

Физическая химия процессов обработки воды

УДК 66-967

С.В. Горобец, Н.А. Михайленко

ВЫСОКОГРАДИЕНТНЫЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ НАСАДКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МАГНИТОЭЛЕКТРОЛИЗА

Национальный технический ун-т Украины
"Киевский политехнический институт"
pitbm@ukr.net

*Исследована эффективность высокоградиентных ферромагнитных насадок магнитного фильтра, полученных методом магнитоэлектролиза при разных параметрах процесса с использованием магнитоуправляемого биосорбента на основе дрожжей *S. cerevisiae* и наномагнетита. Изучена морфология насадок при разных параметрах электроосаждения, таких, как величина внешнего магнитного поля и условия намагничивания основы насадки. Измерены количественные показатели работы каждого типа насадок: максимальная эффективность извлечения магнитоуправляемого биосорбента ионов металлов из сточных вод и оптимальное время работы изготовленных насадок.*

Ключевые слова: высокоградиентная магнитная насадка, магнитная сепарация, магнитная восприимчивость, магнитоуправляемый биосорбент, магнитное поле, наномагнетит.

Введение. Высокоградиентная магнитная сепарация (ВГМС) широко применяется в процессах извлечения магнитных целевых объектов из рабочих сред. ВГМС используют для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, удаления радиоактивных и ферромагнитных примесей из систем охлаждения тепловых и ядерных электростанций и др. [1 – 3]. В последнее время ВГМС получила значительное развитие в биологии и медицине. С ее помощью проводят высокоспецифичное выделение клеток [4, 5], магнитную сепарацию белков [6] и неполярных органических примесей из воды [7].

© С.В. Горобец, Н.А. Михайленко, 2014

Извлечение парамагнитных и эффективно парамагнитных целевых объектов из рабочих жидкостей осуществляют с помощью магнитных сепараторов, содержащих высокоградиентные ферромагнитные насадки (ВГФН) [2].

Примеси могут извлекаться из потока жидкости элементами ВГФН, намагниченными во внешнем магнитном поле (МП), если выполняется условие [8]

$$|\vec{F}_m| \geq |\vec{F}_d|, \quad (1)$$

где \vec{F}_m – градиентная магнитная сила, действующая со стороны элемента ВГФН на частицу, \vec{F}_d – гидродинамическая сила со стороны потока жидкости (описывается законом Стокса). Согласно [9]

$$\begin{aligned} \vec{F}_m &= \frac{1}{2} \mu_0 \chi V_p \nabla (H^2); \\ (2) \quad \vec{F}_d &= 6\pi r_p \eta \vec{v}, \end{aligned}$$

где $\chi = \chi_p - \chi_m$ (χ – эффективная магнитная восприимчивость, χ_p – магнитная восприимчивость примеси, χ_m – магнитная восприимчивость жидкости); V_p – объем примеси. $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_r$ – суперпозиция напряженности внешнего МП \vec{H}_0 и неоднородного МП \vec{H}_r , созданного отдельным элементом ВГФН; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; η – динамическая вязкость жидкости; v – скорость жидкости.

Градиент квадрата напряженности МП в окрестности отдельного элемента ВГФН можно оценить как

$$\nabla (H^2) = \frac{H_0^2}{a}, \quad (3)$$

где a – характерный размер гранул на поверхности ВГФН (далее отдельных элементов ВГФН). Градиент поля зависит не только от размера гранул, но и от их взаимного расположения. В формуле (3) показан отдельный элемент ВГФН, для которого в выражении для \vec{H}_0 магнитное поле, созданное остальной насадкой, может рассматриваться как внешнее \vec{H}_0 . Если в модели дипольного поля на расстоянии от намагниченной ферромагнитной гранулы, равном размеру последней, напряженность магнитного поля рассеяния на порядок меньше, чем

