



УДК 541.183.5:661.184.23

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ШУНГИТА ЗАЖОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КАРЕЛИЯ) ПРИ ОЧИСТКЕ ОБОРОТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

*А. С. ПАНАСЮГИН, Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: nilogaz@tut.by.*

*А. Р. ЦЫГАНОВ, Н. П. МАШЕРОВА, Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь, ул.Свердлова, 13а. E-mail: Masherova.Nat@mail.ru.*

*Н. Д. ПАВЛОВСКИЙ, Гродненский государственный медицинский университет,
г. Гродно, Беларусь, ул. Горького, 80.*

*В. А. ЛОМОНОСОВ, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
г. Минск, Беларусь, ул. Петруся Бровки, д. 19.*

Целью данного исследования являлось изучение эффективности применения трехступенчатой системы извлечения нефтепродуктов из вод различного происхождения. На первом этапе использовали гравитационный сепаратор для удаления как плавающих, так и более тяжелых, чем вода, нефтепродуктов; на втором – фильтры на основе полупроницаемых мембран, на третьем этапе применялась сорбционная доочистка на модифицированном шунгите. Проведенные исследования позволили установить, что при различных скоростях фильтрации от 5,0 до 25,0 колонных объемов в час эффективность извлечения нефтепродуктов была в пределах 89,0–99,8%.

Ключевые слова. Шунгит, кислотная обработка, фильтрующие загрузки.

APPLICATION OF MODIFIED SHUNGITE FROM THE ZAZHOGINSKOE FIELD (KARELIA) FOR PURIFICATION OF CIRCULATING AND WASTE WATER FROM OIL PRODUCTS

*A. S. PANASIUGIN, Belarusian National Technical University,
Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti Ave. E-mail: nilogaz@tut.by.*

*A. R. TSYGANOV, N. P. MASHEROVA, Belarusian State Technological University,
Minsk, Belarus, 13a, Sverdlova Str. E-mail: Masherova.Nat@mail.ru.*

N. D. PAVLOVSKY, Grodno State Medical University, Grodno, Belarus, 8, Gorkogo Str.

V. A. LOMONOSOV, State Enterprise “Scientific and Practical Center of the NAS of Belarus for Materials Science”, Minsk, Belarus, 19, Petrusya Brovki Str.

The aim of this study was to investigate the effectiveness of a three-stage system for extracting oil products from waters of various origins. At the first stage, a gravity separator was used to remove both floating and heavier than water oil products; at the second stage, filters based on semi-permeable membranes were used, and at the third stage, sorption polishing was carried out on modified shungite. The conducted studies have shown that at different filtration rates from 5.0 to 25.0 column volumes per hour, the total removal efficiency of oil products was within the range of 89.0–99.8%.

Keywords. Shungite, acid treatment, filter media.

Введение

В условиях непрерывного развития промышленности увеличиваются объемы водопотребления, водоотведения и потребность населения и производства в высококачественной воде. Приходится вовлекать в водопользование источники, для очистки воды из которых необходимы более сложные методы, чем ранее. Одновременно условия охраны окружающей среды и производственных операций требуют более глубокой очистки сточных вод, сбрасываемых в водоемы и вовлекаемых в различные производственные

процессы, в том числе металлургические и гальванические процессы бронзирования, латунирования, никелирования, хромирования, меднения, цинкования и др. Это вынуждает проводить многоступенчатую очистку природных и сточных вод, повторно и многократно использовать воду, удаляя специфические загрязнения и смеси веществ.

Одними из наиболее эффективных и быстро развивающихся способов очистки воды являются физико-химические методы. Они основаны на взаимодействии примесей воды с реагентами и материалами, в результате чего эти примеси выделяются в иную фазу, деструктируют до безопасных продуктов или претерпевают другие превращения. Традиционно к физико-химическим методам относят процессы с использованием химических реагентов (окислителей, восстановителей), нейтрализующих веществ, коагулянтов и флокулянтов, углеродных и минеральных сорбентов, ионообменных материалов (ионообменных смол), а также электрохимические и электрокоагуляционные способы обработки вод различного происхождения. К этим же методам относятся и мембранные процессы. Физико-химические методы широко используются в отечественной и мировой практике очистки воды там, где механические и биохимические методы неработоспособны [1–3].

