

УДК 541.183

## Изучение сорбентов, полученных из сапропелей озер Качкульня и Барчин (Новосибирская обл.)

И. П. ИВАНОВ<sup>1</sup>, В. И. ШАРЫПОВ<sup>1</sup>, А. В. РУДКОВСКИЙ<sup>1</sup>, О. П. ТАРАН<sup>2,3</sup>, В. Д. СТРАХОВЕНКО<sup>4</sup>, Б. Н. КУЗНЕЦОВ<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660036 (Россия)

E-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630073 (Россия)

<sup>4</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

<sup>5</sup>Сибирский федеральный университет,  
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 14.02.14; после доработки 04.04.14)

### Аннотация

Методами термохимической активации гидроксидом калия и одностадийной карбонизации-активации водяным паром получены пористые материалы из сапропелей озер Новосибирской области органического (оз. Качкульня) и органоминерального (оз. Барчин) типов, а также из твердых остатков их терморазложения в этаноле. Исследованы текстурные и адсорбционные свойства пористых материалов. Установлено, что путем термохимической активации сапропелей органического типа можно получать пористые материалы с удельной поверхностью до 618 м<sup>2</sup>/г, суммарным объемом пор 0.26 см<sup>3</sup>/г (по БЭТ), сорбционной активностью по йоду и метиленовому голубому 58.9 % и 189.1 мг/г соответственно. Показано, что эти материалы можно использовать в качестве органоминеральных сорбентов в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и воздуха от паров низкомолекулярных углеводородов.

**Ключевые слова:** озерный сапропель, термощелочная активация, карбонизация-активация водяным паром, пористые материалы, сорбенты

### ВВЕДЕНИЕ

Сапропели – донные отложения водоемов, образующиеся из остатков отмерших растений и животных организмов, а также из минеральных веществ биохимического и геохимического происхождения. Нижняя граница содержания в них органических веществ составляет 15 % в расчете на абсолютно сухую массу

сапропеля. По данным [1], выявленные запасы сапропелей в России превышают 250 млрд м<sup>3</sup>, а прогнозные ресурсы сапропелей Юго-Западной Сибири – 17 млрд т [2].

Сапропели находят применение в сельском хозяйстве, медицине, косметологии, строительстве и т. д. Экстракты сапропелей, полученные с использованием органических растворителей и сверхкритического оксида

углерода, содержат витамины В, С, D, аминокислоты и ряд других биологически активных веществ [3–7]. Установлено, что жидкие продукты пиролиза сапропеля обладают антиокислительными свойствами [5].

Разрабатываются термические и термохимические способы получения жидких продуктов из сапропелей, которые потенциально могут служить сырьем для производства химических веществ. Так, при терморастворении в органических растворителях сапропелей из водных объектов Омской области максимальная степень конверсии в декалине составляет 83 мас. % (при 450 °С), в антраценовом масле – 77 мас. % (при 450 °С) [8], в нефтяном остатке – 72 мас. % (при 430 °С) [9]. Показано, что в продуктах терморастворения содержится до 68 мас. % фенолов, до 22 мас. % органических оснований и до 20 мас. % органических кислот.

Предложены комбинированные методы переработки сапропелей в востребованные продукты [8]. В процессе пиролиза сапропелей в инертной атмосфере образуется более 20 % жидких продуктов (в расчете на сухое вещество), которые включают широкий набор различных органических веществ. При этом из твердых остатков деструкции сапропелей прокаливанием при 500–900 °С в инертной атмосфере получены органоминеральные сорбенты. Удельная поверхность полученных твердых продуктов из высокозольных сапропелей достигает 40–50 м<sup>2</sup>/г, из сапропелей органического типа – 150–190 м<sup>2</sup>/г. Дополнительная активация водяным паром приводит к увеличению удельной поверхности до 500–600 м<sup>2</sup>/г, при этом удельный объем пор достигал значений 1.5–1.7 см<sup>3</sup>/г [8].

Органоминеральные сорбенты из сапропелей могут быть использованы для комплексной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических веществ. Сравнительные испытания сорбентов, полученных из сапропелей Омской области, показали, что способность материала из высокозольного сапропеля сорбировать органические вещества и тяжелые металлы из воды выше по сравнению с сорбентом из низкокзольного сапропеля органического типа [10].

