

## ■ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ / MODERN METHODS OF ANALYZING SUBSTANCES AND MATERIALS

DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-1-43-55

УДК 006.86/628.544

### СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАГНИТОСОРБЕНТОВ

© Долбня И.В.<sup>a</sup>, Татаринцева Е.А.<sup>a</sup>, Козьмич К.В.<sup>a</sup>, Комиссаренко М.В.<sup>a</sup>, Захаревич А.М.<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. (ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.), г. Энгельс, Российская Федерация  
e-mail: inna0308@yandex.ru; ORCID ID: 0000-0003-0065-0196

<sup>b</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского (СГУ имени Н.Г. Чернышевского), г. Саратов, Российская Федерация  
e-mail: lab-15@mail.ru; ORCID ID: 0000-0002-3813-5870

Поступила в редакцию 17 апреля 2017 г., после доработки – 25 мая 2017 г.

Принята к публикации 26 мая 2017 г.

**Введение.** В настоящей статье представлены исследования в области получения новых сорбционных материалов, обладающих магнитными свойствами, для очистки воды от тяжелых металлов (ТМ), нефти и нефтепродуктов (НП). Композиционный сорбционный материал (КСМ) изготавливали с использованием ферритизированного гальваношлама (ФГШ) в качестве магнитного компонента и парафина как связующего вещества.

**Материалы и методы.** В работе были выбраны следующие объекты исследования: промышленный отход – гальванический шлам (ГШ), ФГШ и ферритизированный гальваношлам после термической обработки (ФГШ<sub>терм.</sub>), парафин. При выполнении работы использовались следующие современные методы исследования: фотометрия, ИК-спектрофотометрия, сканирующая электронная микроскопия. Получение точных и достоверных результатов эксперимента обеспечивалось за счет применения стандартных методик, установленных в природоохранных нормативных документах федерального уровня (ПНД Ф), поверенных средств измерений и стандартных образцов (СО).

**Результаты исследования.** Установлено, что ФГШ<sub>терм.</sub> обладает сорбционными свойствами по отношению к ионам  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ . Материал КСМ отличается способностью к сорбции нефти и НП.

**Обсуждение и заключение.** В результате исследования получены и изучены сорбционные материалы на основе промышленных отходов – ГШ. Наличие магнитных свойств разрабатываемых сорбентов предполагает магнитоуправляемое проведение процесса сорбции с возможностью извлечения насыщенного сорбента из очищаемой среды магнитной сепарацией.

**Ключевые слова:** методики анализа, измерительные приборы, погрешность измерения, предел повторяемости, гальванический шлам, ферритизация, сорбция, магнитный сорбционный материал, тяжелые металлы, нефтепродукты

#### Ссылка при цитировании:

Современные методы анализа и средства измерения сорбционных свойств магнитосорбентов / И.В. Долбня [и др.] // Стандартные образцы. 2017. Т. 13. № 1. С. 43–55. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-1-43-55.

#### For citation:

Dolbnya I.V., Tatarintseva E.A., Kozmich C.V., Komissarenko M.V., Zakharevich A.M. Modern methods of analysis and measuring devices of sorption properties of magnetic sorbents. *Standartnye obrazcy = Reference materials*, 2017, vol. 13, no. 1, pp. 43–55. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-1-43-55. (In Russ.)

# MODERN METHODS OF ANALYSIS AND INSTRUMENTS MEASURING SORPTION PROPERTIES OF MAGNETIC SORBENTS

Inna V. Dolbnya<sup>a</sup>, Elena A. Tatarintseva<sup>a</sup>, Christina V. Kozmich<sup>a</sup>, Maria V. Komissarenko<sup>a</sup>,  
Andrey M. Zakharevich<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, the Russian Federation  
e-mail: inna0308@yandex.ru; ORCID ID: 0000-0003-0065-0196

<sup>b</sup> Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky, Saratov, the Russian Federation  
e-mail: lab-15@mail.ru; ORCID ID: 0000-0002-3813-5870

Received – April 17, 2017; Revised – May 25, 2017

Accepted for publication – May 26, 2017

**Introduction.** Research in a field of new sorption materials obtaining have been presented in this article. These sorbents have magnetic properties and they can be used for water purification from ions of heavy metals (HM), petroleum and petroleum products (PP). Compositional sorption material (CSM) has been made with the use of ferritized galvanic sludge (FGS) as a magnetic component and paraffin as a binder substance.

**Materials and methods.** The following objects of the research were chosen in this work: industrial waste – galvanic sludge (GS), FGS, paraffin. Modern methods of the research have been used at work implementation: photometry, IR-spectrophotometry, scanning electron microscopy. Obtaining accurate and reliable results of the experiment were provided by the use of standard methods, established in federal environmental regulatory document (PND F), verifiable measuring instruments and standard samples.

**Results.** FGS after a thermal processing has sorption properties in relation to ions of heavy metals  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$ . The material CSM can adsorb petroleum and PP.

**Discussion and conclusions.** The sorption materials on the basis of industrial waste – GS were obtained and studied. These sorbents have magnetic properties which will be useful at water treatment; a saturated material can be extracted from a purified environment by magnetic separation.

**Keywords:** methods of analysis, measuring devices, error of measurement, repeatability limit, electroplating sludge, ferritisation, sorption, magnetic sorption material, heavy metals, petroleum products

## Принятые сокращения:

ТМ – тяжелые металлы  
НП – нефтепродукты  
КХА – количественный химический анализ  
ГШ – гальванический шлам  
ФГШ – ферритизированный гальваношлам  
ФГШ<sub>терм.</sub> – ферритизированный гальваношлам, полученный после термической обработки  
МИ – методика измерений  
КСМ – композиционный сорбционный материал  
ГСО – государственный стандартный образец  
ПДК – предельно допустимая концентрация  
ПНД Ф – природоохранный нормативный документ федерального уровня

## Abbreviations:

HM – heavy metals  
PP – petroleum products  
QCA – quantitative chemical analysis  
GS – galvanic sludge  
FGS – ferritized galvanic sludge  
MM – method of measurements  
CSM – compositional sorption material  
SSS – state standard sample  
MAC – maximum allowable concentration  
PND F – federal environmental regulatory document

## Введение

Важным начальным этапом любого эксперимента является планирование, которое включает в себя выбор определенной методики проведения анализа и применение соответствующего технического средства. Достижение правильных и единых результатов возможно при реализации всех предписанных в стандарте требований, которые главным образом включают характеристики погрешности измерений и ее составляющих (показатель точности, повторяемости, воспроизводимости).

