

УДК 621.355.8

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ

**Н. Д. Кошель, В. В. Малышев**

*Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск, Украина*

E-mail: kkknd@ua.fm

Поступила в редакцию 22.11.10 г.

Рассмотрены массообменные процессы в двухкамерном проточном электролизёре для синтеза гидроксида никеля (II) из раствора  $\text{NiSO}_4$ . Продукт  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  образуется при взаимодействии ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с ионами  $\text{OH}^-$ , которые генерируются на катоде. Сформулирована математическая модель процессов. Решения показывают зависимость концентраций ионов в реакционной зоне от регулируемых параметров процесса и тока.

*Ключевые слова:* гидроксид никеля, электролиз, сепаратор.

Mass-transfer processes are considered in a double-chamber running electrolyzer for the synthesis hydroxide of nickel (II) from solution of  $\text{NiSO}_4$ . The product of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  appears at co-operation of ions of  $\text{Ni}^{2+}$  the ions of  $\text{OH}^-$ , which are generated on a cathode. The mathematical model of processes is formulated. Decisions show dependence of concentrations of ions in a reactionary area from the managed parameters of process and current.

*Key words:* hydroxide of nickel, electrolysis, separator.

### ВВЕДЕНИЕ

Традиционно гидроксид никеля (II) (ГН) получают химическим осаждением из растворов солей. Различные методы получения ГН и их характерные особенности достаточно полно классифицированы и описаны в обзоре [1]. Там же указаны требования к условиям синтеза, обеспечивающим высокий коэффициент использования. Авторы отмечают трудности, возникающие при промышленной реализации непрерывной технологии химического осаждения. Они связаны с необходимостью поддерживать режим осаждения в узком диапазоне концентраций реагентов.

Определённые преимущества имеет метод электрохимического синтеза ГН. Он заключается в осаждении ГН из раствора ионами  $\text{OH}^-$ , которые образуются на катоде при электролизе соли никеля. Метод впервые был предложен для локальной утилизации никеля из разбавленных промывных вод гальванических производств [2]. Использование метода с чистыми реагентами для получения аккумуляторного ГН показало, что продукт электрохимического синтеза обладает лучшими характеристиками по сравнению с известными коммерческими продуктами [3, 4].

Основным достоинством метода электрохимического синтеза ГН является технически простая возможность тонкого регулирования и поддержания оптимальных условий протекания процесса, и в конечном счёте качества продукта, путём варьирования токовой нагрузки. В электрохимическом синтезе имеются более широкие возможности раздельного регулирования концентраций отдельных ком-

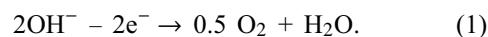
понентов и времени реакции (роста кристаллов). Важно и то, что анодная камера может содержать вместо щёлочи нейтральную соль, хотя при этом задача усложняется из-за необходимости применения стойких в кислой среде анодных материалов.

Хотя электрохимический синтез ГН имеет существенные преимущества, возникает необходимость установить закономерности, которым подчиняется процесс, и оценить возможность и способы достижения оптимальных условий, обеспечивающих высокое качество продукта. Эти закономерности рассматриваются в настоящей работе на макроуровне как связь между регулируемыми параметрами процесса — входными потоками, концентрациями в них реагентов и током, с одной стороны, и концентрациями ионов в катодной камере, где происходит формирование ГН, с другой.

### 1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ (II)

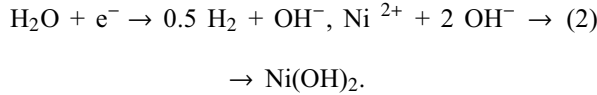
Устройство для электрохимического синтеза ГН представляет собой электролизёр с проточными анодной и катодной камерами, разделёнными сепаратором.

