

УДК 517.958:532; 512.62

РЕКУРРЕНТНЫЕ ПОЛИНОМЫ В МОДЕЛИРОВАНИИ ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ

д-р техн. наук, доц. С.Г. ЕХИЛЕВСКИЙ, В.В. АЛЬХОВКО
(Полоцкий государственный университет)

Получено и исследовано новое семейство рекуррентных полиномов, возникающих при математическом моделировании динамической сорбционной активности регенеративных патронов изолирующих дыхательных аппаратов. Соотношение между полиномами сведено к соотношению между их коэффициентам. Записано точное решение последнего через числа сочетаний.

Задача динамики сорбции лежит в основе многих промышленных и природоохранных технологий. В частности, хемосорбенты на основе супероксидов щелочных металлов весьма перспективны для создания изолирующих дыхательных аппаратов, коллективных средств защиты дыхания, систем регенерации атмосферы и т.п. Потенциальный спрос на подобного рода изделия весьма значителен - это химически- и пожароопасные производства, служба газа, подразделения спасателей. Наконец, крупные административные здания, гостиницы на случай пожара должны быть оснащены индивидуальными изолирующими средствами защиты дыхания.

Благодаря высокой плотности твердых веществ химический способ резервирования кислорода компакнее баллонного, что при тех же массе и габаритах может обеспечивать значительно большие сроки защитного действия. К сожалению, в настоящее время это не так. В существующих аппаратах потенциальный защитный ресурс используется не более чем на треть. Как показано в работах авторов, основной из причин такого положения является перегрев и спекание гранулированного пористого кислородсодержащего вещества (продукта) под действием выделяющегося в процессе хемосорбции экзотермического тепла [1, 2]. Для существенного улучшения процесса регенерации воздуха требуется комплексное теоретико-экспериментальное и численное исследование процессов тепло- и массопереноса разворачивающихся при вступлении выдыхаемого воздуха в химическую реакцию с кислородсодержащим продуктом.

Обычно динамика сорбции теоретически исследуется методами математической физики, что даже в простейших случаях (постоянство скорости течения, концентрации примеси на входе в сорбент, однородность последнего и т.п.) сопряжено со значительными математическими трудностями. Все сводится к решению системы дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих кинетику сорбции и баланс поглощаемой примеси. В частности, в приближении постоянной температуры работающего слоя сорбента для реакции первого порядка и линейных изотерм сорбции такая система сводится к уравнению [3]:

$$-\omega'_{\xi} = e^{-\tau} \left(e^{-\xi} + \int_{\gamma}^{\tau} e^{\tau} d_{\tau} \omega \right), \quad (\tau \geq \gamma). \quad (1)$$

В нем ω – приведенная концентрация CO_2 ; τ и ξ – безразмерные время и координата, введенные в [1]; γ – момент формирования квазистационарного профиля ω . В реальности ему соответствует время протекания первой порции воздуха через регенеративный патрон. Объем последнего сопоставим с объемом одного выдоха. Выдох длится секунды, аппарат работает часами, т.е. $\gamma \approx 10^{-4}$ (подробнее см. [2]) и загрязненностью патрона в момент времени $\tau = \gamma$ можно пренебречь. В чистом патроне скорость сорбции пропорциональна ω , что при постоянной скорости фильтрации обеспечивает экспоненциальный спад концентрации

$$\omega(\xi, \gamma) = e^{-\xi}. \quad (2)$$

Начальное условие (2) следует дополнить очевидным граничным

$$\omega(0, \tau) = 1, \quad (3)$$

означающим, что на вход в патрон поступает «неочищенный» воздух.

Система (1) – (3) имеет найденное в [1] единственное решение:

$$\omega(\xi, \tau) = e^{-\xi} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \left(1 - e^{-\tau} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right), \quad (4)$$

согласно которому эволюция концентрации примеси строго детерминирована.

Вместе с тем совершенно очевидно, что элементарный акт сорбции - существенно случайное событие, и как указывалось в [4], возможен статистический подход к описанию динамики этого явления. В его рамках глубина проникновения примеси в поглощающий слой является величиной случайной. Закон ее распределения, характеризуемый дифференциальной функцией распределения, непосредственно связан с приведенной концентрацией примеси в толще поглотителя и может быть получен вариационно из условия экстремальности энтропии.

