

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И ХРОМА В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

Ольга КОВАЛЕВА

Научный Центр прикладной и экологической химии

Sunt examinate aspecte electrochimice, inclusiv aspectele teoretice ale electrolizei de impuls la reducerea catodică a compușilor complecși de metale din apele uzate (soluții model) cu complecși glicinat de Zn(II) și Cr(III). Cercetările electrochimice, inclusiv cronopotentiometria și măsurarea pH-ului stratului de lângă catod, au demonstrat aspectele pozitive ale electrolizei nestaționare: o posibilitate de activare a suprafeței electrodului și reglarea procesului. A fost depistat consumul înalt de energie pentru formarea stratului electric dublu, care nesecită minimalizarea costurilor indirecte.

Theoretical aspects of pulse electrolysis during the cathodic reduction of metal complex compounds in the waste water solutions, containing Zn(II) and Cr(III) are discussed. Electrochemical studies, including chronopotentiometry and measuring of cathode layer pH, have revealed the positive aspects of non-stationary electrolysis. Thus, there is a possibility to activate the electrode surface and govern this process. The high power consumption for the charge of double electric layer of cathode is marked, which implies the need to minimize the non-production costs.

Введение

Нестационарный электролиз в гальванотехнике заинтересовал исследователей в середине прошлого века при использовании реверсивного и периодического тока с обратным регулируемым импульсом для получения гальванических покрытий металлами и возможности регулирования их свойств. Импульсный электролиз, как наиболее перспективный по эффективности вид использования нестационарного тока, получил развитие после серии работ по теории диффузионных и электромиграционных явлений в процессе импульсного электролиза и режимам электроосаждения металлов, сплавов и элементлегированных покрытий. Так, в [1] отмечается возможность получения высоких мгновенных плотностей тока в процессах импульсного электролиза, а следовательно – и достижения очень высоких (или очень отрицательных) потенциалов. Такой сдвиг потенциала связан с изменением соотношения скоростей реакций с различной кинетикой и, в частности, с меньшим увеличением скорости выделения водорода на катоде при импульсном электролизе водных растворов, содержащих ионы металлов, по сравнению со скоростью восстановления последних.

Характерной особенностью импульсного электролиза является влияние на катодный процесс длительности паузы, в течение которой протекают такие важные процессы, как адсорбция и десорбция ионов тяжелых металлов, а также зародышеобразование на катоде (в случае электрохимического выделения металлов). N.Ibl [2] уделяет также внимание зарядению и разрядению двойного электрического слоя во время импульса и паузы. По его мнению, заряд электрода, получаемый при прохождении импульса тока, в конечном счете используется для осаждения металла и в период паузы между импульсами тока.

Следует, однако, отметить, что такое перераспределение заряда электрода может происходить не всегда. Так, при малой паузе и длительном импульсе тока, когда возможности разряда двойного электрического слоя ограничены, большая доля заряда электрода сохраняется в процессе электролиза без перезарядки. Это может привести к устойчивым условиям для поверхностного комплексообразования на электроде и к сдерживанию подщелачивания раствора в приэлектродном слое.

В [3] показано, что толщина «колеблющегося» диффузионного слоя при импульсном электролизе составляет 10^{-4} ... 10^{-5} см, что на порядок меньше толщины стационарного диффузионного слоя. Большое снижение диффузионных ограничений является несомненным преимуществом использования импульсного тока вместо постоянного.

Импульсный электролиз представляется перспективным для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Если электрохимическое осаждение металлов сопровождается выделением водорода и другими побочными реакциями, то при различных по кинетике электродных реакциях существует возможность увеличения средней плотности импульсного тока до значений, превышающих предельную плотность тока для осаждения такого сплава посредством постоянного тока. Именно такие условия неизбежно возникают при электрохимической обработке гальванических стоков с низкой концентрацией ионов тяжелых металлов.

