А.В. Мамченко, Т.В. Кушнир

ДИНАМИКА СОРБЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ СЛАБООСНОВНЫМИ ПОЛИАКРИЛОВЫМИ АНИОНИТАМИ, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИНОВ

Исследована неравновесная динамика сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами Relite MG 1 и Relite MG 1/P в форме свободного основания в широком диапазоне скоростей фильтрования. Доказано, что лимитирующей стадией кинетики сорбции при гидродинамических режимах фильтрования, характерных для эксплуатации ОН-фильтров первой ступени установок обессоливания воды, является внутренняя диффузия. Процесс удовлетворительно описывается асимптотическим решением системы уравнений теоретической модели внутридиффузионной динамики сорбции. Установлено, что тип матрицы ионитов не оказывает влияния на параметры сорбции серной кислоты. Найдено единое значение коэффициента массопереноса при сорбции серной кислоты любыми слабоосновными полиакриловыми анионитами, синтезированными на основе полиаминов.

Слабоосновные полиакриловые аниониты успешно эксплуатируются на отечественных ТЭС и ряде других предприятий в ОН-фильтрах первой ступени установок обессоливания воды [1-4]. Сюда подаются растворы сильных кислот (в основном соляной и серной), полученные на стадии Н-катионирования.

Известно [5, 6], что ионитные фильтры первой ступени отключают на регенерацию по проскоку соляной кислоты. Однако для вод, в которых концентрация сульфатов во много раз превышает концентрацию хлоридов, отключать фильтры на регенерацию целесообразно по проскоку в фильтрат не соляной, а серной кислоты. При этом хлорид-ионы необходимо задерживать в ОН-фильтре второй ступени, загруженном сильноосновным анионитом.

Для априорного расчета технологических характеристик ионитных фильтров, как правило, применяют методики, основанные на эмпирических уравнениях, полученных методом планирования эксперимента [6 – 8]. Вместе с тем возможен и другой подход к решению такой задачи — на базе теории неравновесной динамики сорбции [9 – 15].

Принципиально модели теории неравновесной динамики сорбции могут описать процесс работы ионитных фильтров в любом режиме (внутри-, внешне- или смешанно-диффузионном), а также при переменном

© А.В. МАМЧЕНКО, Т.В. КУШНИР, 2008

(зависящем от концентрации сорбтива) значении кинетического коэффициента [9-15]. Однако для такого общего случая необходимо использовать численные решения системы дифференциальных уравнений, что затрудняет применение моделей для практических расчетов. Для частных случаев, когда кинетику сорбции лимитирует только внешняя или внутренняя диффузия, кинетический коэффициент остается постоянным и в слое ионита реализуется процесс параллельного переноса фронта сорбции, получены аналитические решения системы уравнений, позволяющие прогнозировать параметры работы ионитных фильтров [10, 13-20].

Учитывая, что изотермы сорбции сильных кислот слабоосновными анионитами являются выпуклыми [6,21-25] (необходимое условие формирования стационарного фронта сорбции и реализации режима его параллельного переноса [14-20,26-29]), была исследована динамика сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами Relite MG 1 и Relite MG 1/P (производство "Mitsubishi Chemical Corporation"). Полимерная основа данных анионитов синтезирована на основе эфиров акриловой кислоты. Первый ионит имеет полимерную матрицу гелевого типа, второй – пористого. В качестве обменных центров ионитов выступают полиамины [30-32].

Методика эксперимента. Подготовка ионитов к исследованию и методика эксперимента, основанная на пропускании модельного раствора серной кислоты точно известной концентрации через стеклянную колонку, загруженную изучаемым образцом ионита, заключалась в следующем. Образцы товарных анионитов попеременно обрабатывали раствором 0,25 М серной кислоты и 0,5 М раствором гидроксида натрия с промежуточной отмывкой дистиллированной водой, предварительно освобожденной от углекислоты кипячением. Завершение отмывки анионитов от кислоты фиксировали исходя из концентрации кислоты в растворе (не более 2,5 моль/м³). Завершение отмывки от щелочи определяли по измерению рН пробы отработанной воды на рН-метре рН-150 МА (рН не более 8). Такое значение рН соответствует полностью отрегенерированному и отмытому от регенерационного раствора иониту. Операции повторяли дважды.

