
ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПОДХОД В ОЦЕНКЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ МЕМБРАНЫ ПО ОТДЕЛЬНЫМ ИОНАМ

А.В. Смирнов, А.С. Бартов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.

Предложен принципиально новый, вероятностный подход к оценке селективности нанофильтрационных мембран по отдельным ионам. Разработана математическая модель оценки средней вероятности для ионов конкретного сорта быть перенесёнными сквозь мембрану, в зависимости от концентрации исходного раствора. Для этого в процессе трансмембранного переноса условно выделяются 4 статистически независимых события, вероятность каждого из которых оценивается отдельно, в силу выбранной физико-математической модели для её описания. Разработанные теоретические функции с хорошей точностью описывают полученные экспериментальные данные.

Ключевые слова: нанофильтрация, математическая оценка селективности, вероятностный подход.

The in essence new, probability approach to an estimation of rejection of nanofiltration membranes on separate ions is offered. Is developed mathematical model for an estimation of average probability for ions of a concrete sort to be transferred through a membrane, depending on concentration initial solution. For this purpose during transmembrane transposition are conditionally selected 4 statistically independent events, probability each of which is estimated separately, by virtue of the chosen physical and mathematical model for it expositions. The developed theoretical functions with a good exactitude describe the obtained experimental data.

Key words: nanofiltration, math estimate of rejection, probability approach.

1. Введение

Общепризнанно, что очистка воды является второй по важности проблемой во всем мире. Поэтому современные мембранные технологии, в последнее время развиваются особенно интенсивно. При опреснении морских солоноватых и артезианских жёстких вод всё большее применение находят обратный осмос и нанофильтрация.

Сложность решения этой проблемы обусловлена тем, что независимо от солевого состава источника водоснабжения требуется обеспечить регламентируемый нормами ВОЗ и другими нормативными документами [1-5] сбалансированный солевой состав питьевой воды.

Решение поставленной задачи в первую очередь базируется на методах расчёта селективности мембран по отдельным ионам. Этот

вопрос, рассмотренный в ряде публикаций [6-12], основывается на традиционных уравнениях переноса и остаётся актуальным. В связи с этим, остро стоит задача теоретического прогнозирования селективности имеющихся мембран по отдельным ионам.

В данной работе мы ставим перед собой задачу построения теоретической математической модели взаимодействия растворенных в воде ионов с мембраной и выяснении зависимости селективности мембраны от исходной концентрации ионов в растворе.

2. Постановка задачи и принятые допущения

Мы будем рассматривать процесс фильтрации раствора ионов сквозь полимерную нанофильтрационную мембрану (см. рис. 1, 2).

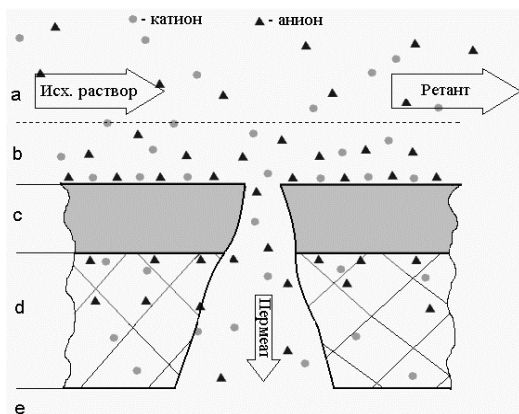


Рис. 1. Условное изображение процесса мембранного разделения.

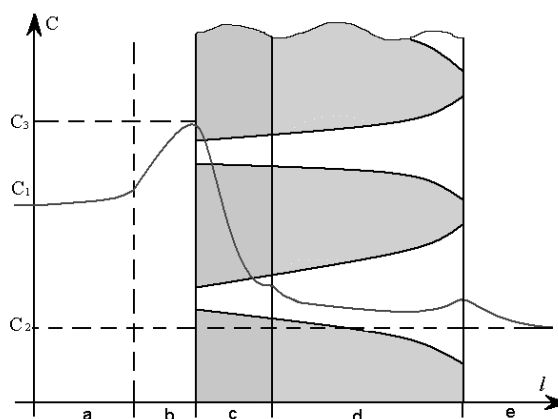


Рис. 2. Схематическое изображение концентрационного профиля раствора при мембранном разделинии.

