости обусловлено изменением распределения тока через частицы и окружающий их раствор электролита, что приводит к ослаблению концентрационной поляризации каждой последующей пары гранул по сравнению с предыдущей.

7. В системе из разнородных гранул образуется замкнутое вихревое электроосмотическое течение. Размер области перемешивания и скорость движения жидкости контролируется взаимным расположением гранул и напряженностью внешнего электрического поля.

8. Проведенные экспериментальные исследования поляризационных процессов в системе, содержащей катионообменные мембраны, диафрагму и слой катионита, продемонстрировало их существенную зависимость не только от величины приложенного электрического поля, но и от компоновки используемых элементов, что отражается на скорости достижения квазистационарного состояния, распределении поля и интенсивности электроосмоса.

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Velocity measurement in microchannels with a laser confocal microscope and particle linear image velocimetry / S.H. Chao, M.R. Holl, J.H. Koschwanetz [et al] // Springer – Microfluidics and Nanofluidics. – 2005. – Vol.1. – P.155-160.
2. Microfluidic designs and techniques using Lab-on-a-Chip devices for pathogen detection for point-of-care diagnostics / A. Foudeh, T. Didar, T. Veres [et al] // Lab on a Chip. – 2012. – Vol.12. – P.3249–3266.
3. Microfluidic whole-blood immunoassays / H. Jiang, X. Weng, D. Li [et al] // Springer – Microfluidics and Nanofluidics. – 2011. – Vol.10. – P.941–964.
4. Microfluidic device to study arterial shear-mediated platelet-surface interactions in whole blood: reduced sample volumes and well-characterised protein surfaces / N.J. Kent, L. Basabe-Desmots, G. Meade [et al] // Springer – Biomed Microdevices. – 2010. – Vol.12. – P.987–1000.
5. Lam Y.C. Depthwise averaging approach to cross-stream mixing in a pressure-driven microchannel flow / Y.C. Lam, X. Chen // Springer – Microfluidics and Nanofluidics. – 2005. – Vol.1 (3). – P.218–226.
6. Microchip-based cellular biochemical systems for practical applications and fundamental research: from microfluidics to nanofluidics / Y. Xu, K. Jang, T. Yamashita [et al] // Springer – Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2012. – Vol. 402. – P.99–107.
7. Continuous-flow ferrohydrodynamic sorting of particles and cells in microfluidic devices / T. Zhu, R. Cheng, S. Lee [et al] // Springer– Microfluidics and Nanofluidics – online first, 2012.
8. Rubinstein I. On electro dialysis in a dispersed system / I. Rubinstein // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1977. – Vol. II 73. – P.528–544.
9. Kedem O. Electro dialysis with ion-exchange spacers / O. Kedem, I. Rubinstein, L.A. Segel // Desalination. – 1977. – Vol.27. – P.143–156.
10. Rubinstein I. Multi-phase model of a sparse ion-exchange spacer / I. Rubinstein, Y. Oren, B. Zaltzman // Journal of Membrane Science. – 2004. – Vol.239. – P.3–8.

11. Space charge effect on competitive ion transport through ion-exchange membranes / V.I. Zabolotsky, J.A. Manzanares, V.V. Nikonenko [et al] // *Desalination*. – 2002. – Vol.147. – P.387-392.
12. Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-convective versus electroosmotic instability in concentration polarization / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2007. – Vol.134-135. – P.190–200.
13. Mathematical description of ion transport in membrane systems / V. Nikonenko, V. Zabolotsky, C. Larchet [et al] // *Desalination*. – 2002. – Vol.147. – P.369-374.
14. Духин С.С., Шилов В.Н. Теория статической поляризации диффузной части тонкого двойного слоя сферических частиц / С.С. Духин, В.Н. Шилов // *Коллоидн. журн.* – 1969. – Т.31. – С. 706–713.
15. Mishchuk N.A. Perspectives of electrodialysis intensification / N.A. Mishchuk // *Desalination*. – 1998. – Vol. 117. – P.283-296.
16. Mishchuk N.A. Intensification of electrodialysis by a non-stationary electric field / N.A. Mishchuk, L.K. Koopal, F. Gonzalez-Caballero // *Colloids and Surfaces*. – 2001. - A176. – P.195 -212.
17. Мищук Н.А. Концентрационная поляризация и специфическая селективность мембран в импульсном режиме / Н.А. Мищук, С.В. Вербич, Ф. Гонзалес-Кабальеро // *Коллоидн.журн.* – 2001. – Т. 63. – С. 586-594.
18. Мищук Н.А. Развитие теории неравновесных электроповерхностных явлений / Н.А. Мищук // *Химия и технология воды*. – 1998. – Т.20, №2. – С.128-138.
19. Симонова Т.С. Нелинейный электрофорез диэлектрической и проводящей идеально поляризуемой частиц / Т.С. Симонова, С.С. Духин // *Коллоидн. журн.* – 1976. – Т.38, №1. – С.86-93.
20. Симонова Т.С. Нелинейный электрофорез ионитов / Т.С. Симонова // *Коллоидн. журн.* – 1976. – Т.38, №1. – С.94-99.
21. Духин С.С. Сильная концентрационная поляризация тонкого двойного слоя сферической частицы во внешнем электрическом поле / С.С. Духин, Н.А. Мищук // *Коллоид.журн.* – 1988. – Т. 50, №2. - С.237-244.

22. Mishchuk N.A. Electrokinetic phenomena of the second kind / N.A. Mishchuk. – In Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Arthur Hubbard Ed., Taylor & Francis. – 2002.
23. Mishchuk N.A. Electrokinetic phenomena of the second kind / N.A. Mishchuk, S.S. Dukhin. – In Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis, Delgado A. Ed., Marcel Dekker. – 2002. – P.241-248.
24. Духин С.С. Исчезновение феномена предельного тока в случае гранулы ионита / С.С. Духин, Н.А. Мищук // Коллоидн.журн. – 1989. – Т.51. – С. 659-671.
25. Mishchuk N.A. Electroosmosis of the second kind and the current through curved interface / N.A. Mishchuk, F. Gonzalez-Caballero, P.V. Takhistov // Colloids and Surfaces. – 2001. – A181. – P.131-144.
26. Mishchuk N.A. Electroosmosis of the 2nd-kind near the heterogeneous ion-exchange membrane / N.A. Mishchuk // Colloids and Surfaces. – 1998. – Vol. 140. – P. 75-89.
27. Baran A. Superfast electrophoresis of conducting particles / A. Baran, N. Mishchuk, D. Prieve // J. Colloid Interface Science. – 1998. – Vol. 207. – P. 240-245.
28. Mishchuk N.A. Electroosmosis of the second kind / N.A. Mishchuk, P.V. Takhistov // Colloids and Surfaces A. – 1995. – Vol. 95. – P. 119-126.
29. Superfast electrophoresis of ion-exchange particles / A.A. Baran, Ja.A. Babich, A.A. Tarovsky [et al] // Colloids and Surfaces. - 1992. – Vol. 68. - P.141-151.
30. Takhistov P. Electrokinetic mixing vortices due to electrolyte depletion at microchannel junctions / P. Takhistov, K. Duginova, H.-C. Chang // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol.263. – P. 133–143.
31. Мищук Н.А. Электроосмос второго рода / Н.А.Мищук, П.В. Тахистов // Химия и технология воды. – 1992. – Т.14. – С. 25-38.
32. Мищук Н.А. Электроосмотическое скольжение второго рода у поверхности гранулы ионита / Н.А. Мищук, П.В. Тахистов // Коллоидн. журн. – 1993. – Т.55, №2. – С.111-119.