Затем измеряли объем образца ионита в форме свободного основания в набухшем состоянии. Для этого ионит заливали водой и помещали в мерный цилиндр. Образец ионита из цилиндра количественно переносили в стеклянную колонку так, чтобы высота слоя загрузки была порядка 1м. После самоуплотнения слоя определяли его реальную высоту. Площадь сечения колонки рассчитывали путем ее калибровки по воде. Для этого в пустой колонке с помощью меток фиксировали слой

определенной высоты. Затем через колонку пропускали воду. Далее измеряли объем жидкости, прошедшей от одной метки к другой. На основании данных высоты отмеченного слоя и объема жидкости, прошедшей через слой, рассчитывали площадь сечения колонки.

Модельный раствор серной кислоты готовили разбавлением товарной концентрированной кислоты квалификации "х. ч." дистиллированной водой, освобожденной от углекислоты кипячением. Точную концентрацию серной кислоты в модельном растворе находили путем титрования, используя универсальный индикатор. В течение каждого фильтроцикла концентрация модельного раствора не изменялась.

При проведении экспериментов систему термостатировали при 20 ± 1 °C.

Процесс сорбции проводили путем пропускания жидкой фазы через колонку с ионитом снизу вверх. При этом вследствие гидравлического сжатия восходящим потоком жидкой фазы сорбция проходила в плотном слое сорбента. Скорость пропускания жидкости через слой анионита фиксировали, регулируя подачу модельного раствора серной кислоты с использованием перистальтического насоса. Фильтрат собирали дробными порциями, измеряли объем порций, продолжительность отбора каждой пробы и определяли кислотность (щелочность) раствора титрованием по универсальному индикатору. Из полученных данных вычисляли точные значения линейной и объемной скоростей фильтрования жидкости, а также количество сорбированной серной кислоты и величину проскока кислоты в фильтрат.

В [33] исследована динамика сорбции соляной кислоты анионитами Relite MG 1 и Relite MG 1/Р. Доказано, что кинетику сорбции лимитирует внутренняя диффузия. Сохранность данной тенденции в случае сорбции серной кислоты была проанализирована путем использования следующей системы уравнений внутридиффузионной модели динамики сорбции [10, 11, 14 – 19]:

$$\partial a/\partial t + \chi \partial C/\partial t + v \partial C/\partial x = 0; (1)$$

$$a = f(C^*); (2)$$

$$\partial a / \partial t = \beta^* [f(C) - a]; \tag{3}$$

$$C(0,t) = C_0; (4)$$

$$C(x, 0) = a(x, 0) = 0;$$
 (5)

$$a(x, t \to \infty) = a_0, \tag{6}$$

где C_0 — концентрация сорбирующегося вещества (серной кислоты) в исходном растворе, моль/м³; a_0 — величина равновесной сорбции серной кислоты, рассчитанная на единицу объема слоя, моль/м³; β^* — кинетический коэффициент внутреннего массопереноса, \mathbf{c}^{-1} ; t — время, отсчитываемое с момента начала процесса, \mathbf{c} ; x — расстояние от входа жидкости в слой сорбента, м; C (x, t) u a (x, t) — концентрация и удельная сорбция серной кислоты в момент времени t на расстоянии x от входа жидкости в слой сорбента, моль/м³; $C^*(x,t)$ — концентрация серной кислоты, равновесная с величиной a(x,t), моль/м³; v — линейная скорость течения жидкости, рассчитанная на полное сечение сорбционной колонны, м/с; χ — порозность слоя ионита (отношение объема промежутков между зернами к объему слоя в целом).

Уравнение (1) представляет собой материальный баланс сорбирующегося вещества в произвольный момент времени в любом сечении слоя. Оно справедливо для любой лимитирующей стадии кинетики сорбции.

Соотношение (2) описывает общий случай равновесной сорбции серной кислоты и ее солей формами свободного основания слабоосновных анионитов по реакции [34]

$$2R + SO_4^{2-} + 2H_2O = (RH)_2SO_4 + 2OH^2,$$
 (7)

где R – аминогруппа ионита.

Методика эксперимента по исследованию равновесной сорбции сильных кислот слабоосновными полиакриловыми анионитами описана в [23, 34, 35].

Соотношение (3) представляет собой уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции.

Уравнение (4) является граничным условием и постулирует, что концентрация сорбирующегося вещества в исходном растворе в течение рабочего фильтроцикла остается постоянной. В практике водоподготовки (при отлаженной работе установки предочистки воды) это условие выполняется удовлетворительно.