Ранее было установлено, что эффективный метод получения жидких продуктов из

сапропелей – терморастворение их в этаноле. Установлено, что температура процесса оказывает существенное влияние на степень конверсии органического вещества (ОВ) сапропеля и выход экстрагируемых продуктов. С увеличением температуры от 200 до 400 °С степень конверсии ОВ сапропеля органического типа повышается в 1.8 раза и достигает 69.7 мас. %, а выход экстрагируемых продуктов уменьшается в 1.5 раза и составляет 27.4 мас. % [11].

Цель данной работы заключалась в изучении сорбционных свойств пористых материалов, полученных методами карбонизации-активации водяным паром и термохимической щелочной активацией сапропелей озер Новосибирской области органического (оз. Качкульня) и органоминерального (оз. Барчин) типов, а также из твердых продуктов их терморастворения в этаноле.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пористых материалов использовали образцы воздушно-сухих сапропелей озер Качкульня (С-1) и Барчин (С-2) Новосибирской области (фракция менее 0.2 мм), а также твердые продукты термического растворения сапропелей в этаноле. Осуществлялось оно во вращающемся автоклаве вместимостью 0.25 л при температурах 200–400 °С [11]. После эксперимента жидкие продукты превращения сапропеля выделяли экстракцией этанолом. Остаток на фильтре высушивали до постоянной массы и использовали в качестве сырья для получения пористых материалов. Выбраны следующие образцы: остатки терморастворения сапропеля С-1 при 200 °С (ОТ200-1), 300 °С (ОТ300-1), 400 °С (ОТ400-1), а также сапропеля С-2 при 300 °С (ОТ300-2).

Эксперименты по одностадийной карбонизации-активации водяным паром сапропелей и продуктов их терморастворения проводили в псевдоожиженном слое в металлическом реакторе из нержавеющей стали длиной 500 мм и диаметром 43 мм. Загрузка образцов сапропелей и продуктов их термического растворения составляла 50 г. Подъем температуры реактора производили со скоростью 30 °С/мин. По достижении температуры

350 °С начинали подачу водяного пара в реактор. При повышении температуры в реакторе до 800 °С производили изотермическую выдержку в течение 0.5 ч. Далее подачу водяного пара прекращали, реактор охлаждали до комнатной температуры, после чего образец пористого материала извлекали из реактора. Расход воды на активацию составлял 100 мл/ч.

Термохимическую щелочную активацию образцов сапропелей производили гидроксидом калия при массовом соотношении сырье/щелочь = 1 : 3 со скоростью подъема температуры 10 °С/мин до 800 °С согласно методике, описанной в [12], и последующей изотермической выдержкой в течение 1 ч в атмосфере аргона.

Элементный состав исходных сапропелей определяли с использованием анализатора C,H,N,S,O Vario EL Cube (Elementar Analysensystem GmbH, Германия). Химический состав минеральной части сапропелей анализировали рентгенофлуоресцентным методом с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра EDS XFS Ranger фирмы Bruker. Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью дифрактометра ARL X'TRA, в диапазоне углов  $2\theta = 5-65^\circ$ .

Удельную поверхность ( $S_{БЭТ}$ ) и объем пор ( $V_{пор}$ ) образцов определяли по стандартной методике, основанной на измерении равновесной адсорбции азота при 77 К и  $P/P_0 = 0.2$ . Измерения проводили с использованием анализатора удельной поверхности "Сорбтометр-М".

Адсорбционную активность образцов по йоду ( $I_2$ ) и по метиленовому голубому (МГ) определяли по ГОСТам 6217-74 и 4453-74 соответственно.

Активность пористых материалов в сорбции низкомолекулярных углеводородов оценивали по их способности адсорбировать пары бензола в стационарных условиях равновесного заполнения пор. Для проведения анализа отбирали навеску образца 0.5 г, высушивали до постоянной массы при температуре 102-110 °С. Высушенный образец в стеклянном бюксе с открытой крышкой помещали на решетку эксикатора, на дно которого наливали бензол, и выдерживали при температуре 25 °С в течение 1, 3, 5, 7 и 24 ч. По окончании процесса сорбции образец закрывали крышкой и взвешивали с точностью до

0.0001 г. По изменению массы образца определяли количество сорбированного бензола.