Теоретическое обоснование режимов импульсного электролиза при получении металлических покрытий монометаллами и сплавами приводится в [4]. Однако эти проблемы рассматриваются приме-

нительно к концентрированным растворам, когда электрохимическая реакция катодного выделения металла является преимущественной перед разрядом доноров протонов. Вместе с тем, в процессах электрохимической обработки гальванических сточных вод импульсный электролиз находит пока ограниченное применение, т.к. отсутствовали фундаментальные исследования по теории этого процесса и экономическое обоснование целесообразности его использования в указанных целях. Применительно к условиям электролиза сточных вод гальванических производств систематических работ по теории импульсного электролиза практически нет. Это и предопределило необходимость проведения предварительных исследований процесса импульсного электролиза на одном из наиболее сложных объектов-аналогов – цинк-хромовых гальванических стоков.

Методика исследований

Для исследований была принята форма тока с прямоугольными импульсами и изменяющейся частотой, амплитудой и паузой тока (T_n) – промежутком времени, когда поляризующий ток через электролизер не проходит. В связи с этим следует отметить, что в паузе поляризующего тока, т.е. при его отсутствии, на катоде продолжают электрохимические реакции разряда ионов вследствие разряда поляризационной ёмкости электрода через фарадеевские составляющие его импеданса. Длительность этого внутреннего электролиза определяется характером системы электрод – электролит. В связи с этим, при изменении средней плотности тока при одном и том же времени импульса значения потенциалов достигают максимума. В этом случае в импульсных режимах величина T_n чаще всего на порядок больше, чем длительность импульса, поэтому в наших исследованиях использована последовательность периодически повторяющихся импульсов (T) и пауз (T_n), характеризующая скважностью, т.е. $Q = T / T_n$, когда значения потенциалов могут достигать максимума (E_{max}).

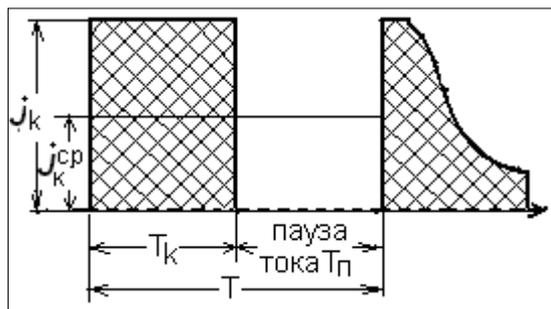


Рис.1. Форма импульсов поляризующего тока.

Для получения информации о роли комплексообразования в электрохимическом поведении аналогов цинк-, хромсодержащих стоков гальванических производств в условиях импульсного электролиза использовали глицинатный раствор состава (моль/л):

ZnSO ₄	0,05
CrCl ₃	0,05
H ₂ N-CH ₂ -COOH, глицин (HGly)	0,9
pH - 2,5 и 3 единицы.	

Электролиты такого состава являются перспективными, отличающимися более высокой, чем цинковые покрытия, коррозионной стойкостью. Для указанного выше раствора-аналога с pH 3,0 получено следующее распределение комплексов (доля накопления их дана в процентах): [Cr(HGly)₂Gly]⁺ – 2,0; [Cr₂(HGly)₂Gly]₄²⁺ – 1,0; [CrGly₄]⁻ – 16,0; [Cr₂Gly₆]⁰ – 15,0; [CrZn(HGly)₂Gly]⁻ – 17,0; [CrZnGly₈]³⁻ – 49,0 [5].

Хронопотенциограммы с соответствующими характеристиками импульсного тока (указаны в подписанной надписи) снимали на стандартном импульсном потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и осциллографе С8-13. Ввиду невысокой электропроводности разбавленных растворов электролитов – аналогов сточных вод, омическую составляющую электродной поляризации определяли по методике, описанной в [6]. Для этого строго фиксировали положение среза капилляра Луггина-Габера для обеспечения постоянства электросопротивления слоя раствора, заключенного между поверхностями электрода и капилляра.