Чтобы обозначить место данной статьи в исследовании динамической сорбционной активности, систематизируем имеющиеся публикации с точки зрения реализуемого в них подхода к проблеме.

Традиционно исследования динамической активности поглощающего слоя осуществлялись в двух основных направлениях. Первое посвящено кинетике явления и связано с выяснением и дальнейшей детализацией механизма сорбции. Согласно сложившимся представлениям [5, 6], при пропускании газовой примеси через сорбент возможны адсорбция, абсорбция, капиллярная конденсация, хемосорбция и пр. В реальных сорбентах параллельно задействованы несколько (или даже все) из перечисленных механизмов переноса и связывания сорбтива. Поэтому универсальных количественных теорий кинетики сорбции не существует. Это обстоятельство стимулирует построение феноменологических моделей, основные из которых подробно освещены в сборниках и монографической литературе последних лет [7, 8].

Усилия, предпринимаемые для построения феноменологических моделей, привели к созданию второго, заложенного Тихоновым, Жуховицким и Забежинским [9] направления исследования динамической сорбционной активности. Его основой является математический аппарат, использующий теорию уравнений в частных производных. Для ряда моделей были доказаны теоремы существования, единственности и устойчивости решения задач динамики сорбции с данными начальными и краевыми условиями [10]. Последнее оказалось важным при формулировании условий применимости разностных схем и основанных на них численных методах, реализуемых с применением ЭВМ [11, 12]. Широкое применение информационных технологий обусловлено субъективными причинами (численные эксперименты дешевле натуральных и организационно доступнее) и объективной необходимостью, связанной с неустойчивостью (ранимостью) процессов, разворачивающихся в толще кислородсодержащего продукта, и невозможностью по этой причине установки в регенеративном патроне средств для сбора неискаженной информации.

В дальнейшем были предложены модели, более полно учитывающие все этапы массопереноса в процессе сорбции. Например, в [13], учтены внешняя и внутренняя диффузии, а также гидродинамическая дисперсия сорбтива при обтекании зерен сорбента. Существенно при этом, что в некоторых случаях [14] ни одна из стадий сорбции не является лимитирующей, т.е. необходимо их комплексное рассмотрение. При наличии химических реакций к перечисленным факторам добавляются новые, связанные с определением скорости, теплового эффекта реакции, порядка ее протекания и пр. При этом следует иметь в виду, что феноменологическая теория нужна для оптимизации рабочего процесса изолирующего респиратора, т.е. в ее рамках необходимо рассмотреть переменную концентрацию CO_2 на входе в регенеративный патрон (пропуск, поступая на вдох, монотонно увеличивает содержание углекислого газа в выдыхаемом воздухе), а также неоднородное и нестационарное распределение скорости воздушного потока [15, 16]. Методы, которыми проблема переменных параметров исследовалась ранее, крайне математизированы [17, 18]. В частности, при наличии на входе переменной составляющей вредной примеси обратная задача динамики сорбции не имеет единственного решения [10]. То есть сама увязка теории с рабочим процессом в конкретном аппарате оказывается не вполне корректной, что требует применения еще более специфического математического аппарата [19]. Концептуально новое решение проблемы переменных параметров предложено в работах [4, 20].

Вернемся к статистическому подходу для описания динамической сорбционной активности. Впервые декларированный в [4] и отчасти реализованный в [21,22] этот подход с точки зрения авторов может

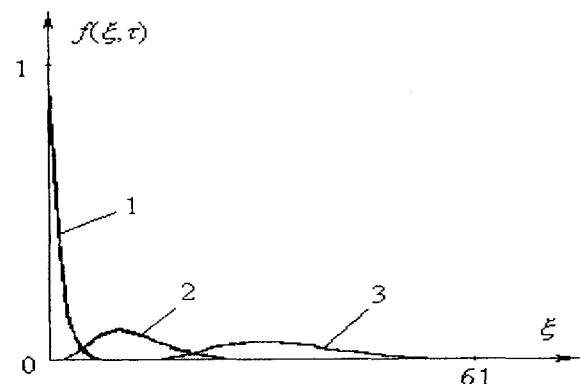


Рис. 1. Эволюция плотности вероятности элементарного акта сорбции: 1 - $\tau = 0$; 2 - $\tau = 10$; 3 - $\tau = 30$