на ее поверхности, то магнитным полем соседних гранул можно пре- небречь. Для отдельных намагниченных элементов ВГФН на расстояниях, превышающих их характерные размеры, созданное ими неоднородное МП с достаточной для технических расчетов точностью [8, 9] описывается в дипольном приближении, как для однородно намагниченного ферромагнитного шара. Поэтому для оценки эффективности магнитного захвата парамагнитных примесей неоднородным МП отдельных элементов ВГФН с разветвленной структурой поверхности применяется модель ВГФН в форме шара. Определение эффективности процесса очистки воды отдельными элементами ВГФН в форме шара, а также их ансамблями проведено и в работе [10]. В случае же непосредственного контакта гранул насадки учет магнитостатических полей рассеяния соседних гранул проведен, например, в [11]. Однако такой точный расчет не меняет общих выводов, которые могут быть сделаны на основе оценки формулы (3), а именно: эффективность захвата примесей ВГФН тем выше, чем больше градиентная магнитная сила в окрестности отдельных элементов ВГФН, и чем меньше характерный размер отдельных элементов ВГФН. Повышение степени извлечения примесей с помощью уменьшения размеров отдельных элементов ВГФН является более перспективным, чем увеличение индукции приложенного МП, так как обычно сверху диапазон приложенного (внешнего) магнитного поля ограничен техническими возможностями. То есть наиболее целесообразно продуцирование внешнего МП системой постоянных магнитов или электромагнитов, которые создают относительно небольшие МП в рабочем объеме МС, что компенсируется использованием ВГФН.

Известно, что каждым отдельным элементом ВГФН наиболее эффективно будут извлекаться из жидкости парамагнитные и эффективно парамагнитные примеси в диапазоне характерных размеров, которые в три – пять раз отличаются от таковых отдельных элементов ВГФН [3, 12] (от нескольких десятков до сотен нанометров) в зависимости от целевых объектов, поэтому традиционные ВГФН в виде сеток, стальной ваты, засыпки из стружки и др. [11] не всегда обеспечивают необходимую степень очистки жидкостей.

Для извлечения субмикронных парамагнитных примесей следует использовать ВГФН с разветвленной структурой поверхности с широким диапазоном характерных размеров ее отдельных элементов. Такие самоподобные по структуре поверхности (т.е. фрактальные или

многоуровневые) ВГФН получают методами гидроэкструзии стали, парового осаждения никелевых дендритов на сетке из нержавеющей стали в вакууме, контролируемой коррозии стальной проволоки [3] и др. Указанные ВГФН имеют большую емкость и высокую степень извлечения парамагнитных частиц по сравнению с традиционными ВГФН, так как размеры отдельных элементов оцениваются от десятков до сотен нанометров. Однако методы их получения трудоемкие, технологически сложные и дорогостоящие. Экспериментальное подтверждение значительного преимущества ВГФН с разветвленной структурой поверхности по сравнению с традиционными насадками дано в работах [12, 13]. В этой связи формулы (1) – (3) иллюстрируют преимущества ВГФН с разветвленной структурой поверхности по сравнению с традиционными насадками.

В нашей работе предложен простой и недорогостоящий метод изготовления высокоэффективных ВГФН – электроосаждением никелевых дендритов на ферромагнитные стальные сетки. Изменение структуры сформированного дендритного слоя и, соответственно, характерных размеров отдельных элементов (гранул) дендритных структур ВГФН, близких к диапазону размеров извлекаемых примесей или целевых объектов [12], проводили путем изменения намагниченности стальной сетки под воздействием внешнего МП.

При определении эффективности таких насадок использовали магнитоуправляемый биосорбент, полученный на основе дрожжей *S.cerevisiae* [14] и наночастиц магнетита, полученных методом ферритизации [15]. Наномагнетит, полученный методом ферритизации, может быть использован как метки для магнитоуправляемого биосорбента и как сорбент для извлечения микроорганизмов, вирусов, красителей и других загрязняющих веществ. Отметим, что при использовании магнитной жидкости (МЖ) для получения магнитоуправляемого биосорбента последняя теряет стабильность, и, следовательно, к дрожжевым клеткам прикрепляются как отдельные наночастицы магнетита, так и их кластеры. Поэтому отдельные элементы ВГФН с разветвленной структурой поверхности будут взаимодействовать на поверхности биосорбента не только с отдельными наночастицами магнетита на дрожжевых клетках, но и с их кластерами. В ряде случаев наночастицы формируют сложные пространственные суперструктуры за счет конкуренции между энергией их магнитодипольного взаимодействия и поверхностной энергией кластеров. Вопрос формирования кластеров

магнитных наночастиц при их взаимодействии с поверхностью биосорбента представляет самостоятельный научный интерес; отдельные аспекты этого вопроса экспериментально исследованы в работе [16].