Значение омической составляющей поляризации (ΔE_{om}) определяли по невысвеченной части хронопотенциограммы («проскок зайчика» на осциллографе) с момента включения или выключения тока, при условии, что при изменении заданной плотности тока (j) для записи хронопотенциограмм выполняется условие: $R = j_1 / \Delta E_{om1} = j_2 / \Delta E_{om2} = \dots = j_n / \Delta E_{omn} = const$. Величину проскока зайчика по оси потенциалов определяли с учетом масштаба на каждой хронопотенциограмме [7].

Так как в условиях протекания электрохимических реакций большое значение имеет pH прикатодного слоя (pH_s), его значение определяли с помощью встроенного в рабочий электрод (сталь) индикаторного сурьмяного микрозондового электрода, представляющего собой сурьмяную нить, впаянную в стеклянный капилляр [8]. Электрод градуировали по буферным растворам. Для получения корректных значений pH_s устанавливали минимально возможный интервал между капилляром и поверхностью катода в пределах 10-15 мкм.

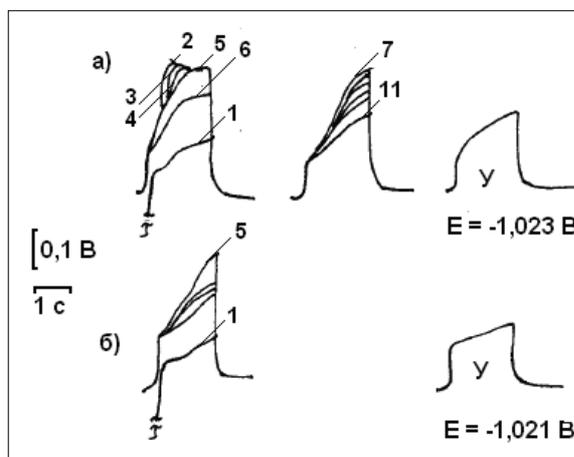
Результаты исследований и их обсуждение

Как явствует из приведенных выше данных, преобладающими в растворе-аналоге являются гетероядерные глицинатные комплексы $[\text{CrZnGly}_8]^{3-}$, составляющие 49% от общего содержания комплексов, принятого в данном случае за 100%. Полученные результаты о распределении комплексов в аналогах цинк-, хромсодержащих гальванических стоков представляют значительный интерес для обсуждения электрохимического поведения таких стоков. При этом следует принимать во внимание отрицательный заряд цинк-, хромсодержащих комплексов, который должен затруднять адсорбцию таких комплексов на отрицательно заряженной поверхности катода при электрохимической обработке рассматриваемых гальванических стоков.

Отметим еще один фактор, учитываемый при таких исследованиях и заключающийся в том, что процесс электрохимической обработки производственных стоков протекает во времени. Поэтому в проводимых исследованиях этот фактор учитывался и при снятии хронопотенциограмм как в только что приготовленных растворах-аналогах, так и в растворах-аналогах, подвергнутых предварительному электролизу. Для этого раствор-аналог «прорабатывали» током в той же ячейке в течение 4 часов при плотности тока 1 A/дм^2 .

Рис. 2. Осциллограммы катодного процесса E-t стального электрода ($E_p = -0,5 \text{ В}$), снятые в электролитах, содержащих комплексы цинка (II) и хрома (III) при $J_{cp} = 200 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ ($J_m = 400 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$). Скважность – 2, пауза тока – 2 с: а – в «непроработанном» током электролите; б – в проработанном током электролите.

У – установившаяся форма импульсов.



На рис.2 приведены осциллограммы катодного процесса стального электрода, снятые в гальваническом режиме циклическим, т.е. повторяемым способом. Цифры у соответствующих хронопотенциограмм (изменение потенциала во времени) циклической их записи означают номер импульса тока. Как видно из приведенных данных, на осциллограммах от начального к последующим импульсам тока вначале происходит повышение потенциала до некоторого максимального значения (осциллограммы 1...5), а затем наблюдается спад потенциала (осциллограммы 6...11) до постоянного, т.е. установившегося значения (осциллограмма «У» на рис.2, а и б).

