

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

INFLUENCE OF ULTRASONIC TREATMENT ON THE CATALYTIC NEUTRALIZATION OF SULPHIDE-CONTAINING EFFLUENTS

Высокая токсичность сульфидсодержащих сточных вод обуславливает невозможность использования биологического метода очистки для их обезвреживания. Поэтому в практике реализуются химические и физико-химические способы, среди которых первоочередную роль играют каталитические методы с применением гетерогенных катализаторов. Их недостаточно высокая эффективность и инактивация в процессе очистки диктует необходимость изыскания перспективных гомогенных катализаторов и путей повышения их результативности. Целью исследования являлось изучение обезвреживания сульфидсодержащих вод в присутствии гомогенного катализатора на основе 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-стильбенхинона и влияния на данный процесс низкочастотного ультразвука. В настоящей работе приведены данные по оптимальному режиму каталитического обезвреживания сульфидсодержащих вод и показано, что применение низкочастотного ультразвука (50 кГц) в процессе каталитического окисления сульфида натрия опосредованно повышает его эффективность на 55–79 % в среднем в зависимости от продолжительности ультразвуковой обработки.

Ключевые слова: стоки, сульфиды, каталитическое окисление, обработка ультразвуком

High toxicity of sulfide wastewater determine impossible to use biological treatment methods for neutralizing them. Therefore, in practice, chemical and physical — chemical methods including primary role catalytic methods using heterogeneous catalysts are implemented. Their efficiency is not enough high and inactivation of the cleaning process, since this necessitates finding perspective homogeneous catalysts and ways to enhance their effectiveness. The purpose of this research was studying sulfide wastewater neutralization in the presence of the homogeneous catalyst based on 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-stilbenhinona and influence on the process of low-frequency ultrasound. At present the optimum mode of sulfide wastewater catalytic neutralization was shown. Using of low-frequency ultrasound (50 kHz) during the catalytic oxidation of sodium sulfide indirectly increases its efficiency by 55–79 % on average, depending on the duration of the ultrasonic treatment was found.

Key words: waste, sulfides, catalytic oxidation, ultra-sonication

Т.З. Ха*, магистрант кафедры промышленной биотехнологии, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Х.И. Хоанг, аспирант кафедры промышленной биотехнологии, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Ф.Ю. Ахмадулина, старший преподаватель кафедры промышленной биотехнологии, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Р.М. Ахмадуллин, кандидат химических наук, главный инженер, НТЦ AhmadullinS – Наука и Технологии

Р.К. Закиров, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной биотехнологии, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

А.Г. Ахмадуллина, кандидат химических наук, директор, НТЦ AhmadullinS – Наука и Технологии

T.Z. Kha*, Candidate for a Master's Degree, Department of Industrial Biotechnology, Kazan National Research Technological University

Kh.I. Khoang, Post-graduate Student of the Department of Industrial Biotechnology, Kazan National Research Technological University

F.Iu. Akhmadulina, Senior Lecturer of the Department of Industrial Biotechnology, Kazan National Research Technological University

R.M. Akhmadullin, PhD of Chemical Sciences, Chief Engineer, Scientific and Technical Center AhmadullinS — Science and Technology

R.K. Zakirov, PhD of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Industrial Biotechnology, Kazan National Research Technological University

A.G. Akhmadullina, Candidate of Chemical Sciences, Director of Scientific and Technical Center AhmadullinS — Science and Technology

*Адрес для корреспонденции: ilc2013@inbox.ru

Т.З. Ха и др. // № 5 май 2017. с. 31–37.

Введение

Серосодержащие сточные воды отличаются высокой токсичностью, агрессивностью, неприятным запахом, что обуславливает их обязательную локальную очистку перед сбросом в систему городской канализации. Наибольшую опасность представляют стоки, содержащие производные сульфидной серы, источниками которых являются нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, целлюлозная, кожевенная промышленности и др.

Для их обезвреживания наиболее эффективно каталитическое окисление кислородом воздуха.

