

УДК 541.13:621.359.7

ЛАЗЕРНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2001 г. В.И. Васильева, В.А. Шапошник, О.В. Григорчук, М.Д. Малыхин

Воронежский государственный университет

В статье представлен обзор исследований и новые результаты по применению метода лазерной интерферометрии для решения актуальных задач кинетики электродиализа. Дан анализ экспериментальных значений параметров диффузионного пограничного слоя и представлены результаты по измерению концентрационных полей в электромембранных системах и в системе гранула ионообменника – раствор.

Прогноз специалистов отводит мембранным методам доминирующую роль в технологии разделения веществ будущего столетия. Аргументами в пользу этого служат наибольшая в сравнении с известными методами экологическая целесообразность и высокая эффективность использования материалов [1].

Эффективность мембранных процессов в значительной степени определяется скоростью массопереноса через межфазную границу раствор – мембрана. Существуют два различных подхода к анализу явления переноса. Один исходит из средних величин, другой принимает концепцию локальных величин, образующих поле. Подход с использованием средних величин не всегда позволяет продуктивно решать задачи кинетики электродиализа, не дает понимания сущности процесса, а иногда не представляет возможности даже сформулировать исходные понятия и простейшие утверждения [2]. К тому же традиционные методы анализа, позволяющие определять средние концентрации, находятся в противоречии с полевыми концепциями, лежащими в основе кинетики ионообменных и мембранных процессов. Только привлечение концепции концентрационного поля позволяет во многих случаях понять механизм процесса и дать практические рекомендации для конструирования эффективных электродиализаторов.

Наиболее информативным методом экспериментального исследования концентрационных полей в растворах является лазерная интерферометрия. О'Брайен и Шпиглер [3,4] впервые применили этот метод для измерения профилей концентрации на границе ионообменная мембрана-раствор, показав, что лазерная интерферометрия является надежным методом изучения процессов массопереноса, позволяющим регистрировать изменения концентрационных полей.

Количественные интерферометрические измерения распределения концентрации и экспериментальную проверку решения краевой задачи расчета концентрационного поля в пограничном диффузионном слое мембраны при естественной конвекции проводились Лерхе и Вольфом [5,6]. Авторы [7] также отдавали предпочтение исследованию одной мембраны, а Клифтон и Санчес [8-10] проводили эксперименты в оптической ячейке, моделирующей канал электродиализатора с межмембранным расстоянием 1 см. Принципиальное отличие от реальных электродиализаторов, имеющих межмембранное расстояние 0,04 – 0,09 см и мелкий масштаб изображения привели к принципиально иным выводам, чем были необходимы для оптимизации процесса. Изучение состояния примембранных слоев в широком диапазоне токов проводилось авторами [10-12]. Лазерная интерферометрия нашла применение для исследования электромембранных систем с поверхностно-активными веществами [13] и в широком интервале дисперсности компонентов [14].

Существенным является то, что все проводимые измерения ограничены однокомпонентными растворами в изотермических условиях, а реальные объекты электродиализа с ионообменными мембранами представляют собой многокомпонентные системы. Нами разработан метод локально-распределительного анализа для исследования сложных систем, содержащих два или три компонента в растворе, а также двухкомпонентных растворов в неизотермических условиях, когда возникает необходимость одновременного измерения концентрационных и температурных полей. В настоящей статье представлен обзор новых возможностей и результатов, полученных нами при исследовании электромембранных процессов методом лазерной интерферометрии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка для лазерной интерферометрии представляет собой интерферометр Маха-Цендера, оптическую ячейку, регистрирующее устройство (фотоаппарат, видеокамера). В качестве монохроматических источников света были использованы перестраиваемый аргоновый лазер с длиной волн 480,0 нм и 520,0 нм, лазер непрерывного действия на парах кадмия – 441,6 нм и гелий – неоновый лазер с длиной волны 632,8 нм.