Причиной повышения потенциала электрода в начальных импульсах может быть и сдвиг ионного равновесия в диффузионном слое раствора, вызванный как обеднением приэлектродного пространства реагентами и изменением рН раствора, так и изменением состояния поверхности самого электрода, например – за счет адсорбции водорода, выделяющегося при электролизе, или осаждения на катоде цинка и хрома, повышающих перенапряжение водорода.

Смещение потенциала электрода в области более положительных значений, четко прослеживаемое на приведенных циклических хронопотенциограммах, может быть обусловлено также понижением истинного значения плотности тока вследствие формирования катодного осадка с развитой поверхностью. Но могут быть и иные причины, связанные с механизмом катодного процесса. В период паузы тока потенциал электрода при малых плотностях тока падает, примерно, до одного и того же значения ($-1,018...-1,023 \text{ В}$ при паузе 2 с и до $-1,015...-1,016 \text{ В}$ при паузе тока 5 с). При переходе к большим плотностям тока значение потенциалов в паузу уменьшается.

Как следует из данных таблиц 1 и 2, с возрастанием средней плотности тока при одном и том же времени импульса время достижения максимального потенциала уменьшается. На значение потенциала максимума ($E_{\text{макс.}}$), минимума ($E_{\text{мин.}}$) и установившегося ($E_{\text{уст.}}$) влияет также скважность тока и рН раствора-аналога.

Как следует из приведенных данных, с увеличением продолжительности паузы тока при циклическом импульсном токе электролиза раствора-аналога возрастает значение максимального потенциала в импульсе, что должно способствовать процессу катодного восстановления не только комплексов цинка(II), но и комплексов хрома(III).

Таблица 1

Влияние средней (j_{cp}) и амплитудной (j_m) плотности тока, рН и продолжительности импульса (показатель в знаменателе, приведенный в колонке «Т»,с) на величину максимального ($E_{макс.}$) и установившегося ($E_{уст.}$) потенциалов и потенциалов паузы ($E_{мин.}$). Пауза тока – 2 с.

$J_{cp},$ А/м ²	Т,с	$J_m,$ А/м ²	-E _{макс} , В		- E _{уст} , В		- E _{мин} , В	
			рН=2,5	рН=3,0	рН=2,5	рН=3,0	рН=2,5	рН=3,0
100	T/2	200	1,210	1,210	1,102	1,096	1,019	1,023
100	T/3	300	1,320	1,200	1,110	1,174	1,010	1,023
100	T/5	500	1,220	1,280	1,125	1,150	1,008	1,013
100	T/11	1100	1,300	1,380	1,260	1,260	1,010	1,015
200	T/2	400	1,310	1,280	1,130	1,203	1,015	1,020
200	T/3	600	1,380	1,350	1,240	1,200	1,010	1,014
200	T/5	1000	1,350	1,406	1,260	1,260	1,010	1,013
200	T/11	2200	1,510	1,530	1,430	1,420	1,010	1,013
300	T/2	600	1,280	1,407	1,220	1,255	1,012	1,018
300	T/3	900	1,500	1,406	1,260	1,260	1,010	1,017
300	T/5	1500	1,410	1,465	1,380	1,350	1,010	1,015
300	T/11	3300	1,580	1,580	1,580	1,510	1,008	1,100

Таблица 2

Влияние средней (j_{cp}) и амплитудной (j_m) плотностей тока, рН и продолжительности импульса на величину максимального ($E_{макс.}$) и установившегося ($E_{уст.}$) потенциалов и потенциалов паузы ($E_{мин.}$). Пауза тока – 5 с.