При создании магнитоуправляемого биосорбента были использованы нанометки. В отличие от микрометок [17], они практически не снижают сорбционную емкость биосорбента по отношению к ионам тяжелых металлов [14]. Основные преимущества использования высокоградиентной магнитной сепарации и биосорбции – низкая стоимость очистки, возможность извлечения микронных и субмикронных примесей, а также ионов металлов, отсутствие применения реагентов, использование отходов ферментативных производств в качестве биосорбента и др. [13, 18].

Методика эксперимента. Для получения магнитоуправляемого сорбента использовали биомассу прессованных дрожжей *S.cerevisiae* и суспензию наночастиц магнетита (магнитные нанометки). Дрожжи разводили дистиллированной водой до концентрации 500 г/м³ (концентрация клеток – $4 \cdot 10^{12}$ кл/м³). Раствор наноразмерного магнетита был приготовлен методом соосаждения щелочью солей двух- и трехвалентного железа [15] с концентрацией 0,1 кг/м³.

Для придания биосорбенту магнитоуправляемых свойств к дрожжевым клеткам присоединяли наночастицы магнетита (магнитные нанометки) путем механического перемешивания со скоростью 180 об/мин в течение 6 мин [19].

При изготовлении ВГФН использовали сетку из стальной проволоки (сталь Ст 3) с размером ячейки 1×0,3 мм. Размер сетки составлял 20×30 мм. Подготовка поверхности сетки включала следующие технологические операции: обезжиривание, травление и активацию [20]. Для покрытия стальной сетки никелевой пленкой с высокой степенью сцепления с ее поверхностью использовали сульфаминовый электролит, имеющий состав: Ni(H₂NSO₃) – 300, H₃VO₃ – 30, NaCl – 15, OC-20 – 2, паратолуолсульфамид – 2 г/дм³. После завершения никелирования сетку промывали в воде: сначала в течение 15 мин при 60°C, а затем в течение одной минуты при комнатной температуре [20].

Для получения ферромагнитных покрытий с разветвленным рельефом поверхности (никелевых дендритов) использовали метод электролитического осаждения никеля. Электрокристаллизацию дендритов проводили в течение 20–50 мин в растворе следующего состава: NiCl₂·6H₂O – 2,4, H₃VO₃ – 2,0, додецилсульфат натрия – 0,02 г/дм³.

Плотность тока при электрокристаллизации составляла 2100 А/м². Анодом служил листовой никель с размерами 20x30 и толщиной 1 мм. В качестве катода использовали стальную никелированную сетку, на которой росли дендриты. Анод и катод располагались в кювете вертикально, перпендикулярно к направлению силовых линий внешнего магнитного поля электромагнита. Величина напряженности внешнего МП составляла 280 и 560 кА/м.

Исследование структуры поверхности ВГФН, полученной методом магнитоуправляемого осаждения дендритов, проводили на растромом электронном микроскопе РЕМТ-100 и сканирующем электронном микроскопе JCM-5000 NeoScope™.

Результаты и их обсуждение. ВГФН получали при напряженности внешнего магнитного поля 280 и 560 кА/м в двух режимах: при помещении электролитической ячейки непосредственно во внешнее МП и предварительном намагничивании стальной сетки (подложки для ВГФН) [21].

Наибольшая напряженность магнитостатических полей рассеивания намагниченной стальной сетки наблюдалась вблизи перекрестков проволоки. Известно [22], что размагничивающий фактор для длинного цилиндра при намагничивании перпендикулярно его оси равен 1/2, поэтому цилиндр можно намагнить до состояния

насыщения во внешнем магнитном поле $\approx \frac{1}{2} \mu_0 \cdot M_s$, где M_s – намагниченность насыщения образца. Перекрещивание цилиндрических проволок при формировании сетки образует вытянутую вдоль направления внешнего магнитного поля форму, размагничивающий фактор которой меньше, чем у цилиндра (<1/2), и даже меньше, чем у шара (<1/3), поэтому сетка в местах пересечения проволоки будет намагничиваться до насыщения во внешних МП $< \frac{1}{3} \mu_0 \cdot M_s$. В последних (меньших, чем поле намагничивания образца при электроосаждении) происходило образование шарообразных кластеров [23].