Разграниченные области: *a, e* – ядра потоков исходного раствора и пермеата, соответственно; *b* – диффузионный пограничный слой со стороны исходного раствора; *c* – активный слой мембраны; *d* – пористая подложка.

Разделяемая смесь представляет собой водный раствор солей, диссоциирующих на ионы. При этом мы полагаем, что рассматриваемые ионы полностью гидратированы, как и сама мембрана, т.е. концентрации меньше границы полной гидратации (ГПГ). Объемный поток растворителя на всех этапах трансмембранного переноса постоянный в каждый момент времени.

Для расчета общепринятого критерия наблюдаемой селективности мембраны

($\varphi = (C_1 - C_2)/C_1$) выберем удобную модельную величину – среднюю вероятность переноса ионов данного сорта сквозь мембрану (ψ):

$$\varphi = 1 - \psi. \quad (1)$$

Все расчеты проводим в подвижной системе координат, сопряженной с общим потоком растворителя, в каждый рассматриваемый момент.

Процесс переноса ионов данного сорта сквозь мембрану разделим символически на 4 статистически независимых события:

1. Транспорт иона из потока разделяемого раствора к поверхности мембраны, связанный с затратами энергии на преодоление диффузионного пограничного слоя с присущим последнему явлением концентрационной поляризации (КП);

2. Позиционное попадание именно внутрь поры (а не, например, в непористую часть мембраны или канал отвода концентрата);

3. «Отрыв» от прочей смеси, с коей существуют некие силы взаимодействия;

4. Прохождение иона сквозь пору с отрывом от нее.

Для математической оценки каждого из этих процессов попытаемся выбрать свою упрощенную модель описания, для которой и рассчитать свою среднюю вероятность события ψ_i . При этом

$$\psi = \prod_{i=1}^4 \psi_i. \quad (2)$$

1. Попадание ионов данного сорта в пограничный с мембраной диффузионный слой (где их концентрации выше $C_3 > C_1$) возможно лишь для тех ионов, полная механическая энергия которых достаточная для формирования более высоких потенциалов взаимодействия. Термодинамическая оценка [13] вероятности этого события:

$$\psi_1 = \exp\left(-\frac{E_{кин3} + E_{пот3}}{E_{кин1} + E_{пот1}}\right),$$

где $E_{кин}$ и $E_{пот}$ – соответствующие кинетическая и потенциальная энергии данного сорта ионов, (Дж).

Из практики эксплуатации обратноосмотических и нанофильтрационных установок известно, что $C_3 = (1,1 \div 1,3) \cdot C_1$ и концентрации растворов далеки от насыщения, – поэтому энергия межмолекулярного взаимодействия увеличивается с тем же порядком. В связи с этим, для

оценки данного события перейдем к модели идеального газа. Тогда вхождение в слой повышенной концентрации (C_3) имеет вероятность:

$$\psi_1 = \frac{C_1}{C_3}. \quad (3)$$

При анализе дальнейших событий концентрация ионов должна быть принята $C = C_3$.

2. Вероятность возможности позиционного попадания внутрь поры оценим как вероятность попадания в нужный поток растворителя, с учетом соответствующего статистического веса, равного соотношению потоков (исходного и текущего):

$$\psi_2 = \frac{S_m \cdot \Pi \cdot \frac{J_p}{J_f}}{\sum S_{\text{прохождения}}} = \frac{S_m \cdot \Pi \cdot \frac{J_p}{J_f}}{S_m \cdot \Pi \cdot \frac{J_p}{J_f} + S_{\text{вх.}} + S_{\text{вых.}} \cdot \frac{J_r}{J_p}} \quad (4)$$

где S_m – площадь мембраны, (м^2); Π – пористость; J_p , J_r , J_f – объемные расходы пермеата, ретанта и исходного раствора, соответственно, ($\text{м}^3/\text{с}$); $S_{\text{вх.}}$, $S_{\text{вых.}}$ – лимитирующие площади сечения входного и отводящего каналов, соответственно, (м^2).