привести к созданию третьего, идейно нового направления в общей проблематике динамической сорбционной активности. Очевидно, что приведенную концентрацию $\omega(\xi, \tau)$ можно интерпретировать как статистическую вероятность проникновения в поглощающий слой на глубину ξ . Соответственно $1 - \omega(\xi, \tau)$ есть вероятность поглощения примеси таким слоем сорбента, а

$$f(\xi, \tau) = \frac{\partial(1 - \omega(\xi, \tau))}{\partial \xi} \quad (5)$$

– плотность вероятности элементарного акта сорбции или дифференциальная функция распределения. Ее эволюция, построенная с помо-

стью (4), представлена на рис. 1. Видно, как экспоненциальное распределение в полном соответствии с законом больших чисел трансформируется в нормальное. Его математическое ожидание и дисперсия являются функциями времени, подлежащими определению. Знание асимптотики $f(\xi, \tau)$ многократно улучшает сходимость фигурирующих в (4) двойных рядов. В результате скорость численных экспериментов, как и сами их возможности, выводятся на качественно иной уровень. Оригинальность предлагаемого подхода не вызывает сомнений. Экстремальность энтропии наиболее распространенных в статистике распределений известна в теории информации. Однако глубокая связь наиболее общих следствий конкретных моделей сорбции с основными теоремами теории вероятностей остается непрослеженной.

В соответствии с рис. 1, для исследования асимптотики приведенной концентрации при больших временах удобно исключить в (4) экспоненциальную зависимость от координаты

$$\omega(\xi, \tau) = e^{-\tau} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} Q_n(\tau) \tag{6}$$

где $Q_n(\tau)$ – некоторые функции, которые можно определить, подставив (6) в (1) и воспользовавшись условиями (2), (3). В частности

$$Q_0(\tau) = e^{\tau}, \tag{7}$$

так как согласно (3) и (6)

$$\omega(0, \tau) = 1 = e^{-\tau} Q_0(\tau).$$

Следует заметить, что подобная задача решалась в [23] со следующим итогом

$$\omega(\xi, \tau) = e^{-\xi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} P_n(\xi), \quad P_n(\xi) = \sum_{k=0}^n P_{nk} \xi^k, \quad P_{nk} = \frac{1}{k!} \sum_{l=k}^n C_n^l (-1)^{n-l},$$

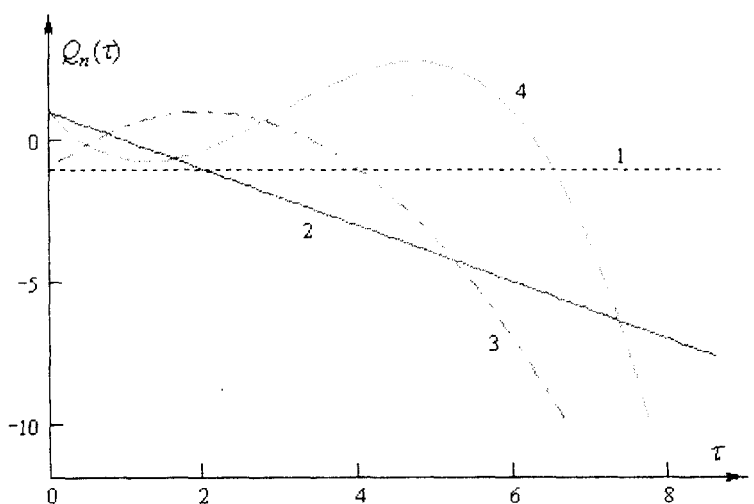
где C_n^l – числа сочетаний.

Действуя по аналогии с [23], подставим (6) в (1), выполним частное дифференцирование и приравняем выражения при одинаковых степенях ξ . При этом имея в виду гладкость функции $\omega(\xi, \tau)$ и малость параметра γ , положим в (1), (2) $\gamma = 0$. В результате получим рекуррентное соотношение

$$Q_{n+1}(\tau) - Q_n(0) - Q_n(\tau) - (-1)^n + \int_0^{\tau} Q_n(\tau) d\tau \tag{8}$$

Вместе с (7) оно позволяет последовательно определить все $Q_n(\tau)$ до какого угодно номера

$$Q_1(\tau) = -1, \quad Q_2(\tau) = -\tau + 1, \quad Q_3(\tau) = -\frac{\tau^2}{2} + 2\tau - 1, \quad Q_4(\tau) = -\frac{\tau^3}{6} + \frac{3\tau^2}{2} - 3\tau + 1, \quad \dots \tag{9}$$



Соответствующие графики изображены на рис. 2.