При проведении эксперимента было выбрано внешнее МП величиной 280 кА/м, которое меньше значения, необходимого для намагничивания стальной сетки в местах пересечения проволоки до состояния насыщения. В результате при электроосаждении никеля на сетку во внешнем МП (280 кА/м) наблюдали фор-

мирование кластеров шарообразной формы – сферолитов (рис. 1). При увеличении внешнего МП, приложенного в процессе электроосаждения, кластеры никеля вытягиваются в дендриты игольчатой формы. Характерные размеры и плотность (количество на единицу площади) дендритов возрастают с увеличением продолжительности осаждения никеля [24]. Такие дендриты имеют сильноразветвленную структуру (рис. 2).

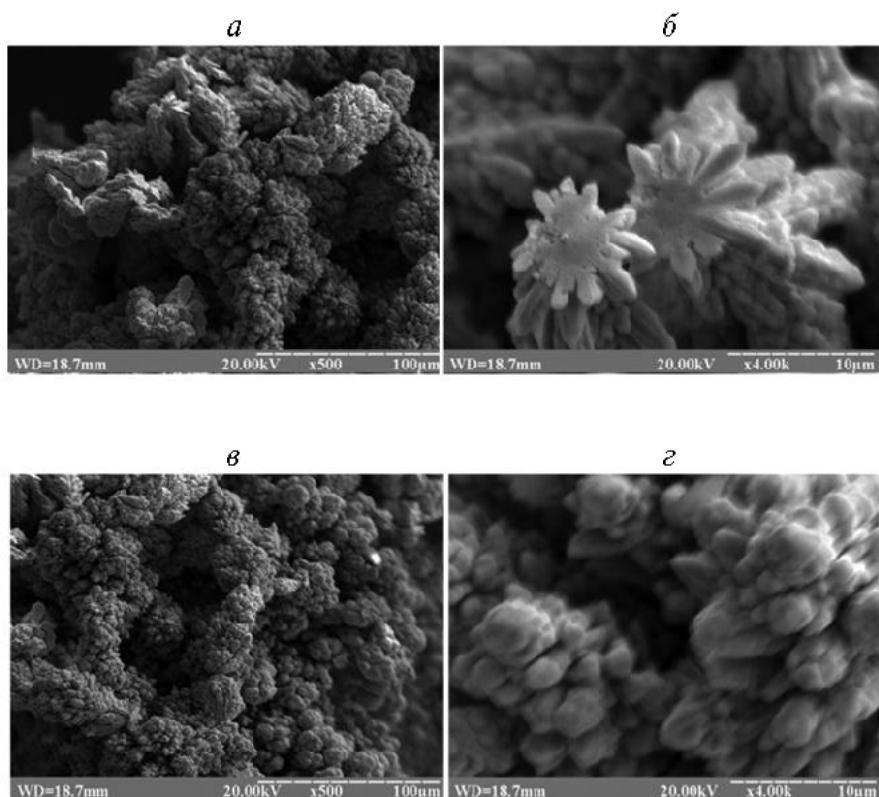


Рис. 1. Многоуровневые высокогradientные ферромагнитные насадки для очистки сточных вод, полученные электроосаждением никеля ($H_0 = 280 \text{ kA/m}$): на предварительно намагниченную стальную сетку (а, б); во внешнем магнитном поле (в, г).

Формирование контролируемых размеров элементов ВГФН проводили путем изменения времени электроосаждения никеля на стальную сетку. Время экспозиции было подобрано таким образом, чтобы избежать разрушения слоя осажденных дендритных структур при росте их длины вдоль внешнего МП.

На рис. 1 можно увидеть, что в течение 30 мин осаждения никеля высота дендритов составляет около 10 – 50 мкм, а характерные размеры отдельных элементов дендритов варьируются от десятков до сотен нанометров, т. е. близки к размерам дрожжевых клеток (3 – 5 мкм) (см. рис. 1). Никелевые дендриты, образовавшиеся на поверхности, при намагничивании во внешнем МП также создают дополнительные наномасштабные неоднородности магнитного поля, а следовательно, высокоградиентные близкодействующие силы, которые обеспечивают эффективное извлечение магнитоуправляемого биосорбента из раствора.