3. Для оценки «термодинамической» вероятности «отрыва» от любых других ионов смеси мы примем смешанную «газовую» модель с кулоновским взаимодействием.

Тот факт, что статистическое распределение ионов в растворе очень близко к таковому в расплаве твердого тела [14], а также то, что далеко не все молекулы растворенных солей гидратированы (и не все имеющиеся ионы способны к кулоновскому взаимодействию), – мы учтем при помощи дальнейшего перехода от концентраций к активностям, рассчитанных как раз для растворов ионов по Дебаю-Хюккелю [15].

В этой части перед нами стоит задача оценить среднюю вероятность для ионов данного сорта иметь энергию (как меру и возможность движения), достаточную для преодоления взаимодействия с раствором, – т.е. энергию, большую или равную этой энергии взаимодействия. Будем считать, что ион перемещается вместе с

гидратной оболочкой, т.е. при малых концентрациях дегидратация не наблюдается, а замена одних молекул воды в ней на другие происходит без энергетических потерь [16].

Для этого мы прибегнем к «условному квантованию»: выделим этот, минимально необходимый, квантовый энергетический уровень $E = E_{\text{кин.}} + E_{\text{пот.}}^{\text{взаимод.}}$ – и оценим его относительную «населенность» по стандартной формуле [17, а]:

$$\psi_3 = \exp\left(-\frac{E}{\nu RT}\right), \quad (5)$$

где E – полная энергия, (Дж); ν – количество вещества, (моль); R – универсальная газовая постоянная, (Дж/моль/К); T – температура, (К).

Для оценки необходимой иону кинетической энергии возьмем модель идеального газа, вылетающего из узкой щели в сосуде в вакуум. При этом каждая молекула «уносит» энергию, равную $2kT$ [14], а ν молей вещества, соответственно:

$$E = 2\nu N_A kT \equiv 2\nu RT, \quad (6)$$

где N_A – число Авогадро, (моль^{-1}); k – константа Больцмана, (Дж/К).

Для оценки потенциальной энергии взаимодействия рассмотрим модель «газовых частиц с кулоновским взаимодействием». Она представляется нам наиболее правомерной, несмотря на нестационарность системы. Тем не менее, если учесть, что в пермеат уходят ионы исключительно из пограничного с мембраной слоя, где турбулентное перемешивание сведено к минимуму, и действует «ближний порядок» молекулярного взаимодействия, – оно квазистационарно и удерживается кулоновскими силами. Потенциальная энергия такого взаимодействия оценивается формулой [18]:

$$E_{\text{пот.}}^{\text{взаимод.}} = -N \sqrt{\frac{\pi}{kTv}} \cdot \frac{e^3 \cdot Z_i^4}{\epsilon} = -\sqrt{\frac{\pi \cdot C}{kT}} \cdot \frac{e^3 \cdot Z_i^4 \cdot N}{\epsilon} \sim -\sqrt{C} \quad (7)$$

где ν – удельный объем, (м^3); e – заряд электрона, (Кл); Z – валентность иона; N – число частиц, (шт.); ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Вклад турбулентности оценим по аналогии с распространением звуковых волн. Допускаем,

что часть энергии волны (кинетический вклад) распространяется вместе с ней и с потоком, а другая часть полностью диссипирует в тепловую энергию хаотического движения частиц. В приведённых условиях тепловая энергия турбулентного движения численно равна акустическому импедансу [17, б]:

$$\begin{aligned} \psi_3 &= \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{диссип.}} \cdot E_{\text{турб.}} + \nu RT}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{2\nu RT + E_{\text{ном.}}^{\text{взаимод.}}}{k_{\text{диссип.}} \cdot E_{\text{турб.}} + \nu RT}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

Нахождение в системе отсчета, связанной с общим потоком, позволяет нам не учитывать вклад турбулентности в общей энергии E .