В связи с постоянной техногенной нагрузкой на гидросферу и окружающую среду в целом необходимо создание новых и улучшение существующих способов очистки воды с целью восстановления первоначальных свойств водных ресурсов и возвращения их в сферу потребления. Образование различных промышленных отходов, которые зачастую представляют собой токсичные вещества, также является острой экологической проблемой, решение которой предполагает утилизацию или переработку данных компонентов. Сорбционная очистка водных сред представляет собой один из эффективных методов приведения воды к надлежащему качеству, который позволяет извлекать загрязнители, а затем использовать их в производственном цикле [1]. Благодаря этому возможно создание замкнутых водооборотных систем на предприятиях. В работах авторов [2; 3] видно, что в настоящее время все больше внимания уделяется отходам производства, что предполагает создание материалов с различными уникальными свойствами, которые можно использовать в процессах водоочистки, а также решать экологическую проблему, связанную с их утилизацией. В процессах водоочистки широко применяют активированный уголь [4], синтетические адсорбенты (например, на основе оксида алюминия и других металлов) [5], полимерные пористые материалы [6]. Но наряду со всеми достоинствами, которые присущи данным сорбентам, они не обладают магнитными свойствами, определяющими способность материалов по завершении процесса сорбции извлекаться из воды посредством магнитной сепарации. В связи с этим исследования, направленные на разработку и получение магнитных сорбентов, являются перспективными.

В качестве магнитной составляющей в основном используются оксиды железа  $Fe_3O_4$  (магнетит) и  $\gamma-Fe_2O_3$  (маггемит), которые отличаются высокой сорбционной емкостью и эффективностью очистки, а также обладают низкой стоимостью. Известны исследования, направленные на получение наносорбентов с помощью ионов и оксидов железа [7–10]. Также с целью придания магнитных свойств изготавливаемому материалу могут

применяться, например, железосодержащие отходы металлургического производства [11]. Магнитные сорбенты для сбора разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности воды должны обладать гидрофобными свойствами, быть способными длительное время находиться на плаву, отличаться высокой эффективностью очистки. С этой целью используются различные связующие и гидрофобизирующие вещества, такие как кремнийорганическая жидкость, гуминовые кислоты [12], амины, промышленный синтетический бутадиеновый каучук SBR [13].

Как было установлено в исследовательских работах [2; 14–19], при проведении процесса ферритизации может быть получен ферритизированный гальваношлам (ФГШ), который можно успешно использовать в разных областях промышленности, а также в качестве сорбента при очистке сточных вод гальванического производства. Это объясняется его структурой шпинельного типа, что делает похожим этот материал на минералы природного происхождения. Для ФГШ характерно обладание магнитными свойствами, а также наличие в структуре ионов ТМ и активных центров на поверхности. В этом случае на выходе технологического процесса очистки образуется вода, пригодная для повторного использования на предприятии или сброса в канализацию. Наличие хорошо выраженных магнитных свойств позволяет расширить область применения ФГШ, в частности использования в качестве составного компонента при получении композиционного сорбционного материала. Магнитная сепарация, позволяющая извлекать насыщенный сорбент посредством использования электромагнита и с помощью внешнего магнитного поля воздействовать на процесс сорбции, в настоящее время приобретает все большую актуальность.

Таким образом, целью исследовательской работы является получение и исследование сорбционных свойств ферритизированного гальванического шлама и композиционного сорбционного материала (КСМ) по отношению к ТМ, нефти и нефтепродуктам.

## Обзор литературы

Благодаря развитию науки и техники и постоянному совершенствованию и уточнению методик анализа в настоящее время возможно проведение эксперимента с получением точных и достоверных результатов. Это достигается в первую очередь посредством соблюдения всех предписанных стандартом правил и норм. Метод или методика измерений представляет собой совокупность конкретных описанных операций, при выполнении которых обеспечивается получение результатов измерений с установленными показателями точности

[20; 21]. Большинство методик предполагает использование соответствующего оборудования, которое должно быть поверенным, то есть пригодным к использованию. Это устанавливается организациями, аккредитованными в соответствии с законодательством РФ об аккредитации на проведение поверки средств измерений, на основании экспериментально устанавливаемых метрологических характеристик. Так подтверждается соответствие средств измерений существующим обязательным требованиям и обеспечивается единство измерений. Поверка оборудования является рекомендуемой процедурой для достижения максимальной достоверности результатов исследования [21].

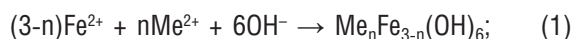
Получение точных результатов достигается также за счет применения стандартных образцов (СО). СО – это образец вещества или материала с установленными значениями одной или более величин в соответствии с результатами испытаний, которые характеризуют состав или свойство данного вещества или материала [21]. С помощью стандартных образцов проводится калибровка, градуировка средств измерений, а также оценка пригодности (валидация) методик измерений, их аттестация, контроль точности измерений, периодическая аттестация испытательного оборудования. Кроме того, они могут быть применены в качестве образцов для контроля при проведении внутрилабораторного контроля результатов испытаний продукции и др. [22; 23].

Таким образом, получение точных результатов анализа в пределах погрешности соответствующей методики измерений обеспечивается строгим соблюдением прописанных в ней операций, применением поверенных средств измерений и СО, что является необходимым в любой области деятельности, сопряженной с анализом получаемых достоверных данных, в том числе и в научном эксперименте.

Тяжелые металлы относятся к группе опасных токсичных веществ [24]. После реагентной очистки сточных вод гальванических производств образуются пастообразные осадки с влажностью (98,0–99,5) %, которые представляют собой гидроксиды ТМ и носят название гальванических шламов. Большинство из них относятся к III классу опасности [25]. Вследствие содержания в составе шлама различных ТМ создается угроза загрязнения окружающей среды, так как ТМ способны мигрировать по причине неустойчивости и растворения гидроксидов. В связи с этим требуется специальная утилизация шламов, в частности путем проведения процесса ферритизации.

Ферритизация представляет собой сложный химический процесс, который может быть проведен гидротермальным способом или термической обработкой

исходного шлама при высоких температурах. В том и ином случае происходит стабилизация исходного ГШ, то есть его обезвреживание, посредством перевода гидроксидов ТМ в оксиды, а затем в ферриты [14–17; 18; 19]. Гидротермальный метод обезвреживания ГШ протекает в две стадии, которые можно представить в виде следующих химических реакций:



На первом этапе, который описывается уравнением (1), в результате взаимодействия суспензии шлама с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  в щелочной среде происходит образование смешанных гидроксидов ТМ. Согласно уравнению (2) окисление реакционной среды кислородом воздуха приводит к переходу данных соединений в ферриты [2; 15].

Другой способ ферритизации ГШ заключается в спекании железосодержащего шлама при высоких температурах. Эти условия способствуют протеканию химических реакций с образованием магнетита, хромитов и ферритов.

Такая обработка приводит к снижению подвижности ТМ и возможной их эмиссии в окружающую среду, что достигается переходом гидроксидов ТМ в оксиды, при дальнейшем взаимодействии между которыми образуется единая кристаллическая решетка ферритов типа шпинели [15; 19].