Для определения сорбции тяжелых металлов на пористых материалах навеску образца (0.5 г) сушили в течение 2 ч при 110 °С в бюксах. После охлаждения в эксикаторе образцы взвешивали с точностью до 0.2 мг и помещали в колбы с притертыми пробками вместимостью 150 мл. Затем в колбы наливали по 50 мл исходного раствора, содержащего ионы  $Cd^{2+}$  (125 мг/л),  $Pb^{2+}$  (132.5 мг/л) и  $Cu^{2+}$  (75 мг/л). Образцы встряхивали непрерывно в течение 44 ч при  $(20 \pm 2)$  °С. После завершения процесса сорбции пористые материалы отфильтровывали, а отфильтрованную воду анализировали на содержание ионов тяжелых металлов.

Анализ содержания ионов тяжелых металлов в исходном растворе и фильтратах после сорбции проводили методом масс-спектрометрии на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС Agilent 7500A). Проба распылялась в камере в виде сухого аэрозоля, впрыскивалась в плазменный факел. Время накопления сигнала по одной массе 0.1 с, шаг сканирования 0.1 у. е. (углеродных единиц). Градуировка массовой шкалы производилась по фирменным туневым растворам (Agilent Technologies 31-окт-2010). Обработку результатов проводили с использованием программы Chemstation в режиме Semi Q по пяти точкам на пик.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что выбранные образцы сапропелей существенно различаются по своему составу. Сапропель органического типа С-1 (оз. Качкульня) ха-

ТАБЛИЦА 1

Зольность и элементный состав образцов сапропелей оз. Качкульня (С-1) и оз. Барчин (С-2)

Образцы	Содержание, мас. %				
	С	Н	S	О	N
С-1	43.3	5.1	4.6	32.2	3.0
С-2	22.8	3.3	3.2	18.6	2.0

Примечание. В расчете на абсолютно сухую массу сапропеля.

ТАБЛИЦА 2

Химический состав минеральной части образцов сапропелей С-1 и С-2, мас. %

Компоненты	Содержание в образце	
	С-1	С-2
Na <sub>2</sub> O	1.83	0.34
MgO	12.0	4.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.32	3.83
SiO <sub>2</sub>	29.10	27.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.21	0.38
SO <sub>3</sub>	23.50	7.57
Cl	0.23	0.47
K <sub>2</sub> O	1.36	0.63
CaO	17.80	51.40
TiO <sub>2</sub>	0.59	0.20
MnO	–	0.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.30	2.52
SrO	0.31	0.37

характеризуется повышенным содержанием углерода и кислорода и относительно невысоким содержанием минеральных веществ (табл. 1). Зольность его равна 16.3 мас. %, что гораздо меньше по сравнению с зольностью сапропеля органоминерального типа оз. Барчин (С-2) – более 42 мас. %.

ТАБЛИЦА 3

Содержание минеральных веществ, текстурные и адсорбционные свойства пористых материалов из сапропелей и твердых продуктов их экстракции этанолом

Образцы	Содержание минеральных веществ, мас. %	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор $V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	Сорбция	
				$I_2$ , %	МГ, мг/г
<i>Карбонизация-активация водяным паром</i>					
ПМ из С-1	63.5	236	0.10	39.1	88.3
ПМ из С-2	92.8	7	0.01	5.9	3.3
<i>Термохимическая щелочная активация</i>					
ПМ из С-1	58.2	618	0.26	58.9	189.1
ПМ из С-2	89.7	64	0.03	2.6	14.2
<i>Карбонизация-активация водяным паром</i>					
ПМ ОТ200-1	65.1	261	0.11	44.6	105.3
ПМ ОТ300-1	75.5	234	0.10	39.4	28.5
ПМ ОТ400-1	77.2	158	0.01	42.6	10.0
ПМ ОТ300-2	92.2	11	0.01	47.0	4.2
БАУ-А [13]	–	>500	1.6*	60.0	77.0
ДАК [13]	–	700–800	1.4*	30.0	53.0

\* Суммарный объем пор по воде.