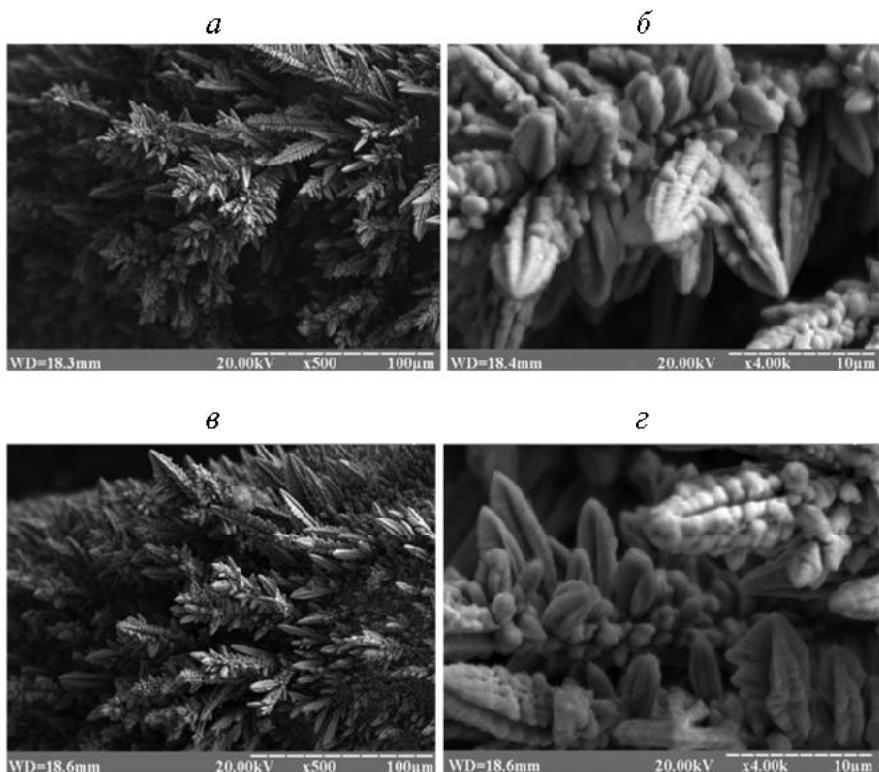


Рис. 2. Многоуровневые высокоградиентные ферромагнитные насадки для очистки сточных вод, полученные электроосаждением никеля ($H_0=560\text{ kA/m}$): на предварительно намагниченную стальную сетку (а, б), во внешнем магнитном поле (в, г).

Как видно из рис. 1 – 3, отдельные элементы ВГФН имеют характерные размеры в диапазоне 50 – 100 нм, что в три – пять раз отличается

от таковых наночастиц магнетита и их кластеров (20 – 30 нм). Магнетит используют для магнитомечения биосорбента, что обеспечивает наиболее эффективное его извлечение из рабочей жидкости [12].

Дендритные структуры, полученные методом электроосаждения никеля на предварительно намагниченную стальную сетку и на стальную сетку, непосредственно внесенную вместе с электролитической ячейкой во внешнее магнитное поле ($H_0=560$ кА/м) в течение 30 мин, показаны на рис. 3.

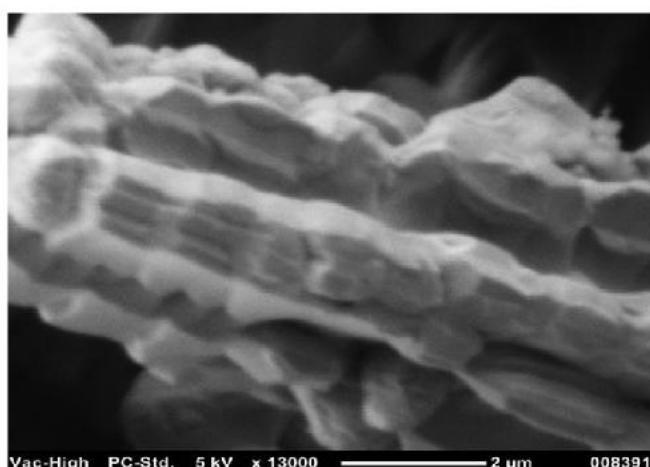


Рис. 3. Изображение поверхности элемента высокоградиентной насадки.