Для оценки непосредственно $E_{\text{турб.}}$ полагаем, что на турбулизирующих вставках диссипирует незначительная часть энергии и полная скорость иона в такой «звуковой» волне остается прежней, т.е. равной скорости потока. Таким образом,

$$E_{\text{турб.}} = \frac{m_i \cdot V_{\text{ном.}}^2}{2} \cdot \nu \cdot R, \quad (9)$$

где m_i – масса иона, (кг); $V_{\text{ном.}}$ – средняя эффективная скорость потока вдоль мембраны, (м/с).

Основываясь на модели относительного уменьшения энергии при затухании обычных звуковых колебаний [17, в] коэффициент диссипации турбулентных пульсаций выразим в виде:

$$k_{\text{диссип.}} = 1 - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot \lambda), \quad (10)$$

где α – коэффициент затухания (м^{-1}); λ – длина волны (м).

Поскольку в справочной литературе коэффициенты затухания даются нормированными на квадрат частоты [17, в]

$$k_u = \frac{\alpha}{\left(\frac{\omega}{2\pi}\right)^2},$$

то

$$k_{\text{диссип.}} = 1 - \exp\left(-2 \cdot k_u \cdot \frac{V_{\text{ном.}}^2}{a}\right), \quad (11)$$

где a – линейный размер турбулизирующей вставки (м); ω – циклическая частота (с^{-1}).

При этом

$$k_{\text{диссип.}} \cdot E_{\text{турб.}} = \frac{m_i \cdot V_{\text{ном.}}^2}{2} \left(1 - \exp\left(-2 \cdot k_u \cdot \frac{V_{\text{ном.}}^2}{a}\right)\right)$$

Для удобства в выражении для средней вероятности разделим числитель и знаменатель (8) в экспоненте на νRT и перейдем к обозначениям:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{-E_{\text{ном.}}^{\text{взаимод.}}}{\nu RT} = \frac{e^3 Z_i^4}{\varepsilon} \cdot \frac{N}{N(kT)^{3/2}} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot C}{1}} = \\ &= \frac{e^3 Z_i^4}{\varepsilon} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot C}{(kT)^3}} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\mu = \frac{m_i \cdot V_{\text{ном.}}^2}{2kT} \left(1 - \exp\left(-2k_u \cdot \frac{V_{\text{ном.}}^2}{a}\right)\right), \quad (13)$$

где:

$$\psi_3 = \exp\left(-\frac{2 - \gamma}{1 + \mu}\right); \quad (14)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{\pi \cdot C}{(kT)^3}} \cdot \frac{e^3 \cdot Z_i^4}{\varepsilon}; \quad (15)$$

$$\mu = \frac{m_i \cdot V_{\text{ном.}}^2}{2kT} \left(1 - \exp\left(-2 \cdot k_u \cdot \frac{V_{\text{ном.}}^2}{a}\right)\right) \quad (16)$$

4. Когда ион оказывается «на пороге» входа в пору, на его пути возникает целая серия дополнительных препятствий. Во-первых, это притяжение к локально гидрофобным (поляризованным) участкам мембраны, – чем мы будем вынуждены здесь пренебречь, т.к. не обладаем данными об электромагнитных свойствах мембранного полимера. Во-вторых, внутри поры, на расстояниях ее ширины $\sim 10^{-9}$ м, действует ближний порядок межмолекулярных взаимодействий [17, г]. В результате даже на время нахождения условно выделенной части потока растворителя внутри поры – в ней образуется единая «тонкая» квантовая структура [17, г], характеризующаяся своими – иными – физическими параметрами (вязкостью, коэффициентом диффузии, коэффициентом массопереноса и т.д.), – точный расчет которых лежит пока за пределами наших возможностей. Поэтому, для оценки средней вероятности прохождения ионов сквозь пору необходимо взять эффективную модель некоего «черного ящика». Удачной моделью такого процесса нам видится модель взаимодействия большого фермента (аналог

