

С.И. Лазарев, С.В. Ковалев, В.Г. Казаков

Сергей Иванович Лазарев (✉), Сергей Владимирович Ковалев, Вадим Геннадьевич Казаков
Кафедра прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет, 392000 Тамбов, ул. Советская, 106, Российская федерация
E-mail: tstu@admin.tstu.ru, sseedd@mail.ru, geometry@mail.nnn.tstu.ru (✉)

**ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА 2,2'-
ДИБЕНЗТИАЗОЛИЛДИСУЛЬФИДА**

В работе проведены экспериментальные исследования и представлены данные по кинетическим характеристикам мембран электробаромембранной очистки промывных вод электрохимического синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида, используемого в качестве ингибитора коррозии и химикатов-добавок для производства полимерных материалов. Выполнены экспериментальные исследования по определению радиуса пор мембран методом малоуглового рентгеновского рассеивания. Полученные данные по коэффициенту выделения, удельному потоку, радиусу пор и радиусу инерции позволяют прогнозировать и рассчитать кинетические коэффициенты электробаромембранного процесса очистки промывных вод производства 2,2'-дибензтиазолилдисульфида.

Ключевые слова: электробаромембранный процесс, мембрана, аппарат, конструкция, очистка, радиус пор

S.I. Lazarev, S.V. Kovalev, V.G. Kazakov

Sergeiy I. Lazarev (✉), Sergeiy V. Kovalev, Vadim G. Kazakov
Department of Applied Geometry and Computer Graphics, Tambov State Technical University, 392000 Tambov, Sovetskaya Str., 106, Russia
E-mail: tstu@admin.tstu.ru, sseedd@mail.ru, geometry@mail.nnn.tstu.ru (✉)

**STUDIES OF KINETICS AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS
OF ELECTROBAROMEMBRANE PURIFICATION OF RINSING WATERS OF PRODUCTION
OF 2,2'-DIBENZOTHAZOLILEDISULPHIDE**

The results of experimental studies are presented for the kinetic characteristics of the membranes of electrobaromembrane purification of rinsing waters of electrochemical synthesis of 2,2' - dibenzothiazoliledisulphide used as a corrosion inhibitor and chemical additives for the production of polymeric materials. The experimental studies for the determination the pore radius of the membranes were carried out by the method of low-angle X-ray scattering. The data obtained on the hindrance factor, specific flow, pore radius and radius of gyration allow to predict and to calculate the kinetic coefficients of electrobaromembrane process of purification of rinsing waters of 2,2' -2,2' - dibenzothiazoliledisulphide production.

Key words: electrobaromembrane process, membrane, device, construction, purification, pore radius

ВВЕДЕНИЕ

При обработке сточных и промывных вод химических предприятий наряду с традиционными методами активно применяются перспективные мембранные методы разделения, которые доказали свои несомненные преимущества [1-3]. Промывные воды, полученные при отмывке целе-

вых продуктов (реагентов, например, – альтак (2,2'-дибензтиазолилдисульфид), используемых при производстве резины, отличаются высокой токсичностью и перед сбрасыванием в водоемы подвергаются глубокой очистке.

По сравнению с традиционными промышленно применимыми методами обработки раство-

ров мембранные методы широкого внедрения в промышленности пока не получили. Все это связано с отсутствием технологии процесса обработки растворов с применением стадии обратноосмотического или электробаромембранного разделения при обработке конкретного вида стоков и с необходимостью разработки аппаратов выделения веществ.

Цель работы – исследование кинетических и структурных характеристик процесса электробаромембранного выделения каптакса (2-меркаптобензтиазол) и гидроксида натрия из промывных вод электрохимического синтеза 2,2' – дибензтиазолилдисульфида (альтакса).

Применяемые в промышленности и лабораторной практике принципиальные технологические схемы баромембранного разделения жидких смесей с их достоинствами и недостатками широко описаны в литературных источниках [1-3]. Для данных методов основным недостатком является невозможность целевого извлечения (выделения) ценных веществ из растворов, что требует значительных усилий при дальнейшей переработке потока ретентата.