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, в составе минеральной части сапропеля С-2 преобладает кальций (более 51 мас. % в расчете на СаО). Основные элементы минеральной части сапропеля С-1 – кремний, кальций и магний (табл. 2). Кроме того, минеральная часть сапропеля С-1 характеризуется высоким содержанием серы (23.5 мас. % в расчете на SO<sub>3</sub>). По результатам РФА, минеральные компоненты сапропеля С-1 представлены главным образом кварцем с небольшой примесью пирита, плагиоклаза, слюды. В минеральной части сапропеля С-2 доминирует низкомагниевого кальцит (~80 % от массы минеральной части).

В ходе карбонизации-активации паром и термохимической щелочной активации выбранных образцов в них значительно возрастает содержание минеральных веществ. Очевидно, что наблюдаемые изменения связаны с термическим превращением органической массы образцов в летучие продукты. Пористые материалы (ПМ), полученные из высокозольного сапропеля С-2, содержат примерно на 30 мас. % больше минеральных веществ по сравнению с материалами из сапропеля С-1 (табл. 3). Предварительная обработка сапропеля С-1 методом термического растворе-

ние в этаноле при 200 °С не оказывает существенного влияния на содержание минеральных компонентов в полученном из него ПМ. Увеличение температуры терморастворения до 300 и 400 °С сопровождается ростом содержания минеральных компонентов в ПМ на 10–12 мас. % (см. табл. 3).

В табл. 3 приведены, кроме того, результаты исследования текстурных и адсорбционных свойств ПМ, которые получены различными методами из сапропелей и твердых остатков их терморастворения. Для сопоставления здесь же указаны соответствующие характеристики ряда промышленных углеродных сорбентов, полученных на основе древесного сырья (БАУ-А, ДАК). Видно, что образцы на основе сапропеля органического типа С-1 характеризуются более развитой удельной поверхностью и большим объемом пор. Самые высокие значения этих показателей получены при использовании метода щелочной активации: 618 м<sup>2</sup>/г и 0.26 см<sup>3</sup>/г для удельной поверхности и объема пор соответственно. Для этих же образцов получены наиболее высокие значения сорбционной активности по йоду (58.9 %) и по МГ (189.1 мг/г).

Температура термического растворения сапропелей в этаноле оказывает значительное влияние на текстурные и сорбционные свойства ПМ, полученных при парогазовой активации образующихся твердых остатков. Повышенные показатели суммарного объема пор (0.11 см<sup>3</sup>/г) и удельной поверхности (261 м<sup>2</sup>/г) демонстрирует образец ПМ на основе остатка терморастворения сапропеля С-1 при температуре 200 °С. При этом его сорбционная активность по йоду (44.6 %) и МГ (105.3 мг/г) оказалась выше по сравнению с ПМ, полученным при активации исходного сапропеля. Повышение температуры терморастворения сапропеля С-1 в этаноле сопровождается снижением величин  $S_{БЭТ}$ ,  $V_{пор}$  и, как следствие, сорбционной активности полученных ПМ. Минимальными значениями пористой структуры и сорбционных свойств характеризуется образец, полученный из остатка экстракции этанолом органоминерального сапропеля С-2 при 300 °С.

Из данных табл. 3 следует, что ПМ, полученные методами карбонизации-активации па-

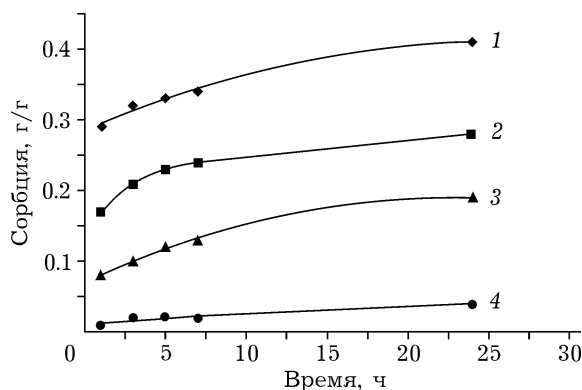


Рис. 1. Динамика сорбции бензола на пористых материалах, полученных при активации сапропелей: 1 – щелочная активация С-1; 2 – карбонизация-активация паром С-1; 3 – щелочная активация С-2; 4 – карбонизация-активация паром С-2.