Интерферограммы раствора секции деионизации электродиализатора представляют собой реальное концентрационное поле в некотором масштабе, который должен быть определен предварительной градуировкой. Так как изменение показателя преломления зависит не только от изменения концентрации, но и температуры, то градуировка интерферометра проводилась по смещению интерференционной полосы-метки при последовательном пропускании через оптическую ячейку стандартных растворов различных концентраций и температур. Градуировочный график выражал функциональную линейную зависимость относительного сдвига интерференционной полосы S_i от толщины оптической ячейки b и локальных концентраций или температур X_k ($X_1=C_1$, $X_2=C_2$, $X_3=\Delta T$):

$$S_i = b \sum_{k=1}^f \gamma_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, 3 \dots f)_n \quad (1)$$

где γ_{ik} – парциальные чувствительности, измеряемые при пропускании стандартных растворов. Были определены интервалы концентраций и температур, для которых смещение интерференционной полосы являлось линейной функцией при различных длинах волн. Искомые локальные концентрации и температуры в диффузионных пограничных слоях находили по уравнению Крамера.

Для получения корректно интерпретируемых интерферограмм условия эксперимента выбирались таким образом, чтобы свести к минимуму оптические погрешности [15]. При проведении локально-распределительного анализа многокомпонентных систем нами были подобраны условия для максимальной чувствительности определения, которая определяется абсолютным значением детерминанта матрицы парциальных чувствительностей γ_{ik} . При возрастании чувствительности минимизируется влияние погрешностей измерения на точность оценки концентрации компонентов. Для веществ с нормальной дисперсией показателя преломления чувствительность определения растет с увеличением спектрального интервала, на который отстоят друг от друга длины волн используемых источников света. Для двухкомпонентного

раствора хлоридов натрия и кальция применение гелий-неонового лазера ($\lambda = 637,8$ нм) и в качестве второго монохроматического источника света лазера на парах кадмия ($\lambda = 441,6$ нм) вместо аргонового лазера ($\lambda = 480,0$ нм) повышает чувствительность определения в 1,8 раза.

Анализ всей совокупности проведенных серий лазерно-интерферометрических определений позволил сделать вывод, что величина относительного стандартного отклонения при определении локальных концентраций находилась в интервале 0,01 – 0,12. Относительное стандартное отклонение толщин диффузионных пограничных слоев составляло 0,02-0,10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Возможности разработанной методики для проведения локально-распределительного анализа в сложных электромембранных системах показаны ниже:

$$\begin{aligned} S_1/b(\lambda_1) &= \gamma_{11}C_1 + \gamma_{12}C_2 + \gamma_{13}\Delta T \\ S_2/b(\lambda_2) &= \gamma_{21}C_1 + \gamma_{22}C_2 + \gamma_{23}\Delta T \\ S_3/b(\lambda_3) &= \gamma_{31}C_1 + \gamma_{32}C_2 + \gamma_{33}\Delta T \end{aligned} \quad (2)$$

Внутри рамки 1 показан принцип анализа с применением одного монохроматического источника света, который мы использовали для измерения концентрационного распределения и толщин диффузионных пограничных слоев в однокомпонентных растворах на границе с селективными мембранами при изотермических условиях.

Рис. 1 показывает типичную интерферограмму раствора секции деионизации при электродиализе с ионообменными мембранами. Область пространства, в которой происходит резкое изменение концентрации, называют диффузионным пограничным слоем, представления о котором в электрохимии были вве-

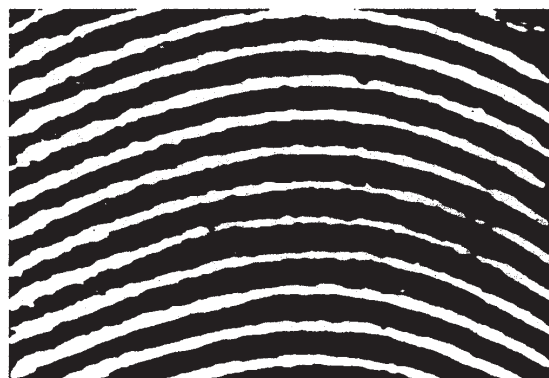


Рис. 1. Типичная интерферограмма раствора секции обессоливания при электродиализе с ионообменными мембранами

дены Нернстом [16]. Им было принято допущение о линейной зависимости концентрации внутри диффузионного слоя и постоянной величине градиента концентрации. В рамках более общей теории конвективной диффузии концепция Нернста представляет удобную идеализацию и используется при описании транспорта веществ на границе раствора и твердой фазы. При этом размеры диффузионного пограничного слоя являются одной из важнейших кинетических характеристик диффузионной кинетики, определяющей величину плотности потока вещества на межфазной границе

$$j = D(C_0 - C_s) / \delta_N, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии, C_s – концентрация вещества на границе раствор – твердая фаза, C_0 – концентрация вещества за пределами диффузионного слоя, δ_N – эффективная толщина диффузионного слоя. Уменьшение толщины диффузионного слоя приводит к повышению скорости и эффективности процесса.

