КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПОЛЯ И ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

В. И. Васильева

Воронежский государственный университет

В статье представлены возможности и новые результаты, полученные с применением метода лазерной интерферометрии при исследовании явлений переноса в электромембранных системах. Визуализация концентрационных полей на границе мембрана-раствор позволила решить следующие проблемы кинетики электродиализа: определение размеров диффузионных пограничных слоев, разработка новых методов измерения предельной плотности тока и кинетических характеристик мембранного транспорта, решение проблемы верификации математических моделей электродиализа, использующих полевую концепцию. Метод лазерной интерферометрии применен для исследования неустойчивости концентрационных полей при высокоинтенсивных режимах электродиализа.

введение

Эффективность мембранных процессов в значительной степени определяется скоростью массопереноса через межфазную границу раствор мембрана [1]. Существуют два различных подхода к анализу явлений переноса. Один исходит из средних величин, другой принимает концепцию локальных величин, образующих поле. Традиционные методы анализа, позволяющие определять только средние величины, в большинстве случаев не позволяют получить необходимую информацию о сущности процессов, протекающих при электродиализе, а иногда не представляет возможности даже сформулировать исходные понятия и простейшие утверждения [2].

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. Большинство исследователей [5-7, 11] проводили исследования одной мембраны и раствора. Клифтон и Санчес [8—10] провели эксперименты в оптической ячейке, моделирующей канал электродиализатора с межмембранным расстоянием 1 см. Отличие этой оптической ячейки от реальных электродиализаторов, имеющих межмембранное расстояние 0,04—0,09 см, и, как следствие, мелкий масштаб диффузионных пограничных слоев по отношению к межмембранному расстоянию, привело к принципиально иным

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Из всех видов интерферометров для решения проблем кинетики электродиализа наиболее целесообразным является интерферометр Маха-Цендера, позволяющий разводить пучки лучей на любые расстояния и сохранять контрастность картины. Применяемая нами установка содержала интерферометр Маха-Цендера, оптическую ячейку и фотоаппарат для регистрации интерферограмм. В качестве монохроматических источников света были использованы: перестраиваемый аргоновый лазер с длинами волн 480,0 нм и 520,0 нм; лазер непрерывного действия на парах кадмия с длиной волны 441,6 нм и гелий — неоновый лазер с длиной волны 632,8 нм.

Интерферограммы раствора секций электродиализатора представляют собой реальное концентрационное поле в некотором масштабе, который мы определяли предварительной градуировкой. Так как изменение показателя преломления зависит

выводам, чем были необходимы для оптимизации процесса. Лазерная интерферометрия нашла применение для исследования конвекции в электромембранных системах [12] и особенностей транспорта ионов через ионообменную мембрану, поверхность которой модифицирована [13]. Задачей настоящей работы является анализ результатов применения метода лазерной интерферометрии для экспериментального изучения закономерностей формирования концентрационных полей в растворах на границе с ионообменными мембранами при наложении на систему градиентов химического и электрического потенциалов с целью определения параметров для интенсификации процесса электродиализа.

[©] Васильева В. И., 2007

В. И. Васильева



Рис. 1. Интерферограммы раствора секции обессоливания электродиализатора до перекрывания (*a*) и после перекрывания (*б*) диффузионных слоев

не только от изменения концентрации, но и температуры, то градуировку интерферометра проводили по смещению произвольно выбранной интерференционной полосы (полосы-метки) при последовательном пропускании через оптическую ячейку стандартных растворов различных концентраций и температур. Для анализа многокомпонентных систем необходима совокупность градуировочных графиков, выражающих функциональную линейную зависимость относительного сдвига интерференционной полосы S_i от толщины оптической ячейки *b* и локальных концентраций или температур X_k ($X_1 = C_1, X_2 = C_2, X_3 = \Delta T$):

$$S_{i} = b \sum_{k=1}^{j} \gamma_{ik} X_{k} (i = 1, 2, 3...f)_{n}, \qquad (1)$$

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.