Для исследования эффективности сепарации магнитоуправляемого биосорбента был изготовлен лабораторный образец магнитного сепаратора с ВГФН, полученными вышеописанными способами. Суспензию с начальной концентрацией дрожжей *S. cerevisiae* $4 \cdot 10^6$ кл/см³ пропускали через двухслойную ВГФН во внешнем постоянном МП напряженностью 280 А/м со скоростью потока рабочей жидкости в магнитном сепараторе $1,3 \cdot 10^{-3}$ м /с. Однако такое значение может быть изменено. Так, в [11] получены безразмерные параметры подобия в задаче о сечении рассеяния при магнитном захвате парамагнитных примесей в потоке рабочей жидкости в неоднородном МП сферической ВГФН. Поэтому результаты этой работы могут быть использованы не только для конкретного (фиксированного) значения скорости жидкости, так как ее повышение может быть компенсировано увеличением количества магнитных нанометок в составе биосорбента, т.е. возрастанием магнитной восприимчивости биосорбента. В нашей

работе используются скорость, равная $1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, и 1% массы наномагнетита по отношению к массе дрожжей. В пилотных проектах по магнитоуправляемой биоочистке [17] используют до 20% массы магнитных меток по отношению к массе дрожжей. Это позволит повысить скорость рабочей жидкости в ~ 20 раз, что соответствует реально используемым скоростям в промышленных магнитных сепараторах [10].

Зависимость степени извлечения магнитоуправляемого биосорбента от величины напряженности внешнего МП для насадки, которая представляет собой никелированную сетку с никелевыми дендритами, электроосажденными непосредственно во внешнем МП, представлена на рис. 4.

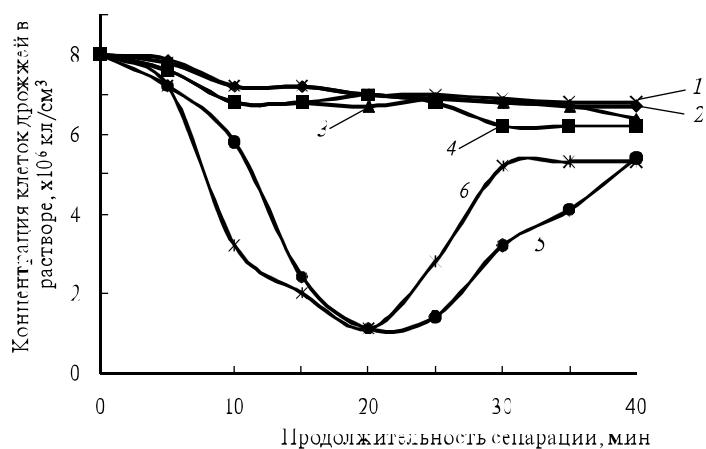


Рис. 4. Зависимость сепарации рабочей жидкости от величины внешнего магнитного поля для высокоградиентных ферромагнитных насадок, полученных при предварительном намагничивании сетки в поле ($H_0=560$ кА/м): 1 – $H_0 = 80$; 2 – 120; 3 – 160; 4 – 200; 5 – 240; 6 – 280 кА/м.

Количество клеток, оставшихся в растворе после сепарации, определяли по величине оптической плотности исходного раствора с помощью фотоколориметра и пересчитывали в концентрацию по градуировочному графику зависимости оптической плотности от концентрации клеток дрожжей. Образцы для определения концентрации клеток отбирали через 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35 и 40 мин.

Исследовали эффективность извлечения магнитоуправляемого биосорбента из рабочей жидкости с насадками, показанными на рис. 5.

Концентрация на выходе из магнитного сепаратора может быть равна исходной при сбросе осадка в систему, что является типичной

ситуацией для магнитных сепараторов. Концентрацию раствора изменили сразу на выходе из сепаратора, а не суммарную после смешивания с отсепарированным ранее рабочим раствором. На рис. 5 показаны концентрация и эффективность работы насадок в каждый конкретный момент, что позволяет определить пределы их работы до того, как потребуется промывка.