$J_{cp},$ А/м ²	Т,с	$J_m,$ А/м ²	-E _{макс} , В		- E _{уст} , В		- E _{мин} , В	
			рН=2,5	рН=3,0	рН=2,5	рН=3,0	рН=2,5	рН=3,0
100	T/2	200	1,160	1,130	1,045	1,115	1,007	1,015
100	T/3	300	1,230	1,200	1,120	1,150	1,006	1,015
100	T/5	500	1,400	1,380	1,240	1,220	1,000	1,010
100	T/11	1100	1,420	1,550	1,390	1,380	1,000	1,010
200	T/2	400	1,220	1,320	1,100	1,210	1,006	1,016
200	T/3	600	1,430	1,480	1,260	1,307	1,008	1,015
200	T/5	1000	1,480	1,580	1,350	1,450	1,000	1,010
200	T/11	2200	1,630	1,760	1,590	1,760	0,999	0,999
300	T/2	600	1,310	1,410	1,220	1,295	1,008	1,015
300	T/3	900	1,430	1,510	1,355	1,430	1,006	1,015
300	T/5	1500	1,525	1,650	1,460	1,640	1,000	0,999
300	T/11	3300	2,010	2,090	1,900	2,090	0,995	0,990

В условиях протекания электрохимических реакций большое значение принадлежит рН прикатодного слоя. На рис.3 приведены кривые изменения рН при импульсном электролизе. Для сравнения были сняты соответствующие кривые изменения рН_s в условиях электролиза постоянным током, плотность которого была равна значению плотности тока в импульсе (j_m). Из полученных данных рассчитано, что при поляризации железного катода постоянным и импульсным током рН_s приэлектродного слоя раствора вскоре после начала электролиза возрастает до значений 10-13 единиц. В период паузы рН_s снижается незначительно в первый момент времени, а затем вновь начинает возрастать.

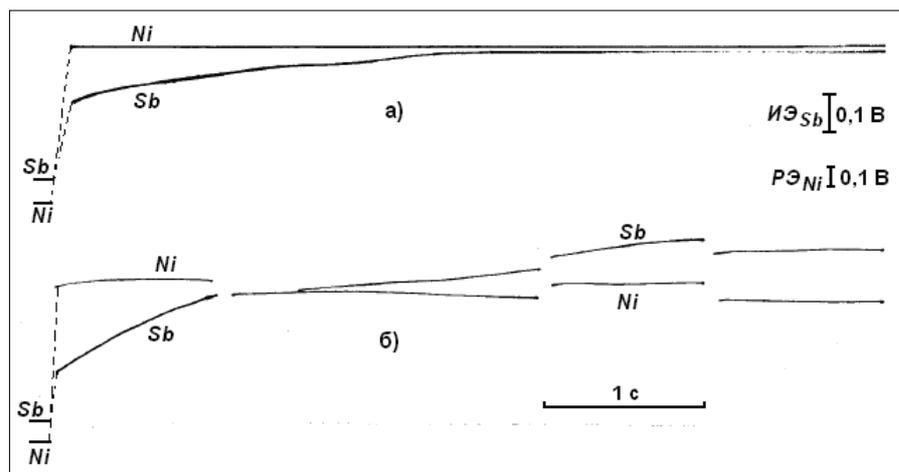


Рис. 3. Изменение pH_s приэлектродного слоя в электролите, содержащем комплексы $Zn(II)$ и $Cr(III)$, при $pH = 3,0$: *a* – при постоянном токе $J_{cp} = 700 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$; *б* – при импульсном токе $J_m = 700 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, скважность – 3, пауза тока – 2 с.

Рабочий электрод (РЭ) – никель, индикаторный электрод (ИЭ) – сурьма.

Такой результат для кислого раствора-аналога, содержащего комплексы цинка(II) и хрома(III) с глицином, указывает на то, что в период паузы в приэлектродном слое протекает какая-то химическая реакция, при которой расходуются доноры протонов, а гидроксильные группы освобождаются.

Объяснить наблюдаемое в период паузы изменение pH_s можно, если предположить, что после выключения тока происходит реакция восстановления комплексов хрома(III), находящегося вблизи электрода, нестабилизированными на поверхности катода атомами цинка, с образованием соединений хрома с промежуточной степенью окисления хрома(II). Такая форма является электрически весьма активной и при последующем импульсе легко восстанавливается до хрома. Накопление на поверхности электрода комплексов хрома(II) объясняет тот факт, что наряду с вышеуказанными причинами происходит снижение потенциала во времени от цикла к циклу и отмечается высокое значение тока в импульсе.