33. Мищук Н.А. Электроосмос второго рода у поверхности гранулы ионита / Н.А. Мищук, П.В. Тахистов // Укр. хим. журн. – 1992. – Т.58. – С.240-246.
34. Тахистов П.В. Формирование осадка на сильно поляризованной грануле ионита / П.В. Тахистов, Н.А. Мищук // Химия технол. воды. – 1991. – Т.13. – С.624-629.
35. Таровский А.А. Двухстадийный электродиализ красителей в режиме сквозного переноса катионов / А.А. Таровский, Н.А. Мищук, В.М. Рогов // Химия и технология воды. – 1992. – Т.14, №8. – С.563-569.
36. Духин С.С. Электрофорез второго рода / С.С. Духин, Н.А. Мищук, А.А. Таровский, А.А. Баран // Коллоидн. журн. – 1987. – Т. 19. – С. 616-617.
37. Superfast electrophoresis of ion-exchanger particles / A.A. Baran., Ja.A. Babich, A.A. Tarovsky [et al] // Colloids and Surfaces. – A 1992. – Vol.62. – P.141-148.
38. Мищук Н.А., Тахистов П.В. Электроосмос второго рода в условиях интенсивного осадкообразования / Н.А. Мищук, П.В. Тахистов // Химия и технол. воды. – 1992. – Т.14. – С. 25-32.
39. Бабич Я.А. Влияние рН на подвижность ионообменных частиц в режиме электрофореза второго рода / Я.А. Бабич, А.А. Баран, Н.А. Мищук // Укр. хим. журн. – 1990. – Т.56. – С. 1034-1039.
40. Тахистов П.В., Листовничий А.В., Мищук Н.А. Диссоциация воды при концентрационной поляризации гранулы ионита / П.В.Тахистов, А.В. Листовничий, Н.А. Мищук // Химия и технол. воды. – 1990. – Т.12, № 12. – С.1070-1074.
41. Духин С.С. Электрофорез второго рода металлических частиц / С.С.Духин, А.А.Таровский, А.А. Баран // Коллоидн. журн. – 1988. – Т.50, №6. – С.1222-1227.
42. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena (IUPAC Technical Report) / A.V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, R.J. Hunter [et al] // Pure Appl. Chem. –2005. – Vol. 77, №10. – P. 1753–1805.

43. Reuss F. F. Sur un nouvel effect de l'électricité galavanique / F. F. Reuss // Mémoires de la Societé Impériale des Naturalistes de Moscu. – 1809. –Vol.2. – P. 327-337.
44. Reuss F. F. Notice sur un nouvel effect de l'électricité galvanique / F. F. Reuss. – в Сб. «Избранные статьи об электричестве». – Москва, 1809.
45. Smoluchowski M. Versuch einer matematischen theorie dar. koagulationskinetik kollider losungen / M. Smoluchowski // Z. Phys.Chem. – 1918. – Vol. 92. – P.129-131.
46. Дерягин Б.В. Электрофорез / Б.В. Дерягин, С.С. Духин. – М.: Наука, 1975. – 328с.
47. Dukhin S.S. Electrokinetic phenomena / S.S. Dukhin, B.V. Derjaguin // Surface and Colloid Science (E.Matievich ed.). New York –Toronto. – 1974. – Vol.7.
48. Lyklema J. Fundamental of Interface and Colloid Science / J. Lyklema // Academic Press. – 1995. – Vol.2. – Chapter 4.
49. Freundlich H. Kapillarchemie / H. Freundlich. – Leipzig, 1909. – 300p.
50. Gouy G. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte / G. Gouy // J.Phys. Radium. – 1910. – Vol. 9. – P. 457-465.
51. Chapman D.L. A contribution to the theory of electrocapillarity / D.L. Chapman // Phil.Mag. – 1913. – Vol.25. – P. 457-470.
52. Stern O. The theory of the electric double layer / O. Stern // Z.Electrochem. - 1924. – Vol.30. – P.508-520.
53. Grahame D.C. Theory of the Faradaic Admittance. II. Analysis of the Current-Interrupter Method / D.C. Grahame // J. Phys. Chem. – 1953. – Vol.57(3). – P. 257-260.
54. Debye P., Huckel E. Zur Theorie der Elektrolyte / P. Debye, E. Huckel // Phys.Z. – 1923. – Vol. 24. – P.185-188.
55. Overbeek J. T. / J.T. Overbeek // G. Kolloidchemie Beih. – 1943. – Vol.54. – P. 287-292.
56. Dukhin S.S. in: Derjaguin B.V. (Ed.), Research in Surface Forces,

Consultants Bureau, New York. – 1971. – Vol. 3. – P. 313-319.

57. Shaposhnik V.A. Concentration field of solutions under electro dialysis with ion-exchanger membranes / V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, D.B. Praslov // *J.Membr.Sci.* – 1995. – Vol. 101. – P.23-30.

58. Vasil'eva V.I. Limiting current density in electromembrane systems with weak electrolytes / V.I. Vasil'eva, O.V. Grigorchuk, V.A. Shaposhnik // *Desalination.* – 2006. – Vol. 192. – P.401-407.

59. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electro dialysis by means of laser-interferometry / V.I. Vasil'eva, V.A. Shaposhnik, O.V. Grigorchuk, I.P. Petrunya [et al] // *Desalination.* – 2006. – Vol. 192. – P.408-414.

60. Vasil'eva V.I. Mathematical and experimental modelling of electro dialysis with ion-exchange membranes / V.I. Vasil'eva, V.A. Shaposhnik, O.V. Grigorchuk // *Advances in Chemistry Research.* – N. Y.: Nova Science Publishers, 2007. – V.2; Edit.: David V. Zinger. – P.39-90.