В настоящее время из физико-химических методов все большее распространение получает сорбционная очистка воды с использованием активированных углей и минеральных сорбентов, которые позволяют обеспечить высокую эффективность очистки и отсутствие вторичных загрязнений. При сорбционной очистке из водных растворов адсорбируется подавляющее большинство органических соединений и многих неорганических соединений практически до любых остаточных концентраций и безотносительно к их биохимической токсичности и химической устойчивости. Эти свойства сорбционной очистки особенно важны и ценны при создании замкнутых систем водоснабжения и водоотведения промышленных предприятий. При этом решающим фактором в пользу сорбционного этапа обработки воды является то обстоятельство, что удаление загрязняющих примесей не сопровождается внесением в воду каких-либо полупродуктов разложения органических примесей или солей.

Большое число научных работ, выполненных в области сорбционной очистки воды, позволило определить основные направления и место сорбционного процесса среди традиционных и новых методов.

Высокая стоимость и острый дефицит активированных углей (как сорбентов) вынуждает заменять их более доступными и дешевыми материалами, в частности шунгитовыми породами с большим содержанием углерода. В связи с этим существует и успешно развивается самостоятельное направление в очистке природных и сточных вод, основанное на применении дешевых минеральных и углеродсодержащих сорбционных материалов. По мере роста числа потребителей и объемов использования нефти и нефтепродуктов очистка воды от этих веществ выделилась в самостоятельную задачу.

В решении данной проблемы сорбентам отводится определяющая роль. Проведенные исследования показали, что при правильном использовании минеральные сорбенты эффективно извлекают из сточных вод флотореагенты, диметилфталаты (до 90%), нефтепродукты (до 98%) и др.

Вместе с тем при содержании тяжелых нефтепродуктов (дизтоплива, промышленных масел, мазута и др.) в очищаемой воде в количестве 25,0–60,0 мг/л и выше использование сорбентов экономически нецелесообразно, поскольку основная масса данного вида нефтепродуктов находится не только в растворенном виде, но и представляет собой мелкодисперсную эмульсию типа «вода – масло» и плавающую фракцию.

В процессе предварительных исследований установлено, что при очистке сточных вод от тяжелых нефтепродуктов сорбционными материалами их емкость реализуется не более чем на 10–20%. Затраты на регенерацию достаточно высоки и после трех-пяти циклов «адсорбция – регенерация» практически равняются стоимости нового сорбента. Помимо этого эффективность регенерации вызывает сомнения, так как при каждом ее цикле происходит восстановление не более 80% сорбционной емкости относительно емкости свежего сорбента.

Исходя из вышеизложенного, представляется интересным изучить эффективность применения трехступенчатой системы очистки воды, загрязненной разными типами нефтепродуктов: мелкодисперсными и растворенными как плавающими, так и более тяжелыми, чем вода.

На первой стадии должны использоваться гравитационные сепараторы для удаления как плавающих, так и более тяжелых, чем вода, нефтепродуктов; на второй стадии – фильтры на основе полупроницаемых мембран; на третьей – сорбционная доочистка на модифицированном шунгите [4, 5].

Цель данного исследования – изучение эффективности применения трехступенчатой системы извлечения нефтепродуктов из вод различного происхождения.

Методы исследований

Сканирующий электронный микроскоп Vega II LMU предназначен для изучения топографии поверхности компактных и порошковых материалов, распределения химических элементов и фаз в исследуемых материалах.

Энергодисперсионный спектрометр Inca 350 сканирующего электронного микроскопа Vega II LMU используется для анализа химического состава макро- и микрообластей материалов в диапазоне от В до U при концентрации от 0,2 до 100 %, построения карт распределения химических элементов по анализируемой поверхности.

Волнодисперсионный спектрометр «Спектоскан МАКС-GV» применяется для качественного и количественного определения химического состава поверхности материалов в диапазоне концентраций от 0,001 до 100 %.

Сканирующий зондовый микроскоп Solver Pro-M позволяет получить трехмерное изображение поверхности образцов материалов с высоким разрешением.

Портативный pH/мВ/°C-метр Hanna 8314 предназначен для измерения pH, мВ, редокс-потенциала и температуры.

