ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

УДК 628.33:541.18.045

Л.Ю. Юрлова, А.П. Криворучко, С.А. Доленко, И.Ю. Романюкина

ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОНОГЕННЫХ ПАВ В БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ СОЛЯМИ Cr(VI)

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Исследовано влияние катионогенного ПАВ на очистку загрязненных вод от Cr(VI) методами ультра- и нанофильтрации. Определено влияние на эти процессы pH среды, рабочего давления и концентрации ПАВ. Наиболее эффективные показатели очистки вод от Cr(VI) получены при pH 5 и концентрации ПАВ, близкой к его критической концентрации мицеллообразования.

Ключевые слова: критическая концентрация мицеллообразования, мицеллы, нанофильтрация, ПАВ, ультрафильтрация, хромат-анионы.

Введение. Хром встречается в природе в основном в качестве хромовой руды. Он широко распространен в почвах и растениях, но редко наблюдается в природных водах. Однако широкое использование соединений хрома в машиностроении (гальванические покрытия), металлургии (легирующие добавки, сплавы, огнеупоры), при изготовлении кож, красок и других приводит к попаданию этих соединений вместе со сточными водами в водоемы, создавая серьезную угрозу экосистеме. Важность экологической стороны данной проблемы усиливается тем, что соединения Cr (III) и, особенно, Cr(VI) относятся к третьему классу опасности и оказывают на организм человека общетоксическое, аллергенное и канцерогенное мутагенное действия [1]. В связи с этим соединения хрома в Украине и за рубежом нормируются законодательно. Так, ПДК хрома в воде водоемов хозяйственно-бытового водопользования составляют 0,5 мг/дм³ для Cr(III) и 0,05 мг/дм³ для Cr(VI), рыбохозяйственного – соответственно 0,005 и 0,001 мг/дм³.

В настоящее время для удаления трех- и шестивалентного хрома в основном применяют химические, биологические и физико-химические методы, такие, как реагентная обработка, нейтрализация, сорбция, коа-гулирование и ионообменный метод [2, 3]. При этом традиционные спо-

© Л.Ю. ЮРЛОВА, А.П. КРИВОРУЧКО, С.А. ДОЛЕНКО, И.Ю. РОМАНЮКИНА, 2013

собы очистки загрязненных вод от хрома создают дополнительные проблемы, связанные с высокой стоимостью применяемых химикатов, их способностью вторично загрязнять окружающую среду и образованием больших количеств отходов, требующих утилизации [4, 5].

Извлечение хрома из сточных вод и его повторное использование в производстве может дать значительный экономический эффект. Кроме того, при повторном применении очищенных вод существенно сокращаются затраты на водопотребление и водоотведение. В этой связи основной задачей в решении проблемы очистки загрязненных вод от соединений хрома является создание и разработка новых, а также модернизация уже известных методов очистки, направленных на создание полностью замкнутых бессточных или малоотходных систем водопотребления на промышленных предприятиях. Такая возможность появилась с развитием мембранных (баромембранных) методов, которые позволяют создать экономически высокоэффективные и малоотходные технологии очистки загрязненных вод для их повторного использования на технологические нужды [6, 7]. Сочетанием этих методов с комплексообразованием, мицеллообразованием, осадкообразованием, сорбцией, ионным обменом и другими процессами можно успешно и экономично очищать загрязненные воды от загрязняющих веществ в ионной форм е [8 – 12].

Следует отметить, что применение ПАВ при ультра- и нанофильтрации зачастую приводит к достаточно эффективным результатам. Такие процессы называют мицеллярно-усиленной ультрафильтрацией (МУУФ) и мицеллярно-усиленной нанофильтрацией (МУНФ). Они были предложены в основном для извлечения ограниченно растворимых в воде органических веществ [13]. Однако в работах [14, 15] отмечается возможность использования МУУФ и МУНФ для удаления неорганических ионов из загрязненных вод, в частности для извлечения драгоценных металлов из водных растворов [16]. Анализ литературных данных за последние годы [17, 18] показывает ограниченность использования указанных методов для удаления хромат-анионов. Это обусловлено, скорее всего, проблемами подбора ПАВ, обработки концентрата для возврата в систему ПАВ и извлечения удаляемого элемента [12].