В анодную камеру подаётся раствор щёлочи с концентрацией  $C_0^{\text{OH}}$ , обеспечивая в стационарном режиме постоянное значение концентрации  $C_A^{\text{OH}}$ . В анодном процессе выделяется кислород и расходуется щёлочь:



В проточную катодную камеру непрерывно с объёмной скоростью  $j_K$  инжектируется раствор  $\text{NiSO}_4$  с постоянной концентрацией  $C_0^{\text{Ni}}$ , и с той же скоростью выходит суспензия. Она содержит частицы  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , а в растворе — ионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

В катодной камере на электроде происходит процесс выделения водорода, при котором образуется реагент — ионы  $\text{OH}^-$ :



Гидроксильные ионы образуются в катодной реакции со скоростью

$$g_E^{\text{OH}} = (I - I_{\text{пр}})/F, \quad (3)$$

где  $I$  — общий ток,  $I_{\text{пр}}$  — предельный ток восстановления ионов никеля.

Параллельное восстановление металлического никеля на предельном токе  $I_{\text{пр}}$  возможно в том случае, если есть свободные ионы никеля в растворе и достаточно низкая толщина диффузионного слоя  $\delta$ . Условия диффузии определяются гидродинамическими факторами вблизи поверхности катода.

#### Катодная камера

Систему уравнений баланса компонентов, участвующих в процессе в катодном пространстве, имеющем объём  $V_K$ , можно записать в следующем виде:

$$V_K \frac{dC_K^{\text{Ni}}}{d\tau} = j_K \cdot (C_0^{\text{Ni}} - C_K^{\text{Ni}}) - \frac{D^{\text{Ni}}}{h} \cdot C_K^{\text{Ni}} - g^{\text{GH}} - \frac{I_{\text{пр}}}{F}; \quad (4)$$

$$V_K \frac{dC_K^{\text{OH}}}{d\tau} = -j_K \cdot C_K^{\text{OH}} + \frac{D^{\text{OH}}}{h} \cdot (C_A^{\text{OH}} - C_K^{\text{OH}}) - \frac{I}{F} \cdot t^{\text{OH}^+} + \frac{I}{F} - g^{\text{GH}}, \quad (5)$$

$$V_K \frac{dC_K^{\text{Na}}}{d\tau} = -j_K \cdot C_K^{\text{Na}} + \frac{D^{\text{Na}}}{h} \cdot (C_A^{\text{Ni}} - C_K^{\text{Ni}}) - \frac{I}{F} \cdot t^{\text{Na}}, \quad (6)$$

$$V_K \frac{dC_K^{\text{SO}_4}}{d\tau} = j_K \cdot (C_0^{\text{SO}_4} - C_K^{\text{SO}_4}) + \frac{D^{\text{SO}_4}}{h} \cdot (C_A^{\text{SO}_4} - C_K^{\text{SO}_4}) - \frac{I}{F} \cdot t^{\text{SO}_4}, \quad (7)$$

$$g^{\text{GH}} = k_S \cdot V_K \cdot C_K^{\text{OH}} \cdot C_K^{\text{Ni}}, \quad (8)$$

$$I_{\text{пр}} = \frac{D^{\text{Ni}}}{\delta} \cdot C_K^{\text{Ni}}, \quad (9)$$

$$t^{\text{Ni}} + t^{\text{Na}} + t^{\text{OH}} + t^{\text{SO}_4} = 1. \quad (10)$$

В приведённой системе уравнений (4)–(7) левые части — скорости расходования или накопления ионов, указанных верхними индексами. Правые части уравнений — суммы потоков ионов в различных процессах. Для удобства счёта и анализа результатов целесообразно использовать для компонентов молярную концентрацию эквивалентов. В этом случае выражение (8) для скорости образования ГН  $g^{\text{GH}}$  приобретает вид кинетического уравнения первого порядка по концентрациям обоих компонентов с константой скорости химической реакции  $k_S$ .