Экспресс-анализатор Micromeritics 2200 применяется для определения удельной поверхности твердых образцов, использован для определения тенденций изменения удельной поверхности материалов при различных способах модифицирования.

Исходный фазовый состав индустриального масла марки А20 и его остаточные концентрации после очистки определяли на хроматомассе HP 5972. В своем составе индустриальное масло содержало соединения следующих классов: предельные углеводороды и их изомеры (C₁₇–C₄₀), высокомолекулярные спирты (C₇–C₁₁), аминспирты (C₈–C₉) и незначительное количество присадок (в основном 2,5-диметокси-4-метилсульфонил-амин).

Концентрации растворимых в воде соединений (ацетона, этилацетата и изо-пропанола), выбранных в качестве тестовых, определяли на газо-жидкостном хроматографе «Цвет 106» по методу SPME.

Основные характеристики (температура кипения и растворимость в воде) ацетона, этилацетата и изо-пропанола приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики соединений, выбранных в качестве тестовых

Вещество	Формула	Температура кипения, °С	Растворимость в воде, г/100 г H ₂ O
Ацетон	CH ₃ -C(O)-CH ₃	56,05	∞
Этилацетат	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	77,1	7,66
Изо-пропанол	CH ₃ CH(OH)CH ₃	82,4	∞

На рис. 1 представлена схема установки, предназначенной для оценки эффективности очистки сточных вод от нефтепродуктов.

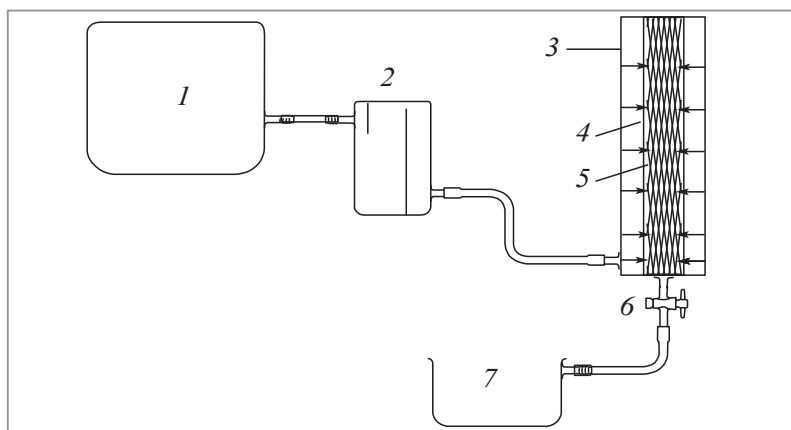


Рис. 1. Схема установки, предназначенной для оценки эффективности очистки сточных вод от нефтепродуктов: 1 – емкость с загрязненной нефтепродуктами водой; 2 – буферная емкость, обеспечивающая постоянный напор загрязненной воды и выполняющая роль гравитационного сепаратора, где происходит предварительное удаление нефтепродуктов как плавающих, так и более тяжелых, чем вода; 3 – корпус мембранного фильтра; 4 – полупроницаемая мембрана; 5 – модифицированный шунгит; 6 – регулятор расхода воды (кран); 7 – приемная емкость

Эффективность извлечения нефтепродуктов (S) рассчитывали по следующей формуле:

$$S = (C_{\text{исх}} - C_{\text{конечн}}) / C_{\text{исх}} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{исх}}$ – содержание нефтепродуктов в воде, поступающей на очистку, мг/л; $C_{\text{конечн}}$ – содержание нефтепродуктов на выходе из мембранных фильтров, мг/л.

В процессе экспериментов показано, что оптимальная скорость пропускания очищаемой воды 5–7 колоночных объемов в час (при этом учитывается объем сорбционного фильтра).

Всплывающие и оседающие на дно нефтепродукты удаляются соответственно, всплывающие собираются через лоток и сливаются в отдельную емкость, а тяжелые удаляются при плановом обслуживании гравитационного сепаратора.

В результате экспериментов удалось установить, что порядка 30% от общего числа содержащихся в исследуемых образцах воды нефтепродуктов находятся в капельно-жидком состоянии и не извлекаются на гравитационном сепараторе. Они быстро выводят из строя сорбционный фильтр. Для предотвращения данного отрицательного воздействия использована полупроницаемая мембрана, на которой задерживается до 99,7% нефтепродуктов в капельно-жидком состоянии.

