

УДК 628.316

**А. И. Гафнуллина, В. О. Дряхлов, И. Г. Шайхиев,
А. В. Федотова, Д. Д. Фазуллин, Р. М. Вахидов, С. В. Свергузова**

ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДНЫХ МЕМБРАНИ ПЕРМЕАТА

Ключевые слова: модельная водомасляная эмульсия, мембранное разделение, полисульфонамид, регенерация.

Исследовано разделение модельной водомасляной эмульсии на основе индустриального масла марки «И-20А» полисульфонамидными (ПСА) мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа. Содержание масла в модельной эмульсии составляет 3 %, стабилизирована ПАВ марки «Косинтол - 242» (0,2 %). Проведена обработка исследуемых мембран в потоке высокочастотной емкостной плазмы пониженного давления в атмосфере аргона с воздухом (70:30), аргона с азотом (70:30) и воздуха при следующих параметрах: напряжение на аноде плазматрона (U_a) – 1,5 кВ, время (T) – 1,5 мин, давление (P) – 26,6 кПа, сила тока на аноде (I_a) – 0,4 А, расход газовой смеси (Q) – 0,04 г/с. Найдено, что наибольшая максимальная производительность достигается при обработке мембран в атмосфере аргона с азотом (70:30), наименьшая – при плазмообработке в атмосфере воздуха. Проведенными анализами на автоматическом титраторе марки «MettlerToledoT-70» определено, что наименьшее значение ХПК пермеатов достигается при обработке мембран в атмосфере аргона с воздухом (70:30), наибольшее значение ХПК пермеата наблюдалось при разделении эмульсии с использованием нативной мембраны. Исследована возможность регенерации отработанных мембран с использованием высокочастотной плазмы пониженного давления. Определено, что регенерация путем обработки плазмой в среде воздуха не способствует восстановлению свойств мембран. Проведена обработка отработанных мембран промывкой с использованием 5 %-ного моющего раствора марки «Ника». Проведенными экспериментами обнаружено, что с увеличением количества циклов регенерации мембраны, производительность последних снижается: после 1 цикла регенерации производительность уменьшилась в 2 раза, после 5 цикла регенерации – в 4 раза. Определено, что с увеличением количества циклов регенерации, значения ХПК пермеатов имеют тенденцию к возрастанию. Исследовано влияние регенерации на диэлектрические свойства ПСА мембран с массой отсекаемых частиц 20 кДа методом широкополосной диэлектрической спектроскопии. Определенные значения указывают на изменения диэлектрических свойств полимеров при плазмообработке, связанные с перестройками, как надмолекулярной, так и химической структуры. Измерены методом динамического рассеяния света на анализаторе наночастиц марки «MalvernZetasizerNanoZS» размеры частиц эмульсий в пермеатах после 5 циклов регенерации мембран. Определено, что размеры частиц эмульсий типа «масло в воде», образовавшихся при разделении последних ПСА мембраной с массой отсекаемых частиц 20 кДа, от цикла к циклу уменьшаются.

**A. I. Gafiullina, V. O. Dryakhlov, I. G. Shaikhiev,
A. V. Fedotova, D. D. D. Fazullin, R. M. Vakhidov, S. V. Sverguzova**

REAGENT REGENERATION IMPACT UPON THE PROCESSABILITY OF POLYSULFONAMIDE MEMBRANES AND

Keywords: exemplary water-oil emulsion, membrane separation, polysulfonamide, regeneration.

