

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ НА АКТИВНУЮ МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ЗАГРУЗКУ В РАСТВОРЕ СОЛЕЙ ХРОМА(VI)

© Н.Б.Даниленко, Г.Г.Савельев, Н.А.Яворовский, Т.А.Юрмазова

Научно-исследовательский институт высоких напряжений, Томск
Томский политехнический университет

Поступило в Редакцию 4 мая 2006 г.

Изучено действие импульсных электрических разрядов на водные растворы хрома(VI) в реакторе с алюминиевой и железной загрузкой. Предложен механизм происходящих процессов. Определены изменение величины рН водных растворов хрома(VI), состав и выход образующихся продуктов. Показана возможность очистки воды от хрома(VI) этим методом.

В последнее время появился ряд публикаций, посвященных электроразрядному методу очистки воды в реакторах с металлической загрузкой в виде гранул или стружек [1–10]. Условия проведения исследований различались конструкциями применяемых реакторов, расположением, формой и составом электродов, составом и концентрацией растворов. Все это влияет на состав продуктов диспергирования и эффективность извлечения примесей, поэтому пока не существует адекватной модели происходящих процессов. Научный интерес связан с особыми условиями протекания химических реакций в импульсном электрическом разряде (ИЭР), их кинетикой и механизмом. В частности, очевидно, что для различных примесей характерны разные типы реакций: окислительно-восстановительные, кислотно-основные, ионообменные, хемосорбция, соосаждение и др. В то же время тип и характеристики разрядов определяют как условия реакции, так и вид реагентов. Например, в случае безбарьерного разряда материал электрода может участвовать в реакции, причем при изменении электрических параметров могут изменяться доли энергии ИЭР, которые расходуются на электроэрозию (ЭЭ) электрода, нагревание, испарение и ионизацию среды.

Ранее был изучен процесс извлечения из воды примеси As(V) [2] и показано, что полученные результаты можно объяснить в рамках механизма, включающего стадии окисления эродированного металла водой и кислородом с сорбцией арсенат-ионов образующимся гидроксидом железа.

Настоящая работа является продолжением работ [1, 2] и посвящена исследованию химических реакций и зависимости выходов продуктов этих реакций от величины рН и концентрации Cr(VI) при действии ИЭР на металлические загрузки в водных растворах.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на экспериментальной ус-

тановке, описанной в работе [1]. Электрические параметры, при которых осуществляли исследования: длительность импульса напряжения $\tau_n = 10$ мкс, частота следования импульсов $f = 300$ Гц, напряжение $U = 500$ В для железной загрузки, $U = 1000$ В для алюминиевой загрузки, максимальный ток $I = 250$ – 400 А, энергия одного импульса $E = 0.5$ Дж.

Обработку раствора проводили в реакторе размерами 10×10 см и высотой 20 см. Загрузка в реакторе имела высоту 2.5–3 см. В работе были использованы модельные растворы $K_2Cr_2O_7$ различной концентрации (от 10 до $400 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) в дистиллированной воде. Полученную в результате обработки раствора ИЭР суспензию анализировали на общее количество диспергируемого железа $Fe_{\text{общ}}$ и, в частности, на Fe(II), Fe(III) путем растворения аликвоты в соляной кислоте [11]. Содержание Fe(0) в суспензии определяли волнометрическим методом, концентрацию Cr(VI) в фильтрате – после отделения твердого осадка [11]. Состав твердого осадка определяли рентгенофазовым анализом (РФА). Расшифровку данных РФА проводили с использованием баз данных JCPDS (International Centre for Diffraction Data).

В табл. 1 представлены данные о содержании в суспензии Fe(0), Fe(II), Fe(III), из которых видно, что за счет присутствия и участия хрома(VI) происходит окисление большего количества железа. С понижением величины рН доля окисленного железа в суспензии возрастает. Окисление железа хромом(VI) происходит в большей степени до Fe(II), чем до Fe(III). Действие ИЭР на железную загрузку в дистиллированной воде вызывает образование твердого осадка черного цвета. Исследование полученного осадка методом РФА показало, что он содержит Fe(0) и оксиды Fe(II) и Fe(III).