Условия эксперимента выбирались таким образом, чтобы свести к минимуму оптические погрешности [10].

Анализ всей совокупности проведенных 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 величин толщин диффузионных пограничных слоев составляло 0,02—0,10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1 показывает интерферограммы раствора секции обессоливания электродиализатора с ионообменными мембранами. Область пространства, в которой происходит резкое изменение концентрации, называют диффузионным пограничным слоем, представления о котором в электрохимию были введены В. Нернстом. Им было принято допущение о линейной зависимости концентрации внутри диффузионного слоя и постоянной величине градиента концентрации. Слой 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 характеристик диффузионной кинетики, определяющей величину потока вещества на межфазной границе

$$\delta_{N} = \frac{D(C_{o} - C_{s})}{J}, \qquad (2)$$

где D — коэффициент диффузии, C_s — концентрация вещества на границе раствор-мембрана, C_o — концентрация вещества за пределами диффузионного слоя, δ_N — эффективная толщина диффузионного слоя, J — поток вещества. Уменьшение толщины диффузионного слоя приводит к повышению скорости и эффективности процесса.

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



Puc. 2. Зависимость толщины диффузионного пограничного слоя на границе $1,0 \cdot 10^{-2}$ M NaCl раствора с катионообменной мембраной МК-40 от скорости подачи раствора на расстоянии $1,1 \cdot 10^{-2}$ м от входа в канал (*a*) и от координаты по направлению подачи раствора при $V = 6,31 \cdot 10^{-4}$ м/с, i = 4,7 А/м², $h = 1,5 \cdot 10^{-3}$ м; точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по [19], прерывистая линия — расчет по (3)

позволяет получить корректную экспериментальную информацию о размерах диффузионных пограничных слоев.

Рис. 2 показывает зависимости толщины диффузионного пограничного слоя от скорости и координаты по направлению подачи раствора в гладком канале при ламинарном гидродинамическом режиме течения. Так как интерферограммы, 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 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 классической электрохимии в качестве толщины реального диффузионного пограничного слоя принимается расстояние от межфазной поверхности до точки в растворе с концентрацией 0,99 *C*_a.

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 $\delta_N = 0.57\delta$, характерным для вертикальных металлического электрода и изолированной ионообменной мембраны в условиях естественной конвекции [14—16].

Эффективная толщина диффузионного слоя при проведении процесса в ламинарном гидродинамическом режиме может быть рассчитана по формуле [10, 17]

$$\delta_{N} = \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \cdot \left(\frac{3 \cdot D \cdot h \cdot y}{2 \cdot V}\right)^{0.33}, \qquad (3)$$

где Г — 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



Рис. 3. Концентрационные профили в диффузионном пограничном слое анионообменной мембраны МА-40 при электродиализе растворов электролитов исходной концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, плотности тока 30,0 А/м², скорости потока $2,6 \cdot 10^{-3}$ м/с, координате по направлению подачи раствора $1,6 \cdot 10^{-3}$ м, межмембранном расстоянии $1 \cdot 10^{-3}$ м: хлорид натрия (*1*); хлороводородная кислота (*2*); ацетат натрия (*3*); уксусная кислота (*4*)

распределения Пирсона показало их достоверное согласование с решением для ламинарного течения в канале (3), 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. Из данных, представленных на рис. 2, видно, что увеличением скорости подачи раствора в секцию обессоливания нельзя добиться принципиального увеличения скорости диффузионного массопереноса, так как толщина диффузионного слоя асимптотически приближается к постоянной величине.

Рис. 3 показывает распределение концентраций в диффузионных пограничных слоях анионообменной мембраны МА-40 при электродиализе разных классов электролитов — хлорида натрия, хлороводородной кислоты, ацетата натрия и уксусной кислоты. Кроме того, рис. 3 дает информацию о реальной и эффективной толщинах диффузионного пограничного слоя. Толщина диффузионного слоя Нернста $\delta_{\scriptscriptstyle N}$ имеет для выбранных параметров эксперимента величину ~ $2 \cdot 10^{-4}$ м при относительном стандартном отклонении в интервале 0,02-0,10. В таблице 1 также сравниваются рассчитанные по (3) и экспериментально измеренные методом лазерной интерферометрии величины эффективных толщин диффузионных пограничных слоев. Сравнение экспериментальных и теоретических значений с помощью распределения Пирсона показывает вероятность достоверности их согласования, мало отличающейся от 1.