61. Определение толщины диффузионного слоя в мембранной системе по данным вольтамперометрии и хронопотенциометрии / А.Э. Козмай, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская [и др.] // *Электрохимия.* – 2010. – Т. 46, № 12. – С.1477-1483.

62. Decoupling of the Nernst–Planck and Poisson Equations. Application to a membrane system at overlimiting currents / M.A. Urtenov, E.V. Kirillova, N.M. Seidova [et al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – Vol.111(51). – P.14208-14222.

63. Dukhin S.S. Electrokinetic phenomena of second kind and their applications / S.S. Dukhin // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1991. – Vol. 35. – P. 173-196.

64. Dukhin S.S. Intensification of electro dialysis based on electroosmosis of the second kind / S.S. Dukhin, N.A. Mishchuk // *J. Membr. Sci.* – 1993. – Vol. 79. – P. 199-210.

65. Rubinstein I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective interface / I. Rubinstein // *Phus. Fluids.* – 1991. –Vol.3. – P. 2301-2309.

66. Rubinstein I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F.Maletzki // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1991. – Vol.11(87). – P.2079-2087.
67. Grigin A.P. Coulomb convective instability of a binary electrolyte in a cell with plane-parallel electrodes / A.P. Grigin // Sov. Electrochem. – 1985. – Vol. 21. – P. 52.
68. Rubinstein I. Membrane Surfaces / I. Rubinstein, B.Zaltzman. – In: Soerensen T.S., editor. – Marcel Dekker, 1998.
69. Rubinstein I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // Phus. Rev. E. – 2000. – Vol.62. – P. 2238-2251.
70. Rubinstein I. Electro-osmotic slip of the second kind and instability in concentration polarization at electro dialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman // Math Models Methods Appl. Sci. – 2001. – Vol.11(2). – P.263-300.
71. The effect of ion-conducting spacers on mass transfer—numerical analysis and concentration field visualization by means of laser interferometry / V.A. Shaposhnik, O.V. Grigorchuk, E.N. Korzhov [et al] // J. Membr. Sci. – 1998. – Vol.139. – P.85-92.
72. Мищук Н.А. Объемный заряд у поверхности проводящей частицы в режиме запердельного тока / Н.А. Мищук, С.С. Духин // Коллоидн. журн.— 1990. – Т.52, № 3. – С. 497-501.
73. Духин С.С. Концентрационная поляризация проводящей частицы в запердельном режиме / С.С. Духин, Н.А. Мищук // Коллоидн. журн. – 1990. – Т.52, № 3. – С.452-456.
74. Листовничий А.В. Влияние диссоциации воды на строение области пространственного заряда вблизи поверхности мембраны / А.В. Листовничий // Доповіді Акад. Наук України. – 1989. – Сер.Б, № 2. – С.42-46.
75. Mishchuk N.A. Water dissociation at strong concentration polarisation of disperse particles / N.A. Mishchuk // Colloids and Surfaces. – 1999. – Vol.159. – P. 467-474.

76. Мищук Н.А. Диссоциация воды и электрохимические явления второго ряда / Н.А. Мищук // Химия и технология воды. – 1989. – Т.11. – С.1067-1071.
77. Тахистов П.В. Диссоциация воды при концентрационной поляризации гранулы ионита. / П.В. Тахистов, А.В. Листовничий, Н.А. Мищук // Химия и технология воды. – 1990. – Т.12. – С.1070-1074.
78. Гнусин Н.П. Электрохимия гранулированных ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк. – Киев: Наукова Думка, 1972. – 178с.
79. Leinweber F.C. Nonequilibrium Electrokinetic Effects in Beds of Ion-Permeable Particles / F.C. Leinweber, U. Tallarek // Langmuir. – 2004. – Vol.20. – P.11637-11648.
80. Concentration polarization and nonequilibrium electroosmotic slip in dense multiparticle systems / I. Nischang, U. Reichl, A. Seidel-Morgenstern [et al] // Langmuir. – 2007. – Vol.23. – P.9271-9281.
81. Field-induced disturbance of the double layer electro-neutrality and non-linear electrophoresis / V. Shilov, S. Barany, C. Grosse [et al] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol.104. – P.159-173.
82. Духин С.С. Высоковольтный импульсный электрофорез / С.С. Духин, Н.А. Мищук, Н.И. Рукобратский // Коллоид.журн. – 1988. – Т.50, №1. – С.17-24.
83. Mishchuk N.A. Electrophoresis of solid particles at large Peclet number / N.A. Mishchuk, S.S. Dukhin // Electrophoresis. – 2002. – Vol.13. – P.2012-2019.
84. Мурцовкин В.А. Электродинамические эффекты в поверхностных явлениях: дис. ... доктора физ.-мат. наук:02.00.04 / Мурцовкин Владимир Анатольевич. – Москва, 1992. – 300 с.
85. Bazant M.Z. Induced-Charge Electrokinetic Phenomena: Theory and Microfluidic Applications / M.Z. Bazant, T.M. Squires // Phys. Rev. Let. – 2004. – Vol.92. – P.066101-1-4.
86. Squires T.M. Induced-charge electro-osmosis / M.Z. Bazant, T.M. Squires // J. Fluid Mech. – 2004. – Vol. 509. – P. 217–252.

87. Neural networks for optimization of high-performance capillary zone electrophoresis methods. A new method using a combination of experimental design and artificial neural networks / J. Havel, E.M. Pen, A. Rojas-Hernandez [et al] // *Journal of Chromatography A*. – 1998. – Vol.793. – P. 317–329.
88. Mpholo M. Low voltage plug flow pumping using anisotropic electrode arrays / M. Mpholo, C.G. Smith, A.B.D. Brown // *Sensors and Actuators B*. – 2003. – Vol. 92. – P.262–268.
89. Low-voltage electroosmosis pump for stand-alone microfluidics devices / Y. Takamura, H. Onoda, H. Inokuchi [et al] // *Electrophoresis*. – 2003. – Vol. 24. – P. 185-192.
90. Brotherton C.M. Electroosmotic flow in channels with step changes in zeta potential and cross section / C.M. Brotherton, R.H. Davis // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 270. – P. 242–246.
91. Нелинейность электрофореза, обусловленная подвижностью адсорбированных ионов. Пороговая величина внешнего поля / С.С. Духин, Ю. Шурц, Ю. Пфрагнер [и др.] // *Коллоидн.журн.* – 1993. – Т.55, №6. – С.21-31.
92. Dynamics of the Electric Double Layer: Analysis in the Frequency and Time Domains / J.J. López-García, J. Horno, F. González-Caballero [et al] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – Vol.228. – P. 95-104.
93. Воробьева Т.Н. Гидродинамические особенности микроэлектрофореза и электроосмоса в переменном электрическом поле / Т.Н. Воробьева, И.Н. Влодавец, С.С. Духин // *Коллоидн. журн.* – 1970. – Т.32. – С. 189-195.
94. Dynamic Aspects of Electrophoresis and Electroosmosis: A New Fast Method for Measuring Particle Mobilities / M. Minor, A.J. van der Linde, H.P. Leeuwen [et al] // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – Vol.189. – P. 370-375.
95. Oddy M.H. A method for determining electrophoretic and electroosmotic mobilities using AC and DC electric field particle displacements / M.H. Oddy, J.G. Santiago // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 269. – P. 192-204.
96. Reppert P.M. Frequency-Dependent Electroosmosis / P.M. Reppert, F.D.