На рис. 1 представлены кривые уменьшения концентрации Cr(VI) в растворе под действием ИЭР при использовании различных загрузок – Al- и Fe-стружек

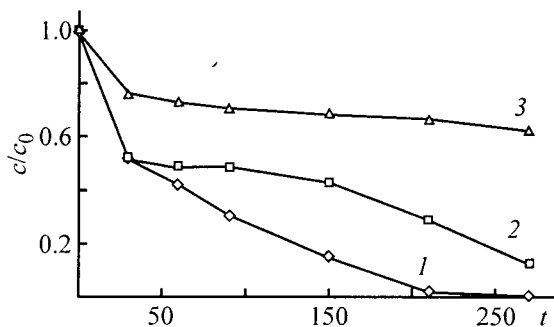


Рис. 1. Зависимость степени извлечения из воды Cr(VI) от времени t (с) действия ИЭР на различные загрузки при $c_0 = 25 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

c_0 и c – исходная и текущие концентрации Cr(VI) ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$).

Загрузка: 1 – железные стружки, 2 – железные гранулы, 3 – алюминиевые стружки.

Таблица 1

Содержание железа в различных формах в суспензии, получающейся при ЭЭ стружек в воде и растворе Cr(VI)

Исходная концентрация хрома(VI) в модельных растворах $c_{\text{Cr(VI)}} = 50 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, время обработки ИЭР 60 с

Система	рН	Содержание, мас%		
		Fe(0)	Fe(II)	Fe(III)
Fe+вода	2.5	44	3	53
	5.5	87	3.7	9.3
Fe+раствор Cr(VI)	2.5	32	28	40
	5.5	51	35.5	13.5

и гранул Fe. Наиболее эффективно процесс протекает при использовании Fe в виде стружки. Выход реакции восстановления в расчете на единицу массы эродированного металла одинаков для стружек и гранул железа. В отличие от гранул сферической формы при использовании стружки усиливается процесс эрозии, что в свою очередь приводит к ускорению химических реакций восстановления Cr(VI). Хотя алюминий термодинамически активнее железа, он имеет меньшую эффективность в реакции с раствором.

Имеется первоначальный участок быстрого восстановления Cr(VI) металлом (рис. 1), который получается в результате реакции без разряда. После первоначального взаимодействия происходит остановка реакции. Величину данного участка можно определить как в опытах без ИЭР, так и из кривых в условиях ЭЭ. При этом для учета окисления до действия

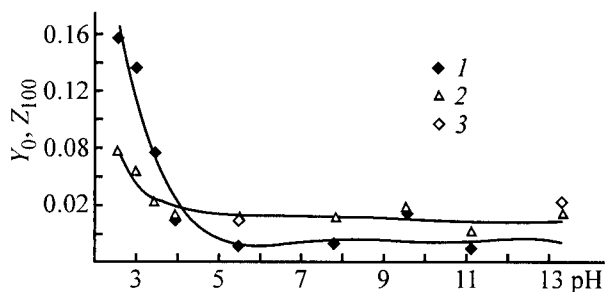


Рис. 2. Зависимость доли восстановленного Cr(VI) от величины рН раствора.

Y_0 – доля хрома(VI), прореагировавшего до действия ИЭР; Z_{100} – относительный выход восстановленного хрома(VI) за время действия ИЭР при $t=100$ с и $c_0 = 50 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

1 – Y_0 – экстраполяция уравнения $Y(t) = Y_0 + \beta t$, 2 – Z_{100} – при действии ИЭР в течение 100 с, 3 – Y_0 – эксперимент (без ИЭР).

ИЭР можно использовать то обстоятельство, что концентрация хрома(VI) в растворе после первоначального взаимодействия изменяется практически линейно, так что доля прореагировавшего хрома(VI)

$$Y = 1 - c_{\text{Cr(VI)}}/c_{0\text{Cr(VI)}} = Y_0 + \beta t. \quad (1)$$

На рис. 2 (кривая 1) приведена зависимость доли хрома(VI) Y_0 , восстановленного железом без действия ИЭР, от величины рН. Доля хрома(VI), прореагировавшего до начала действия ИЭР, не зависит от рН в интервале 4–13.5. При рН ниже 4 эта доля резко возрастает. При этом точки, полученные непосредственно в эксперименте, близки к точкам, полученным при экстраполяции.

Измерениями $c_{\text{Cr(VI)}}$ после выключения ИЭР также показано, что дальнейшее восстановление Cr(VI) прекращается, т.е. образованная после эрозии поверхность железа быстро пассивируется.