мембранной поры) с малым ионом (аналог иона), вероятность которой оценивается формулой Аррениуса-Гамова [19]:

$$\psi_4 = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт}}{kT}\right) + B \cdot \exp\left(-2 \frac{\sqrt{m \cdot \Delta E}}{\hbar} \cdot l\right) \quad (17)$$

где \hbar – постоянная Планка (Дж·с);

A и B – частотные факторы, качественно равные частоте столкновения с соответствующими потенциальными барьерами. Причем туннелирование, т.е. преодоление потенциального барьера, невозможное по чисто механическим соображениям, происходит в результате образования единой тонкой структуры, как бы автокатализа, т.е. обобществления внешних квантовых электронных уровней – с понижением энергетического барьера [19]. Остается «угадать», как же оценить энергию активации, высоту энергетического барьера и частотные факторы.

Энергия активации ($E_{акт.}$) для прохождения растворителя сквозь полимер является справочной величиной [20].

За разность уровней ΔE можно взять разность между полной энергией электрона на внешней орбите полимера мембраны и полной тепловой энергии иона. Для удобства, рассмотрим модель единой полимерной квантово-механической поровой структуры, на которую приходится энергия внешних электронных уровней растворённого иона:

$$\Delta E = \Delta \varepsilon \cdot C^{4/3}, \quad (18)$$

где $\Delta \varepsilon$ – удельная энергия активации, в расчете на 1 ион (Дж·м³).

Для оценки частотных факторов A и B возьмем корень отношения среднего межионного расстояния ($\sqrt[3]{C}$) к длине свободного пробега ионов данного сорта.

Для оценки длины свободного пробега ионов возьмем газовую модель [21]:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot D^2 \cdot P}, \quad (19)$$

где D – эффективный размер иона (m); P – давление растворителя на мембрану (Πa).

При расчете давления (P) учтем, что наличие примесей (ионов) в воде создает дополнительное к нагнетаемому насосом ($P_{насосо}$) давление:

$$P = CkT + P_{насосо} \quad (20)$$

Таким образом, частотные факторы:

$$A, B \sim \sqrt{\frac{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot D^2 \cdot (CkT + P_{насосо})}{kT \cdot \sqrt[3]{C}}} \quad (21)$$

При этом при учете частотного фактора B необходимо учесть, что он характеризует взаимодействие с потенциальным барьером поры как ее стенки (межпоровое пространство), в отличие от A , характеризующим взаимодействие с порой как с дыркой. Поэтому эти факторы соотносятся как:

$$A : B = \Pi : (1 - \Pi). \quad (22)$$

Вследствие этого:

$$B = A \cdot \frac{1 - \Pi}{\Pi} = \frac{1 - \Pi}{\Pi} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot D^2 \cdot (CkT + P_{насосо})}{kT \cdot \sqrt[3]{C}}} \quad (23)$$

В рассматриваемой нами модели мы полагаем, что концентрационные барьеры на выходе из полимеров мембраны и подложки не являются энергетическими барьерами для ионов, поскольку локальные увеличения концентрации (см. рис. 2) ионов связаны с их поверхностной сорбцией полимерами, имеющими ограниченную емкость и не меняющуюся в ходе стационарного процесса мембранного разделения.

Исходя из вышеизложенного, средняя вероятность прохождения ионов данного сорта сквозь мембрану составит:

$$\psi = \frac{C_1}{C_3} \cdot \frac{S_m \cdot \Pi \cdot \frac{J_p}{J_f}}{S_m \cdot \Pi \cdot \frac{J_p}{J_f} + S_{ак.} + S_{вых.} \cdot \frac{J_r}{J_p}} \exp\left(-\frac{2 - \gamma}{1 + \mu}\right) * \\ * \left(A \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт.}}{CkT}\right) + B \cdot \exp\left(-2 \sqrt{\frac{m \cdot \Delta E}{\hbar}} \cdot l\right) \right)$$