Перспективными мембранными процессами разделения растворов являются электробаромембранные методы, особенностью которых является наличие на выходе из аппарата прикатодного, прианодного пермеата и потока ретентата, которые в свою очередь легче перерабатывать или возвращать в технологическую линию производства определенного целевого продукта [4-7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проницаемых коэффициентов проводились на установке, представленной на рис. 1, при значениях параметров варьирования $P = 1,5-3,0$ МПа, $i = 0,075$ А/м², $T = 295$ К для реальных промывных вод, взятых в НОЦ «Электрохимия» [8], ТГТУ – ИФХЭ РАН им. А.М. Фрумкина

Принцип работы установки заключался в следующем: из исходной емкости 2 через систему вентилях высокого давления рабочий раствор нагнетался в камеры разделения электробаромембранной ячейки плоскокамерного типа 9, плунжерным насосом 3 (обозначение НД 100/63). Пройдя электробаромембранную ячейку плоскокамерного типа 9, дроссель 10 и поплавковые ротаметры 11, разделяемый раствор возвращался обратно в исходную емкость 2. Для сглаживания пульсаций давления и расхода рабочего раствора в системе установлен ресивер 5 с манометром 6. Ресивер 5 представляет собой цилиндрический сварной сосуд (объемом $V = 3,5 \cdot 10^{-3}$ м³), предва-

рительно заполненный сжатым воздухом до давления, составляющего 30-40% от рабочего, компрессором высокого давления 4. Давление в установке контролируется образцовым манометром 7. В качестве измерительного манометра в установке использовался электроконтактный манометр 8, который выключает плунжерный насос 3 с помощью электроконтактного реле при повышении давления выше установленного значения. Расход раствора задавался рабочим ходом плунжерного насоса 3.

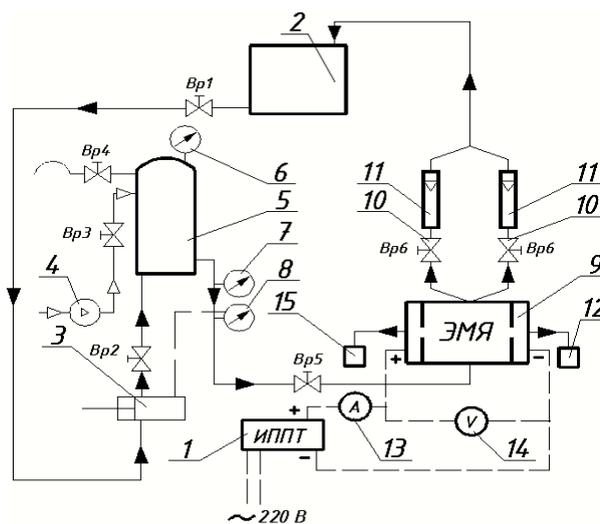


Рис. 1. Схема электробаромембранной установки: 1 – источник питания постоянного тока, 2 – исходная емкость, 3 – плунжерный насос, 4 – компрессор, 5 – ресивер, 6 – манометр, 7 – образцовый манометр 8 – электроконтактный манометр, 9 – электрохимическая мембранная ячейка, 10 – дроссель, 11 – поплавковый ротаметр, 12 – емкость прикатодного пермеата, 13 – амперметр, 14 – вольтметр, 15 – емкость прианодного пермеата

Fig. 1. Scheme of electrobaromembrane set-up: 1 - the source of DC power, 2 - initial volume, 3 - piston pump, 4 - compressor, 5 - receiver, 6 - manometer, 7 - standard manometer, 8 - electric-contact manometer, 9 - electrochemical membrane cell, 10 - choke, 11 - float rotameter, 12 - volume of cathode permeate, 13 - ammeter, 14 - voltmeter, 15 - volume of anode permeate

Эксперименты проводились по следующей методике. Перед началом экспериментальных исследований собирали электробаромембранную ячейку плоскокамерного типа 9, при этом предварительно подготовленную мембрану располагали на прокладке (ватмане) активным слоем к раствору.