Начальное условие (5) предполагает, что в процессе регенерации ионит полностью переводится в рабочую форму. Поскольку слабоосновные аниониты регенерируют, по крайней мере, полуторакратным избытком реагента [5 – 8], уравнение (5) практически соответствует условиям эксплуатации ОН-фильтров первой ступени. Применение порционной (развитой) схемы регенерации ОН-фильтров гарантирует его строгое выполнение при стехиометрическом расходе реагента [6, 23, 36].

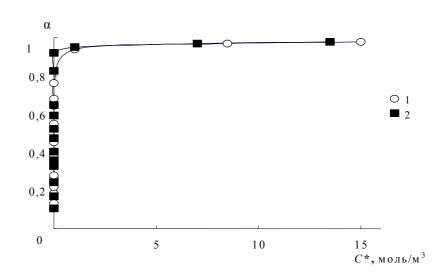
Граничное условие (6) постулирует, что при бесконечно большом времени фильтрования жидкой фазы значение удельной сорбции серной

кислоты на любом участке слоя ионита равняется равновесному значению.

На рис. 1 представлены изотермы равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами. Изотермы могут быть описаны выражением типа уравнения Ленгмюра

$$a = f(C^*) = A C^* / (1 + B C^*),$$
 (8)

где А и В – эмпирические коэффициенты.



 $Puc.\ 1.\ Изотермы$ равновесной сорбции серной кислоты в координатах α от C^* (8): $1-Relite\ MG\ 1$; $2-Relite\ MG\ 1/P$

Из данных указанного рисунка видно, что изотермы выпуклые и относятся к изотермам прямоугольного вида, для которых характерно формирование в слое ионообменного материала стационарного фронта сорбции и реализация режима его параллельного переноса [9 - 13]. Именно для таких условий получены аналитические решения системы уравнений (1) - (6).

При лимитировании процесса внутридиффузионным массопереносом справедливо уравнение [13, 14, 18, 19]

$$t = a_0 x (vC_0)^{-1} - \beta^{*-1} \{ (BC_0)^{-1} \ln [(C_0/C) - 1] + \ln (1 - C/C_0) + 1 \}.$$
 (9)

Для обработки экспериментальных данных уравнение (9) целесообразно преобразовать следующим образом:

$$QC_0/W_0 = a_0 - [qC_0/(h\beta^*)][(BC_0)^{-1}\ln(C_0/C - 1) + \ln(1 - C/C_0) + 1] = a_0 - z/\beta^*,$$
(10)

где $z = (qC_0/h) [(BC_0)^{-1} ln[(C_0/C) - 1] + ln(1 - C/C_0) + 1]; Q$ — объем фильтрата, м³, пропущенный через слой ионита до достижения проскока кислоты с концентрацией C, моль/м³; W_0 — объем загрузки ионита в фильтре, м³; h — высота слоя ионита, м; q — объемная скорость фильтрования жидкой фазы, м³/с.

По определению кинетический коэффициент внутреннего массопереноса β^* не зависит от гидродинамических условий. Это означает, что графические зависимости QC_0/W_0 от z должны совпадать в широком диапазоне варьирования скоростей потока жидкой фазы.

Для расчета величины z и построения зависимостей QC_0/W_0 от z необходимо знать значение коэффициента В (8). Для вычисления последнего уравнение (8) привели к линейному виду:

$$1/\alpha = B/A^* + 1/(A^*C^*), \tag{11}$$

где $A^* = A/E_0$ (E_0 — полная статическая обменная емкость ионита); α — доля фиксированных обменных центров ионита, переведенных в солевую форму.

Согласно [34] равновесная сорбция серной кислоты слабоосновными анионитами удовлетворительно описывается выражением типа уравнения Хендерсона-Хассельбалха для слабых электролитов:

$$2pH + pSO_4 = lgK^{**} - nlg\{\alpha (2 - \alpha)/[4(1 - \alpha)^2]\}, \qquad (12)$$

где рН и рS0₄ — отрицательные логарифмы активностей ионов водорода и ионов сульфата во внешнем растворе; n — эмпирический коэффициент, вводимый в обобщенное уравнение Хендерсона-Хассельбалха с целью учета неидеальности раствора резинатов в гелевой фазе ионита [37, 38]; K^{**} — величина, равная отношению K/K_w^2 [34] (K_w — ионное произведение воды; K — кажущаяся константа равновесия реакции) (7).