We have studied the separation of the exemplary water-oil emulsion based on industrial oil I-204 with polysulfonamide (PSA) membranes with the cut-off particles weighing 20 kDa. The oil content in the exemplary emulsion is 3 %, stabilized with surfactant Kosintol-242 (0.2 %). The membranes under research were processed in the high-frequency low-pressure capacitive plasma flow in the argon-air (70:30), argon-nitrogen (70:30) and air atmosphere at the following parameters: Plasma torch anode voltage (U_a) 1.5 kV, time (T) 1.5 min., pressure (P) 26.6 kPa, anode amperage (I_a) 0.4 A, and gas mixture flowrate (Q) 0.04 g/s. It is found that the highest maximum performance is reached when processing the membranes in the argon-nitrogen (70:30) atmosphere, while the lowest one is in plasma processing in air atmosphere. The analyses performed using the Mettler Toledo T-70 automated titrator showed that the lowest COD value of permeates was reached when processing the membranes in the argon-air (70:30) atmosphere, and the highest COD value of the permeate was observed when separating the emulsion using a native membrane. We studied the possibility of regenerating waste membranes using high-frequency low-pressure plasma. It is found that regeneration by processing with plasma in the air medium does not contribute to restoring the membrane properties. We washed the waste membranes using Nika 5 % washing solution. The experiments performed showed that with the increase in the amount of membrane regeneration cycles, the performance of the membranes decreases: It decreased 2 times upon 1 cycle and 4 times – upon 5 cycles. It is found that with the increase in the amount of regeneration cycles, the COD values of permeates tend to increase. We have also studied the regeneration impact upon the dielectric properties of PSA membranes with the cut-off particles weighing 20 kDa, by the broad-band dielectric spectroscopy method. Certain values point to the changes in the polymer dielectric properties when processed with plasma, which changes are due to transformations in supramolecular and chemical structure. The emulsion particle sizes in permeates upon 5 membrane-regeneration cycles were measured by the dynamic light scattering method using the Malvern Zetasizer Nano ZS nanoparticle analyzer. It is found that the particle sizes in emulsions of the oil-in-water type, formed in the separation of such emulsions with a PSA membrane with the cut-off particles weighing 20 kDa, decrease from cycle to cycle.

Вода играет ключевую роль во всех аспектах жизни человека, а также в процессах, протекающих в природе. Кроме того, в промышленности воду используют как сырье, источник энергии, в качестве хладагента, растворителя, экстрагента, для транспортировки сырья, материалов и др. [1].

Вследствие антропогенного воздействия природная вода загрязняется различными веществами, что приводит к ухудшению ее качества. В соответствии с действующим законодательством, все сточные воды должны перед сбросом в водоем подвергаться очистке от токсичных примесей. Для выполнения этих требований в зависимости от состава сточных вод применяются различные методы и способы очистки последних.

Одним из видов загрязнений техногенного характера, делающих воду непригодной для питья и для использования в промышленных целях, являются примеси нефтепродуктов, которые частично растворяются в воде, но, в основном, образуют с водой эмульсии. Основные виды водоэмульсионных сточных вод – это отработанные моющие растворы и отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), содержащие в своем составе 2-10 % углеводородной фазы. Названные эмульсии характеризуются высокой устойчивостью, что создает определенные проблемы при разделении углеводородной фазы от водной. Важнейшее влияние на устойчивость эмульсии оказывает поверхностное натяжение жидкости, которое может понижаться под влиянием ПАВ, моющих средств, эмульгаторов.

Одним из способов очистки водомасляных эмульсий является мембранной разделение с использованием полимерных и керамических мембран [2-10]. Нами ранее исследовалось и показана возможность разделения модельных водомасляных эмульсий с использованием полимерных полиэфирсульфоновых и полиакрилонитрильных мембран с различным размером пор [11-20]. Для увеличения эффективности разделения и производительности, названные мембраны подвергались воздействию униполярного коронного разряда или емкостной высокочастотной плазмы пониженного давления. Проведенными экспериментами определено, что плазменное воздействие позволяет достичь более высокой производительности мембран по сравнению с таковыми, подвергнутыми обработке коронным разрядом.

В связи с вышеизложенным, в настоящем сообщении сообщается о разделении модельной водомасляной эмульсии с использованием полисульфонамидных (ПСА) мембран с массой отсекаемых частиц 20 кДа, обработанных высокочастотной плазмой пониженного давления в атмосфере различных плазмообразующих газовых композиций: аргона и азота (70:30), аргона и воздуха (70:30) и воздуха. Режим плазмообработки ПСА мембран в атмосфере указанных смесей – напряжение на аноде плазмотрона (U_a) – 1,5 кВ, время (Т) – 1,5 мин, давление (Р) – 26,6 кПа, сила тока на аноде (I_a) – 0,4А, расход газовой смеси (Q) – 0,04 г/с.

Модельная водомасляная эмульсия готовится на основе индустриального масла марки «И-

20А» (3 %), стабилизирована ПАВ марки «Косинтол - 242» (0,2 %). Остальные 96,8% составляла дистиллированная вода. Значение ХПК полученной модельной эмульсии составило 22750 мгО/дм³. Конструкция мембранного модуля представляет собой полый цилиндр с внутренним объемом 200 см³, снизу которого на подставке закрепляется мембрана, а сверху подается давление, создаваемое компрессором. В начале эксперимента эмульсия объемом 50 см³ заливается в рабочую ёмкость цилиндра, при этом одновременно включается магнитное перемешивающее устройство, в результате чего на поверхность мембраны образуется тангенциальный поток «cross-flow» с целью предотвращения явления концентрационной поляризации. С помощью системы креплений, уплотнений и зажимов мембранный модуль герметизируется, после чего создается требуемое давление, регистрируемое манометром, встроенным в компрессор.