В большинстве случаев размеры диффузионного слоя рассчитывают из крайних задач диффузионной кинетики по известным экспериментальным результатам массопереноса, а затем вновь используют при количественном описании процессов. Метод лазерной интерферометрии является фактически единственным способом, который позволяет получить корректную экспериментальную информацию.

Рис.2 показывает зависимости толщины диффузионного пограничного слоя, нормированной на межмембранное расстояние, от скорости и координаты по направлению подачи раствора в гладком канале при ламинарном гидродинамическом режиме течения. Так как интерферограмма, градуированные по эталонам длины, показывают принципиальную нелинейность распределения концентрации внутри диффузионного слоя, то толщина диффузионного слоя Нернста определяется как расстояние от межфазной границы до точки пересечения касательных к концентрационному профилю на границе раздела фаз и в глубине раствора. Реальные диффузионные пограничные слои δ имеют большие размеры, причем концентрация внутри диффузионного слоя асимптотически приближается к начальной концентрации раствора. Вследствие этого размеры диффузионного пограничного слоя в некоторой степени зависят от допущения о степени приближения к асимптотическому значению. В электрохимии в качестве толщины реального диффузионного пограничного слоя принимается расстояние от межфазной поверхности до точки в растворе с концентрацией $0,99C_0$ [17].

Нами установлено отношение эффективных и реальных толщин диффузионных слоев для разных классов электролитов, которое находится в интервале $0,56 \pm 0,06$, что согласуется с соотношением $\delta_N = 0,57\delta_r$, характерным для вертикальных металлического элек-

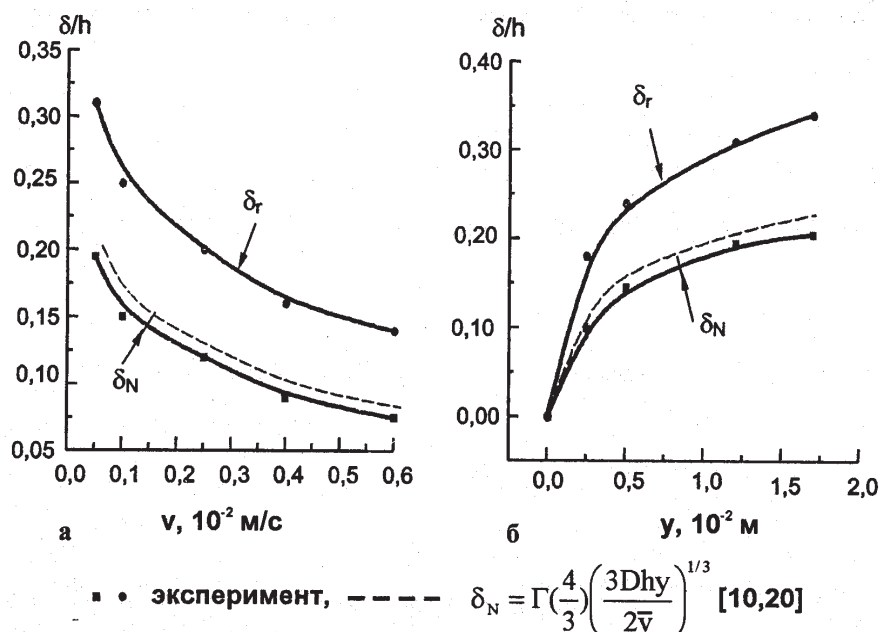


Рис. 2. Зависимость толщины диффузионного пограничного слоя на границе раствора хлорида натрия с катионообменной мембраной МК-40 от скорости подачи раствора C_0 (NaCl) = $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л на расстоянии $y = 1,1 \cdot 10^{-2}$ м от входа в канал (а) и от координаты по направлению подачи раствора (б) при $v = 6,31 \cdot 10^{-4}$ м, $i = 4,7 \text{ А/м}^2$, $h = 1,5 \cdot 10^{-3}$ м.