Результаты исследований

В ходе проведения исследований установлено, что имеется возможность повышения эффективности извлечения растворенных нефтепродуктов (ацетона, этилацетата, изо-пропанола) за счет увеличения сорбционного объема исходного материала примерно в 2,7 раза.

На рис. 2 показаны размеры фракций природного и модифицированного шунгита.

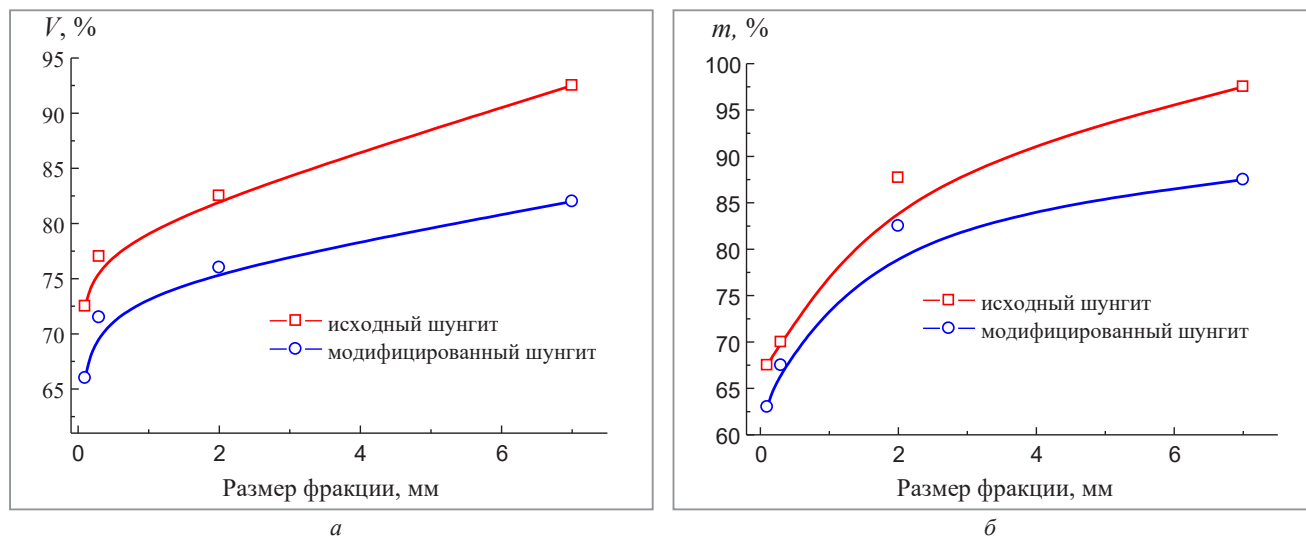


Рис. 2. Размер фракций исходного и модифицированного шунгита: а – по объему; б – по массе

Как видно из рисунка, в ходе кислотного модифицирования шунгита происходит некоторое снижение размеров фракций, что связано с изменением фазового состава.

В табл. 2 представлены данные качественного и количественного определения химического состава природного и активированного шунгита, а также сухого остатка маточного раствора, полученного в ходе проведения процесса кислотной активации.

Таблица 2. Элементный состав природного, активированного шунгита и сухого остатка маточного раствора

Образец	Элемент, мас. %									*Мас. %
	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	
Природный шунгит	30,46	33,87	0,43	2,67	15,50	0,10	2,27	0,06	12,21	97,57
Шунгит, активированный H_3PO_4	35,94	32,26	0,08	0,84	17,06	1,82	0,60	0,09	9,51	96,4
Сухой остаток маточного раствора после активации шунгита H_3PO_4	11,2	47,91	0,35	3,31	9,03	22,64	1,06	0,61	2,94	99,05

* Остальная масса образцов представлена соединениями Na, S, Cl, Ti, Ni, Cu и Zn.

Как видно из данных рентгенофазового анализа (рис. 3), на спектре активированного фосфорной кислотой шунгита отсутствует кристаллографическая фаза мусковита ($K_2(Al_{3.74}Fe_{0.26})(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$), наблюдаемая для природного минерала.