Следует отметить, что в соответствии с уравнением (3) толщина диффузионного слоя зависит не только от гидродинамических и геометрических параметров системы, но и от природы электролита. Толщины диффузионных пограничных слоев для анионообменной мембраны МА-40 в хлороводородной кислоте, хлориде натрия, ацетате натрия и

Таблица 1

Параметры диффузионных пограничных слоев в растворах электролитов концентрации 5,0·10⁻² моль/дм³ у анионообменной мембраны МА-40 при скорости подачи растворов 2,6·10⁻³ м/с, плотности тока 30,0 А/м², координате по направлению подачи раствора 1,6·10⁻², межмембранном расстоянии 1,0·10⁻³ м

| Электролит | t_ | <i>D</i> *, 10 ⁻⁹ м²/с | $\delta_{_N}$, 10 ⁻⁴ м | | δ, | 2 / 2 | C_{s} , 10 ⁻² моль/дм ³ | |
|-----------------------|------|--------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|-----------|-------------------------------------------------|--------|
| | | | эксперимент | расчет | 10-4 м | 0,10 | эксперимент | расчет |
| NaCl | 0,61 | 1,51 | 2,0 | 2,1 | 4,0 | 0,50±0,04 | 4,0 | 3,9 |
| HCl | 0,17 | 3,10 | 2,5 | 2,7 | 4,2 | 0,59±0,03 | 3,8 | 3,6 |
| CH ₃ COONa | 0,44 | 1,12 | 1,8 | 1,9 | 3,2 | 0,56±0,02 | 3,5 | 3,2 |
| СН ₃ СООН | 0,10 | 1,26 | 1,9 | 2,0 | 3,5 | 0,54±0,04 | 2,9 | 2,1 |

^{*} Коэффициенты диффузии электролитов в растворе при *t* = 18 °C были рассчитаны с использованием справочных величин и температурной зависимости по уравнению Аррениуса

уксусной кислоте соотносились между собой так же, как корни третьей степени из коэффициентов диффузии *D* этих электролитов. Относительное стандартное отклонение от данной закономерности составляло 0,09. Это дополнительно подтверждает справедливость выполненных оценок толщин диффузионных слоев в указанных электролитах.

Расчет градиентов концентрации в диффузионном пограничном слое показал, что самую большую толщину диффузионного слоя и минимальный градиент концентрации 48 М/м для выбранных условий эксперимента имеет хлороводородная кислота в связи с самым высоким коэффициентом диффузии, что согласуется с граничным условием (4)

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{i(t-t)}{DF}.$$
(4)

Слабый электролит — уксусная кислота имеет минимальную концентрацию на границе с мембраной и максимальный градиент концентрации 110 М/м вследствие самого низкого значения числа переноса анионов среди сравниваемых в таблице (1) электролитов.

Табл. 1 содержит экспериментальные значения примембранной концентрации и рассчитанные по аналогии с краевой задачей, решенной в [17]. Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин примембранной концентрации показывает, что худшее согласование наблюдается для уксусной кислоты. Одной из причин является допущение о равномерном распределении плотности тока по высоте электродиализатора при теоретическом расчете концентрации. Заданный экспериментальный режим соответствует плотности тока 0,20; 0,30; 0,40 и 0,65 от предельного значения, рассчитанного по критериальному уравнению в обобщенных переменных для предельного диффузионного массопереноса при ламинарном режиме течения в гладком канале для хлорида натрия, хлороводородной кислоты, ацетата натрия и уксусной кислоты соответственно. Анализ данных таблицы показывает, что предположение о постоянстве плотности тока вдоль координаты подачи раствора наиболее справедливо при малых значениях плотности тока.