После этого задавали рабочий расход раствора изменением хода плунжера насоса 3 и заполняли систему рабочим раствором. Затем устанавливали подачу воды в систему промывки сальников и охлаждения плунжера насоса 3, полностью закрывали игольчатые дроссели 10 и включали насос. По мере увеличения избыточного давления в системе открывали перепускные игольча-

тые дроссели 10, пока колебания стрелок манометров 7 и 8 не останавливались около заданного значения давления. Одновременно проверяли и наличие утечек раствора в электробаромембранной ячейке 9. Раствор, прошедший через мембраны, собирали в емкости 15, 12. По этой схеме проводили холостой опыт в течение 30 мин. Затем выключали установку и сбрасывали в системе давление игольчатым дросселем 10. Собранный раствор из емкостей прианодного и катодного пермеата 15, 12 выливали в исходную емкость 2. После восьмичасовой выдержки раствор сливали из установки, хорошо перемешивали и заливали в объеме $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. В той же последовательности запускали установку и выводили ее на рабочий режим.

Проницаемый коэффициент по удельному потоку растворителя рассчитывался по формуле:

$$J^{+-} = \frac{V}{F_m \cdot \tau}, \quad (1)$$

где V – объем пермеата, м^3 ; F_m – рабочая площадь мембраны, м^2 ; τ – время проведения эксперимента, с.

Значения проницаемого коэффициента по растворенному веществу оценивали через коэффициент выделения катодной и прианодной мембран и определяли по формулам:

$$R_v = \frac{C_{per}}{C_0}, \quad (2)$$

где C_{per} – концентрация растворенного вещества в пермеате (1 – каптакс; 2 – гидроксид натрия), $\text{кг}/\text{м}^3$; C_0 – концентрация растворенного вещества в исходном растворе, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Общая пористость ацетатцеллюлозных и полисульфоамидных мембран, характеристики которых представлены в табл. 1, достигает 70-80 % [9, 10]. Косвенно общая пористость может быть экспериментально определена барометрическими исследованиями, однако они не позволяют оценить геометрию пор и их размеры [11]. Прямыми методами определения параметров пор является рентгенодифрактометрический метод – метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Для получения экспериментальных данных по размеру радиуса пор мембран методом малоуглового рентгеновского рассеяния, проводили исследование на экспериментальной установке. Схема установки для исследования радиуса пор методом малоуглового рентгеновского рассеяния представлена на рис. 2.

Измерение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния осуществляли на установке КРМ-1 по методике с применением современных методов компьютерной обработки экспе-

риментальных данных [11]. Шаг сканирования составлял 1 мин в автоматическом режиме. Установка работает следующим образом. Образец мембраны помещается в малоугловой гониометр 2, который работает от питающего устройства 1 ДРОН-3. Данные поступают на счетчик БДС-6, 3 и интерпретируются в компьютере 4.

Таблица 1

Характеристики исследуемых мембран
Table 1. Characteristics of membranes under study

Рабочие параметры	Тип мембраны	
	МГА-95	ЕСРА
Материал мембраны	ацетатцеллюлоза	полиамид
Рабочее давление, МПа	5,0	5,0
Удельный поток растворителя (производительность по воде), $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-5}$
Коэффициент задержания (селективность), по 0,15 % NaCl, не менее	0,95	-
Рабочий диапазон, рН	3-8	2-14
Максимальная рабочая температура, К	323	318

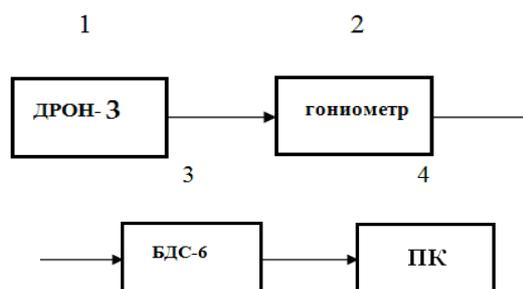


Рис. 2. Схема установки для исследования порового пространства мембран методом малоуглового рентгеновского рассеяния: 1 – питающий аппарат ДРОН-3, 2 – малоугловой гониометр, 3 – счетчик БДС-6, 4 – персональный компьютер
Fig. 2. Diagram of the setup for investigation of the pore space of membranes by the method of low-angle X-ray scattering: 1 - supply apparatus DRON-3, 2 - low-angle goniometer, 3 - OBD-6 counter, 4 - PC

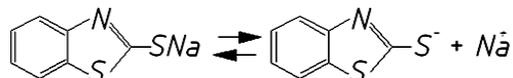
Экспериментально-расчетную интерпретацию кривых МУРР проводили с использованием аналитической программы ORIGIN. В качестве координаты брали величину модуля вектора рассеяния $s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, где: θ – угол рассеяния; $\lambda = 0,1542 \text{ нм}$ – длина волны медного рентгеновского излучения. Зависимость интенсивности рассеяния строили в диапазоне значений $s = 0,14-03,0 \text{ н}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

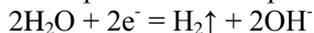
При анализе экспериментальных данных по кинетическим коэффициентам электробаромембранного разделения растворов, представленных в табл. 2, при варьировании ряда параметров

известно, что одна мембрана в результате пропускания через систему мембрана-раствор электрического тока начинает забиваться и на ее поверхности образуется слой осадка – электрохимического синтеза альтакса.