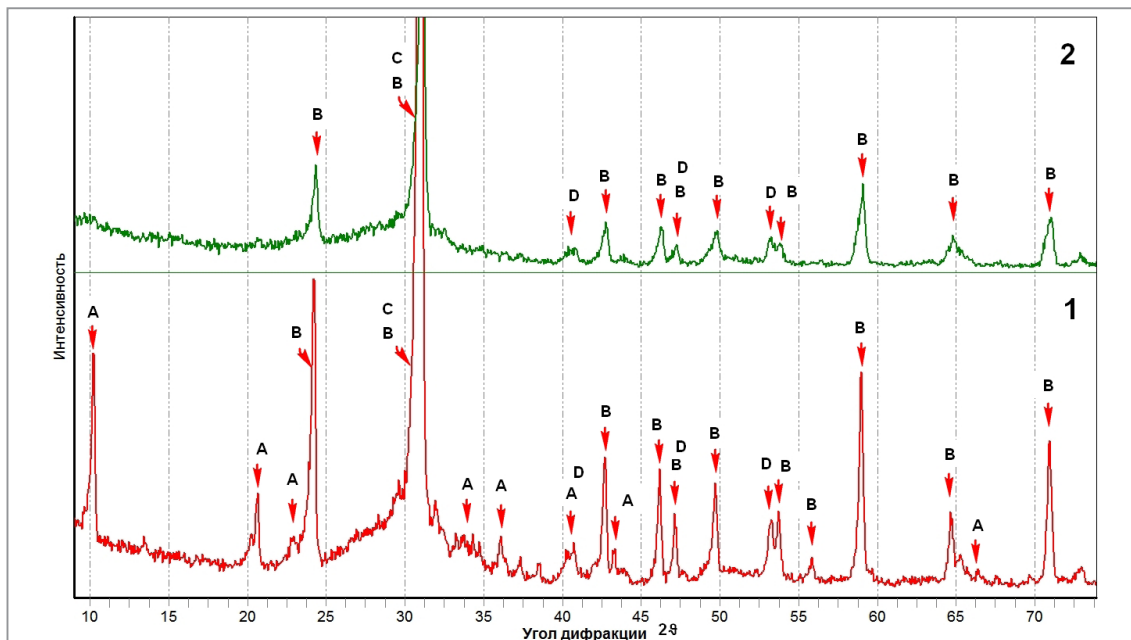


Рис. 3. Рентгеновские спектры природного (1) и кислотно-активированного шунгита (2): А – фаза мусковита; В – оксида кремния; С – углерода; D – ферросилиция

Анализ сухого остатка маточного раствора, полученного после активации, показал, что в сухом остатке присутствуют следующие кристаллографические фазы: $Al(H_2PO_4)_3$, $Fe(H_2PO_4)_3$ и $Mg_3(PO_4)_2$.

Сорбционные характеристики природного и активированного шунгита

На рис. 4 изображены изотермы адсорбции паров ацетона, этилацетата, изо-пропанола на природном и активированном шунгите. На рис. 4, б в скобках показаны численные значения, характеризующие, во сколько раз сорбционная емкость активированного шунгита превышает сорбционную емкость исходного шунгита по отношению к изученным адсорбатам.

Исходя из того, что в области низких давлений изотермы отклоняются вверх, а затем при более высоких давлениях их наклон уменьшается, при приближении к давлению насыщенных паров величины адсорбции заметно возрастают, согласно классификации, приведенной в [8], изотермы можно отнести к типу IV, который характерен для мезопористых адсорбентов.