где:

$$\left\{ \begin{aligned} \gamma &= \sqrt{\frac{\pi \cdot C}{(kT)^3}} \cdot \frac{e^3 Z_i^4}{\varepsilon} = k_\gamma \cdot \sqrt{C}; \\ \mu &= \frac{m_i \cdot V_{ном.}^2}{2kT} \left(1 - \exp(-2 \cdot k_u \cdot \frac{V_{ном.}^2}{a}) \right); \\ A &= \sqrt{\frac{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot D^2 \cdot (CkT + P_{насосо})}{kT \cdot \sqrt[3]{C}}}; \\ B &= \frac{1 - \Pi}{\Pi} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot D^2 \cdot (CkT + P_{насосо})}{kT \cdot \sqrt[3]{C}}}; \\ \Delta E &= \Delta \varepsilon \cdot C^{4/3}. \end{aligned} \right. \quad (24)$$

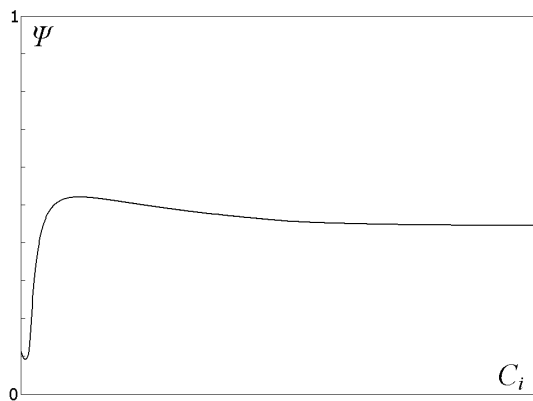


Рис. 3. Схематическое изображение функции зависимости средней вероятности прохождения сквозь мембрану для ионов.

Приведённая математическая модель может оказаться недостаточно точной и корректной, т.к. многие параметры на практике остаются неизвестными, являясь «коммерческой тайной» производителя мембран. Для удобства восприятия обобщённого уравнения математической модели в качестве определяющего единственного переменного параметра – концентрации – сведём остальные параметры в отдельные «константы эксперимента»: k_1 , k_2 , k_3 , k_{AB} ($k_{AB} = \sqrt{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot D}$), k_p ($k_p = P_{насочд}/(kT)$) и k_{II} ($k_{II} = (1 - II)/II$). Эти параметры в ходе процесса мембранного разделения разумно держать постоянными. В результате средняя вероятность прохождения сквозь мембрану для ионов i с концентрацией C_i :

$$\psi(C_i) = k_1 \cdot \exp\left(-\frac{2 - k_\gamma \cdot \sqrt{C_i}}{1 + \mu}\right) \cdot k_{AB} * \sqrt{\left(\frac{C + k_p}{\sqrt[3]{C}}\right)} \left(\exp\left(-\frac{k_2}{C_i}\right) + k_{II} \cdot \exp(-k_3 \cdot (C_i)^{2/3})\right) \quad (25)$$

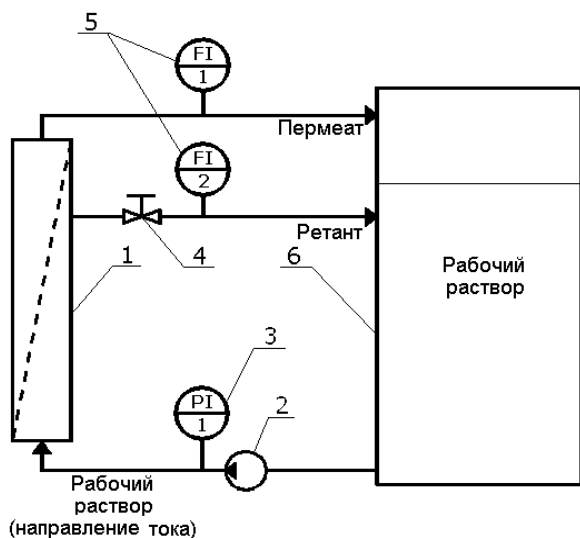
Теоретическая форма кривой зависимости, получаемая при этом (см. рис. 3), очень похожа на экспериментальные (см. рис. 5).