Если в составе исходного шлама содержатся различные металлы, такие как никель, цинк, хром, железо, то при воздействии высоких температур на предварительно механически активированную шихту возможно получение магнетита с примесью ферритов ТМ. Важно отметить, что получаемое соединение является магнитно-мягким материалом. Такие материалы отличаются малой величиной коэрцитивной силы, но в то же время способны хорошо взаимодействовать с постоянным магнитом, что является весьма перспективным при выборе их в качестве составного компонента при создании магнитного сорбента.

### Материалы и методы

В работе были выбраны следующие объекты исследования:

- гальванический шлам (ГШ) – промышленный отход III класса опасности гальванического цеха предприятия ОАО «РОБЕРТ БОШ САРАТОВ»;
- гептагидрат сульфата железа (II)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 10–12 %-ный раствор;
- гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , 20–25 %-ный раствор;
- ферритизированный гальваношлам (ФГШ и ФГШ<sub>терм.</sub>);
- парафин.

Исследования сорбционных свойств разрабатываемого магнитного сорбента были проведены с использованием методик ПНД Ф (природоохранных нормативных документов федерального уровня) для проведения количественного химического анализа (КХА) вод на содержание в них ТМ и НП: ПНД Ф 14.1:2.46; ПНД Ф 14.1:2:4.50; ПНД Ф 14.1:2.195 (ФР.1.31.2007.03804); ПНД Ф 14.1:2:4.48; ПНД Ф 14.1:2:4.52; ПНД Ф 14.1:2.61; ПНД Ф 14.1.272 [26–32]. Обработка полученных экспериментальных данных соответствует основным требованиям нормативных документов.

Все анализы по определению концентраций ТМ выполнены на спектрофотометре ПромЭкоЛаб ПЭ-5300В (Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd, Китай), в основе работы которого лежит фотометрический метод определения различных компонентов в жидких средах.

Фотометрия и спектрофотометрия заключаются во взаимодействии излучения с однородными системами, и они обычно объединяются в одну группу фотометрических методов анализа [33]. Спектрофотометр ПромЭкоЛаб ПЭ-5300В предназначен для измерения коэффициента пропускания, оптической плотности и концентрации жидких проб различного назначения [34].

Концентрация растворов была определена методом градуировочного (калибровочного) графика, построение которого проводилось в соответствии со стандартной методикой определения того или иного вещества в водной среде [26–31]. Построение, а затем дальнейшая периодическая калибровка графика и проведение контроля показателей точности измерений по применяемым МИ осуществлялись с использованием государственных стандартных образцов (ГСО) веществ состава ионов ТМ с известной точной концентрацией (ГСО 7785–2000<sup>1</sup>; ГСО 8034–94<sup>2</sup>; ГСО 7256–96<sup>3</sup>; ГСО 8000–93<sup>4</sup>; ГСО 7257–96<sup>5</sup>; ГСО 7266–96<sup>6</sup>).

<sup>1</sup> ГСО 7785–2000 Стандартный образец состава раствора ионов никеля // Росстандарт [сайт]. URL: [http://www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=%D0%93%D0%A1%D0%9E%207785-2000](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=%D0%93%D0%A1%D0%9E%207785-2000).

<sup>2</sup> ГСО 8034–94 Стандартный образец состава водных растворов ионов железа (III) (комплект № 5К) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%208032-94/8034-94](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%208032-94/8034-94).

<sup>3</sup> ГСО 7256–96 Стандартный образец состава раствора ионов цинка // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%207256-96](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%207256-96).

<sup>4</sup> ГСО 8000–93 Стандартный образец состава водных растворов ионов меди (комплект № 3К) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%207998-93/8000-93](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%207998-93/8000-93).

<sup>5</sup> ГСО 7257–96 Стандартный образец состава раствора ионов хрома (VI) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%207257-96](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%207257-96).

<sup>6</sup> ГСО 7266–96 Стандартный образец состава раствора ионов марганца (II) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%207266-96](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%207266-96).

Модельные сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, готовились из основных растворов с концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup> по ГОСТ 4212 [35] на дистиллированной воде по ГОСТ 6709 [36].

Измерение концентрации нефтепродуктов проведено методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомера серии КН-3 (ООО «Сибэкприбор», г. Новосибирск). Данный метод основан на зависимости интенсивности поглощения С–Н связей в инфракрасной области спектра ( $2930 \pm 70$ ) см<sup>-1</sup> от массовой концентрации НП в элюате. Процедура анализа заключается в извлечении эмульгированных и растворенных нефтяных компонентов из воды экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении НП от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия [32; 37]. Обработку полученных результатов выполняли в соответствии с ПНД Ф 14.1.272 [32]. Диапазон определения НП в сточных водах составляет от 0,05 до 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Контроль точности результатов измерений проводили путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры с нормативом контроля точности по алгоритму, прописанному в методике, с использованием СО состава раствора НП, ГСО 7248–96<sup>7</sup>.

Все используемые нормативные документы входят в реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга. Данный реестр ведется ФГБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФЦАО) Росприроднадзора в целях осуществления единой научно-технической политики в области экологического контроля на территории Российской Федерации [38].

Структуру полученного ФГШ и разработанного композиционного материала изучали с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU фирмы Tescan (Чехия). Данный микроскоп оснащен системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 и имеет разрешающую способность до 1 нм. Детектор INCA Energy обладает чувствительностью 133 эВ/10 мм<sup>2</sup>. Исследования проводились в режиме высокого вакуума. Изображения морфологии поверхности образцов получены во вторичных (SE) и отраженных (BSE) электронах.

<sup>7</sup> ГСО 7248–96 Стандартный образец состава раствора нефтепродуктов (углеводородов) в четыреххлористом углероде // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%207248-96](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%207248-96).

Все полученные в эксперименте данные подвергались статистической обработке с использованием программы Microsoft Excel 2010. Каждый эксперимент был выполнен 3 раза с двумя параллельными определениями ( $X_1$ ,  $X_2$ ). При выполнении условия (3) в качестве окончательного результата определения концентрации принималось среднее арифметическое значение ( $X_{cp}$ ):

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp}, \quad (3)$$

где  $r$  – предел повторяемости, значения которого приводятся в таблице раздела «Обработка результатов измерений» каждой использованной методики для соответствующего диапазона определения того или иного вещества.

### Результаты исследования

В исходном шламе определяли количество ТМ посредством проведения анализа элементного состава. Результаты исследования показали, что в наибольшем процентном соотношении содержатся ионы  $Ni^{2+} \approx 65\%$  и  $Fe^{2+} \approx 30\%$ , также в шламе присутствуют в незначительном количестве Cr, Mn, Cu, Zn, Si, P, S, Cl.