Для проведения численных экспериментов процедуру рекуррентного определения полиномов нужно формализовать.

С этой целью от соотношения (8) между полиномами перейдем к соответствующей рекуррентной связи между их коэффициентами Q_{nk} .

Последние введем согласно

$$Q_n(\tau) = \sum_{k=0}^{n-1} Q_{nk} \tau^k, \tag{10}$$

при этом, в частности (см. (9))

$$Q_{10} = -1. \tag{11}$$

Рис. 2. Рекуррентные полиномы для моделирования динамической сорбционной активности: n -ная кривая показывает $Q_n(\tau)$

Подставим (10) в (8), выполним интегрирование и приравняем коэффициенты при одинаковых степенях τ в левой и правой частях полученного равенства

$$Q_{n+1,0} = (-1)^{n+1}, \quad Q_{n+1,n} = \frac{Q_{n,n-1}}{n} = -\frac{1}{(n-1)!}, \quad (n = 1, 2, \dots); \quad (12)$$

$$Q_{n+1,k} = -Q_{nk} + \frac{Q_{n,k-1}}{k}. \quad \left(\begin{array}{l} n = 2, 3, \dots \\ k = 1, 2, \dots, n-1. \end{array} \right). \quad (13)$$

Вместе с (11) формулы (12), (13) определяют и позволяют запрограммировать последовательное вычисление всех коэффициентов рекуррентного полинома любого порядка. Например, для $n = 1$ с помощью (12) получим коэффициенты второго полинома:

$$Q_{20} = 1; \quad Q_{21} = \frac{Q_{10}}{1} = -1, \quad (14)$$

где учтено (11).

Аналогично для $n = 2$ и $k = 1$, используя (14), на основе (12), (13) найдем коэффициенты третьего полинома:

$$Q_{30} = (-1)^3 = -1; \quad Q_{31} = -Q_{21} + \frac{Q_{20}}{1} = 2; \quad Q_{32} = \frac{Q_{21}}{2} = -\frac{1}{2}. \quad (15)$$

Действуя в том же русле, для $n = 3$ с помощью (13) в случаях $k = 1$ и $k = 2$ соответственно получим

$$Q_{41} = -Q_{31} + \frac{Q_{30}}{1} = -3; \quad Q_{42} = -Q_{32} + \frac{Q_{31}}{2} = \frac{3}{2}. \quad (16)$$

Видно, что между формулами (9) и (14) – (16), как это и должно быть, имеет место полное соответствие.

Соотношения (12), (13) решают проблему численного счета. Но для теоретических исследований полезно записать решение (8) в общем виде и в аналитической форме.

Для этого сравним новое решение (6) с ранее полученным (4):

$$\omega = e^{-\xi} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \left(1 - e^{-\tau} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right) = e^{-(\xi+\tau)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \sum_{k=n}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} = e^{-\tau} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} Q_n(\tau).$$

Сократив обе части последнего равенства на $e^{-\tau}$ и считая, что справа – разложение Маклорена по степеням ξ , запишем

$$Q_m(\tau) = \left(e^{-\xi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \sum_{k=n}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} \right)_{\xi=0}^{(m)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} \left(e^{-\xi} \sum_{n=0}^k \frac{\xi^n}{n!} \right)_{\xi=0}^{(m)}. \quad (17)$$

Отсюда при $m = 0$ снова определим

$$Q_0(\tau) = e^{\tau}.$$

Для остальных m используем биномиальную формулу для производной произведения

$$(fg)^{(m)} = \sum_{l=0}^m C_m^l f^{(m-l)} g^{(l)}. \quad (18)$$

Полагая в (18)

$$f = e^{-\xi}, \quad g = \sum_{n=0}^k \frac{\xi^n}{n!},$$

путем непосредственных вычислений получим

$$\left((e^{-\xi})^{(m-l)} \right)_{\xi=0} = (-1)^{(m-l)}, \quad \left(\left(\sum_{n=0}^k \frac{\xi^n}{n!} \right)^{(l)} \right)_{\xi=0} = \theta(k-l),$$

где θ – функция Хэвисайда.