Morgan // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol.254. – P.372–383.

97. Bhattacharyya A. Oscillating laminar electrokinetic flow in infinitely extended circular microchannels / A. Bhattacharyya, J.H. Masliyah, J. Yang // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 261. – P. 12-20.

98. Oscillating laminar electrokinetic flow in infinitely extended rectangular microchannels / J. Yang, A. Bhattacharyya, J.H. Masliyah [et al] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 261. – P. 21-31.

99. Frequency-dependent laminar electroosmotic flow in a closed-end rectangular microchannel / Y.C. Marcos, K.T. Ooi, T.N. Wong [et al] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 275. – P. 679-698.

100. Ohshima H. Dynamic Electrophoretic Mobility of a Soft Particle / H. Ohshima // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 233. – P. 142-152.

101. Низкочастотный потенциал течения / С.С. Духин, В.Н. Шилов, Н.А.Мищук [и др.] // *Коллоидн.журн.* – 1984. – Т. 46. – С.659-666.

102. Мищук Н.А. Электрокинетическое преобразование энергии в отсутствии концентрационной поляризации двойного слоя / Н.А. Мищук, Б.Б. Кузьменко, Ю.Я. Еремова // *Коллоидн.журн.* – 1984. – Т.46. – С. 714-720.

103. Мищук Н.А. Низкочастотный потенциал течения при перекрытии диффузионных слоев / Н.А. Мищук, Ю.Я. Еремова, Б.Б. Кузьменко // *Коллоидн.журн.* – 1985. – Т. 47. – С. 1091-1099.

104. In: *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis* / A.S.Dukhin, V.N.Shilov, H. Ohshima [et al] // Delgado A. Ed., Marcel Dekker. – 2002. – P.493-515.

105. Polarization of the Electrical Double Layer. Time Evolution after Application of an Electric Field / V.N. Shilov, A.V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero [et al] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – Vol.232. – P.141–148.

106. Dynamic Aspects of Electrophoresis and Electroosmosis: A New Fast Method for Measuring Particle Mobilities / M Minor., A.J. van der Linde, H.P. Leeuwen [et al] // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – Vol.189. – P. 370-375.

107. Low frequency dielectric dispersion in ethylcellulose latex. Effect of pH and ionic strength / A.V. Delgado, F. González-Caballero, F.J. Arroyo [et al] // *Colloids and Surfaces A*. – 1998. – Vol.131. – P. 95-107.
108. López-García J.J. Numerical study of colloidal suspensions of soft spherical particles using the network method 2. AC electrokinetic and dielectric properties / J.J. López-García, C. Grosse, J. Horno // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol.265. – P. 341–350.
109. Dynamics of the Electric Double Layer: Analysis in the Frequency and Time Domains / J.J. López-García, J. Horno, F. González-Caballero [et al] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – Vol. 228. – P. 95-104.
110. Thin double layer theory of the wide-frequency range dielectric dispersion of suspensions of non-conducting spherical particles including surface conductivity of the stagnant layer / V.N. Shilov, A.V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero [et al] // *Colloids and Surfaces A*. – 2001. – Vol. 192. – P. 253-265.
111. Проблемы нестационарности при электрофильтрации / Н.А. Мищук, С.В. Вербич, В.Д. Гребенюк [и др.] // *Химия и технология воды*. – 1991. – Т. 13. – С. 387-392.
112. Electroremediation of clay soils / B. Kornilovich, N. Mishchuk, K. Abbruzzese [et al] // *Colloids and Surfaces A. : Physicochem. Eng. Aspects*. – 2005. – Vol. 265. – P.114–123.
113. Non- stationary electro-osmotic flow in closed cylindrical capillaries. Theory and experiment / N.A. Mishchuk, A.V. Delgado, S. Ahualli [et al] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – Vol. 309. – P. 308-314.
114. Контуш С.М. Апериодический электрофорез / С.М. Контуш, С.С. Духин, О.И. Видов // *Коллоид.журн.* – 1994. – Т. 56, №5. – С.654-660.
115. Апериодический электрофорез. Направленный дрейф дисперсных частиц в однородном переменном ангармоническом электрическом поле / С.С. Духин, А.К. Видыбида, А.С. Духин [и др.] // *Коллоидн. журн.* – 1987. – Т.49. – С. 752-755.
116. Mishchuk N.A. Nonstationary electroosmotic flow in open cylindrical

capillaries / N.A. Mishchuk, F. Gonzalez-Caballero // *Electrophoresis*. – 2006. – Vol. 27, №3. – P.650-660.

117. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites / C.A. Martin, J.K.W. Sandler, A.H. Windle [et al] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 877-886.

118. Hanna W.T. Transient Electro-osmosis in Capillary Tubes / W.T. Hanna, J.F. Osterle // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol.49. – P. 4062-4068.

119. Ivory C.F. Transient electroosmosis: The momentum transfer coefficient / C.F. Ivory // *J. Colloid Interface Sci.* – 1983. – Vol. 96. – P. 296-298.

120. Keh H.J. Transient Electrokinetic Flow in Fine Capillaries / H.J. Keh, H.C. Tseng // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 242. – P. 450-459.

121. Тихомолова К.П. Электроосмос / К.П. Тихомолова. – Л.: Химия, 1989. – 247 с.

122. Electrical field: A historical review of its application and contributions in wastewater sludge dewatering / A. Mahmoud, J. Olivier, J. Vaxelaire [et al] // *Water research*. – 2010. – Vol.44. – P.2381-2407.

123. Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils / L.M. Ottosen, H.K. Hansen, A.B. Ribeiro [et al] // *J. Hazard. Mater.* – 2001. – Vol.85. – P.291-298.

124. Sposito G. The surface chemistry of soils / G.Sposito. – Oxford: Clarendon Press, 1984. – 234 p.

125. Vane L.M. Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes / L.M. Vane, G.M. Zang // *J. Hazard. Mater.* – 1997. – Vol.55, issues 1-3. – P.1-22.

126. Full scale electrokinetic dewatering of waste sludge / M.H.M. Raats, A.J.G. van Diemen, J. Laven [et al] // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2002. – Vol.210. – P.231-241.