Выражение (3) справедливо для оценки эффективной толщины диффузионного слоя в условиях, не допускающих перекрывания 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. При больших расстояниях от входа диффузионные слои увеличиваются до тех пор, пока не происходит их перекрывание (рис. 1δ). После этого максимальная концентрация в потоке изменяется и исчезают области пространства, где не происходит изменение концентраций, а само понятие диффузионного пограничного слоя теряет смысл. Перекрывание диффузионных слоев является важным условием для глубокого обессоливания [18]. Обращает внимание факт различия толщин диффузионных слоев на границах с мембранами разной полярности, что не учитывает выражение (2) и конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания [19]. Несимметричность концентрационных профилей в растворе секции обессоливания проявляется в образовании большего градиента концентрации и, соответственно, скорости массопереноса, у мембраны с большей разностью чисел переноса противоионов в мембране и растворе [20].

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. В канале со спейсерами в межмембранном пространстве существуют зоны пониженного и повышенного массопереноса, возникновение которых обусловлено особенностями поля скоростей (рис. 4). Исследование влияния геометрических размеров ионообменных спейсеров на скорость массопереноса выявило оптимальные геометрические параметры элементарной ячейки спейсера при отношении расстояния между центрами соседних спейсеров к межмембранному расстоянию в интервале 3,5 < 1/h < 4,0.

Новый этап в развитии электродиализа направлен на исследование массопереноса при плотностях тока выше предельных диффузионных. Были обнаружены новые эффекты — гравитационная конвекция, электроконвекция и экзальтация предельного тока, которые приводят к увеличению массопереноса при электродиализе [21]. Проведенные исследования носят преимущественно теоретический характер, поэтому необходимостью становятся экспериментальные методы исследования, особенно те, которые дают представления о концентрационных полях при электродиализе.

На межфазной границе может реализоваться два вида конвекции: гравитационная и (или) электро-

В. И. Васильева

Таблица 2

| To | ¢ | i _{conv} | $i_{_{conv}}(\delta_{_{N}})$ | $i_{_{conv}}(\delta)$ | $i^*(\delta_N)$ | i* (d) |
|------------|---|-------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------|-------------|
| <i>i/i</i> | | $2,0 \pm 0,3$ | $2,5 \pm 0,3$ | 3,0± 0,2 | $2,1 \pm 0,3$ | $6,8\pm0,9$ |

Корреляция токов, соответствующих разным этапам развития конвективной нестабильности, и тока i, в системе катионообменная мембрана MK-40 — раствор NaCl

конвекция [21, 22]. Градиент концентрации и температуры порождает архимедову силу всплытия, вызывающую гравитационную конвекцию. Другой вид конвекции (электроконвекция) развивается при появлении неоднородного пространственного заряда и локализации его в растворе на достаточном удалении от поверхности мембраны.

Визуализация межфазных границ при высокоинтенсивных токовых режимах электродиализа показала, что конвективная неустойчивость зарождается в глубине стационарного диффузионного слоя на межфазной границе мембрана-раствор при токах i_{conv} , в 2 раза превышающих ток i_1 . Ее возникновение вызывает колебания концентрационного профиля, и появление нестационарной части диффузионного слоя на межфазной границе. При токах $i \cdot (\delta_N) \approx i_{conv}$ изменению формы концентрационного профиля соответствуют уменьшение эффективной δ_N и увеличение реальной δ толщин диффузионного пограничного слоя. С ростом плотности тока размеры области сопряженной конвекции увеличиваются, и происходит постепенное разрушение остальной части стационарного диффузионного слоя. При токах i_{conv} (δ_N), в 2,5 раза превышающих ток i_1 , гидродинамическая неустойчивость захватывает область раствора, равную Нернстовской толщине диффузионного слоя. Полное разрушение концентрационного профиля, когда область конвекции соответствует реальной толщине стационарного диффузионного слоя, зафиксировано при токе i_{conv} (δ), в 3 раза превышающем предельный ток i_1 .