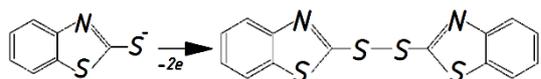
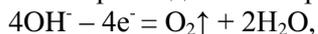
Схема диссоциации натриевой соли каптакса выглядит следующим образом:



Электрохимическая реакция на катоде:



Электрохимическая реакция на аноде и поверхности прианодной мембраны:



Образование 2,2' – дибензтиазолилдисульфида (альтакса) подтверждают отработанные образцы прикатодной и прианодной мембран (рис. 3а,б) с поверхностным микрорельефом, полученным на микроинтерферометре МИИ-4. На прианодной мембране явным образом видны шероховатости и неровности.

В результате проведенных исследований выявлено, что удельный поток, представленный в табл. 2, снижается при росте концентрации разделяемого раствора реальных промывных вод.

Для прикатодной мембраны удельный поток немного меньше, чем для прианодной, так как вероятное влияние на него оказывала неодинаковая гидродинамическая обстановка над поверхностью мембраны и предпочтительное проникновение сквозь прианодную мембрану менее концентрированного водного раствора гидроксида натрия.

При варьировании рабочего давления и плотности постоянного электрического тока при разделении исследуемых растворов получены кинетические коэффициенты, представленные в

табл. 2 для прикатодной и прианодной мембраны ESPA (фирма производитель "Hydranautics", США). Анализируя значения концентраций по каптаксу и гидроксиду натрия при пропускании тока, можно отметить, что значения коэффициентов выделения больше для прикатодной мембраны, чем для прианодной. Сквозь поры прикатодной мембраны мигрирует большее количество гидроксида натрия и каптакса, чем через прианодную мембрану.

Водный раствор с содержанием гидроксида натрия является растворителем для каптакса, что, вероятно, сказывается на проницании меркаптобензотиазольного аниона через поры. Это подтверждается экспериментальными данными и отработанным образцом мембран – микрорельеф этой поверхности более гладкий (рис. 3а). Для более детального исследования микрорельефа поверхности и структурных характеристик мембран ESPA и МГА-95 электробаромембранной очистки промывных вод производства 2,2'-дибензтиазолилдисульфида был выполнен анализ дифрактограмм.

Дифрактограммы показывают нам зависимость угла преломления света на мембране от количества импульсов в единицу времени. Исходные дифрактограммы представлены на рис. 4 и 5.

Если считать, что модельные экспоненты это идеальные кривые рассеяния монодисперсных систем со сферически однородными порами, то построенные кривые можно рассматривать, как суперпозицию минимум трех идеальных экспонент. Это позволяет предположить, что мембраны состоят из пор разных размеров от малых, дающих вклад в рассеяние при больших значениях вектора рассеяния (s), до больших, определяющих рассеяние при малых s [11]. Также следует обратить внимание на монотонность хода кривых рассеяния для обеих мембран, которая свидетельствует о нерегулярном распределении пор в объеме мембран. Поскольку форма пор заранее неизвестна, то для анализа кривых МУРР и определения

Таблица 2

Результаты экспериментальных исследований коэффициента извлечения и удельного потока прианодной и прикатодной мембраны ESPA

Table 2. The results of experimental studies of the extraction coefficient and specific flux of anode and cathode of the ESPA membrane