Так как при эрозии железа в воде и растворе ионов Cr(VI) предполагаются реакции (табл. 2) с участием ионов H^+ и OH^- , то в процессе эксперимента измеряли изменение величины рН (табл. 3). Видно, что при эрозии железа в воде рН возрастает примерно до 9.0 (табл. 3). В табл. 3 приведены данные, из которых видно, что рН возрастает при действии ИЭР на кислые и нейтральные растворы солей Cr(VI), лишь при действии ИЭР на щелочные растворы ($\text{pH} \geq 11$) этот эффект становится незаметным.

Влияние величины рН на эрозию железа и восстановление хрома(VI) в ИЭР представлено на рис. 3, 4. В соответствии с ранее полученными результатами [1] масса эродированного железа пропорциональна $t^{0.72}$ (рис.3). Линеаризация проведена по уравнению $m = k_2 t^{0.72}$ [1]. Зависимость эффективной константы эрозии k_2 от значения рН показана на рис. 4.

Таблица 2

Химические реакции при ЭЭ железной загрузки в воде и растворе Cr(VI)

Реакция	$\Delta\varphi^{0*}$, В
Величина pH > 3.5	
$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ (1)	+0.9
$2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$ (2)	+0.8
$2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ (3)	+1.2
$4\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ (4)	+0.85
$2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Fe} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$ (5)	+0.81
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{OH}^-$ (6)	+0.70
Величина pH < 3.5	
$\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ (7)	+0.44
$2\text{Fe} + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2$ (8)	+0.06
$4\text{Fe} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 = 4\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (9)	+1.67
$4\text{Fe} + 12\text{H}^+ + 3\text{O}_2 = 4\text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ (10)	+1.3
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 3\text{Fe} = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (11)	+2.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 2\text{Fe} = 2\text{Cr}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (12)	+2.12
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (13)	+0.61

* $\Delta\varphi^0$ – стандартное изменение потенциала.

Выход эрозии Fe при изменении pH проходит через максимум (pH около 7). Это обстоятельство учтено при изучении влияния величины pH на реакцию взаимодействия Cr(VI) с эродированным железом – для сравнения брали массы прореагировавшего хрома(VI), приходящиеся на единицу массы эродированного железа. На рис. 5 показаны примеры влияния величины pH на кинетику взаимодействия Cr(VI) и железа. Видно, что относительный выход восстановления хрома(VI) $Z_t = (m_0 - m)_{\text{Cr}}/m_{\text{Fe}} = Z_0 + \alpha t$ слабо и почти линейно изменяется при увеличении времени обработки в ИЭР (коэффициент α при t мал).

Таблица 3

Изменение величины pH при извлечении Cr(VI) из модельных растворов ИЭР в железной загрузке
Исходная концентрация хрома(VI) $c_{\text{Cr(VI)}} = 50 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, время обработки ИЭР 110 с

Раствор	Величина pH в растворе							
	K_2CrO_4			$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$				H_2O
До обработки ИЭР	7.84	9.6	11.15	2.55	3	3.47	3.95	5.5
После ИЭР обработки:								
суспензия	11.5	11.26	11.25	4.43	5.1	6.94	8.5	9.13
фильтрат	11.1	10.82	11	5.48	5.8	6.95	8.2	8.95

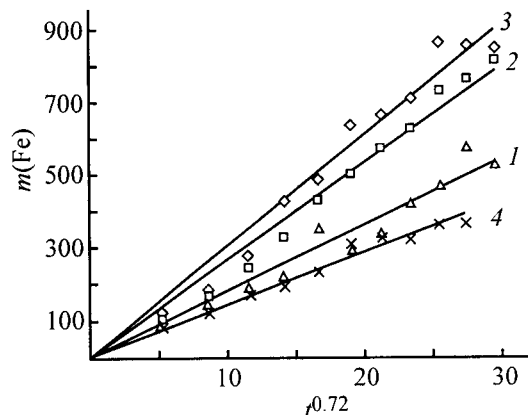


Рис. 3. Зависимость количества эродированного Fe $m(\text{Fe})$ (мг) от времени обработки $t^{0.72}$ (с) в ИЭР при различных значениях pH.

pH: 1 – 3.95, 2 – 5.5, 3 – 7.84, 4 – 13.35.