В качестве основных показателей мембранного разделения эмульсии рассматривались эффективность и производительность. Эффективность мембранного разделения модельной эмульсии определялась по изменению значений химического потребления кислорода (ХПК) до и после процесса разделения, измеряемого автоматическим титратором марки «Т70» фирмы «MettlerToledo» по ускоренной методике: к 1 см³ анализируемой пробы добавлялось 2,5 см³ 0,25Н раствора $K_2Cr_2O_7$ и 7,5 см³ концентрированной H_2SO_4 , при этом температура раствора поднимается выше 100 °С. Через несколько минут раствор охлаждался до комнатной температуры, после чего приливалось 100 см³ дистиллированной воды, колба с анализируемой пробой закрепляется в титраторе, где с помощью программного обеспечения происходит определение искомого параметра. Параллельно определялся титр соли Мора в холостом опыте, где в качестве анализируемой пробы берется дистиллированная вода.

Значения показателя ХПК высчитывается по нижепредставленной формуле:

$$ХПК = \frac{(V_{хол} - V) \cdot T \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000}{V_{п}}$$

где $V_{хол}$ – объём соли Мора, пошедший на титрование холостой пробы; V- объём соли Мора, пошедший на титрование анализируемой пробы; Т – коэффициент поправки; $V_{п}$ – объём пробы.

Значения ХПК пермеатов, после разделения эмульсии с использованием исходной и плазмообработанных мембран, приведены в табл. 1.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, наименьшее значение ХПК наблюдается у пермеата, полученного пропусканием эмульсии через мембрану, подвергнутую обработкой плазмой в атмосфере аргона с воздухом (70:30), наибольшее – при фильтрации эмульсии через нативный фильтр-элемент.

Производительность является отношением количества прошедшего через мембрану потока разделяемой среды к площади фильтрэлемента в единицу времени.

Таблица 1 – Значения ХПК пермеатов

Режим плазмообработки мембран	Значение ХПК, мгО/дм ³
Исходная без плазмообработки	2311
Плазмообразующий газ – аргон с воздухом(70:30), U _a = 1,5 кВ, T = 1,5 мин.	376
Плазмообразующий газ – аргон с азотом (70:30), U _a = 1,5 кВ, T = 1,5 мин.	1542
Плазмообразующий газ – воздух, U _a = 1,5 кВ, T = 1,5 мин.	1617
Исходная модельная эмульсия	22750

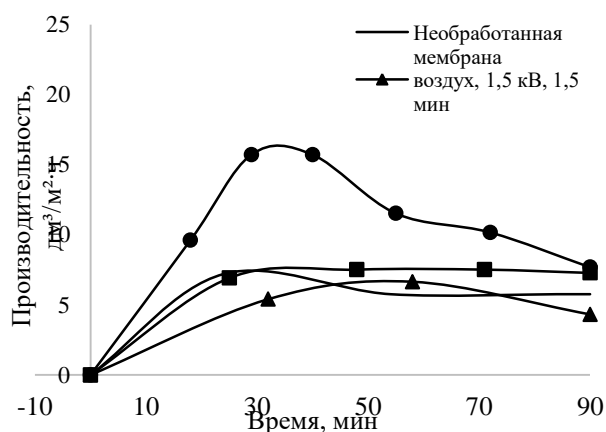


Рис. 1 – Производительность разделения эмульсии исходной и плазмообработанными ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа

Как следует из приведенных на рисунке 1 графических зависимостей, наименьшее значение максимальной производительности наблюдается при прохождении модельной эмульсии через ПСА мембрану, обработанную плазмой в среде воздуха. Наибольшее значение названного параметра наблюдается в случае разделения потока мембраной, плазмообработанной в среде аргона и азота (70:30). Одинаковым является вид графиков изменения производительности мембран в зависимости от времени процесса – в начале процесса наблюдается увеличение искомого параметра до достижения максимального значения, затем постепенное снижение производительности. Данное обстоятельство объясняется забиванием или блокировкой части пор мембраны углеводородами, входящими в состав масла. Долгая эксплуатация мембран приводит к полной остановке процесса.

В промышленных условиях мембраны через некоторые интервалы эксплуатации подвергаются регенерации, как правило, путем обработки различными химическими реагентами.