трода и изолированной ионообменной мембраны в условиях естественной конвекции [18,19].

Эффективная толщина диффузионного слоя может быть рассчитана по формуле [10,20]

$$\delta_N = \Gamma \left(\frac{4}{3} \right) \cdot \left(\frac{3 \cdot D \cdot h \cdot y}{2 \cdot v} \right)^{0,33} \quad (4)$$

где Γ – специальная функция, y – координата по направлению подачи раствора, v – средняя скорость пропускания раствора, h – межмембранное расстояние.

Сравнение экспериментальных данных, представленных на рис.2, с помощью статистического распределения Пирсона показало их достоверное согласование с решением для ламинарного течения в канале (4), в отличие от зависимости, выявленной в работе [11] для изолированной мембраны, имеющей показатель степени 0,5 для скорости подачи раствора. Выявленные разные количественные закономерности массопереноса объясняются различием гидродинамических условий в канале электродиализатора с малым межмембранным расстоянием и для изолированной мембраны. Выражение (4) справедливо для оценки эффективной толщины диффузионного слоя в условиях, не допускающих перекрытия диффузионных слоев, которые в мембранном канале формируются у поверхности обеих мембран. На малых расстояниях от плоскости ввода раствора в секцию они имеют небольшую величину и в середине существует область, в которой не происходят концентрационные изменения (рис.3). При больших расстояниях от входа диффузионные слои увеличиваются до тех пор, пока не происходит их перекрытие. После этого максимальная концентрация в потоке изменяется и исчезают области пространства, где не происходит обессоливания или концентрирования, а само понятие диффузионного пограничного слоя теряет смысл. Перекрытие диффузионных слоев является важным условием для глубокого обессоливания [21]. Обращает внимание факт различия толщин диффузионных слоев на границах с мембранами разной полярности, что не учитывает выражение (4) и конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания [22]. Несимметричность концентрационных профилей в растворе секции деионизации проявляется в образовании большего градиента концентрации и, соответственно, скорости массопереноса, у мембраны с большей разностью чисел переноса противоионов в мембране и растворе [23].

Из данных, представленных на рис.2, видно, что увеличением скорости подачи раствора в секцию деионизации нельзя добиться принципиального увеличения скорости диффузионного массопереноса, так как толщина диффузионного слоя асимптотически приближается к постоянной величине.

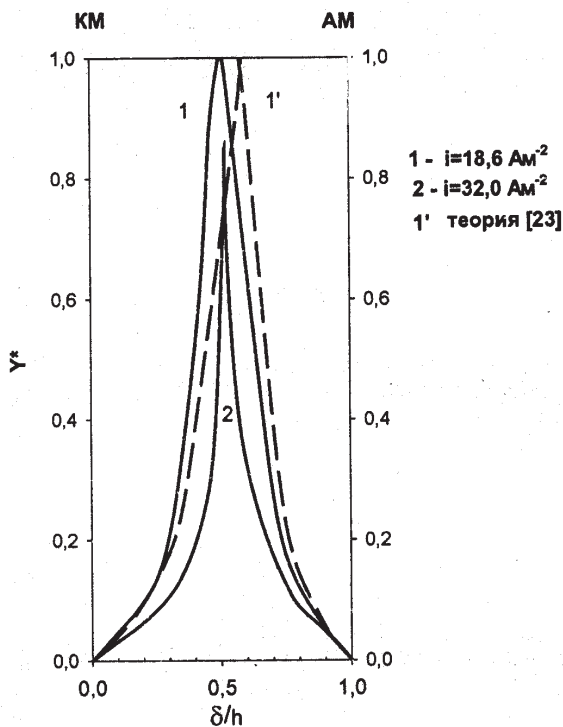


Рис. 3. Изменение толщин диффузионных слоев у катионообменной (КМ) и анионообменной (АМ) мембран в канале обессоливания по координате подачи раствора хлорида натрия при $C_0(\text{NaCl}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $v = 6,2 \cdot 10^{-4}$ м/с, $h = 1,5 \cdot 10^{-3}$ м