На рис. 2 представлены изотермы равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами в координатах уравнения (12).

Учитывая связь средней активности и активности электролита [39, 40], можно записать:

$$2pH + pSO_4 = -3 lg (C_{co}\gamma),$$
 (13)

где $C_{\rm cp}$ – средняя концентрация серной кислоты; γ – средний ионный коэффициент активности серной кислоты, рассчитанный по [39]:

$$-\lg\gamma = (1,017 \ \mu^{0,5})/(1+\mu^{0,5}), \tag{14}$$

где µ – ионная сила раствора, равная:

$$\mu = 1/2 \ (3 \ C^*). \tag{15}$$

Использовать уравнение (14) позволило то обстоятельство, что модельные растворы серной кислоты были достаточно разбавленными (не более 10 моль/м^3).

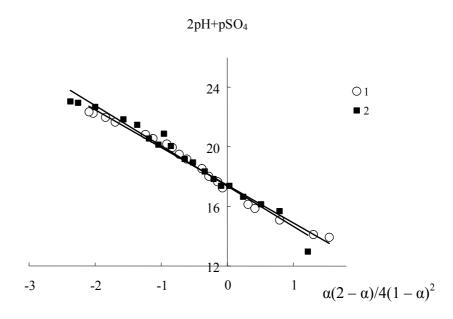


Рис. 2. Экспериментальные зависимости в координатах уравнения (12), полученные при исследовании равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными анионитами: $I-Relite\ MG\ 1$; $2-Relite\ MG\ 1/P$

Переходя от понятия средней активности к понятию активности электролита, из (13) (с учетом (14) и (15)) следует:

$$2pH + pSO_4 = \{ [1,017(3 C^*)^{1/2}]/[1 + (3 C^*)^{1/2}] \}^3 - \lg(4^{1/3}C^*)^3.$$
 (16)

При определении значения параметра В экспериментальные зависимости $2 \mathrm{pH} + \mathrm{pS0}_4$ от α методом последовательных приближений пересчитали в кривую зависимости $1/\alpha$ от $1/C^*$ (рис.3). Параметр В, вычисленный с помощью метода наименьших квадратов, оказался равным $1034 \pm 573 \,$ м³/моль для ионита Relite MG 1 и $1195 \pm 869 \,$ м³/моль — для анионита Relite MG 1/P.

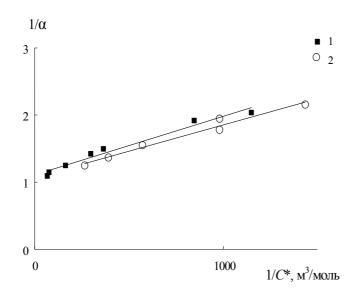


Рис. 3. Изотермы равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами в координатах уравнения (11): 1 - Relite MG 1; 2 - Relite MG 1/P.

На рис. 4 приведены выходные кривые сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами Relite MG-1 и Relite MG 1/P в диапазоне линейных скоростей фильтрования воды 10-25 м/ч в координатах уравнения (10). Такие скорости фильтрования воды характерны при эксплуатации отечественных параллельно-точных фильтров [5 – 8].

Как видно из указанного рисунка, зависимости линейны и имеют одинаковый угол наклона. Для каждого ионита значение коэффициента внутреннего массопереноса серной кислоты β^* не зависит от гидродинамических условий организации процесса (экспериментальные точки, полученные при разных скоростях фильтрования жидкости, совмещаются в одну кривую). Такой результат доказывает, что процесс протекает во внутридиффузионной области.

Количественные параметры внутридиффузионной динамики сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами представлены в таблице.

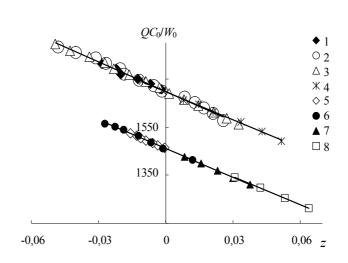


Рис. 4. Выходные кривые сорбции серной кислоты в координатах уравнения (10) при скорости фильтрования жидкой фазы анионитами Relite MG 1 (м/ч): 11 (1); 15 (2); 20 (3); 25 (4) и Relite MG 1/P: 10 (5); 15 (6); 22 (7); 25 (8)

Результаты обработки экспериментальных данных динамики сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами по (10)