Учитывая тот факт, что ПСА мембраны подвергались воздействию высокочастотной плазмы пониженного давления, было опробована возможность использования последней для регенерации мембран. Ранее была показана возможность применения плазмы для регенерации полиэфирсульфоновых мембран [21-23]. В частности, показано, что при про-

ведении процесса регенерации полиэфирсульфоновой мембраны высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления в режиме I=0,5 А, U=5,5 кВ, t=15 мин, газ: аргон-воздух (70:30) происходит, как очистка поверхности, так и восстановление пористой структуры внутри мембраны.

Однако, как показали проведенные эксперименты, обработка загрязненных углеводородами масла ПСА мембран ВЧ плазмой пониженного давления, не способствует регенерации технических свойств последних.

Наибольшее распространение в промышленных условиях нашел метод очистки мембран путем обработки химическими реагентами [24-30], в том числе и водными растворами поверхностно-активных веществ. В этой связи, в последующем осуществлялась регенерация вышеназванных ПСА мембран 5 %-ным водным раствором моющего средства «Ника». Первоначально мембрана промывалась в той же установке, в которой проходил процесс разделения водомасляной эмульсии с использованием 50 см³ моющего раствора при давлении 2 атм. Далее, для удаления остаточного количества моющего реагента, мембрана промывалась 50 см³ дистиллированной воды в той же установке при давлении 2 атм. Затем ПСА мембрана высушивалась и с ее помощью опять проводился процесс разделения исходной водомасляной эмульсии на базе масла И-20А. У пермеатов определялись значения ХПК после каждого из 5 циклов регенерации и разделения, которые приведены в таблице 2.

Как следует из приведенных в таблице 2 данных, с увеличением количества циклов регенерации, значения ХПК пермеатов увеличиваются, что вполне закономерно. Данное обстоятельство объясняется тем, что при каждом цикле разделения ВМЭ в порах и на поверхности мембраны накапливается углеводородная фаза, которая, вероятно, вымывается при последующем использовании, а также возможным остаточным содержанием ПАВ после регенерации, что подтверждается снижением производительности разделения ВМЭ (рис. 2).

Таблица 2 – Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении эмульсии регенерированными ПАВом ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа

Параметры мембраны	Цикл регенерации	ХПК, мгО/дм ³
ПСА 20 кДа	0	376
ПСА 20 кДа	1	65
ПСА 20 кДа	2	70
ПСА 20 кДа	3	116
ПСА 20 кДа	4	229
ПСА 20 кДа	5	832
Исх. эмульсия		22750

Из графических зависимостей на рисунке 2 видно, что максимальная производительность исходной ПСА мембраны с массой отсекаемых частиц 20 кДа равна 16 дм³/(м²·ч), уже после 1 цикла регенерации максимальная производительность уменьшилась в 2 раза. После 5 цикла регенерации, производительность данной мембраны снизилась в 4 раза по сравнению с исходной.

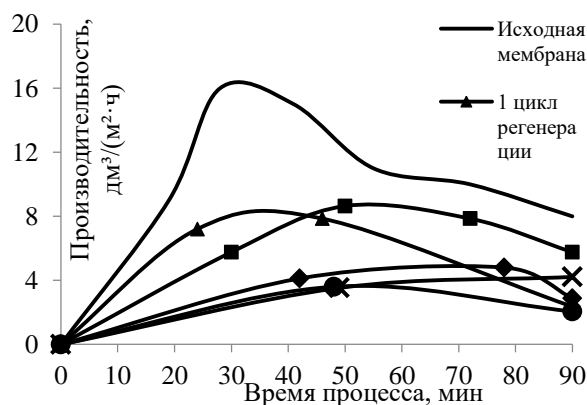


Рис.2 – Производительность разделения ВМЭ ПСА мембраной с массой отсекаемых частиц 20 кДа, прошедший 5 циклов регенерации ПАВом.

Таблица 3– Показатели диэлектрической проницаемости ПСА мембран после различных видов обработки

Мембрана	Толщина, мм	Eps'	Eps''
Исходная 20 кДа	0,16	3,63	1,39
Отработанная 20 кДа	0,16	1,489	7,88
Регенерированная 20 кДа	0,16	1,84	1,77
Плазмообработанная 20 кДа	0,16	1,78	1,05

Примечание: Все значения измерены на частоте 103 Гц, Eps' – диэлектрическая проницаемость, Eps'' – потери.

Методом динамического рассеяния света определения размер частиц фильтрата на анализаторе наночастиц марки «MalvernZetasizerNanoZS». Результаты представлены на таблице 4.