Причем минимум и первый пик зависят от соотношения (A, k_2) и (B, k_3) , что имеет глубокий физический смысл. Качественная важность последнего члена в сумме двух экспонент свидетельствует, на наш взгляд, об осуществлении квантового взаимодействия электронных оболочек молекул мембранного полимера и ионов, с результирующим понижением диффузионной энергии активации, – что происходит параллельно с «пассивным» переносом иона сквозь мембранную пору. Несомненно, эта гипотеза нуждается в дальнейшем исследовании. Сравним качественно полученные нами теоретические зависимости для конкретных ионов с экспериментальными кривыми.

Экспериментальное обоснование

Эксперименты проводились на мембранной установке, схематично изображенной на рис. 4.

Сравним графически данные, полученные экспериментально и рассчитанные по формуле (25) при разделении двух модельных растворов NaCl+H₂O и ZnCl₂+H₂O (см. рис. 5).



Обозначения

с пояснениями:

- 1 – мембранный модуль рулонного типа (с нанофильтрационной полимерной мембраной марки HL2521TF);
- 2 – водокольцевой насос высокого давления;
- 3 – манометр MTK R22 на 25 ати;
- 4 – вентиль тонкой регулировки (для установления отношения J_p/J_f);
- 5 – ротаметры;
- 6 – емкость для рабочего раствора.

Рис. 4. Принципиальная схема экспериментальной установки

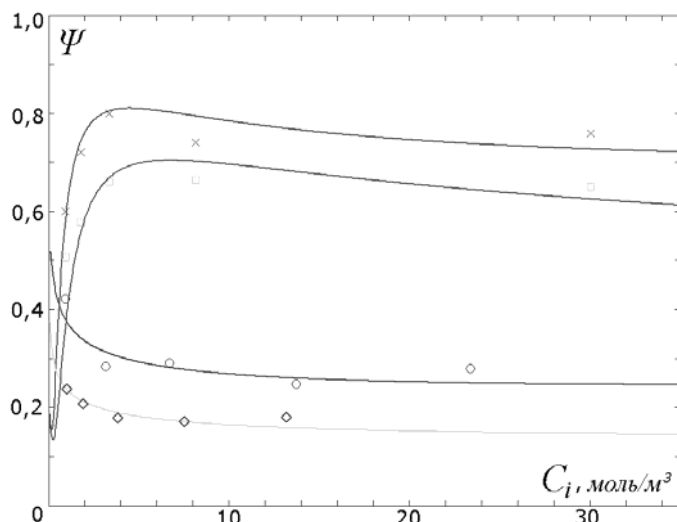


Рис. 5. График сравнения средней вероятности прохождения (коэффициента извлечения ионов), рассчитанной теоретически по формуле (25), – с экспериментальными данными, полученными при разделении растворов на приведённой на рис. 4 установке: для ионов Na^+ (\square) Cl^- (\times) в смеси $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$, а так же ионов Zn^{++} (\diamond) Cl^- (\circ) в смеси $\text{ZnCl}_2+\text{H}_2\text{O}$.

Из графика (см. рис. 5) видно, что среднее отклонение от расчетных данных не превышает 10%. Стоит заметить, что цинк и хлор имеют переменную валентность, а так же могут образовывать в воде различные ионы, не только Zn^{++} и Cl^- , но и ZnCl^+ , и другие, – что нами в отражённом на рис. 5 теоретическом прогнозировании не учитывалось, равно как и какая-либо зависимость локального повышения концентрации в примембранном диффузном слое – от концентрации ионов в исходном растворе. Однако, уже при этих пренебрежениях, – налицо хорошее согласование экспериментальных данных с их теоретическими расчётами.

3. Выводы

Немонотонная зависимость селективности мембраны от исходной концентрации ионов отражает, на наш взгляд, концентрационно-специфический характер взаимодействия молекул мембранного полимера с растворёнными ионами.