Ионит	v, м/ч	a_0	$S(a_0)$	$\Delta(a_0)$	β^*	$S(\beta^*)$	$\Delta(\beta^*)$
		г-экв/дм ³			ч ⁻¹		
	11	3,4	0,01	0,01	0,9	0,05	0,05
Relite MG1	15	3,4	0,004	0,002	0,9	0,02	0,01
	20	3,4	0,003	0,002	0,9	0,01	0,01
	25	3,4	0,005	0,004	0,9	0,02	0,02
	10	2,92	0,002	0,002	0,9	0,02	0,02
Relite	15	2,9	0,01	0,01	0,9	0,04	0,04
MG1/P	22	2,9	0,02	0,02	0,9	0,01	0,01
	25	2,9	0,01	0,01	0,9	0,01	0,02

Примечание. S — стандартное отклонение; Δ — доверительный интервал при уровне значимости 0,05. Для удобства восприятия данных использованы внесистемные размерности величин.

Как видно, величина кинетического коэффициента (в пределах погрешностей определения, характеризующихся величинами стандартного отклонения $S(\beta^*)$ и доверительного интервала при уровне значимости $0.05\Delta(\beta^*)$) не зависит от скорости фильтрования жидкой фазы. Кроме этого, значения β^* для разных ионитов совпадают, несмотря на различие типов полимерных матриц. Это дает возможность использовать найденное в работе значение кинетического коэффициента сорбции серной кислоты при расчете ионообменных технологий, связанных с применением любых слабоосновных полиакриловых анионитов, синтезированных на основе полиаминов. Значения параметра a_0 , который, по существу, представляет собой полную обменную емкость, для каждого ионита совпадают в широком диапазоне изменения скоростей фильтрования. Также эти значения совпадают с величинами полной обменной емкости, приведенными в технических условиях [30 – 32].

Выводы. Таким образом, предположение о внутридиффузионной кинетике сорбции серной кислоты подтверждается как формальным соответствием экспериментально определенных выходных кривых теоретической зависимости (9), так и совпадением физико-химических показателей процесса (удельной сорбции a_0 и кинетического коэффициента массопереноса β^*) в широких пределах изменения линейной скорости фильтрования жидкости.

Резюме. Досліджено нерівноважну динаміку сорбції сірчаної кислоти формами вільної основи слабкоосновних поліакрилових аніонітів Relite MG 1 і Relite MG 1/Р в широкому діапазоні швидкостей фільтрування. Доведено, що при гідродинамічних режимах, характерних для експлуатації ОН-фільтрів першого ступеня установок знесолення води, кінетику сорбції лімітує внутрішня дифузія. Процес може бути задовільно описаний асимптотичним розв'язанням системи рівнянь теоретичної моделі внутрішньодифузійної моделі динаміки сорбції. Встановлено, що тип матриці іонітів не впливає на параметри сорбції сірчаної кислоти. Знайдено єдине значення коефіцієнта масопереносу при сорбції сірчаної кислоти будь-якими слабкоосновними поліакриловими аніонітами, синтезованими на основі поліамінів.

A.V. Mamchenko, T.V. Kushnir

SORPTION DYNAMICS OF SULFURIC ACID BY A WEAKLY BASIC POLYACRYLIC ANIONITES SYNTHESIZED ON BASE OF POLYAMINES

Summary

Non-equilibrium sorption dynamics of sulfuric acid by a weakly basic polyacrylic anionites in free-base form Relite MG 1 and Relite MG 1/P was

investigated at different velocity of filtration. It was revealed, that the sorption of sulfuric acid is limited by interparticle diffusion at conditions of water filtration, which are typical for operation of OH-filters of the first step of disalination plants. The process is described by asymptotic decision of theoretical model of interparticle diffusion of sorption dynamics. It was revealed, that the type of polymeric ion-exchange matrix hasn't an influence on sorption parameters. It was found a common meaning of kinetic rate for sorption of sulfuric acid by any weakly basic polyacrylic anionites synthesized on base of polyamines.