127. Modelling the electro-osmotically enhanced pressure dewatering of activated sludge / D. Curvers, K.C. Maes, H. Saveyn [et al] // *Chemical Engineering*

Science. – 2007. – Vol.62. – P.2267-2276.

128. Weber K. Improvement of filtration kinetics by pressure Electrofiltration / K. Weber, W. Stahl // Separation and Purification Technology. – 2002. – Vol.26. – P.69-80.

129. Gordon C.C.Y. Dewatering of a biological industrial sludge by electrokinetics-assisted filter press / C.C.Y. Gordon, Ch. Min-Cong, Y. Chun-Fu // Separation and Purification Technology. – 2011. – Vol.79. – P.177–182.

130. Cheremisinoff N.P. Liquid Filtration (second edition) / N.P.Cheremisinoff. – Boston: Butterworth-Heinemann. – 1998. – 320 p.

131. Rittirong A. Ground Improvement, Volume 3: Case Histories. Ed. Indraratna B., Chu J. / A. Rittirong, J. Shang. – London: Elsevier Science.– 2005.– P. 967-996.

132. Hung W.T. Unidirectional freezing of waste-activated sludges: effects of freezing speed / W.T. Hung, I.L. Chang, W.W. Lin // Environ. Sci. Technol. – 1996. – Vol.30. – P. 2391-2396.

133. Lee D.J. Fast freezethaw treatment on excess activated sludges: floc structure and sludge dewater-ability / D.J. Lee, Y.H. Hsu // Environ. Sci. Technol. – 1994. – Vol.28. – P. 1444-1449.

134. Ayub A.L. Dewatering of Fuel Grade Peat with Surfactants –. Adsorption and Electrokinetics / A.L. Ayub, J.D. Sheppard // Colloids and Surfaces. – 1986. – Vol.18, Issue 1. – P. 43-52.

135. Lockhart N.C. / N.C. Lockhart // Fuel. – 1982. – Vol.61, Issue 8.– P. 780-781.

136. Electrochemical strengthening of clayey sandy soils / L.G. Adamson, D.W. Quigley, H.R. Ainsworth [et al] // Eng. Geol.– 1966.– Vol.1, Issue 6. – P. 451-459.

137. Лысенко Л.Л. Гидродинамический метод регулирования pH в дисперсных системах / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук // Химия и технология воды 2009. – Т.31, № 3. – С. 245-261.

138. Mishchuk N.A. Electrohydrodynamic method of pH regulation at soil decontamination / N.A. Mishchuk, L.L. Lysenko // Colloids and Surfaces, A. –

2009. – Vol.333, № 1-3. – P. 59-66.

139. Лысенко Л.Л. Интенсификация электроосмотического течения водных растворов в концентрированных водных системах / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Е.Ф. Рында // Химия и технология воды. – 2011. – Т.33, № 3. – С.243-255.

140. Жинкин Г.Н. Электроосмотическое закрепление грунтов в строительстве / Г.Н. Жинкин. – Л.; М.: Стройиздат, 1966. – 194 с.

141. Тихомолова К.П. / К.П. Тихомолова, А.Б. Левит, В.И.Патякин [и др.] // ЖПХ. – 1976. – Т.49. – С.2709-2713.

142. Пат. 2167700 Россия, МПК⁷ B01D61/56. Способ электроосмотического осушения влажных объектов / Г.С. Казаров, Е.В. Константинов, Н.И. Тесов, В.Е.Чекмарев. – Заявл. 18. 04.2000; опубли. 27.05.2001.

143. Yoshida H. Electroosmotic dewatering under AC electric field with periodical reversal of electrode polarity / H. Yoshida, K. Kitajyo, M. Nakayama // Drying technology. – 1999. – Vol. 17. – P. 539-554.

144. Amami E. Effect of Pulsed Electric Field on the Osmotic Dehydration and Mass Transfer Kinetics of Apple Tissue / E. Amami, E. Vorobiev, N. Kechaou // Drying technology. – 2005. – Vol. 23. – P. 581-595.

145. Electroremediation of clay soils / B. Kornilovich, N. Mishchuk, K. Abbruzzese [et al] // Colloids and Surfaces, A. : Physicochem. Eng. Aspects. – 2005. – Vol. 265. – P. 114–123.

146. Li Z. Electroremediation: Removal of Heavy Metals from Soils by Using Cation Selective Membrane / Z. Li, J.W. Yu, I. Neretnieks // Environ. Sci. Technol. –1998. – Vol.32, № 3. – P. 3983–3987.

147. Электрохимическая детоксикация почв и перспективы ее развития / Л.Л. Лысенко, М.И. Пономарев, Б.Ю. Корнилович [и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 3. – С. 49-52.

148. Лысенко Л.Л. Интенсификация электроосмоса в мембранных системах / Л.Л. Лысенко, М.И. Пономарев, Б.Ю. Корнилович // Химия и технология воды. – 2002. – Т.24, № 2. – С.120-131.

149. Lysenko L.L. Electrohydrodynamic method of pH regulation at soil decontamination / L.L. Lysenko, N.A. Mishchuk // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2009. – Vol.333. – P.59–66.
150. Мищук Н.А. Гидродинамический метод регулирования pH при электроочистке природных дисперсных систем от тяжелых металлов / Н.А. Мищук, Л.Л. Лысенко // *Коллоидн. журн.* – 2009. – Т. 71, № 1. – С. 1–10.
151. Пат. №8545, Україна, МПК⁷ B09C1/00. Спосіб видалення важких металів з ґрунту / Л.Л. Лисенко, Н.О.Мищук.
152. Mishchuk N. pH regulation as a method of intensification of soil electroremediation / N. Mishchuk, B. Kornilovich, R. Klischenko // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2007. – Vol.306. – P.171–179.
153. *Electrokinetic Remediation: Basics and Technology Status* / Y.B. Acar, R.J. Gale, A.N. Alshawabkeh [et al] // *J. Hazard. Mater.* – 1995. – Vol.40. – P.117-137.
154. *Electroremediation of clay soils* / C. Abruzzese, B.Yu. Kornilovich, N.A. Mishchuk [et al] // *J. Water Chem. Technol.* – 2004. – Vol.26. – P.247-255.
155. Leinz R.W. EOCHIM: an electrochemical method for environmental application / R.W. Leinz, D.B. Hoover, A.L. Meier // *J. Geochem. Explor.* – 1998. – Vol.64. – P.421-434.
156. Akretche D.E. Influence of the solid nature in the efficiency of an electrokinetic process / D.E. Akretche // *Desalination.* – 2002. – Vol.147. – P. 381-385.
157. *Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soils* / S.K. Puppala, A.N. Alshawabkeh, Y.B. Acar [et al] // *J. Hazard. Mater.* – 1997. – Vol.55. – P. 203-210.
158. *Electroremediation of clay soils* / B.Yu. Kornilovich, N.A. Mishchuk, C. Abruzzese [et al] // *Colloids Surf. A.* – 2005. – Vol.265. – P.114-119.
159. Mishchuk N.A. Perspectives of electro dialysis intensification / N.A. Mishchuk // *Desalination.* – 1998. – Vol. 117. – P.283-296.
160. *Effects of electrophoresis and electroosmosis during alternating current iontophoresis across human epidermal membrane* / G. Yan, K.D. Peck, H.G. Zhu