Раствор	$C_{0.1}$, кг/м ³	$C_{0.2}$, кг/м ³	P , МПа	$C_{\text{пер.2}}$, кг/м ³	$C_{\text{пер.1}}$, кг/м ³	$R_{v.2}$	$R_{v.1}$	$J \cdot 10^6$, м ³ /м ² ·с	Электрод
Промывная вода производства	11,604	3,824	1,5	1,981	0,080	0,518	0,007	2,800	Анод
	11,557	2,436	3,0	1,346	0,059	0,553	0,005	6,036	
	9,200	2,330	2,5	1,240	0,038	0,544	0,004	6,150	
	7,942	2,180	2,0	1,113	0,029	0,511	0,004	6,036	
альтакса	11,604	3,824	1,5	1,880	0,403	0,492	0,035	1,890	Катод
	11,557	2,436	3,0	1,608	0,302	0,660	0,026	3,560	
	9,200	2,330	2,5	1,280	0,220	0,561	0,024	4,580	
	7,942	2,180	2,0	1,072	0,061	0,492	0,008	5,090	

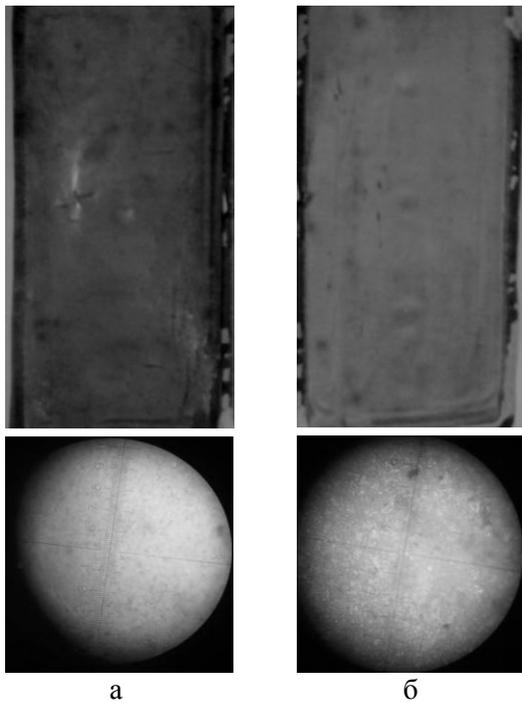


Рис. 3. Рабочие образцы мембран: а - прикатодная, б - прианодная
Fig. 3. Working samples of cathode (a) and anode (b) membranes

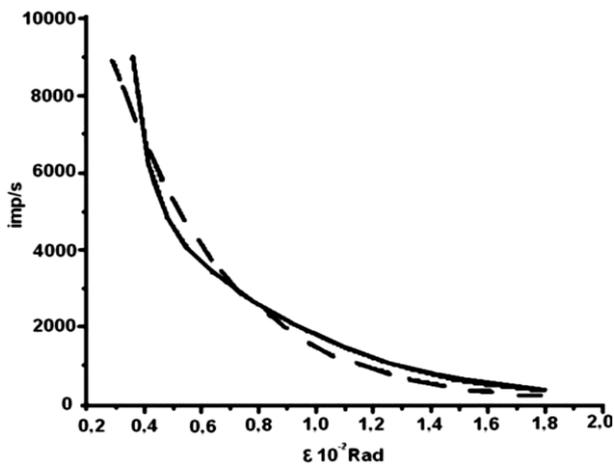


Рис. 4. Исходная дифрактограмма для мембраны: ESPA - сплошная линия, модельная кривая - пунктир
Fig. 4. The initial diffraction pattern for the membrane: ESPA - solid line, model curve is the dotted line

эффективных «радиусов» пор был использован метод касательных [12-13], согласно которому интенсивность рассеяния в малых углах может быть представлена в виде функции

$$I(s) = I(0) \exp(-R_g^2 s^2/3), \quad (3)$$

где размер пор характеризуется одним универсальным параметром – радиусом инерции R_g . Перестроив кривые $I(s)$ как функции

$$\ln I(s) = f(s^2), \quad (4)$$

получим зависимость

$$\ln I(s) = \ln I(0) - R_g^2 s^2/3, \quad (5)$$

где $\ln I(0)$ – интенсивность рассеяния в нулевом значении угла дифракции. Из рис. 6 и 7 видно, что