Основными катализаторами, применяемыми в настоящее время, являются гетерогенные катализаторы, содержащие в качестве активного компонента оксиды [1, 2], гидроксиды, шпинели металлов переменной валентности [3], фталоцианины переходных металлов [4] и др., обладающие недостаточно высокой активностью.

Как показали исследования, более перспективно для решения этой задачи использование нового гомогенного катализатора на основе 3,3>,5,5>-тетра-трет-бутил-4,4>-стильбенхинона (далее по тексту стильбенхинон), растворенного в керосиновой фракции.

Материалы и методы исследования

Гомогенный катализатор — 3,3>,5,5>-тетра-трет-бутил-4,4>-стильбенхинон синтезировали следующим способом: в стеклянный цилиндрический реактор объемом 500 см³ загружали 30 г 2,6-дитретбутил-4-метилфенола, 3 г иодида калия, 120 см³ изопропанола и при перемешивании нагревали до 70 °С. После нагрева реакционной массы в течение 30 мин добавляли 42 см³ 35 %-ого водного раствора пероксида водорода и продолжали реакцию в течение 9 ч при температуре 70-75 °С. По истечении времени смесь охлаждали до комнатной температуры и фильтровали под вакуумом. Полимерную массу сушили в чашке Петри в сушильном шкафу в течение часа при температуре 100-120 °С. Выход стильбенхинона составил 98 %.

Для работы использовали: сульфид натрия (приготовленный по ГОСТ 2053-77) [5], раствор 5 % сульфида натрия, кислород технический в баллонах (по ГОСТ 5583-78) [6], керосиновую фракцию (по ГОСТ 10227-2013) [7].

Каталитическое обезвреживание сульфидной серы в присутствии стильбенхинона про-

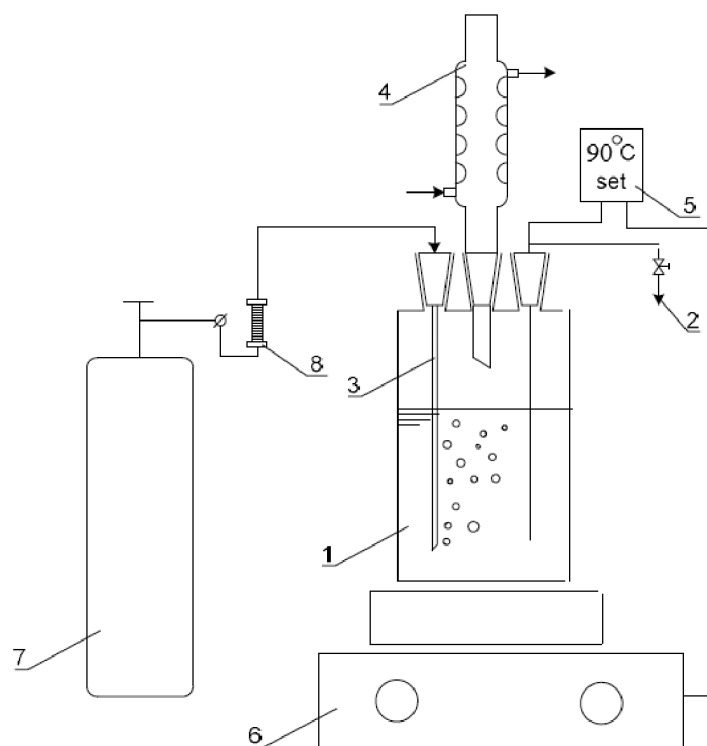


Рис. 1. Установка жидкофазного окисления сульфидных стоков.

- 1 — цилиндрический реактор; 2 — пробоотборник;
- 3 — газоподводящая трубка; 4 — обратный холодильник;
- 5 — система регулирования температуры; 6 — магнитная мешалка; 7 — кислородный баллон; 8 — ротаметр.

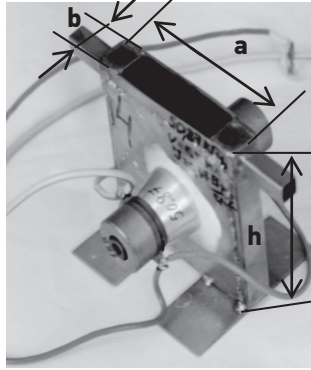
водили на лабораторной установке периодического действия (рис. 1).