На процесс ферритизации оказывают существенное влияние следующие параметры, которые были установлены на основании литературных данных [2], а затем эмпирически:  $pH = 9-11$ ;  $t = 70-80\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $k = m(Fe^{2+})/m(\text{ГШ}) = 0,3$  – критерий ферритизации (доза ионов  $Fe^{2+}$ , которая необходима для обезвреживания определенной массы твердой фазы гальваношлама);

$\tau_{\text{процесса}} = 40-120$  мин; турбулентный режим перемешивания реакционной смеси.

Термическая ферритизация ГШ состояла из следующих стадий:

- сушка исходного шлама при  $105\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- измельчение (активация) высушенного материала;
- прокаливание шлама при  $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau = 1,5$  ч.

Ферритизированный гальваношлам, полученный в результате двух типов обработки: гидротермальной (ФГШ) и термической (ФГШ<sub>терм.</sub>) представляет собой мелкодисперсный порошок темного цвета с хорошо выраженными магнитными свойствами.

По завершении процесса ферритизации были исследованы фильтрат и промывные воды в случае гидротермального процесса и промывные воды после термической обработки. Данный анализ представляет собой индикатор полноты протекания стабилизации ГШ и перехода гидроксидов ТМ в оксиды, а затем в ферриты. В табл. 1 и табл. 2 представлены результаты исследования, которые были получены фотометрическим методом определения компонентов в водных средах.

В результате двух видов обработки содержание металлов в промывных водах находится ниже ПДК, установленных для вод хозяйственно-питьевого назначения.

При гидротермальном методе обезвреживания шлама возможны возвращение фильтрата на стадию реагентной очистки вод или повторная ферритизация с его использованием в качестве водной среды, что позволит сократить оставшиеся количества металлов путем перевода их в ферриты, а также уменьшить или

Таблица 1. Исследование фильтрата и промывных вод после гидротермального процесса ферритизации

Table 1. Research of filtrate and washing waters after the hydrothermal process of ferritisation

Металл	Массовая концентрация металла в фильтрате, мг/дм <sup>3</sup>	Массовая концентрация металла в промывных водах, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ) по МИ, $\pm\delta$ , %	ПДК <sup>3</sup> , мг/дм <sup>3</sup>
Ni	$0,40 \pm 0,10$	$0,03 \pm 0,01$	$28^1; 36^2$	0,1
Fe <sub>общ.</sub>	$0,10 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$	24	0,3
Zn	$0,18 \pm 0,04$	$0,36 \pm 0,07$	20	5,0
Cu	$0,020 \pm 0,004$	$0,002 \pm 0,001$	$20^1; 48^2$	1,0
Cr <sub>общ.</sub>	Менее 0,01	Менее 0,01	–	0,05
Mn	$0,03 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,004$	36	0,1

Примечания

1. Показатель точности для фильтрата.
2. Показатель точности для промывных вод.
3. Значения ПДК для вод хозяйственно-питьевого назначения (СанПиН 2.1.4.1074) [39].

Таблица 2. Исследование промывных вод после термической ферритизации  
Table 2. Research of washing waters after the thermal process of ferritisation

Металл	Массовая концентрация металла в промывных водах, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ) по МИ, $\pm\delta$ , %	ПДК <sup>1</sup> , мг/дм <sup>3</sup>
Ni	0,08 $\pm$ 0,02	28	0,1
Fe <sub>общ.</sub>	Менее 0,05	–	0,3
Zn	0,22 $\pm$ 0,04	20	5,0
Cu	0,003 $\pm$ 0,001	48	1,0
Cr <sub>общ.</sub>	Менее 0,01	–	0,05
Mn	0,010 $\pm$ 0,004	36	0,1

Примечание

1. Значения ПДК для вод хозяйственно-питьевого назначения (СанПиН 2.1.4.1074) [39].

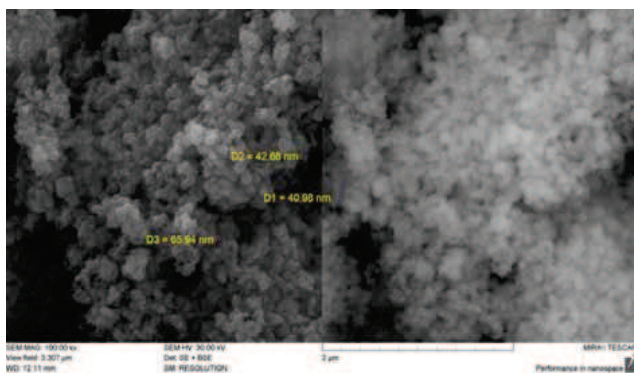


Рис. 1. Морфология поверхности ФГШ (SE + BSE) 100000x  
Fig. 1. Surface morphology of the ferritized galvanic sludge (SE + BSE) 100000x

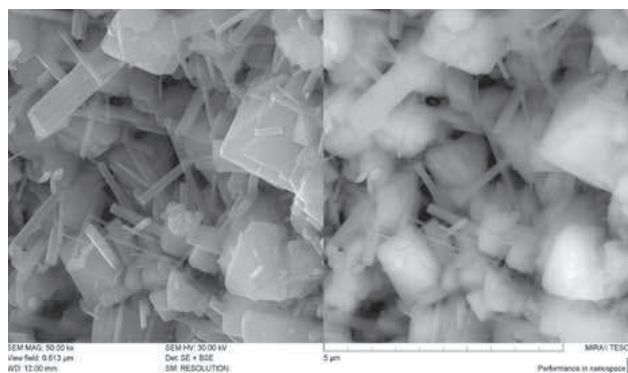


Рис. 2. Морфология поверхности ФГШ<sub>терм.</sub> (SE + BSE) 50000x  
Fig. 2. Surface morphology of the ferritized galvanic sludge after the thermal process of ferritisation (SE + BSE) 50000x

исключить объемы использования чистой воды для проведения процесса.

На рис. 1 и рис. 2 представлены микрофотографии поверхности ферритизированного гальваношлама после гидротермального метода (ФГШ) и термической обработки (ФГШ<sub>терм.</sub>).

Показано, что ФГШ имеет мелкокристаллическую структуру. Размер зерен кристаллов составляет 41–66 нм. Структура материала, полученного после термической обработки при высокой температуре, представляет собой структуру типа шпинели, что делает этот ФГШ схожим по строению с природными минералами.

С целью изучения сорбционных свойств ФГШ, полученного термической обработкой исходного шлама, проведены исследования возможности сорбции ТМ с использованием в качестве адсорбтива Fe и Cu, широко применяемых в металлургии, машиностроении и гальваническом производстве.