Миграционные и диффузионные потоки ионов через сепаратор толщиной  $h$  для упрощения учитывали отдельно. Значения чисел переноса ионов определяли как

$$t^i = \frac{C^i \cdot \lambda^i}{\sum (C^i \cdot \lambda^i)}, \quad (11)$$

где значения эквивалентных электропроводностей ионов  $\lambda^i$  принимали по [5]. Так как катионов  $\text{Ni}^{2+}$  в анодном пространстве нет, миграцией из анодного пространства в катодное переносится только катион  $\text{Na}^+$ . Поэтому соответствующее слагаемое для иона никеля в знаменателе (11) будет равно нулю. Значения концентраций ионов в уравнении (11) согласно известным закономерностям миграционно-диффузионного транспорта [6] выбирали с той стороны сепаратора, с которой входит мигрирующий ион. Это упрощение вызывает некоторую погрешность из-за рассогласования суммарного миграционного потока ионов с величиной  $I/F$ . Для компенсации погрешности значения каждого потока  $i$ -того иона, вычисленного с учётом (11), умножали на поправочный коэффициент, близкий к единице и равный отношению

$$f_E = (I/F) / \sum |g| \approx 1, \quad (12)$$

где  $|g|$  — суммарный ионный поток через сепаратор.

Диффузионные потоки ионов через сепаратор, входящие в правые части уравнений (4)–(7), определяются уравнением стационарной диффузии. В модели использованы коэффициенты диффузии  $D_0^i$ , найденные из уравнения Нернста–Эйнштейна через подвижности ионов  $v_0^i$  [5]. Эффективные значения коэффициентов диффузии ионов  $D^i$  получали как произведения  $D_0^i$  на коэффициент диффузионной проницаемости сепаратора  $\gamma < 1$ , легко определяемый для конкретного пористого сепаратора экспериментально:

$$D_0^i = v_0^i \left( \frac{RT}{F} \right) = \frac{\lambda^i}{F} \left( \frac{RT}{F} \right), \quad D^i = \gamma \cdot D_0^i. \quad (13)$$

Анодная камера

В анодной камере при выделении кислорода по (1) расходуются ионы  $\text{OH}^-$ . Соответствующие уравнения нестационарного баланса для анодной камеры можно записать таким же образом как сумму конвективных (вход-выход), диффузионных и миграционных составляющих ионных потоков, с одинаковыми для обеих камер значениями всех ионных потоков через сепаратор:

$$V_A \frac{dC_A^{\text{OH}}}{d\tau} = j_A \cdot (C_0^{\text{OH}} - C_A^{\text{OH}}) + \frac{D^{\text{OH}}}{h} \cdot (C_K^{\text{OH}} - C_A^{\text{OH}}) + \frac{I}{F} \cdot (-1 + t^{\text{OH}}) - \frac{D^{\text{Ni}}}{h} \cdot C_K^{\text{Ni}}; \quad (14)$$

$$V_A \frac{dC_A^{\text{Na}}}{d\tau} = j_A \cdot (C_0^{\text{Na}} - C_A^{\text{Na}}) + \frac{D^{\text{Na}}}{h} \cdot (C_K^{\text{Na}} - C_A^{\text{Na}}) - \frac{I}{F} \cdot t^{\text{Na}}; \quad (15)$$

$$V_A \frac{dC_A^{\text{SO}_4}}{d\tau} = j_A \cdot (C_0^{\text{SO}_4} - C_A^{\text{SO}_4}) + \frac{D}{h} \cdot (C_K^{\text{SO}_4} - C_A^{\text{SO}_4}) + \frac{I}{F} \cdot t^{\text{SO}_4}; \quad (16)$$

В уравнении баланса ионов  $\text{OH}^-$  (14) последнее слагаемое соответствует связыванию в гидроксид тех ионов никеля, которые проникают в анодную камеру диффузией через сепаратор. Слагаемое  $I/F$  — расход ионов  $\text{OH}^-$  в электродной реакции. При определённом сочетании параметров  $j_A, I, C_0^{\text{OH}}$  скорость поступления  $\text{OH}^-$ -ионов в анодную камеру может оказаться меньше, чем скорость расходования. В этом случае в анодной реакции вместо расходования ионов  $\text{OH}^-$  будут генерироваться катионы  $\text{H}^+$ . Большого влияния на массовый баланс это не оказывает, так как миграционный