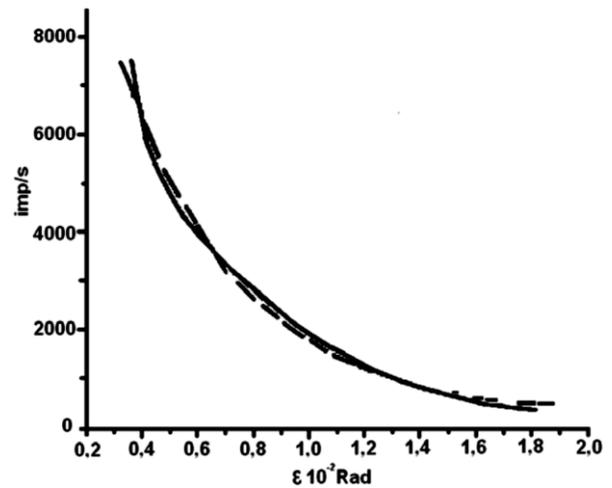


Рис. 5. Исходная дифрактограмма для мембраны МГА-95К – сплошная линия, модельная кривая – пунктир
Fig. 5. The initial diffraction pattern for membrane MGA-95K – solid line, model curve is the dotted line

на кривых $\ln I(s)$ можно выделить прямолинейные участки с различными углами наклона. Выделяя данные участки и определив их тангенсы угла наклона, были рассчитаны радиусы инерции по формуле [14]:

$$R_{gk} = 0,644 \overline{tg\alpha}, \quad (6)$$

где k – номер соответствующей компоненты. В свою очередь, отрезок $\ln I_k(0)$, отсекаемый прямыми на оси ординат, с учетом фонового рассеяния определяет весовой вклад пор данного сорта в интенсивность рассеяния, что дает, в свою очередь, возможность определения их относительного количества. Для определения количественной величины вклада пор « k » – сорта проводился расчет по формуле:

$$\Delta \ln I_k = \ln I(0) - \ln I_k(0), \quad (7)$$

Последовательное применение данного метода касательных к полученным кривым рас-

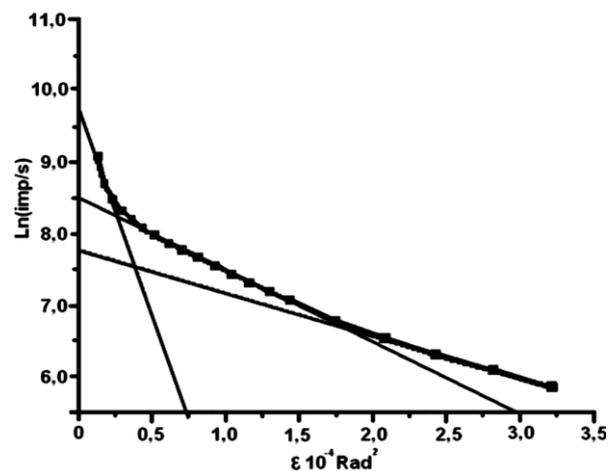


Рис. 6. Полулогарифмическая зависимость интенсивности рассеяния от угла рассеяния для мембраны ESPA
Fig. 6. Semi-logarithmic dependence of the scattering intensity on the scattering angle for the membrane ESPA

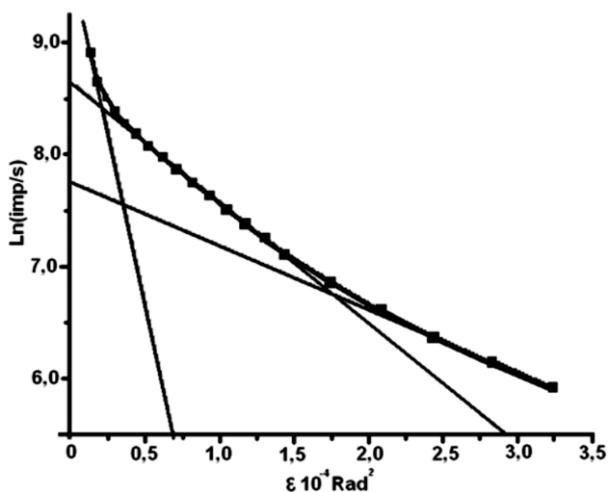


Рис. 7. Полулогарифмическая зависимость интенсивности рассеяния от угла рассеяния для мембраны МГА-95
 Fig. 7. Semi-logarithmic dependence of the scattering intensity on the scattering angle for the membrane MGA-95

сеяния позволило выделить три области и соответствующие им значения радиусов инерции R_{gk} пор и их относительных объемов

Радиусы инерции R_{gk} позволяют рассчитать радиусы пор r_k по формуле:

$$r_k = 5 \cdot (0.644 \cdot \overline{tg\alpha}) / 3, \quad (8)$$

Значения радиусов инерции R_{gk} и радиусов пор r_k для мембран сведены в табл. 3.