При проведении эксперимента в выше описанный реактор загружали 60 см³ смеси (далее по тексту гидромодуль), содержащей 40 см³ раствора 5 % (масс) сульфида натрия и 20 см³ керосина. По достижении температуры 90 °С в реактор загружали 0,42 г стильбенхинона и подавали кислород из баллона со скоростью 300 ч⁻¹. Раствор в реакторе перемешивали со скоростью 1400 об./мин. В процессе проведения эксперимента через каждые 30 мин осуществляли отбор пробы при условии прекращения подачи кислорода и отключения перемешивающего устройства для дальнейшего количественного определения содержания сульфидных ионов по ГОСТ 22985-90 [8].

Ультразвуковую обработку (УЗО) гидромодуля проводили в экспериментальном мембранном кавитационном реакторе (МКР), технические характеристики которого приведены в табл. 1 [9]. Продолжительность ультразвукового воздействия составляла 1, 5, 10 мин. Определение концентрации ионов железа осуществляли в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 [10].

Таблица 1

Технические параметры МКР

МКР, размер, мм	Число излучателей, шт/мощность каждого, Вт	Частота, кГц	Потребляемая мощность, Вт	Объем ячейки, см ³	Амплитуда напряжения на осциллографе, мВ	Интенсивность, Вт/см ²	Вид установки
a=90 b=15 h=90	2/25	50,87	43-62	65	710	0,37	

Результаты и их обсуждение

В работе [11] описан механизм каталитического окисления сульфидной серы в присутствии бензохинона, на основании которого можно предположить, что окисление сульфидной серы в присутствии стильбенхинона протекает следующим образом: первая стадия — окисление сульфидной серы стильбенхиноном с его восстановлением до 1,2-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенила); вторая стадия — регенерация катализатора окислением 1,2-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенила) до стильбенхинона кислородом (рис. 2).

Окисление сульфида натрия в присутствии гомогенного катализатора на основе стильбенхинона происходит на границе раздела фаз между водной и углеводородной (керосиновой) фракциями, поэтому можно предположить, что диспергирование реакционной системы должно

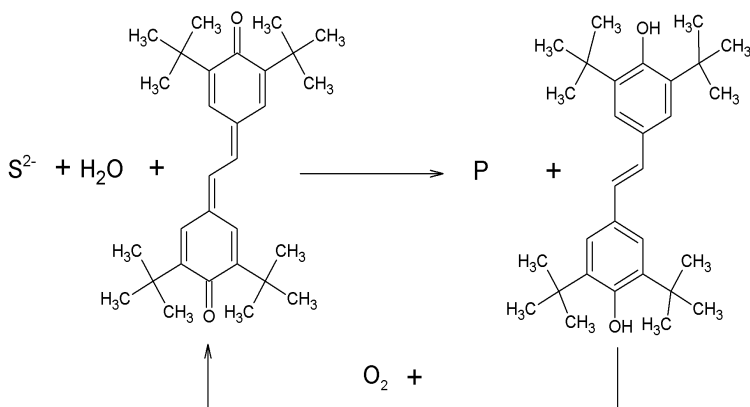


Рис. 2. Окисление сульфидной серы в присутствии гомогенного катализатора на основе стильбенхинона, P ($S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}) — продукты реакции.

способствовать повышению скорости выше описанной реакции. Для подтверждения этого предположения было исследовано влияние ультразвуковой обработки на окисление сульфидной серы в присутствии предложенного катализатора (рис. 3).

Была проведена серия экспериментальных исследований, схемы которых приведены ниже:

1 опыт:	гидромодуль → окисление кислородом;
2 опыт:	гидромодуль → УЗО (1 мин) → окисление кислородом;
3 опыт:	гидромодуль → введение катализатора → УЗО (1 мин) → окисление кислородом;
4 опыт:	гидромодуль → введение катализатора → окисление кислородом;
5 опыт:	гидромодуль → УЗО (1 мин) → введение катализатора → окисление кислородом;
6 опыт:	гидромодуль → УЗО (5 мин) → введение катализатора → окисление кислородом;
7 опыт:	гидромодуль → УЗО (10 мин) → введение катализатора → окисление кислородом.