поток ионов  $\text{OH}^-$  из катодной камеры эквивалентен обратному потоку ионов  $\text{H}^+$  и расходованию  $\text{OH}^-$ -ионов в реакции нейтрализации в катодной камере. Количественно же эффект проявляется из-за того, что подвижность ионов водорода почти вдвое больше, чем у ионов гидроксила ( $\lambda_{\infty}^{\text{H}^+} = 349.8$ ,  $\lambda_{\infty}^{\text{OH}^-} = 198.3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{эКВ}^{-1} \cdot \text{см}^2$  при  $25^\circ\text{C}$  [5]).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичные решения показывают динамику изменения состояния электродных камер во времени, с характерными переходными временами  $\tau_K^* = V_K/j_K$  и  $\tau_A^* = V_A/j_A$ . Далее мы ограничимся рассмотрением только стационарных состояний системы, достигающихся за время  $\tau \gg \tau^*$ . Приведённые далее иллюстративные материалы получены для общих условий:  $C_0^{\text{Ni}^{2+}} = 4$ ,  $C_0^{\text{Na}^+} = 6$  моль-эКВ / л,  $k_S = 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{эКВ}^{-1}$ ,  $j_K = j_A$ ,  $\tau^* = 5$  мин.

**Относительный ток** представляет собой отношение фактического тока устройства  $I$  к характеристическому току (катодной камеры —  $I_K^*$ , анодной —  $I_A^*$ ):

$$I_K^* = j_K \cdot C_0^{\text{Ni}} \cdot F, \quad I_A^* = j_A \cdot C_0^{\text{OH}} \cdot F, \quad (17)$$

который пропорционален скорости инжектирования соответствующего реагента. Отношение  $I/I_K^*$  является ключевым параметром, который фактически определяет локальные условия образования частиц ГН в катодной камере и, как следствие, структурные и функциональные свойства ГН. При  $I/I_K^* < 1$  раствор в катодной камере нейтральный и содержит избыток свободных ионов никеля (рис. 1), а при  $I/I_K^* > 1$  в растворе избыток щёлочи и отсутствуют