Цель данной работы – исследование возможности использования МУУФ и МУНФ для очистки загрязненных вод от Cr(VI).

Методика эксперимента. Опыты проводили в тупиковом режиме на стандартной ячейке УФМ объемом 1 дм³ при рабочем давлении 200 – 500 кПа и интенсивном перемешивании раствора над мембраной с помощью магнитной мешалки (~ 300 об/мин). Для ультрафильтрационного процесса использовали рабочее давление 200 кПа, которое было нами определено ранее как оптимальное [19]. Рабочие хромсодержащие растворы готовили из соли K₂CrO₄ квалификации "х.ч." растворением соответствующей навески в дистиллированной воде при концентрации Cr(VI) в них 10 мг/дм³. Объем исследуемых растворов составлял 0,5 дм³. В течение экспериментов отбирали пробы пермеата объемом 40 см³. Степень отбора – 0,6. Необходимые значения pH создавали введением растворов HCl, NaOH и измеряли с помощью иономера И-160. Исследования проводили в диапазоне pH 3 – 11.

Для улучшения извлечения Cr(VI) из водных растворов применяли катионогенное ПАВ (КПАВ) – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ, фирма "Fluka-Aldrich", США). Концентрация ЦТАБ составляла 0,05 – 0,67 г/дм³ (1,37·10⁻⁴ – 18,38·10⁻⁴ М). Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) для ЦТАБ – 0,335 г/дм³ (9,19·10⁻⁴ М) [20].

Хромсодержащие модельные растворы очищали с добавлением КПАВ и в его отсутствие. Содержание Cr(VI) и ЦТАБ в пробах определяли фотометрическим и сорбционно-спектрофотометрическим методами [21, 22] с использованием соответственно приборов Unico 1201 и Specol-11.

В процессах МУУФ или МУНФ используют относительно мелкопористые мембраны, поскольку радиус мицелл ПАВ составляет несколько нанометров. В связи с этим были применены полимерные мембраны УПМ-20 (ультрафильтрационная) и ОПМН-П (нанофильтрационная). Обе мембраны – производства фирмы "Владипор", Россия. Характеристики мембран представлены в табл. 1. Рабочая площадь мембраны – 95 см².

Мембрана	Материал	Размер пор, нм	Макси- мальное, давление, МПа	Рабочий диапазон рН	Производительность по дистилляту, дм ³ /(м ² ·ч)
ОПМН-П	Полиамид	< 10	1,6	2 –11	25 (при давлении 0,5 МПа)
УПМ-20	Поли- сульфонамид	~ 20	0,6	2 -12	60 (при давлении 0,1 МПа)

Таблица 1. Характеристики использованных мембран

Исходя из полученных экспериментальных данных, были рассчитаны основные характеристики баромембранных процессов:

– коэффициент задерживания удаляемого компонента *R* (в данном случае Cr(VI) или ЦТАБ [23])

$$R = 1 - \frac{C_f}{C_0},$$

где C_f и C_0 – концентрации Cr(VI) или ЦТАБ соответственно в пермеате и исходном растворе;

- трансмембранный поток (*J*_v) [24]

$$J_{v} = \frac{V}{S \cdot t},$$

где V- объем раствора, прошедшего через мембрану площадью S за единицу времени t;

- степень отбора пермеата (ф) [24]

$$\varphi = \frac{V_f}{V_0},$$

где V_f и V_0 – объемы отбираемого пермеата и исходного раствора.

Результаты и их обсуждение. В ходе работы установлено оптимальное рабочее давление (400 кПа) для нанофильтрационного процесса очистки хромсодержащих растворов (табл. 2). Как видно из указанной таблицы, показатели коэффициента задерживания и трансмембранного потока при исследованных значениях pH, полученные при давлении 400 и 500 кПа, отличаются незначительно. Кроме этого, следует отметить, что чем ниже давление, тем экономически целесообразней применение того или иного баромембранного процесса. Поэтому дальнейшие НФисследования проводили при давлении 400 кПа.