Экспериментальные данные, представленные в табл. 2, показывают корреляцию электрохимического и гидродинамического состояния электромембранной системы сульфокатионообменная мембрана — раствор хлорида натрия. Статистический анализ проведен для экспериментальной выборки из 17 вариант при электродиализе растворов концентрации от 5·10⁻³ до 2·10⁻² моль/л в диапазоне скоростей подачи от 3·10⁻⁴ до 6·10⁻³ м/с.



Рис. 4. Концентрационное распределение раствора хлорида натрия в области ионопроводящего спейсера секции деионизации на различных расстояниях от входа в канал: $Y_1 = 8,75$; $Y_2 = 9,25$; $Y_3 = 9,60$; $Y_4 = 10,25$; $Y_5 = 10,50$; $Y_6 = 11,25$ при C_0 (NaCl) = 1,0 · 10⁻² моль/дм³; $i = 11, 1 \text{ A/m}^2$; $v = 4, 2 \cdot 10^{-5} \text{ м/c}$ (Re = 5); $1 = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$



Рис. 5. Реальная (δ), эффективная (δ_N) толщины диффузионного пограничного слоя и диаметр области конвективной неустойчивости (d) в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при электродиализе 1,0·10⁻² моль/дм³ хлорида натрия, скорости подачи раствора 1,26·10⁻³м/с, межмембранном расстоянии 1,5·10⁻³ м, координате по направлению подачи раствора 1,1·10⁻² м

Сопряженная конвекция оказывает значительное влияние на количественные характеристики диффузионного слоя — его толщину и поверхностную концентрацию. На рис. 5 представлена экспериментально полученная зависимость реальной (δ) , эффективной (δ_N) толщин диффузионного пограничного слоя и диаметра области конвективной неустойчивости (*d*) от безразмерной плотности тока. Нормировка проведена по току i_1 , соответствующему первому изменению наклона на вольтамперной кривой.

При токах 5—7і, происходит переход от ламинарного к турбулентно-подобному гидродинамическому режиму. Появление турбулентных пульсаций скорости из глубины раствора к поверхности мембраны, вызывающих доставку дополнительного количества вещества на межфазную границу, приводит к увеличению поверхностной концентрации С_s по сравнению с ее значениями в области токов, соответствующих ламинарному гидродинамическому режиму сопряженной конвекции. При этом область концентрационных изменений от межфазной границы катионообменной мембраны до координаты с максимальной локальной концентрацией в растворе уменьшается (рис. 5), что может быть вызвано влиянием развивающегося конвективного вихря у противоположно расположенной анионообменной мембраны.



Рис. 6. Смещение точки интерференционной полосы во времени при плотности тока 126 А/м² (8*i*₁) в растворе на границе с катионообменной (МК) и анионообменной (МА) мембранами в секции деионизации

Видеоизображение процесса демонстрирует возникновение нестационарных концентрационных полей, которые вызваны сопряжением потоков массы с потоками энергии и импульса. Колебательный процесс протекает более интенсивно у катионообменной мембраны МК-40. Рис. 6 дает цифровой анализ колебаний полосы интерферограммы, на котором видна большая амплитуда колебаний интерференционной полосы у катионообменной мембраны МК-40 в сравнении с анионообменной мембраной МА-40. Причина этого в различии каталитической активности ионогенных групп мембран [23].

Дальнейшее увеличение плотности тока при электродиализе приводит не только к количественным, но и к качественным изменениям в характере автоколебательного процесса. При плотности тока 380 A/ m^2 , которая превышает предельную диффузионную плотность тока на катионообменной мембране в 22,5 раза, видеоизображение демонстрирует сильные короткие колебания. Полосы интерферируют, их число становится меньше (рис. 7*a*), длина колебаний увеличивается (рис. 8*a*) и, соответственно, уменьшается частота. Можно быть ожидать при дальнейшем увеличении плотности тока образования стационарных автоструктур, аттракторов. Однако при плотности тока 443 A/ m^2 , которая в 26 раз превышает предельную диффузи-



a

Рис. 7. Интерферограммы раствора секции деионизации при плотности тока 380 $A/m^2(a)$ и 443 $A/m^2(\delta)$. К — катионообменная, А — анионообменная мембраны