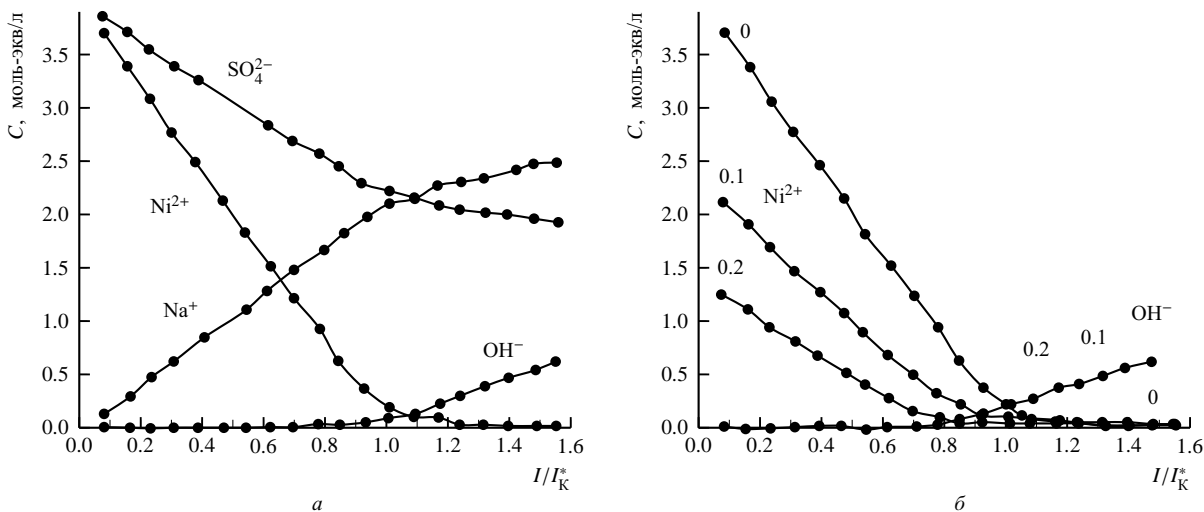


Рис. 1. Зависимость концентраций ионов в катодной камере в стационарном режиме от относительного тока: а —  $\gamma = 0$  (диффузия не учитывается), б —  $\gamma = 0$ ; 0.1; 0.2 (значения указаны на кривых)

ионы никеля. Режим  $I/I_K^* = 1$  можно определить как «эквивалентный». Он соответствует идеализированным условиям с полным расходом ионов никеля и нулевыми концентрациями ионов никеля и гидроксила. Реально же, как видно из результатов расчёта (см. рис. 1), характерная точка  $I/I_K^* = 1$  получается только экстраполяцией участков концентрационных функций ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ni}^{2+}$   $C(I/I_K^*)$ , а в окрестности эквивалентного режима происходит плавное изменение концентраций вследствие замедления скорости химической реакции согласно (8) при  $C^{\text{OH}}, C^{\text{Ni}} \rightarrow 0$ . При этом свободные ионы никеля существуют в растворе и при условии  $I/I_K^* > 1$ , что делает принципиально возможным выделение металлического никеля.

**Диффузионный перенос** через сепаратор существенно меняет состояние системы (см. рис. 1) за счёт того, что ионы никеля частично уходят в анодную камеру, а ионы гидроксила проникают в катодную. Концентрация ионов никеля, не мигрирующих в анодную камеру, за счёт диффузионного переноса в анодную камеру уменьшается. Концентрация же ионов гидроксила изменяется меньше и несколько увеличивается за счёт диффузии. В целом же влияние диффузионных потерь сводится к некоторому смещению эквивалентного режима  $I/I_K^* \approx 1$  в сторону меньших токов и некоторой потере никеля. Поскольку же концентрация ионов никеля в рабочей области мала, диффузионные потери тоже незначительны.

**Сепарационные материалы** с разными типами проводимости могут значительно изменять концентрации компонентов раствора в рабочих режимах при прочих равных условиях. Приведённые

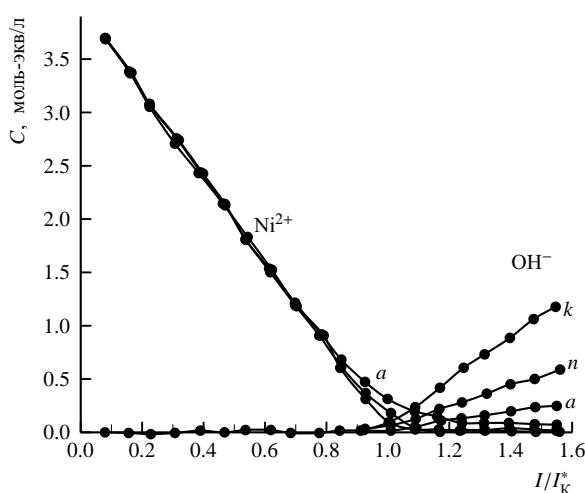
на рис. 2 результаты расчётов показывают, что замена нейтрального сепаратора на анионообменную мембрану с коэффициентом избирательности 0.9 более чем вдвое снижает концентрации фоновых ионов. Впрочем, это небольшое преимущество едва ли может компенсировать недостатки процесса, связанные с высоким электрическим сопротивлением ионообменных мембран. Важно, что независимо от типа сепаратора (числа переноса иона) форма концентрационной функции  $C(I/I_K^*)$  для ионов никеля практически не изменяется. Это объясняется тем, что ионы никеля мигрируют к катоду и через сепаратор не уносятся, в отличие от всех других ионов, присутствующих в обеих камерах.