Таблица 4 – Распределение частиц фильтрата, полученного при разделении ВМЭ ПСА мембраной с массой отсекаемых частиц 20 кДа

Образец	Интенсивность, %	Размеры частиц, нм
Фильтрат ПСА 20 кДа 2 цикл	73,65	2,40
	100	4370
Фильтрат ПСА 20 кДа 3цикл	8,45	52,3
	100	200
Фильтрат ПСА 20 кДа 4цикл	89,61	767
	86,98	186
Фильтрат ПСА 20 кДа 5цикл	100	843
	66,10	199
	100	1650

Исходя из представленных результатов видно, что размеры частиц эмульсий типа «масло в воде», образовавшихся при разделении ВМЭ ПСА мембра-

Регенерация влияет на некоторые технологические характеристики мембран. В частности, исследовано влияние регенерации на диэлектрические свойства ПСА мембран с массой отсекаемых частиц 20 кДа методом широкополосной диэлектрической спектроскопии. Исследования проводились на диэлектрическом спектрометре «Novocontrol Concept-80» в диапазоне частот от 10⁻² до 10⁶ Гц при температуре 293 К. Объектами изучения являются исходная ПСА мембрана, отработанная при разделении ВМЭ мембрана, обработанные ПАВом и плазмой. Результаты исследования представлены на табл.е 3.

Представленные значения указывают на изменения диэлектрических свойств полимеров при плазмообработке, связанные с перестройками, как надмолекулярной, так и химической структуры. В свою очередь изменение надмолекулярной структуры способствует изменению транспортных характеристик мембран, в данном случае наблюдается снижение производительности.

Предполагалось, что регенерация влияет не только на характеристики фильтрационного элемента, но и на размеры частиц эмульсий, прошедших мембрану. В данном исследовании описаны результаты измерений размеров частиц эмульсий в фильтрах после 5 циклов регенерации мембран.

ной с массой отсекаемых частиц 20 кДа, от цикла к циклу уменьшаются, что обуславливает диспергирование коллоидной системы и, соответственно, увеличение её устойчивости в результате прохождения через более узкие поры, забиваемые в процессе эксплуатации с последующими циклами регенерации.

Закключение

- Проведено разделение водомасляной эмульсии полисульфонамидными мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа, обработанных высокочастотной плазмой пониженного давления в среде различных газовых сред. Найдено, что наибольшая степень эффективности разделения наблюдается при прохождении модельной эмульсии через мембрану, обработанную плазмой в среде аргона с воздухом (70:39).

- Проведена 5-ти кратная регенерация мембран моющим раствором. Определено, что с увеличением количества циклов регенерации, производительность мембраны снижается, а значения ХПК пермеатов увеличиваются, что связано со снижением эффективности разделения эмульсии.

- Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии выявлено, что регенерация химическими

реагентами способствует снижению диэлектрической проницаемости мембран за счет перестройки, как надмолекулярной, так и химической структуры за счет изменения подвижности сегментов макромолекул полимеров.

- Определено, что с увеличением количества промывок мембран растворами ПАВ, размеры частиц эмульсий в пермеатах уменьшаются.