Следует ожидать, что при подщелачивании приэлектродного слоя раствора будут происходить затруднения катодной реакции выделения водорода и существенные изменения в комплексообразовании цинка(II) и хрома(III). Такое суждение можно обосновать следующими соображениями.

При повышении pH до таких высоких значений, как $pH=13$, протонирование в кислых растворах формы глицина H_2Gly^+ превратится в его анионную, координационно активную форму Gly^- . Последняя будет участвовать не только в формировании глицинатных комплексов цинка(II) и хрома(III), но и в образовании гетероядерных цинк-хромовых комплексов, выступая в них в функции лиганда-мостика. У электрода будут присутствовать отрицательно заряженные гетеролигандные комплексы типа $[ZnCr(HGly)_2Gly_6]^-$ и $[ZnCr(Gly)_8]^{3-}$. Разряд таких комплексов на катоде возможен с участием катионно-мостиков или биполярной формы глицина $^+H_3N-CH_2-COO^-$ с лабильными протонами в аминогруппе. Такие протоны обычно выполняют роль электронных мостиков в катодных реакциях восстановления комплексов тяжелых металлов (*d*-элементов).

Высокое значение pH приэлектродного слоя и общее подщелачивание в объеме гальванического цинк, хромсодержащего стока приведет к образованию некоторой доли растворимых в воде гидроксокомплексов цинка(II), хрома(III), что при неконтролируемом значении pH электрохимически обрабатываемых стоков затруднит освобождение их от ионов тяжёлых металлов. Однако следует иметь в виду, что подщелачивание растворов можно регулировать, управляя режимом импульсного электролиза.

В период паузы тока при импульсном электролизе растворов-аналогов, содержащих соединения цинка(II) и хрома(III), в присутствии глицина, анионная и биполярная формы глицина, образующиеся при подщелачивании прикатодного слоя, могут участвовать в ионизации ад-атомов цинка, осажденного на поверхности электрода. Освобождающиеся при этом электроны будут восстанавливать комплексы хрома(III), адсорбированные на катоде и имеющие положительный заряд (к таким, например, относятся комплексы уже указанного выше состава $[Cr(HGly)_2Gly_2]^+$, $[Cr_2(HGly)_2Gly_4]^{2+}$, а также незаряженные комплексы типа $[Cr_2Gly_6]^0$. Превращение их в результате описываемой реакции в соединения хрома(II) как более электрохимически активного элемента приведёт к повышению тока в импульсе (j_m), что и наблюдалось в экспериментах.

Выводы

Известно, что электрохимическое восстановление комплексов металлов связано с последовательным их преобразованием из их нормального ионного состояния в объеме раствора в металлическое состояние на электроде. Первой стадией этого процесса является доставка комплексов металла из объема раствора к границе диффузионного слоя путем конвективного и электромиграционного переноса.

На основе результатов экспериментального исследования электрохимического поведения цинк-, хромсодержащих аналогов сточных вод можно сделать следующие выводы о возможностях применения импульсного электролиза для электрохимического обезвреживания гальванических стоков от соединений тяжелых металлов.

1. При импульсном электролизе сточных вод, содержащих комплексы тяжелых металлов малой концентрации, когда одновременно на катоде происходит интенсивное выделение водорода, конвективный перенос реагента к электродам облегчается за счет барботирования раствора газом. Этот фактор можно отнести к первому преимуществу использования импульсного тока для процессов электрохимической очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

2. Возможность использования высоких плотностей тока в импульсе позволяет поддерживать высокий градиент потенциала в импульсном электролизе раствора. Это, в свою очередь, способствует большему электромиграционному переносу реагента в желаемом направлении и интенсификации процесса катодного восстановления металлов из низкоконцентрированных растворов. Такую возможность можно отнести ко второму преимуществу импульсного электролиза.

3. При импульсном электролизе существенно снижается диффузное ограничение вследствие особенности строения диффузного слоя (наличия импульсирующей и стационарной части). Снижение уровня диффузионных ограничений следует считать третьим преимуществом импульсного электролиза.