С учетом последних результатов преобразуем (17):

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} \sum_{l=0}^m C_m^l (-1)^{m-l} \theta(k-l) = \sum_{k=0}^m \frac{\tau^k}{k!} \sum_{l=0}^k C_m^l (-1)^{m-l} = \sum_{k=0}^{m-1} \frac{\tau^k}{k!} \sum_{l=0}^k C_m^l (-1)^{m-l}. \quad (19)$$

При получении последнего равенства в (19) использовано известное свойство сочетаний:

$$\sum_{l=0}^m C_m^l (-1)^{m-l} = 0.$$

Сравнив (19) с выражением (10) для полинома, найдем точное решение рекуррентных соотношений (12), (13), записанное в аналитической форме:

$$Q_{nk} = \frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_n^l (-1)^{n-l} \quad \left(\begin{array}{l} n = 1, 2, \dots \\ k = 0, 1, 2, \dots, n-1 \end{array} \right). \quad (20)$$

Результаты расчетов по формулам (20), а также на основе рекуррентной процедуры (11) – (13) представлены на рис. 3.

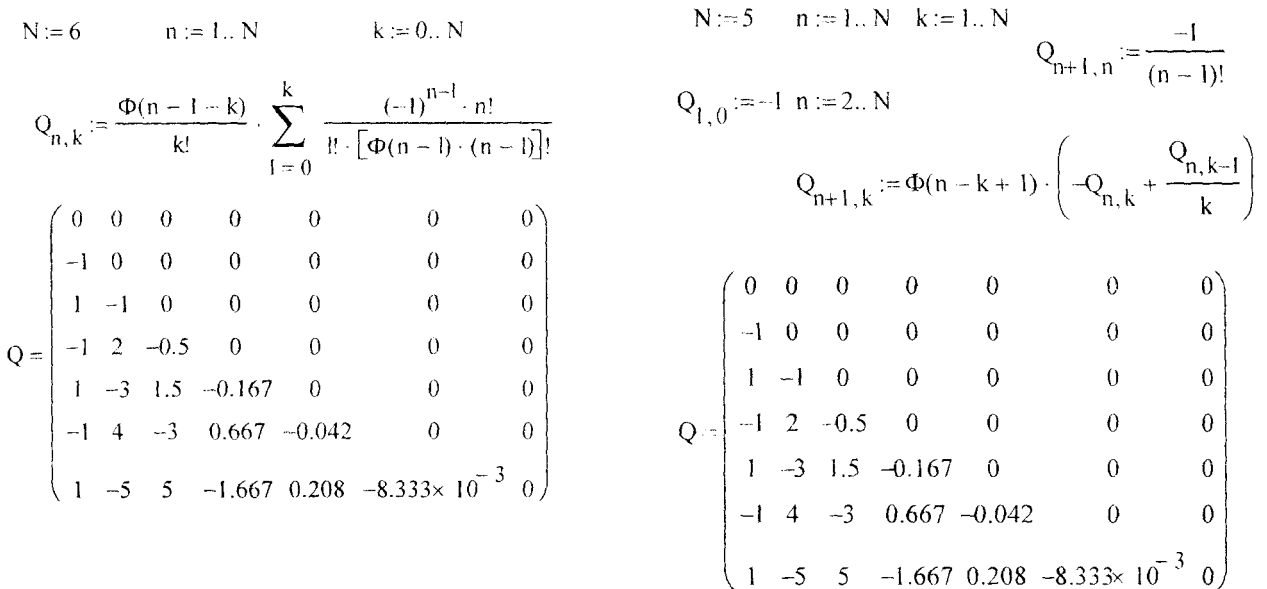


Рис. 3. Результаты вычисления коэффициентов Q_{nk} в среде пакета MathCAD: $\Phi(x)$ – встроена функция Хэвисайда

Нетрудно убедиться, что представленные матрицы коэффициентов полиномов Q_{nk} , вычисленные на основе рекуррентной процедуры (11) – (13) и непосредственно по формуле (20), совпадают.