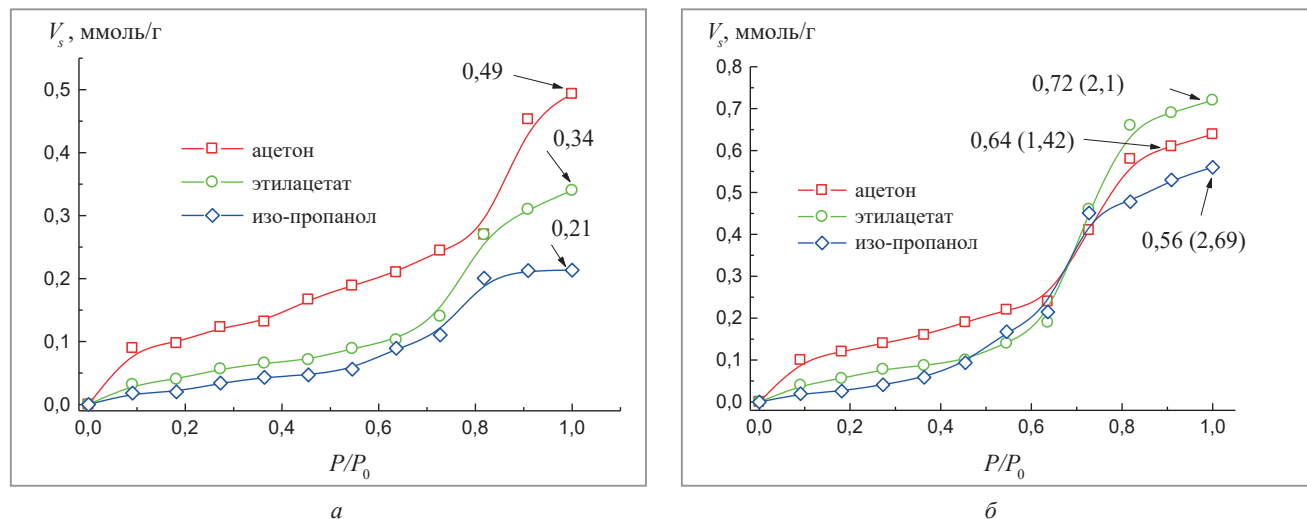


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров ацетона, этилацетата, изо-пропанола на природном (а) и активированном H_3PO_4 шунгите (б)

Анализ данных рис. 4 и табл. 3 показывает, что сорбционный объем в зависимости от природы адсорбата (кетонов, эфиров уксусной кислоты или спиртов) увеличивается примерно в 1,4–2,7 раза, а удельная поверхность в зависимости от степени измельчения – в 1,5–5,0 раза (рис. 5).

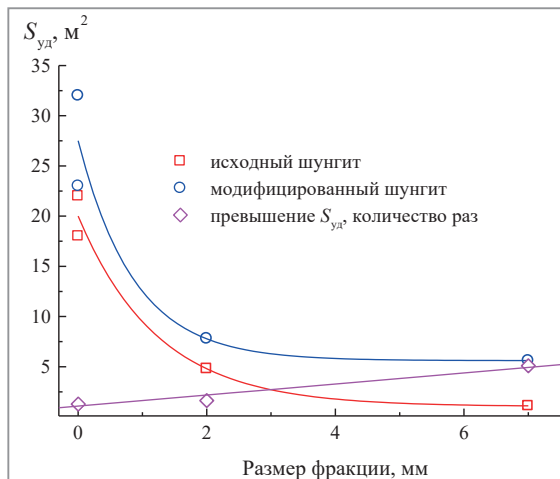


Рис. 5. Размеры удельной поверхности исходного и активированного шунгита и результаты сравнительного анализа изменения удельной поверхности исходного и активированного шунгита

Таблица 3. Физико-химические характеристики исходного и активированного шунгита

Показатель	Исходный шунгит	Шунгит, активированный H_3PO_4
Насыпная плотность, $г/см^3$	1,10	1,07
pH водной вытяжки, ед. pH	7,20	5,10
Сорбционная емкость по ацетону, ммоль/г	0,49	0,64
Сорбционная емкость по этилацетату, ммоль/г	0,34	0,77
Сорбционная емкость по изо-пропанолу, ммоль/г	0,21	0,56

Модельные растворы, имитирующие загрязненные нефтепродуктами сточные воды, готовили путем диспергирования в водопроводной воде рассчитанного количества индустриального масла марки А20. Количество масла подбирали таким образом, чтобы его концентрация составляла 55–60 мг/л. Скорость фильтрации в ходе эксперимента варьировали в пределах 5–25 колоночных объемов в час. Количественный и качественный состав нефтепродуктов, содержащихся в исходных водных растворах и на выходе из фильтра, определяли методом газовой хроматографии с твердотельной микроэкстракцией [6].

Проведенные исследования позволили установить, что фильтрующий элемент, изготовленный на основе гидрофобизованной мембраны и модифицированного шунгита, проявляет высокие показатели улавливания нефтепродуктов при различных скоростях фильтрации от 5,0 до 25,0 колоночных объемов в час (рис. 6).