Таблица 2. Выбор рабочего давления при очистке воды от Cr(VI) методом нанофильтрации с помощью мембраны ОПМН-П при разных значениях рН

Давление, кПа	pH	13	pH 5	
	R	J_{v} , мкм/с	R	J_{v} , мкм/с
200	0,45	1,3	0,43	1,5
400	0,51	2,8	0,49	3,0
500	0,50	3,2	0,50	3,2

Исследован процесс удаления Cr(VI) из модельных растворов методами ультра- и нанофильтрации без добавок КПАВ. Наиболее эффективные результаты очистки воды от Cr(VI) при указанных условиях (соответственно R = 0,77 - 0,82 и R = 0,92 - 0,96) получены при pH 7 – 9 (рис. 1, кривые *1*, *2*). Можно предположить, что улучшение задерживания Cr(VI) связано с сорбцией соединений хрома на поверхности изучаемых мембран и повышением степени гидратации ионов [1].

Установлено, что задерживание Cr(VI) скачкообразно зависит от pH (см. рис. 1, кривые 1, 2). Это обусловлено тем, что в водных растворах, в зависимости от рН и концентрации, хром находится в виде различных ионов. В диапазоне pH 1 – 5 существуют анионы $HCrO_{4}^{-}$ (pK = -0,61), при pH > 6 – анионы CrO₄²⁻ (pK = 6,49) [25]. В более кислых растворах (pK = -2,2) анионы HCrO₄ при концентрации выше ~1·10⁻⁴ М полимеризуются с образованием анионов $Cr_2O_7^{2-}$. При обоих методах очистки анионы HCrO₄-задерживаются исследуемыми мембранами примерно в два раза менее эффективно, чем хромат-анионы. При этом трансмембранный поток с повышением степени задерживания Cr(VI) в случае ультрафильтрации закономерно монотонно уменьшается с 18 до 12,5 мкм/с (см. рис.1, кривая 1'), а при нанофильтрации (кривая 2') – остается практически неизменным (2,8 – 3,0 мкм/с). Уменьшение трансмембранного потока в процессе ультрафильтрации связано, скорее всего, с образованием динамической мембраны вследствие сорбции соединений Cr(VI) на поверхности мембраны УПМ-20 и, возможно, частично – в ее порах, что и препятствует потоку раствора (кривая 1'). В случае нанофильтрации динамическая мембрана, образованная из соединений Cr(VI), находится на поверхности мембраны. В отличие от ультрафильтрационной, соединения Cr(VI) не попадают в поры нанофильтрационной мембраны, что практически не влияет на прохождение раствора через нее (кривая 2').



Рис. 1. Зависимость коэффициента задерживания (R) Cr(VI) (1, 2) и трансмембранного потока (J_V) (1', 2') от pH раствора для мембран УПМ-20 (1, 1') и ОПМН-П (2, 2').

Введение добавок КПАВ в модельные растворы, содержащие Cr(VI), приводит к существенному повышению степени очистки как в процессах МУУФ (рис. 2, *a*, кривые 2-4), так и в процессах МУНФ (рис. 2, *б*, кривые 2-4). Особенно это заметно при pH < 6. Коэффициент задерживания Cr(VI) при рН 5 увеличивается от 0,48 до 0,98 при очистке хромсодержащих растворов методом МУУФ и от 0,50 до максимально возможного 0,999 методом МУНФ. Следует отметить, что на характер зависимости коэффициента задерживания Cr(VI) от pH раствора при использовании обеих мембран влияет концентрация ЦТАБ. Так, при введении 0,1 г/дм³ ЦТАБ (рис. 2, a, 3, a, кривые 2) с pH < 6 наблюдается монотонное увеличение коэффициента задерживания Cr(VI), достигающее своего максимального значения при pH ≤5 (0,93 – 0,95 для мембраны УПМ-20 и 0,98 – для ОПМН-П), в сравнении с результатами, полученными в отсутствие КПАВ (рис. 2, a, 3, a, кривые l). При pH > 6 происходит некоторое уменьшение величины коэффициента задерживания Cr(VI) (рис. 2, *а*, *3*, *a*, кривые 2). В присутствии ЦТАБ при концентрации 0,335 г/дм³ и выше коэффициент задерживания Cr(VI) методами МУУФ и МУНФ увеличивается и практически не зависит от pH (рис. 2, a, 3, a, кривые 3, 4).