- [et al] // *J. Pharmaceutical Sci.* – 2005. – Vol. 94. – P. 547-558.
161. Ellaiah P. Effect of low frequency AC electric fields on urokinase production by MPGN kidney cells / P. Ellaiah, V. Saisha, B. Srinivasul // *Process Biochemistry.* – 2003. – Vol. 39. – P.1-4.
162. Weigl B.H. Lab-on-a-chip for drug development / B.H. Weigl, R.L. Bardell, C.R. Cabrera // *Advanced Drug Delivery Reviews.* – 2003. – Vol. 55. – P. 349-377.
163. Cancer pain relief using chronic morphine infusion. Early experience with a programmable implanted drug pump / R.D. Penn, J.A. Paice, W. Gottschalk [et al] // *J. Neurosurgery.* – 1984. – Vol. 61. – P. 302-306.
164. Pikal M.J. The role of electroosmotic flow in transdermal iontophoresis / M.J. Pikal // *Advanced Drug Delivery Reviews.* – 2001. – Vol. 46. – P. 281-305.
165. Prados-Rosales R.C. Propelling devices: the heart of flow injection approaches / R.C. Prados-Rosales, J.L. Luque-García, M.D. Luque de Castro // *Analytica Chimica Acta.* – 2002. – Vol. 461. – P. 169-177.
166. Ehrfeld W. Electrochemistry and microsystems / W. Ehrfeld // *Electrochimica Acta.* – 2003. – Vol.48. – P. 2857-2868.
167. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays / B. Comiskey, J.D. Albert, H. Yoshizawa [et al] // *Nature.* – 1998. – Vol.394. – P.253-255.
168. Experimental investigation of a microfluidic driving system for bi-directional manipulation / Y.-C. Lin, W.-D. Wu, C.-P. Jen [et al] // *Sensors and Actuators A.* – 2004. – Vol. 112. – P.142–147.
169. Electrokinetic micropump and micromixer design based on ac faradaic polarization / D. Lastochkin, R. Zhou, P. Wang [et al] // *J. Applied Phys.* – 2004. – Vol.96. – P. 1730-1734.
170. Wang P. A new electro-osmotic pump based on silica monoliths / P. Wang, Z. Chen, H.-C. Chang // *Sensors and Actuators B.* – 2006. – Vol. 113. - P. 500-509.
171. Поверхностные явления и дисперсные системы / С.Н. Карбаинова, Н.П.

Пикула, Л.С. Анисимова [и др.]. – Томск: Изд. ТПУ, 2000. – С.65-81.

172. Oscillatory electroosmosis-enhanced intra/inter-particle liquid transport and its primary applications in the preparative electrochromatography of proteins / Z. Liu, G. Yin, S.H. Feng [et al] // *J.Chromatogr.* – 2001. – Vol. 921. – P. 93-98.

173. Formation of a reverse parabolic flow profile with electroosmosis in capillary zone electrophoresis and the behavior of zone progress related to the application of a pulsed electric field / T. Tsuda, S. Kitagawa, R. Dadoo [et al] // *Bunseki Kagaku.* – 1997. – Vol. 46. – P. 409-414.

174. Matsumoto H. Characterization of Novel Weak Amphoteric Charged Membranes Using zeta-Potential Measurements: Effect of Dipolar Ion Structure / H. Matsumoto, Y. Koyama, A. Tanioka // *Langmuir.* – 2001. – Vol.17. – P. 3375-3381.

175. Membrane potentials across nanofiltration membranes: effect of nanoscaled cavity structure / H. Matsumoto, Yu.-C. Chen, R. Yamamoto [et al] // *J. Molecular Structure.* – 2005. – Vol.739. – P.99–104.

176. Progress in developing improved programs for pulsed field agarose gel electrophoresis of DNA / M.F. Arshad, F.J. Dunn, R. Vega [et al] // *Electrophoresis.* – 1993. – Vol. 14. – P. 344-348.

177. Wang M. Pulsed field separation of large supercoiled and open-circular DNAs and its application to bacterial artificial chromosome cloning / M. Wang, E. Lai // *Electrophoresis.* – 1995. – Vol.16. – P. 1-7.

178. Desruisseaux C. Pulsed-field trapping electrophoresis: A computer simulation study / C. Desruisseaux, G.W. Slater // *Electrophoresis.* – 1996. – Vol.17. – P. 623-632.

179. Efficiency of particle charging by an alternating electric field charger / A. Krupa, A. Jaworek, M. Lackowski [et al] // *J.Electrostatics.* – 2005. – Vol. 63. – P. 673-678.

180. Zhou H. Lateral separation of colloids or cells by dielectrophoresis augmented by AC electroosmosis / H. Zhou, L.R. White, R.D. Tilton // *J. Col. Interface Sci.* – 2005. – Vol. 285. – P.179-191.

181. Bown M.R. AC electroosmotic flow in a DNA concentrator / M.R. Bown, C.D. Meinhart // *Microfluidics and Nanofluidics*. – 2006. – Vol.2, № 6. – P. 513-523.
182. Influence of electric field type on the assembly of single walled carbon nanotubes / M.S. Kumar, T.H. Kim, S.H. Lee [et al] // *Chem. Phys. Let.* – 2004. – Vol. 383. – P. 235-239.
183. Wu M.-H. Electroviscous effect of nematic liquid crystals in the slit-viscometer / M.-H. Wu, K. Koseki, T. Amari // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol.438-439. – P.396-402.
184. Huang J.P. AC electrokinetics of the microparticles in electrorheological solids / J.P. Huang, K.W. Yu // *Phys. Letters A*. – 2004. – Vol. 333. – P. 347-353.
185. Szekely1 L. Study of the electroosmotic flow as a means to propel the mobile phase in capillary electrochromatography in view of further miniaturization of capillary electrochromatography systems / L. Szekely1, R. Freitag // *Electrophoresis*. – 2005. – Vol.26. – P. 1928–1939.
186. Tallarek U. Perspective on concentration polarization effects in electrochromatographic separations / U. Tallarek, F.C. Leinweber, I. Nischang // *Electrophoresis*. – 2005. – Vol. 26. – P.391-404.
187. Chen G. Effect of Intraparticle Porosity and Double Layer Overlap on Electrokinetic Mobility in Multiparticle Systems / G. Chen, U. Tallarek // *Langmuir*. - 2003. – Vol. 19. – P.10901-10908.
188. Rapid inorganic ion analysis using quantitative microchip capillary electrophoresis / E.X. Vrouwe, R. Luttge, W. Olthuis [et al] // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol. 1102. – P. 287-293.
189. Электроконцентрирование в области пространственного заряда как метод интенсификации адсорбционной очистки от ионизированных примесей / С.С. Духин, Н.А. Мищук, Н.А. Клименко [и др.] // *Химия и технология воды*. – 1989. – Т.11. – С.885-892.
190. An AC electroosmotic micropump for circular chromatographic applications / S. Debesset, C.J. Hayden, C. Dalton [et al] // *Lab on a Chip (Miniaturisation for*