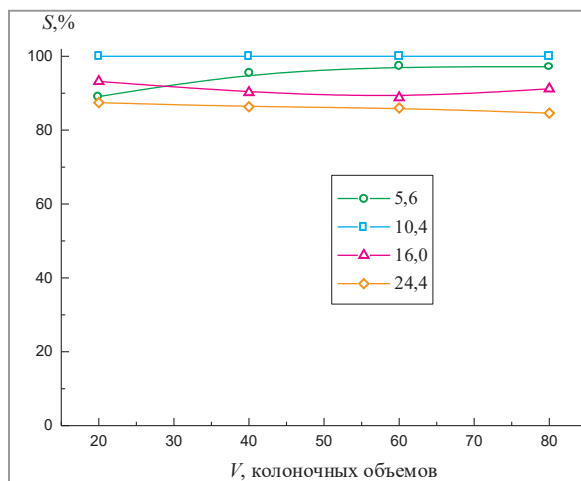


Рис. 6. Зависимость эффективности извлечения нефтепродуктов от скорости фильтрации

Из рисунка видно, что эффективность извлечения нефтепродуктов во всем исследованном диапазоне скоростей фильтрации была в пределах 89,0–99,8%.

При использовании модельных растворов, полученных на дистиллированной воде, достигались высокие показатели скорости фильтрации – до 150 колоночных объемов в час. Для модельных растворов, полученных на основе водопроводной воды, скорость фильтрации не удалось установить выше 25 колоночных объемов в час. Это связано с тем, что в очищаемой водопроводной воде содержатся ионы железа (0,1–1,5 мг/л). При прохождении 800–5000 колоночных объемов наблюдается резкое падение пропускной способности загрузки фильтра до ее полной кальматации. Данное обстоятельство обусловлено тем, что поверхность фильтра помимо задержки нефтепродуктов эффективно концентрирует ионы железа, находящиеся в воде, на основе которой готовились модельные растворы, поскольку полное осаждение ионов железа Fe^{+2} и Fe^{+3} происходит при рН 4,2, тогда как рН водной вытяжки 5,1 (табл. 3).

Некоторый разброс полученных значений связан в основном с тем фактом, что при добавлении очередной порции модельного раствора с нефтепродуктами возникали скачки гидравлического напора. В то же время некоторое снижение, а затем повышение эффективности задержания нефтепродуктов обусловлено протеканием двух встречных процессов. На первом этапе с ростом скорости фильтрации происходит незначительное продавливание через мембрану вновь поступающими порциями воды ранее задержанных нефтепродуктов, находящихся в виде мелкодисперсной суспензии. В дальнейшем по мере сужения пор мембраны за счет осаждения на ее поверхности все большего количества нефтепродуктов растет эффективность их задерживания. В установившемся режиме фильтрации после полупроницаемой мембраны на модифицированный шунгит попадают в основном растворенные в воде нефтепродукты, которые в первом приближении можно отнести к истинным растворам, при этом содержание растворенных нефтепродуктов находится в пределах 0,9–1,1 мг/л.