Данные графического материала свидетельствуют о следующем.

1. При обработке гидромодуля низкочастотным ультразвуком наблюдается рост эффективности процесса прямого окисления сульфидов (кривые 1, 2), однако эффективность каталитического окисления сульфидной серы выше при оптимальной продолжительности процесса (90 мин), установленной для исследуемого катализатора (кривые 1, 2, 4).

2. При совместном озвучивании гидромодуля с катализатором (даже непродолжительном) эффективность окисления заметно пони-

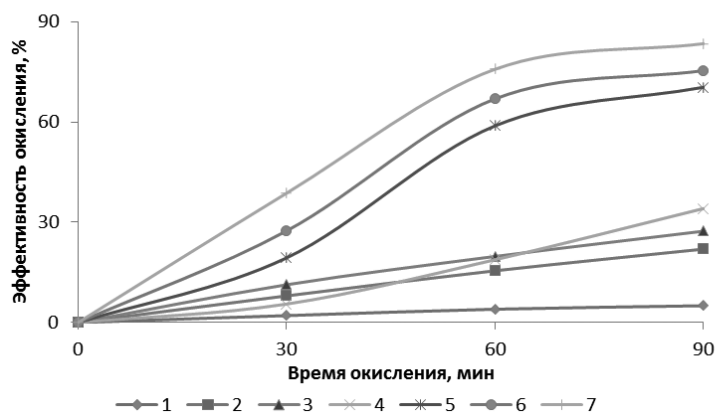


Рис. 3. Влияние УЗО на обезвреживание сульфидных соединений.

жается (кривая 3), что, вероятно, обусловлено деструкцией стильбенхинона.

3. Увеличение продолжительности ультразвукового воздействия на гидромодуль от 1 до 10 мин значительно повышает эффективность обезвреживания сульфидной серы (кривые 5-7).

Однако сравнительный анализ полученных результатов не позволяет однозначно утверждать, что именно УЗО гидромодуля и, как следствие, увеличение межфазной (вода-керосин) поверхности является единственной причиной повышения эффективности процесса окисления сульфидов, учитывая большое различие между эффектами некаталитического окисления сульфида натрия в двух первых опытах (кривые 1, 2).

Дополнительно проведенные исследования по схемам:

8 опыт:	гидромодуль → УЗО (1 мин) → введение катализатора → окисление кислородом;
9 опыт:	модельная вода (5 % Na ₂ S) → УЗО (1 мин) → введение катализатора в керосине → окисление кислородом.

подтвердили наше предположение (рис. 4).

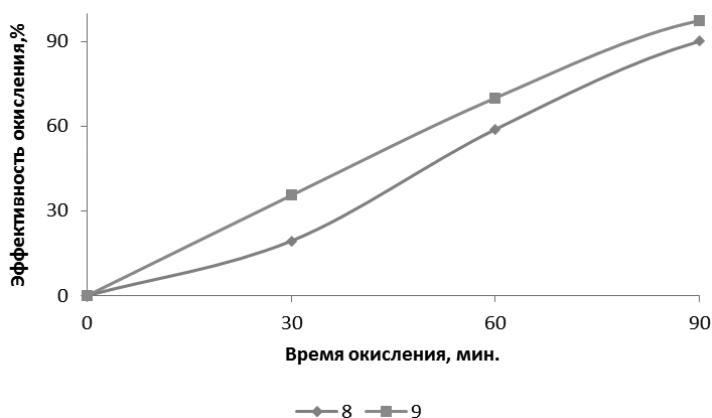


Рис. 4. Влияние УЗО гидромодуля и модельной воды на эффективности окисления сульфида натрия.