Таблица 3

Величины радиусов инерции R_{gk} и радиусов пор r_k
 Table 3. The values of the inertia radii R_{gk} and pore radii r_k

Мембрана	R_{g1} (нм)	r_1 (нм)	R_{g2} (нм)	r_2 (нм)	R_{g3} (нм)	r_3 (нм)
ЕСРА	4,8	6,2	6,4	8,3	19	25
МГА-95	5	6,4	6,7	8,6	16	20

Относительную долю пор данного размера можно оценить по методу, изложенному в [11, 13], который указывает, что энергия рассеяния при нулевом угле дифракции пропорциональна объемной доле m_k рассеивающих частиц (пор), где $m_k = \Delta I_k(0) / R_{gk}^3$. При обработке экспериментальных данных было определено распределение относительного количества пор $m_k(r_k)$ в мембранах. В результате установлено, что в данных мембранах основную долю объема составляют поры с малыми размерами ($r_{\min} \sim 6,0-6,5$ нм). Средний эффективный радиус инерции и, соответственно, радиус пор можно найти как [13-14]

$$R_{gcp} = \sum m_k R_{gk} / \sum m_k, \quad (9)$$

Для мембран ЕСРА $R_{gcp} = 8,9$ нм, МГА-95К $R_{gcp} = 9,0$ нм. Радиусы пор, в свою очередь, вычисленные из модельных кривых, оказались рав-

ными для ЕСРА – $R_{gcp} = 5,7$ нм ($r_{cp} = 7,3$ нм), для МГА-95К – $R_{gcp} = 5,0$ нм ($r_{cp} = 6,5$ нм), что значительно превышает 10% по отношению к средним радиусам, определенным методом касательных. Такое различие позволяет предположить, что форма сечения пор по отношению к первичному лучу является эллиптической. На рис. 8 показаны распределения относительного количества пор в мембранах $m_k(R_{gk})$, %.

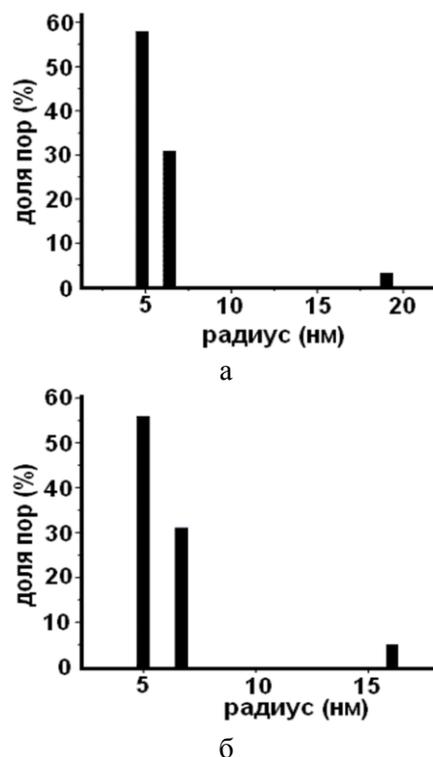


Рис. 8. Распределение относительного количества пор в мембранах: а - ЕСРА, б - МГА-95

Fig. 8. Distribution of the relative number of pores in membranes: а - ESPA б - MGA-95

ВЫВОДЫ

Выполненные экспериментальные исследования кинетических коэффициентов электробаромембранного разделения промывных вод производства 2,2'-дибензтиазолилдисульфида позволяют получить на выходе из аппарата потоки прикатодного пермеата и прианодного ретентата, то есть избавиться промышленные производства, использующие мембранные процессы очистки, от необходимости регенерации прианодных мембран, например, таких как содержащие слой осадка альтакса. Так как после электробаромембранного разделения промывные воды содержат каптакс и гидроксид натрия, возможно выделение излишков непрореагировавших веществ.