Chemistry, Biology & Bioengineering). – 2004. – Vol. 4. – P.396-405.

191. Pribyl M. Nonlinear phenomena and qualitative evaluation of risk of clogging in a capillary microreactor under imposed electric field / M. Pribyl, D. Snita, M. Marek // *Chemical Engineering Journal*. – 2005. – Vol. 105. – P. 99–109.

192. Neural networks for optimization of high-performance capillary zone electrophoresis methods. A new method using a combination of experimental design and artificial neural networks / J. Havel, E.M. Pen, A. Rojas-Hernandez [et al] // *Journal of Chromatography A*. – 1998. – Vol.793. – P. 317-329.

193. Motomizu S. Electrophoretic mobility study on ion–ion interactions in an aqueous solution / S. Motomizu, T. Takayanagi // *Journal of Chromatography A*. – 1999. – Vol. 853. – P. 63-69.

194. Determination of limiting mobilities and dissociation constants of 21 amino acids by capillary zone electrophoresis at very low pH / I. Zuskova, A. Novotna, K. Vcelakova [et al] // *J. Chromatography B*. – 2006. – Vol. 841. – P.129-134.

195. Ghosal S. Fluidmechanics of electroosmotic flow and its effect on band broadening in capillary electrophoresis / S. Ghosal // *Electrophoresis*. – 2004. – Vol.25. – P.214–228.

196. Yao S.H. Porous glass electroosmotic pumps: theory / S.H. Yao, J.G. Santiago // *J. Colloid Interface Sci*. – 2003. – Vol. 268. – P.133-138.

197. Porous glass electroosmotic pumps: design and experiments / S.H. Yao, D.E. Hertzog, S.L. Zeng [et al] // *J. Colloid Interface Sci*. – 2003. – Vol.268. – P. 143-152.

198. Laser D.J. A review of micropumps / D.J. Laser, J.G. Santiago // *J. Micromech. Microeng*. – 2004. – Vol.14. – P. R35.

199. Electrohydrodynamics of binary electrolytes driven by modulated surface potentials / N.A. Mortensen, L.H. Olesen, L. Belmon [et al] // *Phys. Rev*. – 2005. – E 71. – P. 056306.

200. Mortensen N.A. Transport coefficients for electrolytes in arbitrarily shaped nano and micro-fluidic channels / N.A. Mortensen, L.H. Olesen, H. Bruus // *New J. Phys*. – 2006. – Vol. 8. – P.37-49.

201. Brown B.D. Pumping of water with ac electric fields applied to asymmetric pairs of microelectrodes / B.D. Brown, C.G. Smith, A.R. Rennie // *Phys. Rev.* – 2000. – E 63. – P.016305.
202. On-chip collection of particles and cells by AC electroosmotic pumping and dielectrophoresis using asymmetric microelectrodes / E.M. Melvin, B.R. Moore¹, K.H. Gilchrist [et al] // *Biomicrofluidics*. – 2011. – Vol.5, №3. – P.034113.
203. Squires T.M. Breaking symmetries in induced-charge electro-osmosis / T.M. Squires, M.Z. Bazant // *J. Fluid Mech.* – 2006. – Vol. 560. – P. 65-73.
204. Bazant M.Z. AC electro-osmotic flow. In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics* / M.Z. Bazant. – Vol.1. – P.8-20.
205. Chu K.T. Nonlinear electrochemical relaxation around conductors / K.T. Chu, M.Z. Bazant // *Phys. Rev. E.* – 2006. – Vol. 74. – P. 011501.
206. Williams S. AC dielectrophoresis Lab-on-Chip devices. In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics* / S.Williams. – Vol.1. – P.1-8.
207. Bazant M.Z. Theoretical prediction of fast 3D AC electro-osmotic pumps / M.Z. Bazant, Y. Ben // *Lab on a Chip (Miniaturisation for Chemistry, Biology & Bioengineering)*. – 2006. – Vol. 6. – P.1455-1460.
208. Kilic M.S. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages: I. Double-layer charging / M.S. Kilic, M.Z. Bazant, A. Ajdari // *Phys. Rev.E.* – 2007. – Vol. 75. – P. 021502.
209. Okkels F. Scaling behaviour of optimally structured catalytic microfluidic reactors / F. Okkels, H. Bruus // *Phys. Rev. E.* – 2007. – Vol. 75. – P. 016301.
210. Olesen L.H. A high-level programming-language implementation of topology optimization applied to steady-state Navier–Stokes flow. / L.H. Olesen, F. Okkels, H. Bruus // *Int. J. Numer. Methods Engineering.* – 2006. – Vol. 65. – P.975-1001.
211. Pumping of liquids with traveling-wave electroosmosis / A. Ramos, H. Morgan, N.G. Green [et al] // *J. Applied Physics.* – 2005. – Vol. 97. – P.084906 -1-8.
212. Roberts R.M. Wave-enhanced interfacial transfer / R.M. Roberts, H.-C.

Chang // Chem. Engin. Sci. – 2000. – Vol. 55. – P. 1127-1141.

213. Ajdari A. Pumping liquids using asymmetric electrode arrays / A. Ajdari // Phys. Rev. – 2000. – E 61. – P. R45.

214. An integrated AC electrokinetic pump in a microfluidic loop for fast and tunable flow control / V. Studer, A. Pepin, Y. Chen [et al] // Analyst. – 2004. – Vol.129. – P.944-952.

215. Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes / N.G. Green, A. Ramos, A. Gonzalez [et al] // Phys. Rev. – 2000. - E 61. – P. 4011-4019.

216. Studer A. Fabrication of microfluidic devices for AC electrokinetic fluid pumping / A. Studer, C.Y. Pepin, A. Ajdari // Microelectron. Eng. – 2002. – Vol. 61. – P.915-920.