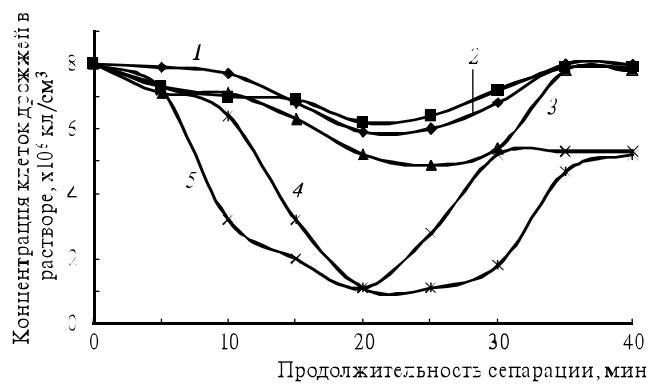


Рис. 5. Зависимость остаточной концентрации клеток дрожжей *S. cerevisiae* от продолжительности сепарации двухслойных высокоградиентных ферромагнитных насадок: 1 – никелированная сетка без дендритов; 2 – то же с дендритами, электроосажденными на предварительно намагниченную сетку, $H_0=280 \text{ kA/m}$; 3 – то же с дендритами, электроосажденными во внешнем магнитном поле, $H_0=280 \text{ kA/m}$; 4 – то же с дендритами, электроосажденными на предварительно намагниченную сетку, $H_0=560 \text{ kA/m}$; 5 – то же с дендритами, электроосажденными во внешнем магнитном поле, $H_0=560 \text{ kA/m}$.

Из рис. 4 видно, что среднее значение количества клеток в растворе после сепарации ВГФН, полученных в магнитном поле напряженностью 560 кА/м, уменьшилось с $8 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^6$ кл./ cm^3 , т.е. ВГФН извлекали 87,5% магнитомечеными дрожжей.

По полученным данным рассчитаны количественные показатели работы каждого типа насадок, такие, как максимальная эффективность извлечения магнитных примесей и оптимальное время работы, после которого необходимо проводить промывку ВГФН (таблица). В реальных очистных системах используют ВГМС с насадками, содержащими десятки и сотни слоев. Такие насадки имеют большую емкость и обеспечивают высокую степень очистки рабочих сред от ионов тяже-

лых металлов. Очистку ВГФН проводят путем их промывки обратным потоком воды после отключения МП (электромагниты), или выводом магнитной системы из зоны насадки (постоянные магниты) [11, 13].

Количественные показатели работы высокоградиентных ферромагнитных насадок разных типов

Показатель	Тип ВГФН				
	1	2	3	4	5
Эффективность насадок, %	20	30	40	90	90
Оптимальное время работы, мин	20	20	30	20	30

Выводы. Впервые разработан недорогостоящий и эффективный метод изготовления ВГФН с разветвленной самоподобной структурой поверхности для магнитных сепараторов, предназначенных для очистки сточных вод с использованием электроосаждения никеля на ферромагнитную основу. Экспериментально показаны преимущества таких ВГФН по сравнению с традиционными насадками, например стальной сеткой. При этом выявлено, что предварительное намагничивание ферромагнитной основы во внешнем магнитном поле позволяет получить ВГФН с разветвленной структурой поверхности практически с такой же эффективностью извлечения магнитоуправляемого биосорбента, как и ВГФН, изготовленной таким же способом непосредственно во внешнем магнитном поле при электроосаждении никеля на основу. Это значительно облегчает технологический процесс изготовления ВГФН и удешевляет его, обеспечивая при этом максимальную эффективность работы насадки.

Резюме. Досліджено ефективність роботи високоградієнтних феромагнітних насадок магнітного фільтра, отриманих методом магнітоелектролізу при різних параметрах процесу. Досліджена ефективність кожного типу насадок, використовуючи магнітокерований бісорбент на основі дріжджів *S.cerevisiae* і наномагнетиту. Вивчена морфологія насадок при різних параметрах електроосадження, таких як величина зовнішнього магнітного поля і умов намагнічування основи насадки. Виміряні кількісні показники роботи кожного типу насадок,

такі як максимальна ефективність вилучення магнітокерованого біосорбенту із сточних вод і оптимальний час роботи насадок, що були виготовлені.

S.V. Gorobets, N.A. Mykhailenko

HIGH GRADIENT FERROMAGNETIC MATRICES FOR WASTE WATER PURIFICATION, OBTAINED BY MAGNETOELECTROLYSIS METHOD

Summary

The article deals with the research of the high gradient ferromagnetic matrices working efficiency for magnetic filter, obtained by magnetoelectrolysis method under various process parameters. The efficiency of every kind of the matrices were researched using magnetically operated biosorbent based on *S. cerevisiae* yeasts and nanomagnetite. The matrices surface morphology was investigated, depending on the various parameters such as external magnetic field magnitude and matrix base magnetization conditions. The quantitative characteristics of every matrices type were measured, such as the maximum removal efficiency of magnetically labeled biosorbent from waste water and optimal working time of every matrix.