онную плотность тока на катионообменной мембране, полосы сначала смещаются до нулевой отметки, а затем возникает хаотическое состояние, которое показано на интерферограмме (рис. 76). Интерферограмма представляет одиночный кадр, а видеоизображение показывает переплетенный клубок интерференционных полос, быстро меняющих свою конфигурацию. Рис. 86 показывает, что частота колебаний увеличивается.

Таким образом, состояние концентрационного поля при высокоинтенсивных токовых режимах электродиализа определяется особенностями его сопряжения с неоднородными электрическим, тепловым и скоростным полями.

Помимо толщин диффузионного слоя метод лазерной интерферометрии позволяет проводить измерения других кинетических характеристик мембранного транспорта — локальных чисел пе-



Рис. 8. Смещение точки интерференционной полосы в середине секции деионизации во времени при плотности тока 23·*i*₁ (*a*) и 28·*i*₁ (*b*)

реноса [24], локальных чисел Шервуда [25], коэффициентов диффузии [26, 27]. 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 [28]. Дан анализ барьерного эффекта при миграции амфолитов через ионообменные мембраны [29]. Необходимым оказалось использование лазерной интерферометрии для верификации математических моделей электродиализа, которые были развиты как полевые, но не могли быть проверены и оставались в рамке гипотез [19, 20, 30].

Автор выражает благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований РАН за поддержку проведенного исследования (проект «Кинетика и динамика процесса переноса ионов в электродиализе при высокоинтенсивных токовых режимах» № 06-03-96676, 2006—2008 г.)

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. // Z.phys.Chemie. 1974. Bd. 255. S. 126.

6. Lerche D., Wolf H. // Bioelectrochim. and Bioenerg. 1975. V.2. P. 293.

7. *Forgacs C.et al //* 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., Теселкин 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. 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. *Ibl N.* // Adv. Electrochem. and Electrochem. Ing. 1962. V. 2. P.49.

15. *Ibl N., Barrada V., Trumpler G.* // Helv. Chim. Acta. 1957. V.37. P. 583.

16. Lerche D. // Bioelectrochim.and Bioenerg. 1975. V.2. P. 304.

17. Шапошник В.А. // Теория и практика сорбционных процессов: сб. науч. тр. / Воронеж. гос ун-т. Воронеж, 1991. Т.21. С. 66.

18. Праслов Д.Б., Шапошник В.А. // ЖПХ. 1988. Т.61. С. 1150.

19. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Уртенов М.Х. // Электрохимия. 1986. Т.22. С.298.

20. Shaposhnik V.A., Kuzminykh V.A., Grigorchuk O.V., Vasil'eva V.I. // J. Membr. Sci. 1998. V.139. P. 85.

21. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 390 с.

22. Письменская Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.05: Краснодар, 2004. 405 с.

23. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // Успехи химии. 1988. Т.57, № 6. С. 1403.

24. Шапошник В.А., Васильева В.И. // Химия и технология воды.1991. Т.13. С. 607.

25. Васильева В.И., Шапошник В.А. // Электрохимия. 1994. Т.30. С. 1454.

26. Васильева В.И., Коржов Е.Н., Шапошник В.А., Нагорных Н.Е. // ЖФХ. 1998. Т. 72. С. 1143.

27. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О. В., Овчаренко Е.О. // ЖФХ, 2000. Т. 74. С. 2240.

28. Шапошник В.А., Васильева В.И., Кессоре К. // Электрохимия.1991.Т.27. С.891.

29. Васильева В.И., Елисеева Т.В. // Электрохимия. 2000. Т.36. С. 35.

30. Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Korzhov E.N., Vasil'eva V.I. // J. Membr. Sci. 1998. V.139. P. 85.