Для строгого доказательства последнего утверждения выполним проверку. Подставим (20) в левую часть (13):

$$Q_{n+1k} = \frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^{n+1-l} = \frac{1}{k!} (-1)^{n+1} + \frac{1}{k!} \sum_{l=1}^k C_{n+1}^l (-1)^{n+1-l}. \quad (21)$$

Из определения C_n^l следует справедливость равенства

$$C_{n+1}^l = C_n^{l-1} + C_n^l \quad (l = 1, 2, \dots).$$

С его помощью преобразуем правую часть (21):

$$Q_{n+1k} = \frac{(-1)^n}{k!} + \frac{1}{k!} \sum_{l=1}^k C_n^l (-1)^{n-l} + \frac{1}{k!} \sum_{l=1}^k C_n^{l-1} (-1)^{n-(l-1)}.$$

Внесем первое слагаемое под знак первой суммы, а во второй осуществим замену $i = l - 1$:

$$Q_{n+1k} = -\frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_n^l (-1)^{n-l} + \frac{1}{k(k-1)!} \sum_{l=0}^{k-1} C_n^l (-1)^{n-l}.$$

В итоге, преобразовав с помощью (20) правую часть последнего равенства, тождественно получим (13).

Результаты вычислений по формулам (6), (10), (20) в графической форме представлены на рис. 4, 5. Заметим, что использование вместо (20) соотношений (11) – (13) заметно увеличивает скорость счета.

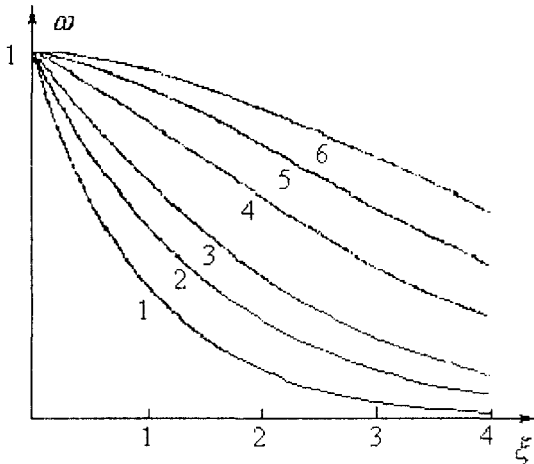


Рис. 4. Эволюция приведенной концентрации CO₂ в воздухе, протекающем через кислородсодержащий продукт:

1 – $\tau = 0.01$; 2 – $\tau = 0.5$; 3 – $\tau = 1$;
4 – $\tau = 2$; 5 – $\tau = 3$; 6 – $\tau = 4$

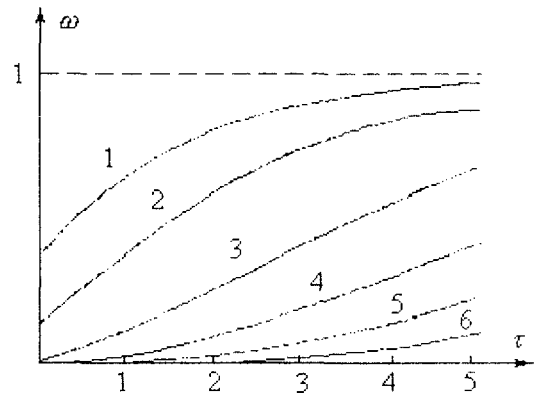


Рис. 5. Зависимость величины проскока CO₂ от времени при различных значениях безразмерной координаты:

1 – $\xi = 1$; 2 – $\xi = 2$; 3 – $\xi = 4$;
4 – $\xi = 6$; 5 – $\xi = 8$; 6 – $\xi = 10$

Видно, что вначале CO₂ оседает в основном в передних слоях продукта, где спад концентрации максимален. И лишь по мере исчерпания их поглотительного ресурса процесс сорбции смещается вглубь регенеративного патрона. Физиология дыхания такова, что критическим является условие

$$\omega(\eta, \tau) = 0,375, \tag{22}$$

в котором η – безразмерная длина патрона. Ее величина зависит от природы и количества применяемого сорбента. Числовые значения параметра η существующих дыхательных аппаратов в различных режимах их работы определены в [2]. При достижении фигурирующего в (22) проскока нормальная жизнедеятельность становится невозможной. Разрешив это уравнение относительно τ , можно для данного η определить срок защитного действия дыхательного аппарата.