Выводы

1. Активация шунгита фосфорной кислотой протекает за счет частичного разложения фаз мусковита, оксида кремния, соединений углерода и ферросилиция.
2. Результатом кислотной активации шунгита явилось увеличение скорости сорбции растворенных нефтепродуктов (кетонов, эфиров уксусной кислоты или спиртов) примерно в 1,4–2,7 раза по сравнению с необработанным образцом.
3. Лимитирующая стадия адсорбционного процесса – внутренняя диффузия паров изо-пропанола.
4. Процесс кислотного активирования природного шунгита привел к увеличению удельной поверхности и сорбционного объема в 2,7 раза. Пористая структура исходного и активированного шунгита соответствует мезопористым адсорбентам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тарасевич, Ю. И.** Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич. – Киев: Наукова думка, 1981. – 207 с.
2. **Смирнов, А. Д.** Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Ленинград: Химия, 1982. – 168 с.
3. **Аширов, А.** Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов. – Ленинград: Химия, 1983. – 295 с.
4. **Лобанова, Г. А.** Применение модифицированных углей для очистки сточных вод / Г. А. Лобанова, В. В. Абрамова // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 12. – С. 32–33.
5. **Аюкаев, Р. И.** Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды / Р. И. Аюкаев, В. З. Мельцер. – Ленинград: Стройиздат, 1985. – 120 с.
6. **Терновцев, В. Е.** Очистка промышленных сточных вод / В. Е. Терновцев, В. М. Пухачев. – Киев: Будивельник, 1986. – 118 с.
7. **Бельчинская, Л. И.** Влияние кислотной обработки на поверхностные свойства глинистых минералов / Л. И. Бельчинская, Л. А. Новикова, Ф. Ресснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, вып. 6. – С. 798–805.
8. **Тарасевич, Ю. И.** Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. Киев: Наукова думка, 1975. – 352 с.
9. **Мдивнишвили, О. М.** Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов / О. М. Мдивнишвили. – Тбилиси: Мецниереба, 1978. – 268 с.
10. **Челищев, Н. Ф.** Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, В. Ф. Володин. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
11. **Кельцев, Н. В.** Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
12. **Грег, С.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 112 с.
13. МВИ. МН 2803–2007. Количественное определение растворенных нефтепродуктов в природных, питьевых и сточных водах методом газовой хроматографии с твердотельной микро-экстракцией.

REFERENCES

1. **Tarasevich Y. I.** *Prirodnye sorbenty v processah ochistki vody* [Natural sorbents in water purification processes]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1981, 207 p.

2. **Smirnov A. D.** *Sorbcionnaya ochistka vody* [Sorptions purification of water]. Leningrad, Khimiya Publ., 1982, 168 p.
3. **Ashirov A.** *Ionoobmennaya ochistka stochnykh vod, rastvorov i gazov* [Ion-exchange purification of waste water, solutions and gases]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983, 295 p.
4. **Lobanova G. A., Abramova V. V.** *Primenenie modifitsirovannykh uglej dlya ochistki stochnykh vod* [Application of modified coals for wastewater treatment]. *Himiya i tekhnologiya topliv i masel = Chemistry and technology of fuels and oils*, 1985, no. 12, pp. 32–33.
5. **Ayukaev R. I., Meltser V. Z.** *Proizvodstvo i primeneniye fil'truyushchih materialov dlya ochistki vody* [Production and application of filtering materials for water purification]. Leningrad, Stroyizdat Publ., 1985, 120 p.
6. **Ternovtsev V. E., Pukhachev V. M.** *Ochistka promyshlennykh stochnykh vod* [Purification of industrial waste water]. Kiev, Budivel'nik Publ., 1986, 118 p.
7. **Belchinskaya L. I., Novikova L. A., Ressner F.** *Vliyanie kislотноj obrabotki na poverhnostnye svoystva glinistykh mineralov* [Influence of acid treatment on surface properties of clay minerals]. *Sorbcionnyye i hromatograficheskiye processy = Sorption and Chromatographic Processes*, 2005, vol. 5, no. 6, pp. 798–805.
8. **Tarasevich Y. I., Ovcharenko F. D.** *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh* [Adsorption on clay minerals]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1975, 352 p.
9. **Mdivnishvili O. M.** *Kristallokhimicheskiye osnovy regulirovaniya svoystv prirodnykh sorbentov* [Crystallochemical bases of regulation of properties of natural sorbents]. Tbilisi, Metsnireba Publ., 1978, 268 p.
10. **Chelishchev N. F., Berenshtein B. G., Volodin V. F.** *Ceolity – novyy tip mineral'nogo syr'ya* [Zeolites – a new type of mineral raw materials]. Moscow, Nedra Publ., 1987, 176 p.
11. **Keltsev N. V.** *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technique]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 592 p.
12. **Greg S., Sing K.** *Adsorbtsiya, udel'naya poverhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface, porosity]. Moscow, Mir Publ., 1984, 112 p.
13. **МБИ. МН 2803–2007.** *Kolichestvennoye opredeleniye rastvorenykh nefteproduktov v prirodnykh, pit'evykh i stochnykh vodakh metodom gazovoy hromatografii s tverdotel'noy mikro-ekstraktsiej* [Quantitative determination of dissolved petroleum products in natural, drinking and waste waters by gas chromatography with solid-state chromatography].