**Скорости потока** растворов также влияют на концентрации компонентов в обеих камерах в соответствии с упрощённым (с учётом только скорости миграции) уравнением массового баланса компонента  $i$ , преобразованном к виду

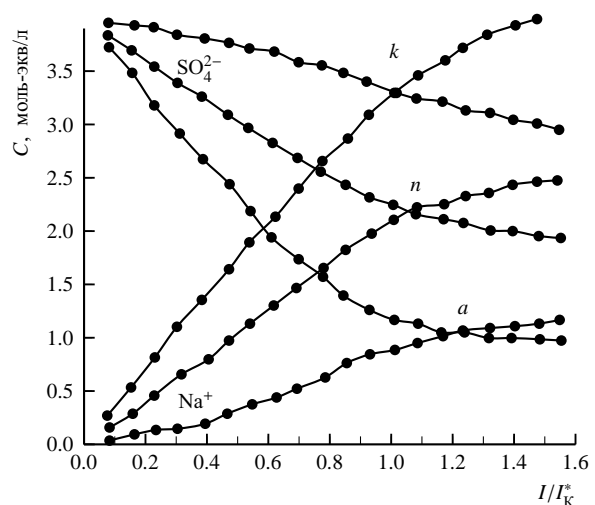
$$C^i = C_0^i \pm \frac{I}{j} \cdot \left( \frac{1}{F} \pm t^i \right). \quad (18)$$

Здесь в первой парной комбинации знаков знак «-» относится к расходуемому реагенту, знак «+» — к продукту реакции. Во второй парной комбинации знак соответствует потоку миграции иона в определённую камеру (+) или из неё (-). Из сравнения (17) и (18) следует более общее соотношение

$$\frac{C^i}{C_0^i} = 1 \pm \frac{I}{I_K^*} \cdot (1 \pm t^i), \quad (19)$$



а



б

Рис. 2. Влияние типа сепаратора на концентрационные функции  $C(I/I_K^*)$  ионов никеля и гидроксила (а), натрия и сульфата (б) в катодной камере.  $k$  — катионообменная,  $a$  — анионообменная мембрана,  $n$  — нейтральный пористый сепаратор ( $\gamma = 0$ )

в которое скорость потока входит в неявном виде через характеристический ток  $I^*$ . Для ионов, которые не инжектируются в определённую камеру,  $C_0 = 0$ , поэтому в (19) первое слагаемое также будет равно нулю. Соответствующие концентрационные функции на графиках начинаются с нуля. Для фоновых ионов натрия и сульфата, не участвующих в электродных процессах, в (19) отсутствует и единица в скобках.

Как видно из рис. 2, а, соотношение (19) достаточно точно соблюдается для ионов  $Ni^{2+}$  в катодной камере при  $I/I_K^* \ll 1$ . Для ионов  $OH^-$ , которые не вводятся в катодную камеру, при  $I/I_K^* \gg 1$  также наблюдается линейный закон (19). Однако в отличие от ионов никеля, наклон функции  $C_K^{OH^-}(I/I_K^*)$ ,  $dC/dI$ , зависит от числа переноса иона  $OH^-$  и значительно меньше по величине. Это обстоятельство обусловлено тем, что в области  $I/I_K^* > 1$  свободные гидроксильные ионы переносятся миграцией в анодную камеру, наиболее интенсивно — через анионообменную мембрану.

Для фоновых ионов натрия и сульфата также соблюдается соотношение (19) на участке до эквивалентного режима. В области  $I/I_K^* > 1$  для этих ионов сохраняется та же закономерность, но с меньшим наклоном, поскольку в катодной камере появляется новый носитель тока — гидроксильные ионы, и числа переноса остальных ионов уменьшаются.