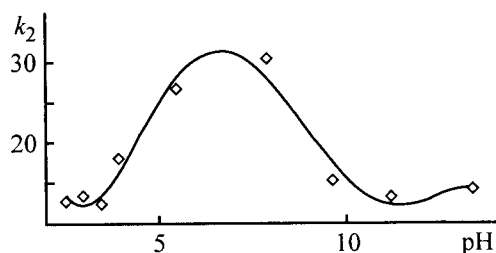


Рис. 4. Зависимость удельной константы эрозии железных стружек k_2 от величины pH.

Зависимости относительного выхода Z_t от величины pH при различном времени качественно одинаковы и аналогичны зависимости выхода Y_0 до действия ИЭР (рис. 2). На рис. 5 такая зависимость показана для $t = 100$ с. Видно, что выход Z_{100} слабо зависит от pH в интервале значений 3.5–13.5 и резко возрастает при pH ниже 3.5.

На рис. 6 приведена зависимость начального относительного выхода Z_0 от исходной концентрации раствора Cr(VI) при pH 5.5. В отсутствие ИЭР поверхность железа и алюминия покрыта оксигидроксидными пленками. В случае Al пленки тоньше и

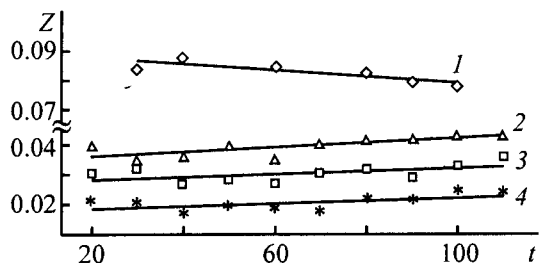


Рис. 5. Зависимость относительного выхода реакции $Z = (m_0 - m)Ct / m_{Fe} = Z_0 + \alpha t$ от времени обработки t (с) в ИЭР при различных значениях pH.

Начальная концентрация хрома(VI) $c_0 = 50 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.
pH: 1 – 2.55, 2 – 3.47, 3 – 7.84, 4 – 11.15.

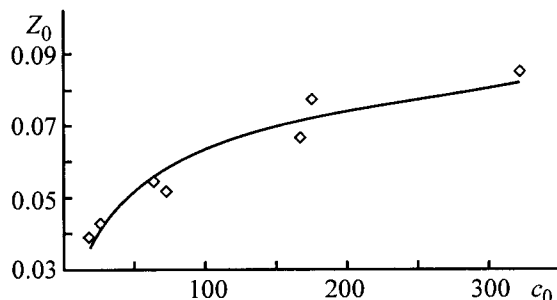


Рис. 6. Зависимость начального относительного выхода восстановления Cr(VI) Z_0 от исходной концентрации хрома(VI) в растворе c_0 ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$).

плотнее. В присутствии ионов-окислителей $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} пленка может утолщаться и уплотняться за счет образования оксигидроксидов и других соединений Cr(III). Это тормозит и останавливает реакцию, т.е. может иметь место дополнительная пассивация металла. Для Al этот эффект больше, что и видно из рис. 1. При pH 5.5 начальный выход восстановления Cr(VI) железом составляет примерно 0.06 моль Cr на 1 моль Fe, алюминием – 0.05; за пределами первоначального скачка это различие значительно больше: выход составляет 0.02 и 0.005 соответственно. Эти различия, очевидно, связаны с толщиной и плотностью пассивирующих пленок и с тем, что в случае Al пленка образуется быстрее. Видно также, что вследствие пассивации доля используемого металла мала. Если принять, что удельная поверхность эродированного металла составляет около $10.0 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Это характерно для электровзрывных порошков, то на поверхности частиц будет расположено около 0.1% атомов, следовательно, реагируют с хромом(VI) несколько десятков монослоев железа и несколько монослоев Al. Таким образом, в создание пассивирующей пленки дают заметный вклад два процесса – взаимодействие поверхностных атомов металла с Cr(VI) и с водой.