Введение в канал ионопроводящих спейсеров вызывает интенсификацию массопереноса из-за периодического прерывания диффузионных слоев и образования рециркуляционных зон в отличие от гладкого канала, для которого наблюдается монотонное увеличение толщины диффузионного слоя и уменьшение локальной скорости массопереноса по его длине (рис.4,5). В канале со спейсерами в межмембранном пространстве существуют зоны пониженного и повышенного массопереноса, возникновение которых обусловлено особенностями поля течения раствора [24]. В этом случае метод лазерной интерферометрии является единственным источником точной информации, так как в зависимости от положения участка поверхности относительно спейсера локальная скорость массопереноса может изменяться в 2–3 раза. Исследование влияния геометрических размеров ионообменных спейсеров на скорость массопереноса выявило оптимальные геометрические параметры элементарной ячейки спейсера при отношении расстояния между центрами соседних спейсеров l к межмембранному расстоянию h в интервале $3,5 < l/h < 4,0$.



Рис. 4. Интерферограмма раствора хлорида натрия в секции деионизации электродеионизатора с ионопроводящими спейсерами при пропускании электрического тока.

$C_0(\text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $i = 16,7 \text{ A/m}^2$; $Re=5$; $l = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ м} \leq y \leq 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

Особенно эффективно применение в качестве спейсеров ионообменных сеток с объемной проводимостью и сеток с ионообменными гранулами, помещенными в их отверстия [25]. Для интерпретации процессов прохождения электрического тока в подобных системах, а также при электролизе с межмембранной засыпкой секций обессоливания смешанным слоем гранулированных ионообменников нами предложен новый метод измерения распределения концентраций и толщин диффузионных слоев на границе раствора с гранулой ионообменника [26]. Проведенные методом лазерной интерферометрии исследования показали, что поведение гранулы в поле постоянного электрического тока является близким к процессам, протекающим в системе мембрана – раствор. Рис.6 показывает интерферограмму гранулы катионообменника КУ-2 в медной форме при наложении на нее градиента электрического потенциала. В отличие от предположения протекания сферически симметричной ионообменной реакции [27] на одной из

сторон гранулы формируется диффузионный слой с положительной дивергенцией потока масс (деионизация), а на противоположной стороне – с отрицательной дивергенцией потока массы (концентрирование). Принципиальным отличием электропереноса через гранулу ионообменника в сравнении с ионообменной мембраной является то, что на полюсах гранулы толщина диффузионного пограничного слоя равна нулю и концентрационная поляризация отсутствует. Процессы, протекающие на экваторах гранулы ионообменника в поле постоянного тока, подобны процессам, протекающим на ионообменных мембранах в тех же условиях. Измерения толщин диффузионных пограничных слоев на границе раствора с гранулами ионообменников выявили периодический характер зависимости от полярного угла (рис.7). Сложный характер полученной зависимости в настоящее время не дает возможности теоретического

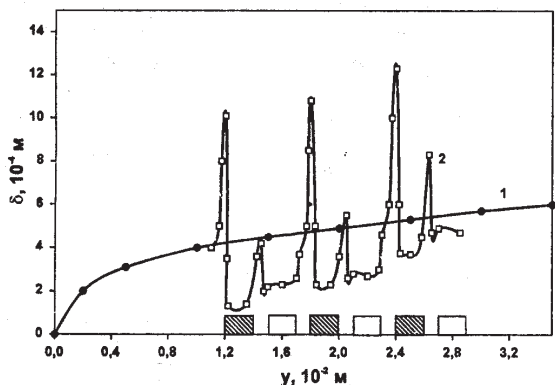


Рис. 5. Зависимость реальной толщины диффузионного пограничного слоя y катионообменной мембраны МК-40 от координаты по направлению подачи раствора в гладком канале (1) и в канале с ионопроводящими спейсерами (2) при $C_0(\text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $i = 16,7 \text{ A/m}^2$, $Re=5$, $l = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$



Рис. 6. Интерферограмма гранулы катионообменника в растворе $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л сульфата меди при протекании постоянного электрического тока с плотностью 100 A/m^2