Рис. 2. Зависимость коэффициента задерживания Cr(VI) мембраной УПМ-20 (а) и трансмембранного потока (б) в присутствии добавок ЦТАБ от pH раствора. С_{ШТАБ}, г/дм³: 0 (1); 0,1 (2); 0,335 (3); 0,67 (4).

Как видно из рис. 2, δ , 3, δ , существенное влияние на трансмембранный поток оказывает также концентрация КПАВ. Причем имеются различия и при использовании разных мембран. Так, трансмембранный поток при использовании мембраны УПМ-20 в условиях эксперимента изменяется во всем исследованном интервале pH (см. рис. 2, δ).



Рис. 3. Зависимость коэффициента задерживания Cr(VI) мембраной ОПМН-П (а) и трансмембранного потока (б) в присутствии добавок ЦТАБ от pH раствора. $C_{_{IIТАБ}}$, г/дм³: 0 (1); 0,1 (2); 0,335 (3); 0,67 (4).

При pH < 6 с повышением концентрации ЦТАБ до 0,335 г/дм³ трансмембранный поток уменьшается (рис. 2, δ , кривые 2 – 4). Величины *R* и J_v значительно отличаются при очистке хромсодержащих вод методом МУНФ. При использовании мембраны ОПМН-П в более кислой области (pH < 5) введение ЦТАБ в исследуемом концентрационном диапазоне не приводит к изменению величины J_v (рис. 3, δ , кривая *1*). При pH > 5 с ростом концентрации ЦТАБ, вплоть до величины ККМ ЦТАБ, наблюдается уменьшение J_v (рис. 3, δ , кривые 2 – 4).

Зависимость коэффициента задерживания Cr(VI) мембраной VПМ-20 от концентрации ЦТАБ при разных значениях pH (рис. 4) позволяет объяснить эти различия. При pH 5 и концентрации ЦТАБ 0,08 г/дм³ ($2\cdot10^{-4}$ M), эквивалентной содержанию Cr(VI) в растворе ($10 \text{ мг/дм}^3 - 1,92\cdot10^{-4}$ M), Cr(VI) существует в основном в виде аниона HCrO₄⁻; коэффициент задерживания Cr(VI) достигает максимально возможных значений (0,999). Следовательно, концентрации ЦТАБ, составляющей 0,1 г/дм³ ($2,74\cdot10^{-4}$ M), достаточно для полного связывания указанной формы Cr(VI). Следует отметить, что такая концентрация ЦТАБ примерно в три раза ниже его ККМ.



Рис. 4. Зависимость коэффициента задерживания Cr(VI) (1) мембраной УПМ-20 и трансмембранного потока (2) от концентрации ЦТАБ при pH 5 (a) и 8 (б).

Ступенчатый характер зависимости трансмембранного потока от концентрации ЦТАБ (рис. 4, а, кривая 2) подтверждает предположение, что образование мицелл КПАВ не всегда является основополагающим в данном процессе. Так, первая ступенька на кривой 2 (рис. 4, а) соответствует полному связыванию анионов HCrO₄ катионами ЦТАБ и по величине трансмембранного потока (12,5-13,0) соответствует полному связыванию Cr(VI) при рН 7 – 9 в случае отсутствия КПАВ (рис. 1, кривая 1). Дальнейшее уменьшение трансмембранного потока при концентрации ЦТАБ > 0,1 г/дм³ (2,74·10⁻⁴ М) обусловлено увеличением вязкости системы вследствие мицеллообразовании. При росте концентрации ЦТАБ до ККМ и выше величина J_v остается неизменной. В связи с этим для данной концентрации Cr(VI) применение мицеллярных концентраций КПАВ не рационально. Однако химический анализ пермеата показал присутствие в нем ЦТАБ. Так, при исходной концентрации ЦТАБ 0,1 г/дм³ его содержание в пермеате составляет 0,2 – 0,3 мг/дм³, что превышает ПДК для ЦТАБ в воде (0,1 мг/дм³). В пермеате при исходных концентрациях, близких к ККМ, ЦТАБ практически отсутствует. В связи с этим его концентрация должна составлять ~ 0,2 г/дм³.