Наиболее вероятное объяснение наблюдаемого факта — появление в окисляемой среде компонентов, взаимодействующих с сульфидами и обладающих каталитической активностью, косвенным подтверждением чего является наблюдаемое образование черного осадка в опытах с ультразвуковой обработкой.

Согласно литературным данным, ультразвук вызывает изменение свойств металлов и сплавов [12, 13], нарушая их кристаллическую решетку. Поэтому следует ожидать, что УЗО модельных вод будет сопровождаться деструкцией поверхности материала реактора (сталь X18H9T) с последующей диффузией ионов металлов в среду, что было показано в работе: методом атомно-абсорбционной спектроскопии было установлено многократное повышение концентрации железа в обработанных ультразвуком пробах исследованных стоков [14].

Как известно, железо, являясь переходным металлом, катализирует процесс окисления сульфида натрия кислородом [15], что в большей степени относится к катиону Fe(II), обладающему более высокой каталитической активностью [16]. Поэтому можно предположить проявление эффекта синергизма при каталитическом окислении Na₂S в случае применения ультразвукового воздействия. Для подтверждения возможного влияния ионов железа на исследуемый процесс были изучены и сопоставлены эффективности каталитического окисления сульфида натрия как без, так и при добавлении сульфата железа (II) в реакционную среду, а также при предварительной УЗО гидромодуля в течение 1 мин (рис. 5).

В последнем случае фиксировали концентрацию Fe(II) в гидромодуле до и после озвучивания.

Полученные результаты убедительно доказывают, что ионы железа (II) ускоряют процесс каталитического обезвреживания сульфида натрия в присутствии стильбенхинона.

Увеличение продолжительности УЗО и, как следствие, повышение концентрации ионов железа в реакционной среде (табл. 2) должно приводить к росту эффективности изучаемого процесса, что согласуется с данными, приведенными на рис. 3.

В соответствии с [15-18] в присутствии ионов железа возможно протекание следующих

Таблица 2

Влияние продолжительности УЗО на концентрацию Fe(II) в реакционной среде

Время УЗО, мин.	1	5	10
Концентрация Fe ²⁺ , мг/дм ³	1,1	1,27	1,33

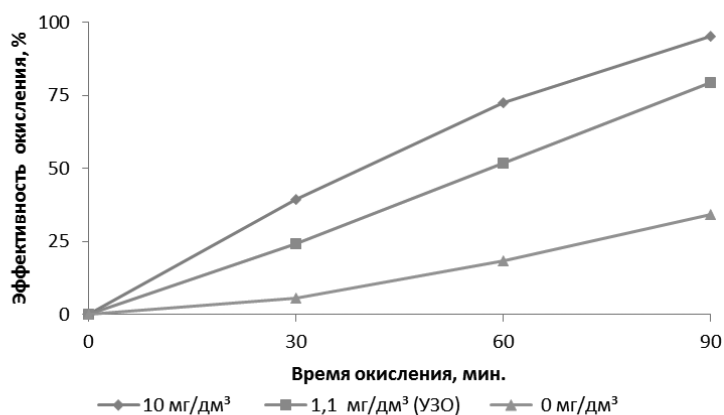


Рис. 5. Влияние Fe(II) на эффективность окисления сульфида натрия.

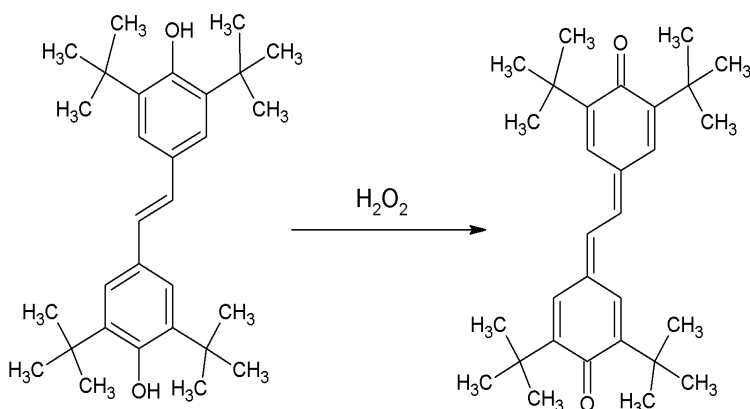
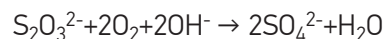
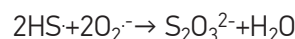
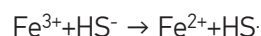
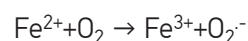
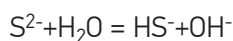


Рис. 6. Регенерация стильбенхинона.