сторон гранулы формируется диффузионный слой с положительной дивергенцией потока масс (деионизация), а на противоположной стороне – с отрицательной дивергенцией потока массы (концентрирование). Принципиальным отличием электропереноса через гранулу ионообменника в сравнении с ионообменной мембраной является то, что на полюсах гранулы толщина диффузионного пограничного слоя равна нулю и концентрационная поляризация отсутствует. Процессы, протекающие на экваторах гранулы ионообменника в поле постоянного тока, подобны процессам, протекающим на ионообменных мембранах в тех же условиях. Измерения толщин диффузионных пограничных слоев на границе раствора с гранулами ионообменников выявили периодический характер зависимости от полярного угла (рис.7). Сложный характер полученной зависимости в настоящее время не дает возможности теоретического

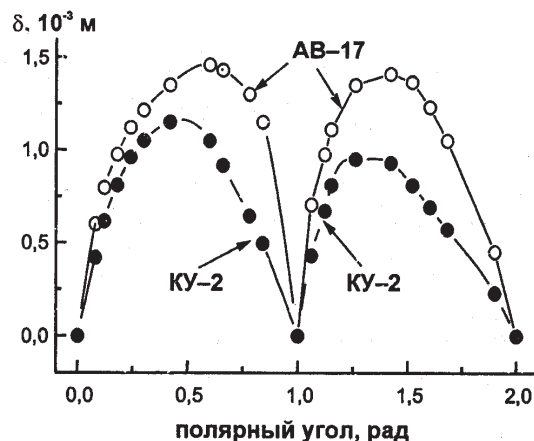


Рис. 7. Зависимость толщины диффузионного пограничного слоя от полярного угла в растворе CuSO_4 на границе с гранулами ионообменников КУ-2 и АВ-17 при плотности тока $i = 50,0 \text{ A/m}^2$, $C_0(\text{CuSO}_4) = 5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и скорости подачи раствора $v = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$

прогнозирования толщин диффузионных слоев в растворе на границе с гранулой и позволяет сделать вывод о необходимости экспериментальных измерений их величин методом лазерной интерферометрии.

Помимо толщин диффузионного слоя метод одночастотной лазерной интерферометрии позволяет проводить измерения других кинетических характеристик мембранного транспорта – локальных чисел переноса [28], локальных чисел Шервуда [29], коэффициентов диффузии [30-31]. Была разработана методика измерения предельных диффузионных токов по минимальному значению поверхностной концентрации, которая оказалась особенно информативна для случаев, когда традиционные способы не позволяют провести измерения [32]. Дан анализ барьерного эффекта при миграции амфолитов через ионообменные мембраны [33]. Необходимым оказалось использование лазерной интерферометрии для проверки корректности математических моделей электродиализа, которые были развиты как полевые, но не могли быть проверены и оставались в рамках гипотез [15,23,24].

Рамка 2 на схеме (2) ограничивает область применения лазерной интерферометрии с двумя монохроматическими источниками света, которая позволяет проводить измерения концентрационных полей в двухкомпонентных растворах при изотермических условиях. Метод двухчастотной лазерной интерферометрии дает возможность экспериментального моделирования электрообменного разделения ионов [15, 34] и позволяет определять парциальные предельные плотности тока каждого из компонентов раствора по минимальному значению его поверхностной концентрации на границе мембрана – раствор. Рис.8 показывает распределение концентраций хлоридов натрия и кальция в диффузионном пограничном слое у катионообменной мембраны. При малых плотностях тока у межфазной поверхности катионообменной мембраны в растворе секции обессоливания наблюдали парадоксальное явление концентрирования хлорида натрия. Этот эффект был предсказан в работах В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкого и Н.П. Гнусина [35] и объяснен большей избирательностью катионообменной мембраны МК-40 к ионам кальция в сравнении с ионами натрия. Эксперимент, проведенный методом лазерной интерферометрии, верифицировал эту теорию. При больших плотностях тока эффект концентрирования не наблюдается, но сохраняется преимущество электромиграции ионов кальция через катионообменную мембрану.