При pH 8, в области существования аниона CrO₄²⁻, максимальное связывание Cr(VI) наблюдается также при эквивалентной концентрации ЦТАБ 0,2 г/дм³ (5,49·10⁻⁴ M). В связи с этим 0,1 г/дм³ (2,74·10⁻⁴ M) ЦТАБ недостаточно для полного связывания Cr(VI) (рис. 2, *a*, кривая 2). Некоторое снижение коэффициента задерживания Cr(VI) при концентрации

ЦТАБ 0,1 г/дм³ и изменение трансмембранного потока (рис. 4, δ) указывают на наличие в системе мицеллярного раствора. Валентность, наряду с концентрацией противоионов, вносит существенный вклад во влияние добавок электролита на величину ККМ ПАВ. В данном случае ККМ хромата цетилтриметиламмония несколько ниже (~3·10⁻⁴ M), чем ККМ ЦТА⁺HCrO₄⁻ (~8·10⁻⁴ M). Различие в величине трансмембранного потока (рис. 2, δ , кривые 2 – 4) отражает существование в системе мицелл хромата цетилтриметиламмония (кривая 2) и ЦТАБ (кривые 3, 4).

Таким образом, при pH > 6 увеличение коэффициента задерживания Cr(VI) связано с влиянием мицелл цетилтриметиламмония.

Выводы. Методы мицеллярно-усиленной ультрафильтрации и мицеллярно-усиленной нанофильтрации можно использовать для очистки хромсодержащих вод, причем степень очистки воды от Cr(VI) достигает 0,995 – 0,997; коэффициент задерживания Cr(VI) при ультра- и нанофильтрации зависит от формы его существования в водном растворе, которая, в свою очередь, зависит от pH. Так, двухзарядный анион CrO_4^{2-} (pH > 5) эффективнее задерживается обеими мембранами, чем однозарядный $HCrO_4^{-}$ (pH 5). Кроме того, применение указанных методов для удаления Cr(VI) из загрязненных вод наиболее эффективно при концентрациях КПАВ близких к ККМ.

Обнаружен эффект дифференцированного влияния добавок КПАВ на коэффициент задерживания различных форм Cr(VI) обеими мембранами в зависимости от концентрации катионов ПАВ в растворе. Установлено, что повышение коэффициента задерживания Cr(VI) обусловлено как полным связыванием анионов Cr(VI) в ионный ассоциат с КПАВ (pH < 5), так и мицеллярным эффектом (pH > 5).

Методы МУУФ и МУНФ можно рекомендовать для очистки вод, содержащих не только Cr(VI), но и ПАВ.

Резюме. Досліджено вплив катіоногенної ПАР на очистку забруднених вод від Cr(VI) методами ультра- та нанофільтрації. Визначений вплив на ці процеси pH середовища, робочого тиску та концентрації ПАР. Найкращі показники очистки вод від Cr(VI) отримані при pH 5 і концентрації ПАР, близькій до її критичної концентрації міцелоутворення. L.Yu. Yurlova, A.P. Kryvoruchko, S.O. Dolenko, I.Yu. Romaniukina

APPLICATION OF CATIONIC SURFACTANTS IN THE BAROMEMBRANE PROCESS OF WATER PURIFICATION CONTAMINATED BY Cr (VI) SALTS

Summary

The influence of cationic surfactant in the treatment of polluted water from the Cr(VI) by the ultra- and nanofiltration methods was investigated. Effect of pH, operating pressure and the concentration of the surfactant on these processes were determined. The best data of contaminated water purification from Cr(VI) were obtained at pH 5 and the concentration of surfactant close to its critical micelle concentration.