Для изучения характера сорбции были построены изотермы сорбции (рис. 3). Установлено, что они относятся

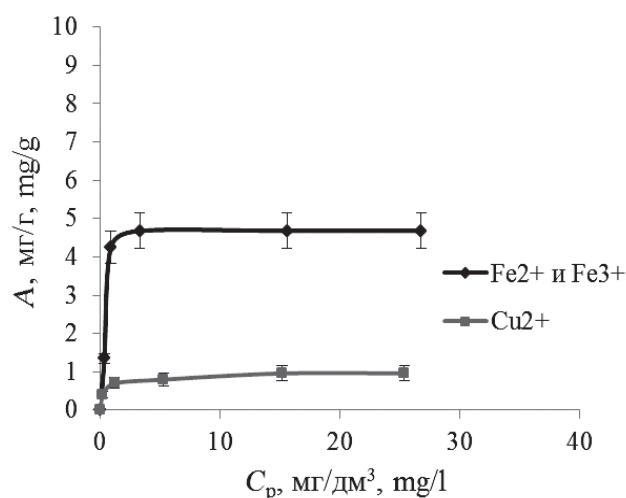


Рис. 3. Изотермы сорбции Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> на ФГШ<sub>терм.</sub>  
(A – сорбционная емкость, мг/г; C<sub>p</sub> – равновесная концентрация, мг/дм<sup>3</sup>)

Fig. 3. Sorption isotherms of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> on the ferritized galvanic sludge after the thermal process of ferritisation  
(A – sorption capacity, mg/g; C<sub>e</sub> – equilibrium concentration, mg/l)

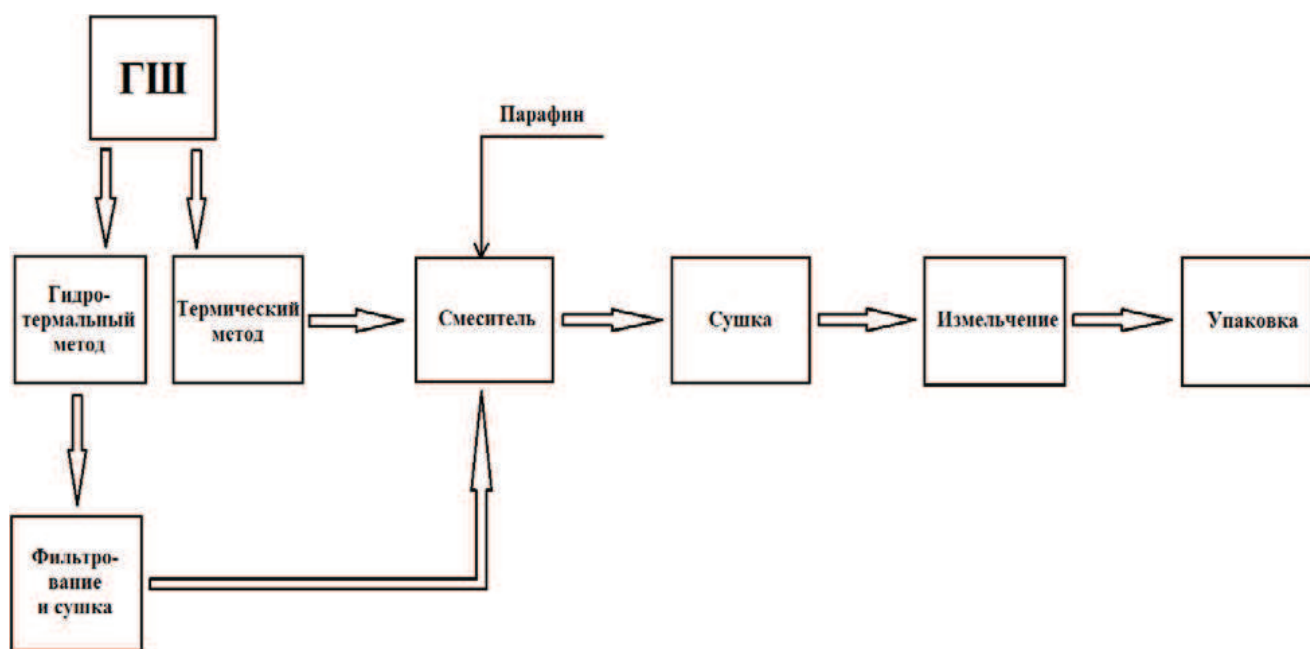


Рис. 4. Блок-схема получения КСМ  
 Fig. 4. Flowchart of an obtaining of the compositional sorption material (CSM)

к типу изотермы Ленгмюра, что соответствует мономолекулярному процессу сорбции, то есть на поверхности  $\text{ФГШ}_{\text{терм}}$  присутствуют активные центры, на которых адсорбируются положительно заряженные ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Согласно общепринятой теории сорбции БЭТ, данные изотермы относятся к I типу, что также соответствует типу изотермы Ленгмюра, которая в рамках этой теории рассматривается как частный случай.

Относительная погрешность определения массовой концентрации для  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  составляет 10 %, а для  $\text{Cu}^{2+}$  – 20 % в соответствии с МИ (рис. 3).

Нефлесорбенты должны удовлетворять основным требованиям, к которым относятся гидрофобность, плавучесть, нефтеемкость, простота использования, нанесения на поверхность воды или водную систему, а также извлечения из нее, которое не сопровождается дополнительными энергетическими и капитальными затратами [40].

Технология получения композиционного сорбционного материала (КСМ), обладающего магнитными свойствами, заключается в смешении ФГШ со связующим, в качестве которого использовали парафин, в смесителе при нагревании. Затем полученная масса отправляется на стадию сушки и измельчение (рис. 4). Разрабатываемые сорбенты могут быть выполнены в виде хлопьев или гранул с размером 1–3 мм.

Парафин представляет собой воскоподобную смесь предельных углеводородов (алканов) преимущественно

нормального строения со следующим составом от  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$  до  $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$ . Температура плавления в диапазоне 45–65 °С, плотность составляет 0,880–0,915 г/см<sup>3</sup> (при 15 °С). Парафины обладают инертностью к большинству химических реагентов и нерастворимы в воде [41]. Благодаря свойствам парафина полученный материал приобретает гидрофобность и олеофильность и тем самым лучшее адгезионное взаимодействие с нефтью и нефтепродуктами.