Внутри рамки 3 представлены разработанные нами принципы применения двухчастотной лазерной интерферометрии для одновременного измерения concentra-

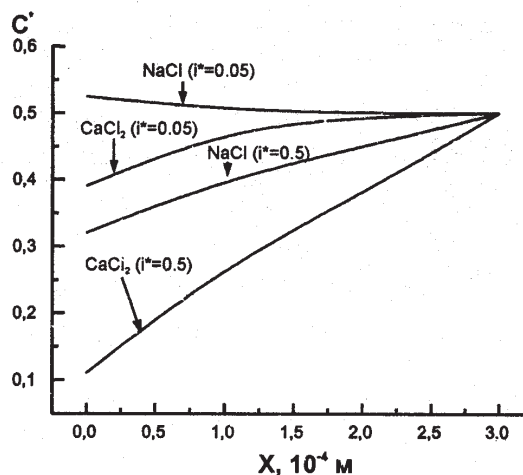


Рис. 8. Концентрационные профили растворов хлоридов кальция и натрия на границе с катионообменной мембраной МК-40 при плотностях тока $0,05i_{lim}$ и $0,5i_{lim}$: C_0 (NaCl) = $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, C_0 (CaCl₂) = $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $v = 8,0 \cdot 10^{-4}$ м/с, $y = 1,1 \cdot 10^{-2}$ м

ционного и температурного полей однокомпонентного раствора. Были впервые экспериментально определены концентрационное и температурное распределения в диффузионном слое биполярной мембраны МБ-3, работающей в режиме генерации H^+ и OH^- ионов [36].

Исследование концентрационной поляризации ионообменных мембран при электродиализе раствора одного электролита при плотностях тока выше предельных диффузионных приводит к необходимости применения трех монохроматических источников. Причиной этого является необратимая диссоциация молекул воды на межфазной поверхности мембран. Кроме того, в условиях нелинейной поляризации продуцируется джоулево тепло, что объясняет необходимость применения трех монохроматических источников света. Результатом работы является измерение концентрационного распределения обессоливаемого электролита и генерируемых при необратимой диссоциации воды на межфазной границе кислот и оснований, температурного поля на разных стадиях поляризации электрообменной системы, разработка новых методов измерения предельных токов по началу генерации ионов среды или теплоты на межфазных границах (рис.9) [37].

Предложенный нами метод многочастотной интерферометрии имеет свои пределы точности измерения, обусловленные ограниченностью оптического диапазона в спектре электромагнитных волн, однако расширение метода в сторону ультрафиолетовой и инфракрасной области открывает перед ним практически неограниченные возможности для исследования процессов в многокомпонентных системах.