**Состояние в анодной камере** подчиняется той же закономерности (19). Для инжектируемых гидроксильных ионов в области  $I/I_K^* < 1$  концентрация не зависит от числа переноса, так как они не переносятся через сепаратор — из анодной камеры не уходят, а в катодной их нет. При  $I/I_K^* > 1$  свободные ионы  $OH^-$  появляются в катодной камере и мигрируют в анодную, поэтому наклон графика уменьшается и появляется зависимость от числа переноса (рис. 3).

Отметим, что значение характеристического тока  $I_K^*$  для удобства сравнения рассчитано по параметрам катодной камеры, поэтому концентрационная функция ионов  $OH^-$  экстраполируется в точку  $I/I_K^* = (j_A C_0^{OH^-}) / (j_K C_0^{Ni}) \neq 1$ , в данном случае при  $j_A = j_K$  в точку  $I/I_K^* = 6/4 = 1.5$ . Это означает, что в рабочем режиме синтеза ГН, который соответствует условию  $I/I_K^* \approx 1$ , в анодной камере сохранится щелочной раствор с концентрацией около  $6 - 4 = 2$  моль-экв. В таком режиме можно использовать недорогие анодные материалы. Однако при малых концентрациях щёлочи в инжектируемом растворе или малых скоростях потока в анодном контуре изменение механизма анодной

реакции, т. е. образование ионов водорода, произойдёт в области  $I/I_K^* < 1$ , и в анодной камере будет раствор, содержащий кислоту (рис. 4).

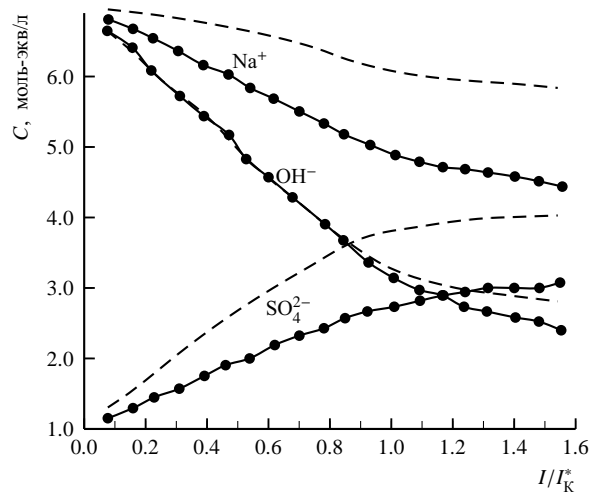


Рис. 3. Концентрационные функции ионов в анодной камере. Сплошные линии — нейтральный сепаратор ( $\gamma = 0$ ), штриховые — анионообменная мембрана. Верхняя ось абсцисс соответствует значению  $I_K^*$  для катодной камеры, нижняя — значению  $I_A^*$  для анодной

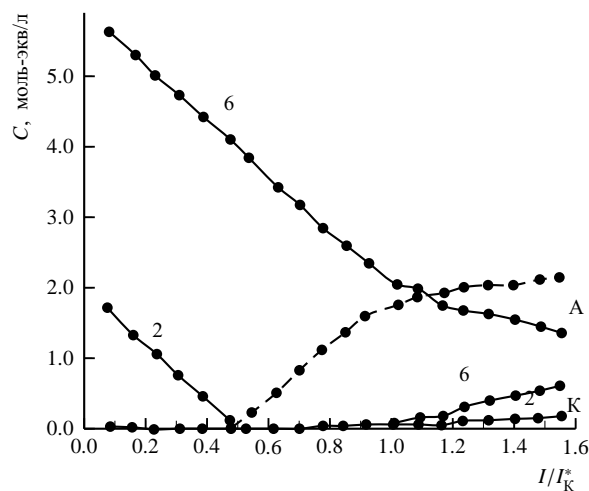


Рис. 4. Концентрационные функции  $OH^-$ -ионов в анодной (А) и катодной (К) камере. Числа на кривых — концентрация щёлочи во входном потоке,  $C_A^{OH^-}$ . Штриховая линия — ионы водорода

Локальные кинетические закономерности всех процессов, сопровождающих образование частиц ГН, в рассмотренной модели формально учтены, но требуют расшифровки для выбора конкретных значений констант и параметров.