При исследовании морфологии образца КСМ было отмечено, что материал имеет неровности, выпуклости и впадины, щели, которые образуются в процессе получения и в дальнейшем определяют его способность к сорбции. На снимке, полученном в режиме отражен-

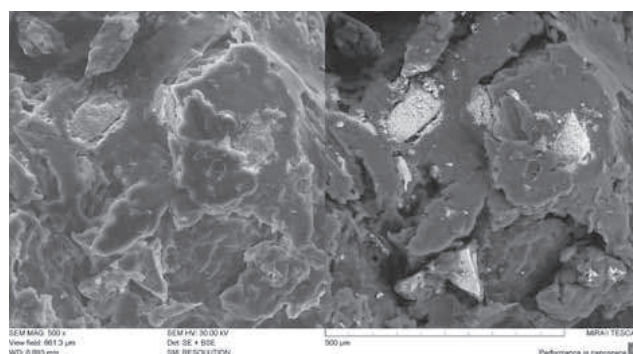


Рис. 5. Морфология поверхности КСМ (SE + BSE) 500x  
 Fig. 5. Surface morphology of a compositional sorption material (КСМ) (SE + BSE) 500x



Таблица 3. Результаты исследования  
Table 3. Results of the research

Вещество	Начальная концентрация загрязнителя <sup>1</sup> , $C_n$ , мг/дм <sup>3</sup>	Конечная концентрация загрязнителя <sup>2</sup> , $C_k$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ) по МИ, $\pm\delta$ , %	Эффективность очистки, $\mathcal{E}$ , %
Индустриальное масло И-20 А	112,5 ± 11,3	1,1 ± 0,3	10 <sup>1</sup> ; 25 <sup>2</sup>	99,0
Нефть	73,8 ± 8,9	8,1 ± 2,0	12 <sup>1</sup> ; 25 <sup>2</sup>	89,0
Керосин	107,4 ± 10,7	10,7 ± 2,7	10 <sup>1</sup> ; 25 <sup>2</sup>	90,0

Примечания

1. Показатель точности для начальной концентрации ( $C_n$ ).

2. Показатель точности для конечной концентрации ( $C_k$ ).

ных электронов, показан состав материала, светлые участки представляют собой вкрапления магнитной составляющей (рис. 5).

Сорбционные свойства КСМ по отношению к органическим загрязнителям нефти и НП изучали в статических условиях. В качестве загрязнителей были выбраны: индустриальное масло И-20А, нефть Илишевского месторождения, керосин. Основные параметры сорбции:  $\nu = 200$  об/мин,  $m_c = 1$  г,  $\tau_{\text{сорбции}} = 1$  ч,  $t = 20$  °С. Эффективность очистки КСМ по НП представлена в табл. 3.

### Обсуждение и заключения

Применение в процессе водоочистки сорбентов, обладающих магнитными свойствами, имеет ряд преимуществ, главное из которых заключается в возможности магнитоуправляемого извлечения загрязнителей из водных сред. Технология использования подобных материалов отличается простотой и является выгодной с энергетической и экономической точек зрения, так как в основе производства лежит применение промышленных отходов в качестве исходных ресурсов, извлечение насыщенного сорбента не сопряжено с дополнительными затратами [3].

Исследованы процессы ферритизации гальванического шлама и получен ферритизированный гальваношлам, обладающий магнитными свойствами. Разработан новый композиционный сорбционный материал на основе ФГШ и парафина. Изучены сорбционные свойства ФГШ по отношению к ТМ и КСМ по отношению к нефти и нефтепродуктам. Все эксперименты проведены с использованием стандартных методик измерений и поверенного оборудования, полученные результаты представлены совместно с приписанными погрешностями измерений.

### Благодарности

Аспирант И.В. Долбня и студенты К.В. Козьмич, М.В. Комиссаренко выражают глубокую благодарность

и признательность Е.А. Татаринцевой – канд. техн. наук, доценту кафедры «Экология и дизайн» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., талантливому научному руководителю, идейному вдохновителю – за постоянную помощь и поддержку при решении любых вопросов.

Авторы выражают большую благодарность Е.А. Бухаровой – канд. техн. наук, заведующей лабораторией «Промышленная экология», Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. – за ее помощь и ценные советы при проведении исследований и подготовке настоящей статьи.

### Acknowledgements

Dolbnya Inna V. is a post-graduate student, Kozmich Christina V. and Komissarenko Maria V. are students express deep great gratitude and appreciation to Tatarintseva Elena A. – Ph.D., Associate Professor of the department «Ecology and design» of Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, who is talented scientific supervisor, ideological inspirer for her constant help and support in solve of any questions.

Authors express great gratitude to Bukharova E.A. – Ph.D., chief of the Analytical laboratory «Industrial Ecology» of Engels Technological Institute (branch) of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov for her help and valuable advices at the conducting of research and the preparation of the present article.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

## ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
- Бузаева М.В. Обезвреживание производственных сточных вод очисткой от нефтепродуктов и тяжелых металлов с использованием природных сорбентов и комплексонов: дис. ... д-ра хим. наук. Ульяновск, 2011. 292 с.
- Композиционные сорбенты на основе оксидов железа для извлечения углеводородов из водных сред / Ю.К. Рубанов [и др.] // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 11–18. С. 1692–1697.
- Кудайбергенов К.К. Разработка и изучение карбонизованных сорбентов для очистки воды от нефтяных загрязнений: дис. ... канд. фил. наук. Алматы, 2012. 101 с.
- Технический справочник по обработке воды / М.И. Алексеев [и др.]. В 2 т. Т.1. Пер. с фр. СПб.: Новый журнал, 2007. 650 с.
- Лукиных Н.А., Липман Б.Л., Криштул В.П. Методы доочистки сточных вод. М.: Стройиздат, 1978. 160 с.
- Коурова Н.В., Кузьмин А.Г., Лукашев Р.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов магнитными сорбентами [Электронный ресурс] // *Современные научные исследования и инновации: Электронный науч.-практич. журн.* 2015. № 1. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/01/42128> (дата обращения: 26.09.2016).
- Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений / В.В. Толмачева [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 2016. Т. 71. № 4. С. 339–356. DOI: 10.7868/S0044450216040071.
- Magnetic nanocomposites for environmental remediation / Jiahua Zhu et al. // *Advanced Powder Technology*. 2013. Vol. 24. Pp. 459–467.
- Aysha Ali Ahribesh Synthesis, characterization and application of magnetic adsorbents based on sepiolite and zeolite: Doctoral Dissertation. Belgrade, 2016. 178 p.
- Способ получения сорбента с магнитными свойствами для сбора нефтепродуктов с водной поверхности: пат. 2518586 РФ; заявл. 10.10.2012; опубл. 10.06.2014, Бюл. № 16. URL: [www1.fips.ru](http://www1.fips.ru).
- Магнитный композиционный сорбент: пат. 2547496 РФ; заявл. 10.07.2012; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. URL: [www1.fips.ru](http://www1.fips.ru).
- Porous magnetic sorbent: patent US2013284968 A1 The United States; PCT Filed: 21.06.2011; Pub. Date: 31.10.2013 // [espacenet.com](http://espacenet.com).
- Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process / Y.-J. Tu et al. // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 209–210. Pp. 379–384.
- Pritosiwi Gumelar Removal of metal ions from synthetic and galvanic wastewater by their incorporation into ferrites: Doktor-Ingenieurin genehmigte Dissertation. Jakarta, 2012. 194 p.