реакции при условии pH среды, равной 14, и температуры 90 °C:



Кроме того, дополнительное образование активных форм кислорода (O_2^- , OH^\cdot , HO_2^\cdot , H_2O_2) при УЗО [19, 20] должно способствовать ускорению регенерации катализатора окислением гидростильбенхинона до стильбенхинона (рис. 6), что, в целом, обуславливает значительный рост эффективности процесса каталитического окисления сульфида натрия.

Заключение

Результаты проведенных исследований указывают на то, что применение низкочастотного ультразвука в процессе каталитического окисления сульфида натрия повышает его эффективность вследствие выделения в реакционную среду каталитически активного Fe(II) в результате ультразвукового воздействия на материал мембранно-кавитационного реактора, а также дополнительного образования активных форм кислорода, способствующих регенерации стильбенхинона. Ультразвуковая обработка системы «гидро модуль — стильбенхинон» приводит к деградации катализатора.

Литература

1. Bui Dinh Nhi. Polymeric heterogeneous catalysts of transition-metal oxides: surface characterization, physicochemical properties, and catalytic activity / Bui Dinh Nhi, R.M. Akhmadullin, A.G. Akhmadullina, Y.D. Samuilov, S.I. Aghajanian // *Chemphyschem Articles*. 2013. V.14. №18. P. 4149-4157.
2. Akhmadullin R.M. Catalytic activity of manganese and copper oxides in the oxidation of sulfur compounds / R.M. Akhmadullin, Dinh Nhi Bui, A.G. Akhmadullina, Ya. D. Samuilov // *Kinetics and Catalysis*. 2013. V.54. №.3. P. 334-337.
3. Пат. 2255805 РФ / Кочеткова Р.П., Кочетков А.Ю., Коваленко Н.А. Гетерогенный катализатор окисления неорганических и/или органических соединений на полимерном носителе. Заявл. 25.02.2003. Опубликовано 10.07.2005. Бюл. №19. Приоритет 25.02.2003.
4. Borisenkova S.A. Catalyst and method of oxidising sodium sulphide / S.A. Borisenkova, E.G. Girenko, B.G.

References

1. Bui Dinh Nhi, Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G., Samuilov Y.D., Aghajanian S.I. Polymeric heterogeneous catalysts of transition-metal oxides: surface characterization, physicochemical properties, and catalytic activity. *Chemphyschem Articles*, 2013, vol. 14, no. 18, pp. 4149-4157.
2. Akhmadullin R.M., Bui Dinh Nhi, Akhmadullina A.G., Samuilov Ya. D. Catalytic activity of manganese and copper oxides in the oxidation of sulfur compounds. *Kinetics and Catalysis*, 2013, vol. 54, no. 3, pp. 334-337.
3. Kochetkova R.P., Kochetkov A.Iu. Kovalenko N.A. Patent 2255805 Russian Federation. Geterogennyi katalizator okisleniia neorganicheskikh i/ili organicheskikh soedinenii na polimernom nositele [Heterogeneous catalyst for the oxidation of inorganic and / or organic compounds on a polymeric carrier]. Applied 25.02.2003. Published 10.07.2005. Bulletin no. 19. Priority 25.02.2003.