Разумная интерпретируемость полученных результатов говорит о правильности новых решений и адекватности предложенной модели динамической сорбционной активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пак В.В., Ехилевский С.Г. Об использовании ресурса шахтных респираторов с химически связанным кислородом // Изв. вузов. Горный журнал. - 1996. - № 1. - С. 66 - 71.
2. Значения феноменологических параметров модели хемосорбции в регенеративных патронах шахтных респираторов / В.В. Пак, С.Г. Ехилевский, Э.Г. Ильинский, Е.И. Конопелько // Изв. вузов. Горный журнал, - 1998. - № 11 - 12. - С. 108-112.
3. Пак В.В., Ехилевский С.Г. Изотерма сорбции и концепция работающего слоя в шахтных регенеративных дыхательных аппаратах // Изв. Донецкого горного ин-та. - 1996. - № 2. - С. 13-18.
4. Ехилевский С.Г. Регенерация нестационарных потоков воздуха // Изв. Донецкого горного ин-та. - 1998, - №2. - С. 53 - 58.
5. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. - М.: ГИТТЛ, 1954. - 201 с.
6. Смит Дж. Теория хемосорбции. - М.: Мир, 1983. - 333 с.

7. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. - М.: Физматгиз, 1962. - 456 с.
8. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. - М.: Химия, 1972.-198 с.
9. Жуховицкий А.А., Забежинский Я. Л., Тихонов А.Н. Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала. I // Журнал физической химии. - 1945. - № 19. вып. 6. - С. 253 - 261.
10. Денисов А.М., Лукшин А.В. Математические модели однокомпонентной динамики сорбции. - М.: Изд-во Московского ун-та, 1989. - 72 с.
11. Олефадехан О.А., Сусу А.А. Численное решение математической модели динамики сорбции для трехкомпонентной системы в гетерофазной среде // Теоретические основы химической технологии. - 2004. - Т. 38, №2. - С. 151 - 162.
12. Ехилевский С.Г. Численный расчет концентрации CO_2 в регенеративном патроне шахтного респиратора. Ч. 1. Рекуррентные соотношения // Изв. Донецкого горного ин-та. - 1997. - № 1, - С. 67-72.
13. Золотарев П.П., Радушкевич Л.В. Вывод общих уравнений динамики адсорбции для неподвижной зернистой пористой среды // Журнал физической химии. - 1970. - Т. 44, № 4. - С. 1071 - 1076.
14. Венецианов В.Е. Метод лимитирующей стадии в динамике сорбционных процессов. Сообщение 1 // Изв. АН СССР. Сер. Химия. -1980. - № 8. - С. 1709 -1713.
15. Диденко Н.С. Регенеративные респираторы для горноспасательных работ. - М.: Недра, 1990. - 160 с.
16. Ехилевский С.Г. Математическая модель шахтного самоспасателя с маятниковой схемой воздуховодной части // Изв. вузов. Горный журнал. - 2000. - № 6. - С. 46 - 49.
17. Громов Ю.А. Решение уравнений фронтальной «-компонентной динамики сорбции с учетом размывающих эффектов для ленгмюровских изотерм смеси при стационарном движении фронтов и внутридиффузионной кинетике // Журнал физической химии. - 1995. - Т. 69, № 2. - С. 318 - 320.
18. Гонтман А.И. Математическая модель смешаноидиффузионной динамики ионообменной сорбции // Журнал физической химии. - 1995. - Т. 69. № 10. - С. 1811 - 1814.
19. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.-Наука, 1979. - 288 с.
20. Ехилевский С.Г. Проблема переменных параметров в математической модели хемосорбции. Ч. 1. Регенерация атмосферы в дыхательном контуре шахтного респиратора // Изв. Донецкого горного ин-та. - 1997, - №2. - С. 43 - 49.
21. Ехилевский С.Г. Динамика сорбции вредной примеси с точки зрения экстремальности энтропии // Проблемы экологии. - 1999. - № 2. - С. 56 - 58.
22. Ехилевский С.Г. Хемосорбция CO_2 в частично отработанном патроне шахтного респиратора // Уголь Украины, - 1998. - № 11. - С. 27-28.
23. Математическая модель рабочего процесса изолирующего шахтного респиратора / В.В. Пак, С.Г. Ехилевский, В.К. Овчаров, А.Э. Ильинский // Изв. вузов. Горный журнал. 1994. - Вып. I. - С. 54- 57.