## REFERENCES

- Smirnov A.D. *Sorption purification of water*. Leningrad, Himia Publ., 1982, 168 p. (In Russ.)
- Buzaeva M.V. *Neutralization of production wastewater by purification from petroleum products and heavy metals with the use of natural sorbents and complexones*. Dr. Chem. sci. diss. Ul'janovsk, 2011, 292 p. (In Russ.)
- Rubanov Ju.K., Tokach Ju.E., Ivanov A.S., Arkatova I.I. Composite sorbents based on iron oxides to extract hydrocarbons from aqueous media. *Fundamental'nye issledovaniia = Fundamental research*, 2014, no. 11–8, pp. 1692–1697. (In Russ.)
- Kudajbergenov K.K. *Development and study of carbonized sorbents for water purification from petroleum pollution*. Phd. Phil. sci. diss. Almaty, 2012, 101 p. (In Russ.)
- Andriamirado L., Alekseev M.I. *Technical directory for water treatment*. St. Petersburg, Novyj zhurnal Publ., 2007, 650 p. (In Russ.)
- Lukinyh N.A., Lipman B.L., Krishtul V.P. *Methods of wastewater post-treatment*. Moscow, Strojizdat Publ., 1978, 160 p. (In Russ.)
- Kourova N.V., Kuzmin A.G., Lukashev R.V. Wastewater treatment of heavy metal ions by magnetic sorbents. *Electronic scientific and practical journal "Modern scientific researches and innovations"*, 2015, no 1 [online]. Available at: URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/01/42128> [accessed 26 September 2016]. (In Russ.)
- Tolmacheva V.V., Apjari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. Magnetic sorbents on a basis of nanoparticles of iron oxides for liberation and concentration of organic compounds. *Journal of analytical chemistry*, 2016, vol. 71, no. 4. pp. 339–356. DOI: 10.7868/S0044450216040071. (In Russ.)
- Zhu J. et al. Magnetic nanocomposites for environmental remediation *Advanced Powder Technology*, 2013, vol. 24, pp. 459–467.
- Aysha Ali Ahribesh *Synthesis, characterization and application of magnetic adsorbents based on sepiolite and zeolite*: Doctoral Dissertation. Belgrade, 2016, 178 p.
- Niftaliev S.I. et al. The way of obtaining of a sorbent with magnetic properties for a collection of petroleum products from water surface. Patent RF, no. 2518586, 2014. (In Russ.)
- Kydralieva K.A. et al. Magnetic compositional sorbent. Patent RF, no. 2547496, 2015. (In Russ.)
- Porous magnetic sorbent*: patent US2013284968 A1 The United States; PCT Filed: 21.06.2011; Pub. Date: 31.10.2013. Available at: [espacenet.com](http://espacenet.com).
- Y.-J. Tu et al. Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 209–210, pp. 379–384.
- Pritosiwi Gumelar *Removal of metal ions from synthetic and galvanic wastewater by their incorporation into ferrites*: Doktor-Ingenieurin genehmigte Dissertation. Jakarta, 2012, 194 p.

16. Heuss-Aßbichler S., Huber A.L., John M. Recovery of heavy metals from industrial wastewater – is it worth it? // Fifth International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management: Proceedings CRETE 2016 (Chania – Crete – Greece, 27–30 September 2016). 2016. 10 p.
17. Heuss-Aßbichler S., John M., Huber A.L. A new procedure for recovering heavy metals in industrial wastewater // WIT Transactions on Ecology and The Environment. 2016. Vol. 202. Pp. 85–96. DOI: 10.2495/WM160091.
18. Removal of heavy metals by the ferrite process / X. Song et al. // Conference on Environmental Pollution and Public Health. 2010. Pp. 1030–1032.
19. Harikishore Kumar Redd D., Yeoung-Sang Yun Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? // Coordination Chemistry Reviews. 2016. Vol. 315. Pp. 90–111.
20. ГОСТ Р 8.563–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. М., 2011. 20 с.
21. Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. // Рос. газета. 2008. 2 июля.
22. ГОСТ Р 8.753–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения. М., 2013. 19 с.
23. ГОСТ Р 8.871–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы предприятий и отраслей. Общие требования. М., 2015. 15 с.
24. Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы) // Астраханский вестник экологического образования. 2013. № 1 (23). С. 182–192.
25. ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. М., 2007. 7 с.
26. ПНД Ф 14.1:2.46–96 Методика измерений массовой концентрации никеля в природных и сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом. М., 2013. 21 с.
27. ПНД Ф 14.1:2.4.50–96 Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. М., 2011. 22 с.
16. Heuss-Aßbichler S., Huber A.L., John M. Recovery of heavy metals from industrial wastewater – is it worth it? *Fifth International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management: Proceedings CRETE 2016*. Chania – Crete – Greece, 27–30 September 2016. 10 p.
17. Heuss-Aßbichler S., John M., Huber A.L. A new procedure for recovering heavy metals in industrial wastewater. *WIT Transactions on Ecology and The Environment*, 2016, vol. 202, pp. 85–96. DOI: 10.2495/WM160091.
18. Song X. et al. Removal of heavy metals by the ferrite process. *Conference on Environmental Pollution and Public Health*, 2010, pp. 1030–2.
19. Harikishore Kumar Redd D., Yeoung-Sang Yun Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, vol. 315, pp. 90–111.
20. GOST R 8.563–2009 State Standard 8.563–2009 State system for ensuring the uniformity of measurements. Procedures of measurements. Moscow, Standartinform Publ., 2009, 20 p. (In Russ.)
21. Federal law “On ensuring the uniformity of measurements” No FZ-102 of 26/06/2008. Moscow. (In Russ.)
22. GOST R 8.753–2011. State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of materials (substances). Basic principles. Moscow, Standartinform Publ., 2013, 19 p. (In Russ.)
23. GOST R 8.871–2014 State system for ensuring the uniformity of measurements. In house reference materials, reference materials of the branches. The general requirements. Moscow, Standartinform Publ., 2015, 15 p. (In Russ.)
24. Teplaja G.A. Heavy metals as a factor of environmental contamination (literature review). *Astrahanskij vestnik ekologicheskogo obrazovaniia = Astrakhan herald of ecological education*, 2013, no.1 (23), pp. 182–192. (In Russ.)
25. GOST 12.1.007–76 Occupational safety standards system. Noxious substances. Classification and general safety requirements. Moscow, Standartinform Publ., 2007, 7 p. (In Russ.)
26. PND F 14.1:2.46–96 Method of measurements of nickel mass concentration in natural water and wastewater by photometric method with dimethylglyoxime. Moscow, 2013, 21 p. (In Russ.)
27. PND F 14.1:2.4.50–96 Method of measurements of total iron mass concentration in drinking water, surface water and wastewater by photometric method with sulfosalicylic acid. Moscow, 2011, 22 p. (In Russ.)