4. На порядок и более превосходящая плотность тока в импульсе приводит к резкому возрастанию электроадсорбции комплексов противоположным заряду поверхности электрода зарядом, к переходу реагирующих частиц во внутренний слой Гельмгольца. Поскольку доноры протона при этом оказываются в менее предпочтительной ситуации при их адсорбции на электроде, то более вероятной электрохимической реакцией становится восстановление комплексов металлов на электроде, а не разряд доноров протонов с выделением водорода. Описанная ситуация представляет четвертое преимущество импульсной электрохимической обработки гальванических стоков по сравнению с электролизом их стационарным током.

5. Показанный выше эффект регулирования длительности паузы при электролизе растворов-аналогов цинк-, хромсодержащих стоков является существенной особенностью импульсного электролиза, позволяющего за счет изменения его параметров достигать таких эффектов, которые при стационарном электролизе оказываются недоступными. И это можно отнести к следующему пятому преимуществу импульсного электролиза, повышающему перспективы его использования для снижения экологической опасности гальванических производств.

6. Интенсификация электрохимических реакций при импульсном электролизе возможна не только в катодном, но и в анодном процессе. Казалось бы, что повышение анодного потенциала в период импульса тока будет способствовать пассивированию поверхности анода за счет образования оксидных и солевых пленок. Однако имеющиеся разработки по абразивной активации поверхности анода [9] позволяют считать, что при электрокоагуляционной обработке сточных вод гальванических производств можно использовать импульсный электролиз. Это можно считать весьма важным шестым преимуществом рассматриваемого метода.

7. Следует, однако, учитывать, что применение импульсного электролиза для обработки сточных вод имеет ограничения не только ввиду недоработки теоретических основ этого метода. Так, существенно то, что высокочастотный импульсный электролиз связан с большой затратой электрохимической энергии для заряжения двойного электрического слоя электрода. По существу, эта энергия может, с экономической точки зрения, иногда перекрывать стоимость отмеченных выше положительных эффектов импульсного электролиза. Поэтому при целесообразности использования импульсного электролиза в процессах водоочистки необходимо минимизировать непроизводственные затраты [10].

8. Другой проблемой является создание источников питания для импульсного электролиза с управляемым режимом. И все же резервы нового направления в экологии электрохимических процессов далеко не исчерпаны, о чем свидетельствуют полученные результаты, позволяющие сделать более обоснованные выводы о применении импульсного электролиза для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов.

Литература:

1. Ibl N. Some theoretical aspects of pulse electrolysis // Surfaches technol. - 1980. - Vol.10. - P.81-104.
2. Ibl N. Zur Kenntnis Metallob&cheidung mittels Puls – Electrolyse // Metalloberflache. - 1979. - Bd. 33. - No 2.- S.51-59.
3. Fukumoto Y. Практическое применение способа нанесения гальванических покрытий в условиях пропускания импульсного тока // Кииндзоку хамон гидзюцу. 1988. - Вып. 39. - №4. - С.163-168 (перевод с японского.)
4. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. - Киев:Наукова думка, 1996. - 202 с.
5. Филипова А.Г. Электрохимическое легирование цинковых гальванических порытий хромом: Автореф.дисс. ... канд.хим.наук. - Казань, 1989. -18 с.
6. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. - Ленинград: Химия, Ленингр. отд., 1981. - 424 с.
7. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия (4-е изд.). - Москва: Высшая школа, 1984. - 520 с.
8. Ротинян А.Л., Овчинникова Т.М. Измерение кислотности в приэлектродном слое при электролизе водных растворов. - Л.:ЛДНТП. Серия «Защитные покрытия», 1962, с.37-39.
9. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды.- Кишинэу: ИПЦ МолдГУ, 2003. - 415 с.
10. Surface Treatment of metals and plastic materials using electrolytic or chemical processes. Integrated Pollution prevention and Control. - European Committee for Surface Treatment. 2001. - 69 p.

Prezentat la 19.01.2009