Теоретический расчет селективности мембраны по отдельным ионам, проведенный на основе оценки средней вероятности каждого этапа трансмембранного переноса вполне правомерен и может применяться при выборе мембраны для получения из конкретно имеющейся по составу солей воды – необходимой по концентрации растворённых ионов.

Благодарности

Авторы выражают огромную благодарность аспирантке Института Биологии гена РАН Смирновой О.Д. за идею математического подхода, а также профессору РХТУ им. Д. И. Менделеева, д.т.н. Орлову Н.С. за ценные коррективы данной статьи.

Литература

1. СанПиН 2.1.4.1074 – 01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – Взамен СанПиН 2.1.4.559-96; Введ. 01.01.02. по 01.01.07. М.: Изд-во стандартов, 2002.
2. ГОСТ 2874-82 Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. М.: Изд-во стандартов, 1982.
3. СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. Введ. 15.03.02. – М.: Изд-во стандартов, 2002.
4. World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking Water Quality // Vol.1, Recommendations, Geneva, 1984.
5. World Health Organization (WHO), Guidelines on Health Aspects of Water Desalination. // ETS/80.4.
6. H. Niemi, J. Raimoaho, S. Palosaari, Modeling and simulation of ultrafiltration and reverse osmosis processes, Acta Polytechnica Scandinavica // 1986. – Ch.174.
7. Н.В. Чураев, Б.В. Дерягин, Физико-химические механизмы обратноосмотического разделения растворов. // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1987. – Т.32, №6. – С. 614-619.

8. *В.М. Старов, Н.В. Чураев*, Влияние поверхностного заряда обратноосмотических мембран на задержку бинарных несимметричных электролитов // Коллоидный Журнал. – 1989. – Т.51, №3. – С. 528-534.
9. *С.С. Духин, Н.В. Чураев, В.Н. Шилов, В.М. Старов*. Проблемы моделирования процесса обратного осмоса // Успехи Химии. – 1988. – Т. LVII, №6. – С. 1010-1030.
10. *А.В. Огневский, С.В. Фомичёв, В.Ф. Хвостов, Н.В. Кочергин*. Расчёт селективности разделения водных растворов электролитов на обратноосмотических мембранах // ТОХТ. – 1988. – Т. XXII, №6. – С. 754-759.
11. *Hodson T.O.* Selective properties of cellulose acetate membranes toward ions in aqueous solutions // Desalination, 1970, № 8, pp.99-138.
12. *Lonsdale H.K., Pusch W. and Walch A.* Donnan-membrane effects in hyperfiltration of ternary systems // J. of the Chemical Society. Faraday Transactions 1. – 1975. – №3, pp.501-504.
13. *Ансельм А. И.* Основы статистической физики и термодинамики // М., Наука. – 1973. – С. 208-212.
14. *Кузнецова Е. М.* Метод описания свойств индивидуальных и смешанных растворов сильных электролитов в широком интервале измерения концентраций и природы растворителя: Дис.... докт. хим. наук./МГУ. – М., 1992. – с. 116.
15. *Немировский А.* Программа расчета активностей ионов Ion Calculation, Ver. 1.1.
16. *Базаров И. П.* Термодинамика и статистическая физика // Изд. МГУ. – 1986. – С. 196-207.
17. *Физический энциклопедический словарь*/Под ред. А. М. Прохорова. – М.: Научн. изд. «Большая Российская энциклопедия», 1995:
 - a. Статистическая термодинамика. – с. 720.
 - b. Импеданс акустический. – с. 216.
 - c. Поглощение звука. – с. 554.
 - d. Межмолекулярное взаимодействие. – с. 402-403.
18. *Квасников И. А.* Сборник задач по статистической термодинамике // Изд. МГУ, 1986, задачи №№ 48, 61.
19. *Шайтан К. В.* Каким образом электрон движется по белку // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №3.
20. *Дехант И.* Инфракрасная спектроскопия полимеров // М.: Химия, 1976.
21. *Глаголев К. В., Морозов А. Н.* Физическая термодинамика Т. 2, гл. 6.: Учебное пособие для вузов. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004.