При действии ИЭР на металлические загрузки в воде и водных растворах в местах разрядов происходит

разогрев металла до высокой температуры и выброс его микро- и наночастиц в жидкость. Частицы быстро охлаждаются и при этом реагируют с окружающими молекулами и ионами. Реагирует и металл основы в месте отрыва частиц. При этом реакционная поверхность металла сильно возрастает по сравнению с исходной ($\geq 10^4$ раз), что и приводит к увеличению доли прореагировавшей примеси по сравнению с реакцией без разряда. Вследствие изменения геометрии разрядных промежутков количество эродированного железа изменяется во времени не линейно, а пропорционально $t^{0.72}$. В случае алюминиевой загрузки эта зависимость линейна [1], это учтено при обработке экспериментальных данных (рис. 3, 4). При этом доля эродированного металла, вступившего в реакцию, определяется толщиной и плотностью пассивирующей пленки, как собственной, образующейся под действием воды и растворенного в ней кислорода, так и образуемой продуктами восстановления примесей. При действии ИЭР на железную загрузку в дистиллированной воде pH повышается примерно до 9. Следует отметить, что величина pH 9.0 является равновесной для насыщенного при 298 К раствора $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в воде [12]. Хотя при эрозии, согласно приведенным данным, образуются гидроксиды железа(II) и (III), концентрация растворенного железа определяется более растворимым компонентом $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными при ЭЭ в дистиллированной воде идут все реакции (1)–(4) (табл. 2). В соответствии с приведенными потенциалами в эксперименте имеет место окисление железа преимущественно до $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При подкислении воды преимущество окисления железа до Fe(II) еще более возрастает, что связано с понижением потенциала реакции (8). Высокий потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($\varphi^0 = 0.77 \text{ В}$), который не зависит от величины pH, не дает возможности для доокисления Fe^{2+} такими окислителями, как H^+ и H_2O . В результате реализуется медленное окисление кислородом O_2 по мере его поступления и растворения в воде. Видно, что выход эрозии Fe при изменении pH (рис. 3, 4) проходит через максимум (pH около 7). Так как эрозия – процесс физический, связанный с проводимостью межгранульных зазоров, такое поведение выхода эрозии можно связать с очевидным изменением проводимости раствора, которая должна проходить через минимум при pH 7. Очевидно, что при увеличении проводимости раствора доля энергии ИЭР, выделяющаяся в раствор, будет возрастать, а расход энергии на нагрев и диспергирование металла – уменьшаться.

Степень окисления железа в продуктах реакции, их состав определяют как термодинамическими, так и кинетическими факторами. Первые можно оценить по стандартным электродным потенциалам [13] φ^0

для электродов в щелочной среде: $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe} = -0.896$, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe} = -0.79$, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2 = -0.58$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3 = -0.086$ В. При этом использовано значение потенциала для случая свежеосажденного гидроксида хрома(III). Эти величины говорят о несколько большей термодинамической вероятности окисления железа до Fe(II) по уравнению (5). При концентрации Cr(VI) в растворе $50 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ и pH 7 значения потенциалов реакций (5) и (6) понижаются на 0.22 В, а при pH 13 почти не изменяются, так что для свежеосажденных осадков обе реакции термодинамически вероятны. И даже понижение концентрации хрома(VI) еще на три порядка не изменяет знак разности потенциалов этих реакций, что говорит о возможности глубокой очистки воды. Окисление до Fe(II) имеет также преимущество в кинетике, так как при этом необходим переход меньшего количества электронов. Наличие этого пути соответствует и приведенное выше значение pH 9, устанавливающееся после действия ИЭР.

В кислой среде важны φ^0 для электродов: $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe} = -0.44$, $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe} = -0.062$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3} = +1.33$ В. Эти данные говорят о возможности двух вариантов взаимодействия – реакции (11) и (12). Кинетическим преимуществом, как и в щелочной среде, обладает окисление до Fe(II). Однако после реакции (11) возможно доокисление Fe(II) по реакции (13). Эта жидкофазная реакция кинетически более вероятна, чем окисление $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после реакции (5) в щелочной среде, так как эта реакция проходит в твердой фазе. Экспериментально показано (табл. 1), что вклад этих реакций зависит от величины pH исходного раствора: с понижением pH выход Fe(III) растет от 13.5 до 40%, а выход Fe(II), наоборот, уменьшается от 35 до 28% за счет реакции (13).