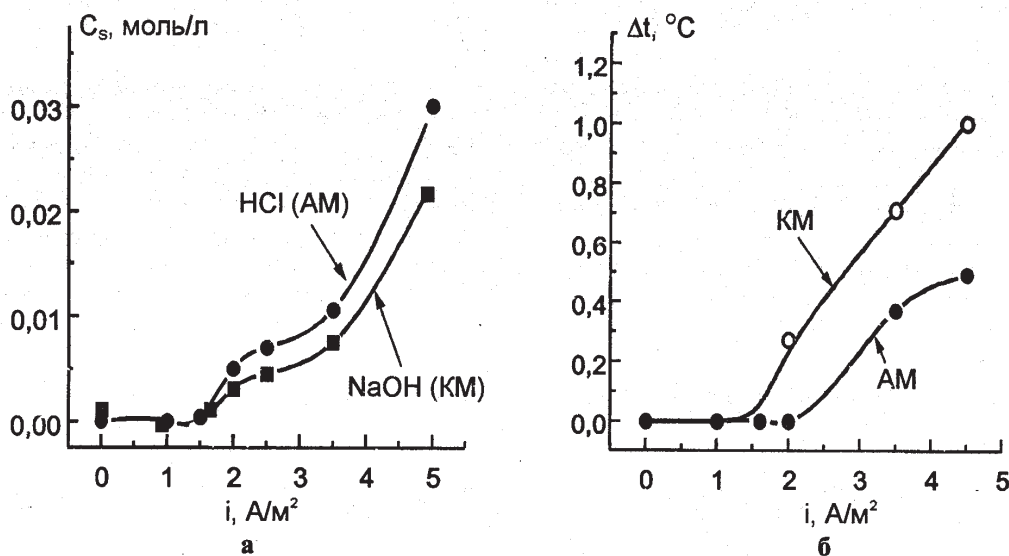


Рис. 9. Зависимости локальных концентраций соляной кислоты и гидроксида натрия (а), приращения температуры (б) в секции обессоливания на границах с катионообменной (KM) и анионообменной (AM) мембранами от плотности тока при электродиализе хлорида натрия C_0 (NaCl) = $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $v = 2,6 \cdot 10^{-3}$ м/с, $y = 2,0 \cdot 10^{-2}$ м, $h = 1,1 \cdot 10^{-3}$ м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
2. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж: ВГУ, 1989. 176 с.
3. Spiegler K. Membranes a permeabilite selective. Paris. 1969. 215 p.
4. O'Brien R.N. // Electrochim. Acta. 1975. V.20. P.447.
5. Lerche D., Wolf H. // J.Phys. Chemie. 1974. Bd.255. S.126.
6. Lerche D., Wolf H. // Bioelectrochim and Bioenerg. 1975, V.2. P.293.
7. Forgach C. et all // Electrochim. Acta. 1975. V.20. P.555.
8. Clifton M., Sanchez V // Electrochim. Acta. 1979. V.24. P.445.
9. Sanchez V., Clifton M. // Afinidad. 1985. V.42. P.251.
10. Clifton M., Sanchez V. // J.Chim.phys.et phys. chim. biol. 1980. V.77. P.413.
11. Пономарев М.И., Тесёлкин В.В., Гребенюк В.Д. // Химия и технология воды. 1985. Т.7. С.78.
12. Иванова С.Н., Овчинникова И.Т., Певницкая М.В. // Электрохимия в решении проблем экологии: Сб. научн. тр. Новосибирск: Наука. 1990. С.92.
13. Березина Н.П., Шапошник В.А., Праслов Д.Б., Ивина О.П. // ЖФХ. 1990. Т.64. С.2790.
14. Пономарев М.И. и др. Возможности лазерной интерферометрии в исследовании электромембранных процессов. М.: 1989. 18 с. Деп. в ВИНТИ 5.06.89. № 6683-89.
15. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Praslov D.V. // J. Membr. Sci., 1995, V.101. P.23.
16. Nernst W., Riensfeld E.H. // Ann. Phys. 1902. Bd.8. S.600.
17. Ibl N. // Edv. Electrochem. and Electrochem. Ing. 1962. V.2. P.49.
18. Ibl N., Barrada V., Trumpler G. // Helv. Chim. Acta. 1957. V.37. S.583.
19. Lerche D. // Bioelectrochim. and Bioenerg. 1975. V.2. P.304.
20. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.
21. Праслов Д.Б., Шапошник В.А. // ЖПХ. 1988. Т.61. С.1150.
22. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. // Электрохимия. Т.22. С.298
23. Shaposhnik V.A., Kuzminykh V.A., Grigorichuk O.V., Vasil'eva V.I. // J. Membr. Sci. 1998. V.139. P.85.
24. Shaposhnik V.A., Grigorichuk O.V., Korzhov E.N., Vasil'eva V.I. // J. Membr. Sci. 1998. V.139. P.85.
25. Шапошник В.А., Стрыгина И.П., Зубец Н.Н., Миль Б.Е. // ЖПХ. 1991. С.1942.
26. Шапошник В.А., Малыхин М.Д. // ЖФХ. 1992. Т.66. С.2279.

27. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. С.238.
28. Шапошник В.А., Васильева В.И. // Химия и технология воды. 1991. Т.13. С.607.
29. Васильева В.И., Шапошник В.А. // Электрохимия. 1994. Т.30. С.1454.
30. Васильева В.И., Коржов Е.Н., Шапошник В.А., Нагорных Н.Е. // ЖФХ, 1998. Т.72. С.1143.
31. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В., Овчаренко Е.О. // ЖФХ, 2000. Т.74. С.2240.
32. Шапошник В.А., Васильева В.И., Кессоре К. // Электрохимия. 1991. Т.27. С.891.
33. Васильева В.И., Елисеева Т.В. // Электрохимия. 2000. Т.36. С.35.
34. Шапошник В.А., Васильева В.И., Сурия Р. // Электрохимия. 1991. Т.27. С.926
35. Никоненко В.В., Заблоцкий В.И., Гнусин Н.П. // Электрохимия. 1979. Т.15. № 10. С. 1494; 1980. Т. 16. С. 556.
36. Шапошник В.А., Малыгин А.В., Васильева В.И. // Электрохимия. 1997. Т.33. С.439.
37. Шапошник В.А., Васильева В.И., Решетникова Е.Н. // Электрохимия. 2000. Т.36. С.872.