- 1. *Мамченко А.В., Вайман А.Б., Занина Г.В. и др.* // Химия и технология воды. −1997. −**19**, № 4. − С. 406 − 416.
- 2. *Мамченко А.В., Вайман А.Б., Чернова Л.Г.* // Там же. 1999. **21**, № 4. С. 341 355.
- 3. Вайман А.Б., Мамченко А.В., Рыжикова Н.В. и др. // Энергетика и электрификация. -1997. -№ 4. -C. 10-17.
- 4. *Кишневский В.А.* Современные методы обработки воды в энергетике. Одесса: ОГПУ, 1999. 196 с.
- 5. *Лифииц О.И.* Справочник по водоподготовке котельных установок. 2-е изд.. М.: Энергия, 1976. 287 с.
- 6. *Фейзиев Г.К.* Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. М.: Энергоатомиздат, 1988. 192 с.
- 7. *Справочник* химика-энергетика: В 3 т. / Под ред. С.М. Гурвича. М.: Энергия, 1972. Т. 1. 455 с.
- 8. $\mathit{Chu\Pi}\ 2.04.02\text{-}84$. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Введ. 01.01.85.
- 9. Жуховицкий А.А., Забежинский Я.Л., Тихонов А.Н. // Журн. физ. химии. 1945. **19**, № 6. С. 253 261.
- 10. *Rosen J.B.* // J. Chem. Phys. 1952. **20**, N3. P. 387 394.
- 11. *Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Венецианов Е.В. и др.* Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. 175 с.
- 12. *Иониты* в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1982.-416 с.
- 13. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М.: Химия, 1983.-286 с.
- 14. *Когановский А.М.* Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев.: Наук. думка, 1983. 240 с.
- 15. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 271 с.
- 16. *Серпионова Е.Н.* Промышленное использование газов и паров. М.: Высш. школа, 1969. 416 с.
- 18. *Марутовский Р.М., Когановский А.М., Рода П.Г.* // Журн. физ. химии. 1976. **50,** № 2. С. 443 448.

- 19. *Рода П.Г., Когановский А.М., Марутовский Р.М.* // Там же. 1976. **50**, № 4. С. 954 956.
- 20. *Рода И.Г., Жук П.Ф.*. // Химия и технология воды. 1985. **8**, № 2. С. 7 10.
- 21. Мамченко А.В., Буряк Н.Я., Еременко А.Г. и др. // Там же. 1986. 9, № 1. С. 45 48.
- 22. *Мамченко А.В., Буряк Н.Я., Еременко А.Г. и др. //* Там же. 1986. **9**, № 3. С. 37 39.
- 23. *Мамченко А.В.*, Чернова Л.Г. // Там же. -1999. -21, № 5. С. 451 464.
- 24. *Мамченко А.В.*, *Чернова Л.Г.* // Там же. -2000. -22, № 5. С. 449 461.
- 25. Мамченко А.В., Чернова Л.Г. // Там же. 2002. **24**, № 4. С. 352 371.
- 26. *Забежинский Я.Л., Жуховицкий А.А., Тихонов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1949. **23**, № 3. С. 387 394.
- 27. *Garg D.R.*, *Ruthven D.M.* // AIChE J.– 1973. **19**, N 4. P. 852 853.
- 28. *Рода П.Г., Боцан В.Я.., Марутовский Р.М.* // Журн. прикл. химии. 1980. **53**, № 3. С. 686 687.
- 29. *Рода П.Г., Ябко И.А.* // Химия и технология воды. 1984. 7, № 6. С. 483 486.
- 30. Иониты. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989. С. 84.
- 31. *Ion* exchange and adsorbent resins. Resindion S.R.L. 2002. 11. P. 6.
- 32. *Ion* exchange and adsorbent resins. Relite. Resindion S.R.L. 1996. **4**. P. 1.
- 33. *Мамченко А.В., Савченко О.А.* // Химия и технология воды. -2004. -26, № 5. C. 430 443.
- 34. *Мамченко А.В., Кушнир Т.В.* // Журн. физ. химии. 2007. **81**, № 2. С. 327 333.
- 35. *Мамченко А.В., Савченко О.А.* // Химия и технология воды. -2004. -26, № 3. С. 260 274.
- 36. *Ионообменная* технология / Под ред. Ф. Находа и Дж. Шуберта. М.: Металлургиздат, 1959. 348 с.
- 37. *Katchalsky A., Spitnik P.* // J. Polymer. Sci. 1947. **2**, № 7. P. 432 446.
- 38. Солдатов В.С. // Докл. РАН. 1994. 336, № 6. С. 782 785.
- 39. *Скорчелетти В.В.* //Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974. С. 139, 153.
- 40. *Мамченко А.В., Александрова Л.Н., Якимова Т.И.* // Журн. физ. химии. 1995. **69**, № 6. С. 1085 1088.

Ин-т коллоид. химии и химии воды им. А.В.Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 23.04.2007