Видно также, что выход окисления эродированного железа в присутствии Cr(VI) возрастает по сравнению с эрозией в чистой воде, что свидетельствует о протекании реакций (5), (6) и (10)–(13), причем преимущественно протекают реакции (5), (6) и (11). Измерение величины pH растворов при ИЭР (табл. 3) показало, что в соответствии с реакциями (5), (6) и (10)–(13) pH возрастает после действия разряда на растворы, содержащие Cr(VI). Выход реакции восстановления Cr(VI) в расчете на единицу массы металла при действии ИЭР в течение 100 с (рис. 2, кривая 2; рис. 5) почти не зависит от pH в области значений 3.5–13.5. Резкий рост выхода при $\text{pH} < 3.5$ связан с изменением механизма реакции – от описываемого уравнениями (5), (6) к (11). Независимость выхода от pH в интервале 3.5–13.5 свидетельствует о необратимости реакции (5) в условиях эксперимента. Некоторые сведения о пассивации железа при ИЭР в растворе соли хрома(VI) получены определением зависимости относительного выхода реакции от на-

чальной концентрации соли (рис. 6). Эта зависимость слабая, характеризуется кривой с насыщением, что подтверждает образование пассивирующей пленки: в ее отсутствие следовало бы ожидать линейную или сверхлинейную зависимость. В то же время некоторое увеличение выхода с ростом концентрации свидетельствует о низкой, но заметной проницаемости пассивирующей пленки и об участии соединений хрома(VI) в ее формировании.

В заключение подсчитаем затраты энергии для очистки сточной воды от примеси хрома(VI). Положим, что затраты энергии на эрозию железа составляют $0.067 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{моль}^{-1}$ [1], а выход очистки от хрома(VI), как показано выше, – 0.02 моль Cr на 1 моль Fe. Тогда при pH выше 3.5 для очистки $300 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ионов хрома(VI) из 1 м^3 стоков потребуется затратить около $0.4 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ электрической энергии ($1.44 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$). Это в десятки раз меньше, чем при действии высоковольтных (3–15 кВ) электрических разрядов на гранулированную железную загрузку [3, 4] – $90 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$ при $c = 100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Это различие, возможно, связано с тем, что энергия ИЭР идет как на эрозию металла, так и на испарение и ионизацию раствора в межгранульных зазорах. При этом в соответствии с предложенным механизмом расход на эрозию приводит к очистке воды от примесей, а расход на испарение и ионизацию либо не приводит к очистке, либо очистка происходит по менее эффективному механизму.

Выводы

1. При действии импульсного электрического разряда на растворы Cr(VI) в реакторе с алюминиевой и железной загрузкой за счет диспергирования металла, разрушения пассивирующей пленки и окисления металла до соответствующих гидроксидов происходит непосредственное взаимодействие эродированного металла с примесью.
2. Эффективность взаимодействия с Cr(VI) зависит от скорости образования пассивирующей пленки, величины pH и начальной концентрации раствора: она составляет 0.02–0.03 моль Cr(VI) на 1 моль эродированного Fe.
3. Выход восстановления хрома(VI) почти не зависит от pH в интервале 3.5–13.5 и резко возрастает при $\text{pH} < 3.5$. Это связано с изменением механизма реакции: от механизма окисления железа до твердых гидроксидов к механизму окисления до простых ионов Fe(II), Fe(III) в растворе.
4. Затраты энергии на очистку сточной воды от ионов Cr(VI) при $c = 300 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ могут составить около $1.5 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$, что делает этот метод перспективным для практического применения.

Список литературы

- [1] Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. и др. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 9. С. 1463–1468.
- [2] Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. и др. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 10. С. 1659–1663.
- [3] Хайнацкий С.А., Зубенко А.А., Петриченко Л.А. и др. // Электрон. обработка материалов. 2005. № 6. С.47–52.
- [4] Хайнацкий С.А., Зубенко А.А., Смалько А.А. и др. // Электрон. обработка материалов. 2005. № 6. С.53–58.
- [5] Пат. 2220110, МПК C02F1/48. Электроимпульсный способ очистки воды.
- [6] Пат. 2049733, МПК C02F1/46. Способ очистки воды от металлов.
- [7] Пат. 1353743, МПК C02F1/46. Способ электрохимической очистки сточных вод.
- [8] Кульский Л.А., Гребенюк В.Д., Савчук О.С. Электрохимия в процессах очистки воды. Киев: Техника, 1987. 222 с.
- [9] Фоминский Л.П. // Электрон. обработка материалов. 1980. № 1. С. 46–49.
- [10] Байрамов Р.К., Ведерникова Н.Р., Ермаков А.И. // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 10. С. 1703–1705.
- [11] Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю.Лурье. М.: Химия, 1973. 263 с.
- [12] Школьников Е.В. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 11. С. 1819–1823.
- [13] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.