Литература

1. А.Б. Ярошевский, С.М. Романова, И.Г. Шайхиев, С.В. Фридланд, В.А. Рошин, *Технология очистки сточных вод*, Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 2005. 92 с.
2. N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, *Desalination*, **239**, 1-3, 229-246 (2009).
3. W.-J. Lau, A.F. Ismail, *Desalination*, **245**, 1-3, 321-348 (2009).
4. A.W. Zularisam, A.F. Ismail, R. Salim, *Desalination*, **194**, 211–231 (2006).
5. K. Lutchmiah, A.R.D. Verliefe, K. Roest, L.C. Rietveld, E.R. Cornelissen, *Water Research*, **58**, 179-197 (2014).
6. T. Mohammadi, M. Kazemimoghadam, M. Saadabadi, *Desalination*, **157**, 1-3, 369-375 (2003).
7. J. Kong, K. Li, *Separation and Purification Technology*, **16**, 1, 83-93 (1999).
8. B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal, M.K. Purkait, *Journal of Membrane Science*, **325**, 1, 427-437 (2008).
9. W. Chen, J. Peng, Y. Su, L., Zheng, L. Wang, Z. Jiang, *Separation and Purification Technology*, **66**, 3, 591-597 (2009).
10. M. Hesampour, A. Krzyzaniak, M. Nyström, *Journal of Membrane Science*, **325**, 1, 199-208 (2008).
11. V.O. Dryakhlov, M.Y. Nikitina, I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov, T.I. Shaikhiev, B.S. Bonev, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **51**, 4, 406-411 (2015).
12. I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov, V.O. Dryakhlov, M.Y. Alekseeva, T.I. Shaikhiev, *Chemical and Petroleum Engineering*, **52**, 5-6, 352-356 (2016).
13. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, Б.С. Бонев, И.Ш. Абдуллин, А.М. Гумеров, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 3, 148-150 (2013).
14. В.О. Дряхлов, М.Ю. Никитина, Т.И. Шайхиев, И.А. Загидуллина, С.В. Фридланд, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 14, 103-105 (2014).
15. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, Б.С. Бонев, А.В.Федотова, *Вода: химия и экология*, **2**, 25-30 (2015).
16. В.О. Дряхлов, М.Ю. Никитина, Т.И. Шайхиев, М.Ф. Галиханов, И.Г. Шайхиев, *Вода: химия и экология*, **11** (77), 98-102 (2014).
17. А.В. Федотова, И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов, И.Ш. Абдуллин, *Вестник технологического университета*, **18**, 14, 238-241 (2015).
18. Л.И. Галиева, А.В. Федотова, В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, Г.Ф. Гараева, *Вестник технологического университета*, **20**, 5, 127-129 (2017).
19. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, Р.Т. Батыршин, *Вестник Казанского технологического университета*, **11**, 43-48 (2010).
20. В.О. Дряхлов, Н.Н. Капралова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, Р.Т. Батыршин, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 6, 31-35 (2011).
21. И.Ш. Абдуллин, Е.С. Нефедьев, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Парошин, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 3, 35-40 (2013).
22. И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Вишневский, Н.В.Осипов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 21, 168-170 (2013).
23. И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 17, 60-62 (2013).
24. H.Peng, A.Y.Tremblay, *Journal of Membrane Science*, **324**, 1-2, 59-66 (2008).
25. M. Dresch, G. Daufin, B. Chaufer, *Separation and Purification Technology*, **22–23**, 181-191 (2001).
26. G. Gésan-Guiziu, N. Alvarez, D. Jacob, G. Daufin, *Separation and Purification Technology*, **54**, 3, 329-339 (2007).
27. L. Suárez, M.A. Díez, R. García, F.A. Riera, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**, 6, 1859-1873 (2012).
28. J. Lu, L. Li, N. Liu, R. Lee, *Separation and Purification Technology*, **72**, 2, 203-207 (2010).
29. S.M. Ibrahim, H. Nagasawa, M. Kaneshashi, T. Tsuru, *Journal of Membrane Science*, **493**, 515-523 (2015).
30. J. M. Benito, S. Ebel, B. Gutiérrez, C. Pazos, J. Coca, *Water, Air and Soil Pollution*, **128**, 1-2, 181–195 (2001).

© **А. И. Гафиуллина** – магистрант кафедры инженерной экологии Казанского национального исследовательского технологического университета; **В. О. Дряхлов** – к.т.н., доцент кафедры инженерной экологии того же вуза; **И. Г. Шайхиев** – д.т.н., заведующий кафедрой инженерной экологии того же вуза, E-mail: ildars@inbox.ru; **А. В. Федотова** - аспирант кафедры инженерной экологии того же вуза; **Д. Д. Фазуллин** – к.т.н., доцент кафедры химии и экологии Набережночелнинского филиала (институт) Казанского федерального университета; **Р.М. Вахидов** – к.т.н., доцент кафедры технологии твердых химических веществ КНИТУ; **С. В. Свергузова** – д.т.н., профессор, заведующая кафедрой промышленной экологии Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.

© **A. I. Gafiullina** - master of Engineering ecology department of Kazan National Research Technological University; **V. O. Dryakhlov** - Ph. D., associate professor of the same department; **I. G. Shaikhiev** – Ph. D., Head of the same department, E-mail: ildars@inbox.ru; **A. V. Fedotova** - post-graduate student of the same department; **D. D. Fazullin** - Ph. D., Associate Professor of the Department of Chemistry and Ecology of the Naberezhnye Chelny Branch (Institute) of the Kazan Federal University; **R. M. Vakhidov** - Ph. D., associate professor of the department of solid chemical technology of KNRTU; **S. V. Sverguzova** – Ph. D., Professor, Head of the Department of Industrial Ecology of the Belgorod State Technological University.