Список использованной литературы

- [1] Лаврухина А.Н., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 218 с.
- [2] *Lypez-Tellez G., Barrera-Diaz C., Balderas-Hernandez P. et al.* Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith // Chem. Eng. J. 2011. **173**, N 2. P. 480 485.
- [3] *Kumar P.A., Ray M., Chakraborty S.* Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel // J. Hazard. Materials. 2007. **143**, N 1/2. P. 24 32.
- [4] Neagu V., Mikhalovsky S. Removal of hexavalent chromium by new quaternized crosslinked poly(4-vinylpyridines) // Ibid. – 2010. – 183, N 1/3. – P. 533 – 540.
- [5] *Erdem M., Tumen F.* Chromium removal from aqueous solution by the ferrite process // Ibid. 2004. **109**, N 1/3. P. 71 77.
- [6] *Первов А.Г.* Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. М.: Изд-во ассоциации строител. вузов, 2009. 232 с.
- [7] *Li N.N., Fane A.G., Ho W.S.W., Matsuura T.* Advanced membrane technology and applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008. 994 p.
- [8] *Kryvoruchko A.P., Kornilovich B.Yu.* Water deactivation by reverse osmosis // Desalination. 2003. **157**. P. 403 407.
- [9] *Katsou E., Malamis S., Haralambous K.* Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes // J. Hazard. Materials. 2010. **182**, N 1/3. P. 27 38.
- [10] Kryvoruchko A.P., Yurlova L.Yu., Atamanenko I.D. et al. Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water // Desalination. – 2004. – 162. – P. 229 – 236.

- [11] Jianxian Z., Hongqi Ye., Zhongyu H. Application of the hybrid complexation– ultrafiltration process for metal ion removal from aqueous solutions // J. Hazard. Materials. – 2009. – 161. – P. 1491–1498.
- [12] Schlichter B., Mavrov V., Erwe T. et al. Regeneration of bonding agents loaded with heavy metals by electrodialysis bipolar membranes // J. Membrane Sci. – 2004. – 232. – P. 99 – 105.
- [13] Zeng G.-M., Xu Ke, Huang J.-H. et al. Micellar enhanced ultrafiltration of phenol in synthetic wastewater using polysulfone spiral membrane // Ibid. – 2008. – 310. – P. 149 – 160.
- [14] Das C., Maity P., DasGupta S., De S. Separation of cation-anion mixture using micellar-enhanced ultrafiltration in a mixed micellar system // Chem. Eng. J. – 2008. – 144. – P. 35 – 41.
- [15] Криворучко А.П., Юрлова Л.Ю. Удаление U(VI) и Co(II) из загрязненных вод методом мицеллярно-усиленной ультрафильтрации // Химия и технология воды. 2006. 28, № 2. С. 163 171.
- [16] Ghezzi L., Robinson B.H., Secco F. et al. Removal and recovery of palladium(II) ions from water using micellar-enhanced ultrafiltration with a cationic surfactant // Colloids and Surfaces, A. – 2008. – 329, N 1/2. – P. 12 – 17.
- [17] *Ghosh G., Bhattacharya P.K.* Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration // Chem. Eng. J. 2006. **119**, N 1. P. 45 53.
- [18] Bade R., Lee S.H., Jo S. et al. Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) and activated carbon fibre (ACF) hybrid processes for chromate removal from wastewater // Desalination. – 2008. – 229, N 1/3. – P. 264 – 278.
- [19] Yurlova L., Kryvoruchko A., Kornilovich B. Removal of Ni(II) ions from waste water by micellar-enhanced ultrafiltration // Ibid. – 2002. – 144. – P. 255 – 260.
- [20] Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
- [21] *Марченко* 3. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
- [22] Доленко С.А., Запорожец О.А., Шевченко В.В. и др. Сорбционнофотометрическое определение катионных ПАВ в воде // Химия и технология воды. – 2006. – **28**, №2. – С.125–133.
- [23] Tsapiuk E.A. Calculation of the product composition and the retention coefficient by pressure driven membrane separation of solutions containing one and two solutes // J. Membrane Sci. 1997. 124. P. 107 117.
- [24] Брык М.Т. Енциклопедія мембран: У 2 т. К.: Вид. дім "Києво-Могилянська академія", 2005. – Т. 2. – 684 с.
- [25] Аникин В.Ю., Басаргин Н.Н., Косолапова Н.И. и др. Определение хрома (VI) и хрома (III) в почвах, питьевых, природныых и сточных водах после предварительного концентрирования сорбентом // Завод. лаб. – 2008. – 74, № 6. – С. 15 – 19.

Поступила в редакцию 01.06.2012 г.