- Gherassimovatal // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 1999. №3. P. 210-215.
5. ГОСТ 2053-77. Реактивы. Натрий сернистый 9-водный. Технические условия (с изменениями N 1, 2). М.: Изд-во стандартов, 1977. 7 с.
 6. ГОСТ 5583-78. Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3, 4). М.: Изд-во стандартов, 1978. 15 с.
 7. ГОСТ 10227-2013. Топлива для реактивных двигателей. Технические условия. М.: Межгосударственный стандарт топлива для реактивных двигателей, 2013. 18 с.
 8. ГОСТ 22985-90. Метод определения сероводорода и меркаптановой серы. М.: Изд-во стандартов, 1990. 14 с.
 9. Закиров Р.К. Сонохимический метод повышения ферментативной активности илов большого возраста / Р.К. Закиров, Ф.Ю. Ахмадуллина, Е.С. Балымова, А.А. Геталов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18. Вып. 4. С. 279-282.
 10. ПНД Ф 14.1:2:4.50-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерения массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2011. 22 с.
 11. Агаев Г.А. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов / Г.А. Агаев, В.И. Настека, З.Д. Сеидов. М.: Недра, 1996. 301 с.
 12. Богачев И.Н. Кавитационное разрушение и кавитационно стойкие сплавы. М.: Металлургия, 1972. 192 с.
 13. Применение ультразвука в производстве сплавов и их термической обработке / Погодин-Алексеев Г.И. // *Сб. докладов III научно-технической конференции*. М.: АН СССР, 1962. 358 с.
 14. Закиров Р.К. Вторичное загрязнение сточных вод тяжелыми металлами при ультразвуковой обработке / Р.К. Закиров, А.Я. Замалиева, Ф.Ю. Ахмадуллина // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. Вып. 11. С. 70-73.
 15. Tapley D.W. Free radicals and chemiluminescence as products of the spontaneous oxidation of sulfide in seawater, and their biological implications / D.W. Tapley, G.R. Beuttner, J.M. Shick // *The Biological Bulletin*. 1999. V. 196. P. 52-56.
 16. Патент 2425798 РФ / Агеева Е.В., Иванов А.М. Способ жидкофазного окисления водного раствора гидросульфита натрия. Заявлено 30.11.2009. Опубликовано 10.08.2011. Бюл. №22. Приоритет 30.11.2009.
 17. Buettner G.R. Spin-trapping methods for detecting superoxide and hydroxyl free radicals in vitro and in vivo / G.R. Buettner, R.P. Mason // *Methods Enzymol*. 1990. V.186. P. 127-133.
 18. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия // Учебник для вузов. М.: Высш. школа, 1981. 679 с.
 19. Гладышев Н.Ф. Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратное оформление: монография / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, 4. Borisenkova S.A., Girenko E.G., Gherassimovatal B.G. Catalyst and method of oxidising sodium sulphide. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, no. 3, pp. 210-215.
 5. GOST 2053-77. Reaktivy. Natrii sernisty 9-vodnyi. Tekhnicheskie usloviia (s izmeneniiami N 1, 2) [State standard 2053-77. Reagents. Sodium sulfurous 9-water. Technical conditions (with changes N 1, 2)]. Moscow, Standard Publ., 1977, 7 p.
 6. GOST 5583-78. Kislorod gazoobraznyi tekhnicheskii i meditsinskii. Tekhnicheskie usloviia (s izmeneniiami N 1, 2, 3, 4) [State standard 5583-78. Oxygen gaseous technical and medical. Technical Specifications (with Changes Nos. 1, 2, 3, 4)]. Moscow, Standard Publ., 1978, 15 p.
 7. GOST 10227-2013. Topлива dlia reaktivnykh dvigatelei. Tekhnicheskie usloviia [State standard 10227-2013. Fuels for jet engines. Technical conditions]. Moscow, Interstate jet fuel standard, 2013, 18 p.
 8. GOST 22985-90. Metod opredeleniia serovodoroda i merkaptanovoi sery [State standard 22985-90. Method for determination of hydrogen sulphide and mercaptan sulfur]. Moscow, Standard Publ., 1990, 14 p.
 9. Zakirov R.K., Akhmadullina F.Iu., Balyмова E.S., Getalov A.A. Sonokhimicheskii metod povysheniia fermentativnoi aktivnosti ilov bol'shogo vozrasta [Sonochemical method of increasing the enzymatic activity of large-age sludge]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta — Bulletin of Kazan Technological University*, 2015, vol. 18, no. 4, pp. 279-282.
 10. PND F 14.1:2:4.50-96. Kolichestvennyi khimicheskii analiz vod. Metodika izmereniia massovoi kontsentratsii obshchego zheleza v pit'evykh, poverkhnostnykh i stochnykh vodakh fotometricheskim metodom s sul'fosalitsilovoi kislotoi [Federal environmental document 14.1: 2: 4.50-96. Quantitative chemical analysis of waters. The method of measuring the mass concentration of total iron in drinking, surface and waste waters by photometric method with sulfosalicylic acid]. Moscow, Federal Service for Supervision in the Sphere of Nature Management, 2011, 22 p.
 11. Agaev G.A., Nasteka V.I., Seidov Z.D. Okislitel'nye protsessy ochistki sernistykh prirodnykh gazov i uglevodorodnykh kondensatov [Oxidizing processes for the purification of sulfur dioxide gases and hydrocarbon condensates]. Moscow, Nedra, 1996, 301 p.
 12. Bogachev I.N. Kavitatsionnoe razrushenie i kavitatsionno stoikie splavy [Cavitation destruction and cavitation-resistant alloys]. Moscow, Metallurgii, 1972, 192 p.
 13. Pogodin-Alekseev G.I. Primenenie ul'trazvuka v proizvodstve splavov i ikh termicheskoi obrabotke [Application of ultrasound in the production of alloys and their heat treatment]. *Sb. докладов III nauchno-tekhnicheskoi konferentsii — The collection of reports of the third scientific and technical conference* Moscow, AS USSR, 1962, 358 p.
 14. Zakirov R.K., Zamal'ieva A.Ia., Akhmadullina F.Iu. Vtorichnoe zagriaznenie stochnykh vod tiazhelymi metal'lami pri ul'trazvukovoi obrabotke [Secondary pollution of wastewater by heavy metals with ultrasonic treatment]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta —*