217. Мищук Н.А. Особенности электроосмоса второго рода возле одной и двух гранул ионита / Н.А. Мищук, Н.О. Барина // Коллоидн. журн. – 2005. – Т. 67. – С.192-200.

218. Mishchuk N.A. Electrokinetic Phenomena of the Second Kind. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition; Taylor & Francis: New York / N.A. Mishchuk. – 2006. – Vol.3. – P. 2180 - 2190.

219. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system / Ph. Sistat, A. Kozmai, N. Pismenskaya [et al] // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol.53. – P.6380-6390.

220. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko [et al] // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol.285. – P.247–258.

221. Barragán V.M. Effect of an AC perturbation on a desalination electro dialysis process / V.M. Barragán, C.R. Bauza, J.L. Imana // Desalination. – 2002. – Vol.142. – P. 235-244.

222. Walters W.R. Concentration of radioactive aqueous wastes. Electromigration through ion-exchange membranes / W.R. Walters, D.W. Weiser, I.J. Marek // Ind. Eng. Chem. – 1955. – Vol.47. – P.61-67.

223. Demineralization of water by electrodialysis with ion-exchange membranes, grains and nets / V.A. Shaposhnik, N.N. Zubets, B.E. Mill [et al] // *Desalination*. – 2001. – Vol.133. – P.211-214.
224. Rubinstein I. Electric fields in and around ion-exchange membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, O. Kedem // *J. Membr. Sci.* – 1997. – Vol.125. – P.17-21.
225. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – Наука: Москва, 1996. – 392 с.
226. Mishchuk N.A. Nonstationary electroosmotic flow in closed cylindrical capillaries / N.A. Mishchuk, F. González-Caballero // *Electrophoresis*. – 2006. – Vol.27. – P.661-671.
227. Теоретический анализ особенностей электроосмотического транспорта жидкостей через диафрагму / Н.А. Мищук, Л.Л. Лысенко, Б.Ю. Корнилович [и др.] // *Химия и технология воды*. – 2002. – Т.24, № 4. – С.328-351.
228. Духин С.С. Концентрационная поляризация тонкого двойного слоя дисперсной частицы при больших числах Пекле / С.С. Духин, Н.А. Мищук, Е.К. Жолковский // *Коллоид. журн.* – 1987. – Т.49. – С.865-871.
229. Духин С.С. Конвективно-диффузионный потенциал и вторичный двойной электрический слой в условиях электрофореза при больших числах Пекле / С.С. Духин, А.С. Духин, Н.А. Мищук // *Коллоидн. журн.* – 1988. – Т.50. – С.1-7.
230. Симонова Т.С. Нелинейная поляризация диффузной части тонкого двойного слоя сферической частицы / Т.С. Симонова, С.С. Духин // *Коллоидн. журн.* – 1976. – Т.38. – С.79-86.
231. Духин С.С. Нелинейный электрофорез твердых сферических частиц. В «Физика твердого тела» / С.С. Духин, Т.С. Симонова, И.Т. Горбачук. – Педагогический институт, Киев. – 1972. – С.113-126.
232. Мищук Н.А. Электрофорез сферических непроводящих дисперсных частиц при сильной концентрационной поляризации двойного слоя / Н.А. Мищук, С.С. Духин // *Коллоид. журн.* – 1988. – Т.50. – С.1111-1118.

233. Barany S. Electrophoresis in strong electric fields / S. Barany // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol.147-148. – P.36-43.
234. Dukhin S.S. Electrophoresis at large peclet numbers / S.S. Dukhin // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1991. – Vol. 36. – P. 219-248.
235. Мищук Н.А. Теоретическое и экспериментальное исследование нелинейного электрофореза / Н.А. Мищук, Н.О. Баринова // *Коллоидн. журн.* – 2011. – Т.70, №1. – С.74-82.
236. Мищук Н.А. Диссоциация воды и электрохимические явления второго рода / Н.А. Мищук // *Химия и технол. воды.* – 1989. – Т. 11. – С. 1067-1075.
237. Simons R. Water splitting in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochim. Acta.* – 1985. – Vol.30. – P.275-282.
238. Tanaka Y. Concentration polarization and water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis / Y. Tanaka, M. Seno // *J.Chem.Soc.Farad. Trans.* – 1986. – Vol.82. – P.2065-2071.
239. Жолковский Э.К. Эффект кислотно-основной генерации на биполярных мембранах / Э.К. Жолковский, В.И. Ковальчук // *Электрохимия.* – 1988. – Т.24. – С.74-78.
240. Баринова Н.О. Электроосмос вблизи сферической и цилиндрической металлических поверхностей / Н.О. Баринова, Н.А. Мищук, Т.А. Несмеянова // *Коллоидный журнал.* – 2008. – Т.70, №6. – С.748-755.
241. Мурцовкин В.А. О критерии идеальной поляризуемости проводящих частиц / В.А. Мурцовкин // *Коллоидный журнал.* – 1991. – Т.53, №6. – С.1138-1143.
242. Мурцовкин В.А. Переходный режим обтекания металлических частиц в переменном электрическом поле // В.А. Мурцовкин, Г.И. Мантров // *Коллоидный журнал.* – 1992. – Т.54, №4. – С.136-144.
243. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К.Феттер. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
244. Rubinstein I. Electroconvective instability in oncentration polarization and nonequilibrium electro-osmotic slip / I. Rubinstein, B. Zaltzman, I. Lerman //

Phys. Rev. – 2005. – E 72. – 011505, P.1-19.

245. Дейнега Ю.Ф. Электрофоретическое осаждение металлополимеров / Ю.Ф. Дейнега, З.Р. Ульберг, В.Р. Эстрела-Льопис. – К.: Наукова думка, 1976. – 255с.

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

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

248. 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. Баринава // Коллоидный журнал. – 2013. – Т.75. – С.740-756.

249. Zaltzman B. Electro-osmotic slip and electroconvective instability / B. Zaltzman, I. Rubinstein // J. Fluid Mech. – 2007. – Vol.579. – P.173-226.

250. Mishchuk N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena / N.A. Mishchuk // Advances in Colloid and Interface Science. – 2010. – Vol.160. – P.16-39.

251. Marcos C.Y. Dynamic aspects of electroosmotic flow in rectangular microchannels / C.Y. Marcos, T.N. Wong, K.T. Ooi // J. Engineering Sci. – 2004. – Vol.42. – P.1459-1481.

252. Мищук Н.А. Электроосмотический транспорт жидкости через систему диафрагма – ионит / Н.А. Мищук, Л.Л. Лысенко // Химия и технология воды. – 2004. – Т.26, №4. – С.360-377.