28. ПНД Ф 14.1:2.195–2003 (ФР.1.31.2007.03804) Методика измерений массовой концентрации ионов цинка в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфарсазеном. М., 2012. 18 с.
29. ПНД Ф 14.1:2:4.48–96 Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. М., 2011. 22 с.
30. ПНД Ф 14.1:2:4.52–96 Методика измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. М., 2016. 22 с.
31. ПНД Ф 14.1:2.61–96 Методика измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с персульфатом аммония. М., 2013. 18 с.
32. ПНД Ф 14.1.272–2012 Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в сточных водах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН. М., 2017. 24 с.
33. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова Е.С. Физико-химические методы анализа. Л.: Химия, 1988. 376 с.
34. Паспорт. Руководство по эксплуатации. Спектрофотометр ПромЭкоЛаб ПЭ-5300/PromEcoLab PE-5300V ООО «ПромЭкоЛаб».
35. ГОСТ 4212–76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. М., 2008. 22 с.
36. ГОСТ 6709–72 Межгосударственный стандарт. Вода дистиллированная. Технические условия. М., 2010. 12 с.
37. ИШВЖ.011 РЭ Руководство по эксплуатации. Концентратомер КН-3.
38. Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия ФГБУ «ФЦАО» [Электронный ресурс] // Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, Росприроднадзор [сайт]. URL: <http://fcao.ru/metodiki-kkha.html> (дата обращения: 18.03.2017).
39. СанПиН 2.1.4.1074–2001 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
40. Флорес Ариас М.М. Разработка сорбента с магнитными свойствами на основе оксидов железа и отходов металлургического производства для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов: дис. ... канд. техн. наук. Белгород, 2012. 141 с.
41. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. М.: Советская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 446, 207, 639 с.
28. PND F 14.1:2.195–2003 (FR.1.31.2007.03804) Method of measurements of zinc ions mass concentration in natural water and wastewater by photometric method with sulpharsazene. Moscow, 2012, 18 p. (In Russ.)
29. PND F 14.1:2:4.48–96 Method of measurements of copper ions mass concentration in drinking water, surface water and wastewater by photometric method with lead diethyldithiocarbamate. Moscow, 2011, 22 p. (In Russ.)
30. PND F 14.1:2:4.52–96 Method of measurements of chromium ions mass concentration in drinking water, surface water and wastewater by photometric method with diphenylcarbazine. Moscow, 2016, 22 p. (In Russ.)
31. PND F 14.1:2.61–96 Method of measurements of manganese mass concentration in natural water and wastewater by photometric method with ammonium persulphate. Moscow, 2013, 18 p. (In Russ.)
32. PND F 14.1.272–2012 Method of measurements of petroleum products mass concentration in wastewater by the method of IR spectrophotometry with the application of KN series concentrators. Moscow, 2017, 24 p. (In Russ.)
33. Aleskovskij V.B., Bardin V.V., Bojchinova E.S. *Physico-chemical methods of analysis*. Leningrad: Himia Publ., 1988, 376 p. (In Russ.)
34. Passport. Manual. Spectrophotometer PromEcoLab PE-5300V "PromEcoLab". (In Russ.)
35. GOST 4212–76 Reagents. Methods for preparation of solutions for colorimetric and nephelometric analysis. Moscow, Standartinform Publ., 2008, 22 p. (In Russ.)
36. GOST 6709–72 Distilled water. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2010, 12 p. (In Russ.)
37. ISHVZH.011 RE Manual. Concentration meter KN-3. (In Russ.)
38. Federal center of analysis and evaluation of the technogenic impact] (2017). Available at: <http://fcao.ru/metodiki-kkha.html> [accessed 18 march 2017].
39. SanPiN 2.1.4.1074–2001 Drinking water. Hygienic requirements to quality of water of centralized drinking water supply systems. Quality control. (In Russ.)
40. Flores Arias M.M. *Development of the sorbent with magnetic properties on the basis of iron oxides and waste of the metallurgical production for the liquidation of emergency petroleum spills*. Ph.D. Techn. sci. diss. Belgorod, 2012, 141 p. (In Russ.)
41. Knunjanc I.L. et al. *Chemical encyclopedia*. Moscow, Sovetskaia entsiklopediia Publ., 1992, 639 p. (In Russ.)

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Долбня Инна Валерьевна –**

аспирант кафедры «Экология и дизайн», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. (ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.)  
 Российская Федерация, Саратовская обл., 413100, г. Энгельс, пл. Свободы, 17  
 e-mail: inna0308@yandex.ru  
 ORCID ID: 0000-0003-0065-0196

**Татаринцева Елена Александровна –**

канд. техн. наук, доцент кафедры «Экология и дизайн», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. (ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.)  
 Российская Федерация, Саратовская обл., 413100, г. Энгельс, пл. Свободы, 17  
 e-mail: tatarinceva-elen@mail.ru  
 ORCID ID: 0000-0002-5925-3227

**Козьмич Кристина Васильевна –**

студентка 4-го курса, кафедра «Экология и дизайн», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. (ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.)  
 Российская Федерация, Саратовская обл., 413100, г. Энгельс, пл. Свободы, 17  
 e-mail: kozmichk@mail.ru  
 ORCID ID: 0000-0002-8831-1174

**Комиссаренко Мария Викторовна –**

студентка кафедры «Экология и дизайн», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. (ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.)  
 Российская Федерация, Саратовская обл., 413100, г. Энгельс, пл. Свободы, 17  
 e-mail: komissarenko97@mail.ru  
 ORCID ID: 0000-0002-7360-5620

**Захаревич Андрей Михайлович –**

канд. физ.-мат. наук, заведующий Лабораторией диагностики наноматериалов и структур, Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского (СГУ имени Н.Г. Чернышевского)  
 Российская Федерация, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83  
 e-mail: lab-15@mail.ru  
 ORCID ID: 0000-0002-3813-5870

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Inna V. Dolbnya –**

Postgraduate student, Department of Ecology and Design, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.  
 17 Svobody Sq., Engels, 413100, the Russian Federation  
 e-mail: inna0308@yandex.ru  
 ORCID ID: 0000-0003-0065-0196

**Elena A. Tatarintseva –**

Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Ecology and Design, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.  
 17 Svobody Sq., Engels, 413100, the Russian Federation  
 e-mail: tatarinceva-elen@mail.ru  
 ORCID ID: 0000-0002-5925-3227

**Christina V. Kozmich**

4<sup>th</sup> year student, Department of Ecology and Design, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.  
 17 Svobody Sq., Engels, 413100, the Russian Federation  
 e-mail: kozmichk@mail.ru  
 ORCID ID: 0000-0002-8831-1174

**Maria V. Komissarenko**

Student, Department of Ecology and Design, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.  
 17 Svobody Sq., Engels, 413100, the Russian Federation  
 e-mail: komissarenko97@mail.ru  
 ORCID ID: 0000-0002-7360-5620

**Andrey M. Zakharevich –**

Cand. Sci. (Phys.-Math.), Chief of Nanomaterials and structures diagnostic laboratory, Education and Research Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky  
 83 Astrakhanskaya St., Saratov, 410012, the Russian Federation  
 e-mail: lab-15@mail.ru  
 ORCID ID: 0000-0002-3813-5870