С.И. Дворецкий, С.Б. Путин, М.А. Ульянова, Ю.А. Ферапонтов. М.: Изд-во «Машиностроение-1», 2007. 156 с.

20. Эльпинер И.Е. Ультразвук. Физико–химическое и биологическое действие. М.: Физматгиз, 1963. 420 с.

Bulletin of Kazan Technological University, 2013, vol. 16, no. 11, pp. 70-73.

15. Tapley D.W., Beuttner G.R., Shick J.M. Free radicals and chemiluminescence as products of the spontaneous oxidation of sulfide in seawater, and their biological implications. *The Biological Bulletin*, 1999, vol. 196, pp. 52-56.

16. Ageeva E.V., Ivanov A.M. Patent 2425798 Russian Federation. Sposob zhidkofaznogo okisleniia vodnogo rastvora gidrosul'fita natriia [A method for liquid-phase oxidation of an aqueous solution of sodium hydrosulfite]. Applied 30.11.2009. Published 10.08.2011. Bulletin no. 22. Priority 30.11.2009.

17. Buettner G.R., Mason R.P. Spin-trapping methods for detecting superoxide and hydroxyl free radicals in vitro and in vivo. *Methods Enzymol.*, 1990, vol. 186, pp. 127-133.

18. Akhmetov N.S. Obshchaia i neorganicheskaia khimiia. Uchebnik dlia vuzov [General and inorganic chemistry. Textbook for high schools]. Moscow, Vyssh. shkola, 1981, 679 p.

19. Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Dvoretiskii S.I., Putin S.B., Ul'ianova M.A., Ferapontov Iu.A. Regenerativnye produkty novogo pokoleniia: tekhnologiia i apparaturnoe oformlenie: monografiia [Regenerative products of the new generation: technology and hardware design: monograph]. Moscow, Mashinostroenie-1, 2007, 156 p.

20. El'piner I.E. Ul'trazvuk. Fiziko–khimicheskoe i biologicheskoe deistvie [Ultrasound. Physico-chemical and biological effects]. Moscow, Fizmatgiz, 1963, 420 p.