Список использованной литературы

- [1] *Jacob Gh., Ciochina Al. D., Bredetean O.* // *Europ. Cells and Materials.* – 2002. – **3**. Suppl. 2. – P. 167–169.
- [2] *Hayashi S., Mishima F., Akiyama Y., Nishijima S.* // *IEEE Transact. on Appl. Superconduct.* – 2011. – **21**, N. 3. – P. 2055–2058.
- [3] *Wort L., Devlin D., Hill D., Padilla D., Prenger C.* // *Separ. Sci. and Technol.* – 2001. – **36**. – P.1335–1349.
- [4] *Inglis D.W., Riehn R., Sturm J.C., Austin R.H.* // *J. Appl. Phys.* – 2006. – **99**. – P. 08K101.
- [5] *Franzreb M., Siemann-Herzberg M., Hobley T.J., Thomas O.R.* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2006. – **70**. – P. 505–516.
- [6] *Watson J.H.P., Ellwood D.C.* // *Miner. Eng.* – 1994. – **7**, Iss. 8. – P. 1017–1028.
- [7] *Moeser G.D., Roach K.A., Green W.H., Laibinis P.E., Hatton T.A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – **41**. – P. 4739–4749.

- [8] *Cotten G.B.* Magnetic separations with magnetite: theory, operation, and limitations // Technical Report. – Idaho National engineering and environmental laboratory. – Idaho Falls, ID (US), 2000. – 159 p.
- [9] *Ebner A. D., Ritter J. A., Ploehn H. J* // Separ. and Purif. Technol. – 1997. – **11**. – P. 199–210.
- [10] *Gorobets S.V., Gorobets O.Yu.* // J. Water Chem. and Technol. – 2003. – N 6. – P. 1–7.
- [11] *Сандуляк А.В.* // Энергетика и электрофикация. – 1982. – № 3. – С. 12–15.
- [12] *Горобець С.В.* // Изв. ВУЗов. Машиностроение. – 1991. – № 1/3, С. 133–137.
- [13] *Горобець С.В., Горобець О.Ю.* Основи біомедичного застосування високотрадієнтної магнітної сепарації /Підручник. – К.: Арістей, 2010. – 265 с.
- [14] *Горобець С.В., Карпенко Ю.В., Маринченко Л.В.* // Віsn. Донецьк. нац. ун-ту, Сер. А. – 2010. – № 1.– С. 230–236.
- [15] *Massart R*// IEEE Transact. on Magnetics. – 1981. – **17**, N 2. – P. 1247–1248.
- [16] *Gorobets S.V.* // J. Magnetism and Magnetic Mat. – 2013. – P. 53–57.
- [17] *Patzak M., Dostalek P., Fogarty R.V., Safarik I., Tobin J.M* // Biotechnol. Technol. – 1997. – **11**, N 7. – P. 483–487.
- [18] *Jianlong Wang, Can Chen*// Biotechnol. Adv. – 2006 . – **24**, Issue 5.– P. 427–451.
- [19] *Горобець С.В., Горобець О.Ю., Двойненко О.К., Михайленко Н.О.* // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2010. – №3. – С. 21–25.
- [20] *Гальванические покрытия в машиностроении.* Справочник: В 2-х т./ Под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение. – 1985. – Т. 1. – 240 с.
- [21] *Пат. 66226 Україна, МПК B01D 35/06 B03C 1/02/С.В. Горобець, О.Ю. Горобець, О.К. Двойненко, Н.О. Михайленко.* – Опубл. 26.12.11, Бюл. № 24.
- [22] *Ахиезер А.И., Барьяттар В.Г., Пелетминский С.В.* Спиновые волны. – М.: Наука, 1967. – 368 с.
- [23] *Горобец Ю.И., С.В.Горобец С.В., Легенкий Ю.А., Лобода С.Н., Пименов Ю.Н.* // Віsn. Донецьк. нац. ун-ту, Сер. А. – 2008. – № 2. – С. 234–240.
- [24] *Горобець С.В., Горобець О.Ю., Двойненко О.К., Лебеда Г.Л.* // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2011. – №2. – С. 143–147.

Поступила в редакцию 06.06.2013 г.