Проведенные экспериментальные исследования по определению радиуса инерции и радиуса пор мембран методом малоуглового рентге-

новского рассеяния, показали, что в результате электробаромембранного разделения промывных вод производства 2,2'-дибензтиазолилдисульфида структурные характеристики мембран сохраняются. Это позволяет отметить стабильность структурных и проницаемых свойств мембран, которые также можно использовать в расчете и прогнозировании кинетических и проницаемых коэффициентов электробаромембранного процесса очистки промывных вод электрохимических производств аналогичных классов веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кочаров Р.Г., Каграманов Г.Г.** Расчет установок мембранного разделения жидких смесей. М.: РХТУ. 2001. 128 с.;
Kocharov R.G., Kagramanov G.G. Calculation of installations for membrane separation of liquid mixtures. M.: RKhTU. 2001. 128 p. (in Russian).
2. **Лазарев С.И., Мамонтов В.В., Ковалев С.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 52-54;
Lazarev S.I., Mamontov V.V., Kovalev S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 9. P. 52-54 (in Russian).
3. **Свитцов А.А.** Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт. 2007. 208 с.;
Svitsov A.A. Introduction to membrane technology. M.: DeLi print. 2007. 208 p. (in Russian).
4. **Лазарев С.И., Головашин В.Л., Мамонтов В.В.** Патент РФ № 2273512. 10.04.2006 г.;
Lazarev S.I., Golovashin V.L., Mamontov V.V. RF Patent N 2273512. 10.04.2006 (in Russian).
5. **Лазарев С.И., Горбачев А.С., Абоносимов О.А.** Патент РФ. № 2268085. 20.01.2006 г.;
Lazarev S.I., Gorbachev A.S., Abonosimov O.A. RF Patent N 2268085. 20.01.2006 (in Russian).
6. **Лазарев С.И., Вязовов С.А., Рябинский М.А.** Патент РФ. № 2324529. 20.05.2008 г.;
Lazarev S.I., Vyazavov S.A., Ryabinskiy M.A. RF Patent N 2324529. 20.05.2008 (in Russian).
7. **Лазарев С.И., Абоносимов О.А., Рябинский М.А.** Патент РФ. № 2326721. 20.06.2008 г.;
Lazarev S.I., Abonosimov O.A., Ryabinskiy M.A. RF Patent N 2326721. 20.06.2008 (in Russian).
8. **Ковалев С.В., Лазарев К.С., Ягубов В.С.** Электробаромембранная очистка промышленных растворов от солей органического синтеза. // Тез. докл. 8-ой междунар. науч. конф. Новые научные достижения. София: Изд-во Бял ГРАД-БГ. 2012. С. 46;
Kovalev S.V., Lazarev K.S., Yagubov V.S. Electromembrane purification of industrial solutions from salts of organic synthesis. // Proceedings of 8th Intern. Scientific. Conf. New scientific achievements. Sofia: Publishing house Byal GRAD-BG. 2012. P. 46 (in Russian).
9. **Коварский Н.Я., Колзунова Л.Г., Калугина И.Ю.** Патент РФ № 1560280 бюл. №16 от 1990 г.;
Kovarsky N.Ya., Kolzunova L.G., Kalugina I.Yu. RF Patent N 1560280 bul. N 16. 1990 (in Russian).
10. **Китайгородский А.И.** Рентгеноструктурный анализ. М.-Л.: ГИТТЛ. 1950. 650 с.;
Kitaiygorodskiy A.I. X-ray analysis. M.-L.: GITTL. 1950. 650 p. (in Russian).
11. **Порай-Кошиц М.А.** Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. М.: МГУ. 1960. 532 с.;
Poraïy-Koshits M.A. A Practical course of X-ray analysis. V. 2. M.: MSU. 1960. 532 p. (in Russian).
12. **Свергун Д.И.** Рентгеновское и нейтронно-малоугловое рассеяние. М.: Наука. 1986. 279 с.;
Svergun D.I. X-ray and neutron low-angle scattering. M.: Nauka. 1986. 279 p. (in Russian).
13. **Поликарпов В.М.** // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 382-385;
Polikarpov V.M. // Kondensirovannyye sredy I mezhfaznyye granitsy. 2010. V. 12. N 4. P. 382-385 (in Russian).
14. **Хорохорина И.В.** // Вестн. ТГУ. 2012. Вып. 4. С. 1260-1262;
15. **Khorokhorina I.V.** // Vestn. TSU. 2012. N 4. P. 1260-1262.