Скорость реакции образования ГН определяет форму концентрационных функций ионов  $OH^-$  и  $Ni^{2+}$  (рис. 5). Чем меньше значение константы скорости  $k_S$ , тем больше отклоняется их форма от предельной, выражаемой уравнениями (18) и (19), и тем более размытой становится область

эквивалентного режима, т. е. концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$  возрастают по обе стороны от точки эквивалентного режима  $I/I^* = 1$ .

Все приведённые выше данные получены для константы скорости  $k_S = 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$ , чтобы исключить очевидное влияние кинетического фактора на принципиальные закономерности массового баланса.

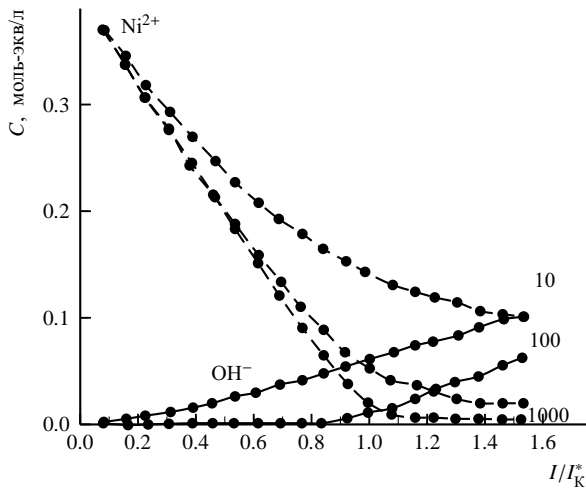


Рис. 5. Концентрационные функции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  (штриховые линии) и  $\text{OH}^-$  в катодной камере при различных значениях константы скорости реакции (числа на кривых)

Однако роль кинетического фактора более сложная и выходит за рамки настоящего рассмотрения и приведённой математической модели. Качество и свойства кристаллов ГН определяются тремя факторами — температурой, концентрационным режимом процесса (который зависит в свою

очередь от скорости подачи реагентов, входных концентраций реагентов и тока) и временем роста частицы  $\tau^*$ . Последнее представляет собой характерное время пребывания частицы в катодной камере,  $\tau^* = V_K/j_K$ . Отсюда следует, что объём раствора в катодной камере может влиять на качество ГН.

Следует также иметь в виду, что электрохимический синтез ГН происходит в условиях насыщения раствора молекулярным водородом из газо-жидкостной эмульсии и, возможно, атомарным водородом. Не исключено, что эта особая среда и наличие электрического поля оказывают влияние на физико-химические свойства образующихся кристаллов ГН.

Все указанные соображения, связанные с определением параметров локальной кинетики и влиянием скорости образования и роста частиц ГН на его структурные и функциональные свойства, нуждаются в отдельном рассмотрении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольнский В. В., Лопашев А. В., Казаринов И. А., Цымбаленко Е. В., Колесников И. В. // Электрохим. энергетика. 2004. Т. 4, № 4. С. 179–194.
2. Пат. 34172 А Украина, МКИ<sup>6</sup> С 02 F 1/46. Способ очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов.
3. Kotok V. A., Koshel N. D., Kovalenko V. L., Malishev V. V. // Advanced Batteries and Accumulators «ABA-8». Brno, 2007. P. 202–206.
4. Kotok V. A., Koshel N. D., Kovalenko V. L., Grechanuk A. A. // First Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe «RSE-SEE». Rovinj, 2008. P. 201–203.
5. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1974, с. 118.
6. Кошель Н. Д. Материальные процессы в электрохимических аппаратах. Моделирование и расчёт. Киев; Донецк: Вища шк., 1986.