ром и щелочной активации сапропеля органического типа С-1, а также методом карбонизации-активации паром остатка его экстракции С-1 этанолом при 200 °С, проявляют сорбционную активность по йоду и МГ, сопоставимую с промышленными образцами сорбентов.

Сорбционная активность ПМ из высокозольного сапропеля С-2 по йоду и МГ намного ниже по сравнению с ПМ из сапропеля С-1, что соответствует данным испытания сорбционной активности ПМ на основе сапропелей озер Омской области органического и высокозольного органоминерального типов [8].

Результаты изучения активности ПМ по сорбции паров бензола приведены на рис. 1 и 2. Видно, что образцы, полученные из сапро-

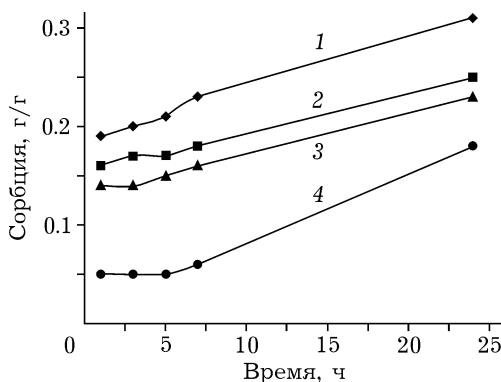


Рис. 2. Динамика сорбции бензола на пористых материалах, полученных методом карбонизации-активации паром твердых остатков терморастворения в этаноле сапропеля: 1–3 – органического типа С-1 при 200 (1), 300 (2) и 400 °С (3); 4 – органоминерального типа С-2 при температуре 300 °С.

пеля органического типа С-1, проявляют более высокую активность в этом процессе. Максимальной величиной сорбции (до 0.41 г/г) характеризуется образец, полученный из сапропеля С-1 методом термохимической щелочной активации. В ряду ПМ на основе остатков термического растворения сапропелей максимальную активность (0.31 г/г) демонстрирует образец, полученный из остатка при 200 °С. Следует отметить, что пористые углеродные материалы, широко используемые за рубежом в промышленных фильтровальных процессах, имеют сорбционную емкость по бензолу 0.3–0.4 г/г [14]. Для отечественных активных углей марок СКТ-3 и СКТ-10 сорбционная активность по бензолу равна 0.26 и 0.22 г/г соответственно [15, 16].

Результаты испытания образцов ПМ в сорбции из водных растворов ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  показали, что наиболее высокой активностью отличается образец, полученный методом термохимической щелочной активации сапропеля органического типа С-1. Остальные образцы, за исключением ОТ300-1 (из остатка терморазложения в этаноле сапропеля С-1 при 300 °С), проявили хорошую активность в сорбции ионов кадмия. В отношении ионов  $\text{Pb}^{2+}$  сорбционную активность демонстрируют продукты щелочной активации сапропелей органического (С-1) и органоминерального (С-2) типов, а также ПМ, полученный активацией паром твердого остатка термического растворения сапропеля органоминерального типа (С-2). Известно, что его минеральная часть представлена преимущественно кальцитом (табл. 4). Повышенную активность в сорбции тяжелых металлов ПМ, полученного из высокозольного сапропеля с высоким содержанием кремния, отмечали авторы работы [10].

ропелей органического (С-1) и органоминерального (С-2) типов, а также ПМ, полученный активацией паром твердого остатка термического растворения сапропеля органоминерального типа (С-2). Известно, что его минеральная часть представлена преимущественно кальцитом (табл. 4). Повышенную активность в сорбции тяжелых металлов ПМ, полученного из высокозольного сапропеля с высоким содержанием кремния, отмечали авторы работы [10].

## ВЫВОДЫ

1. Методы термохимической активации гидроксидом калия и одностадийной карбонизации-активации водяным паром могут быть использованы для получения пористых материалов из сапропелей озер Новосибирской области органического и органоминерального типов, а также из твердых остатков их терморазложения в этаноле. Путем термохимической активации сапропелей органического типа можно получать ПМ с удельной поверхностью 618 м<sup>2</sup>/г и суммарным объемом пор 0.26 см<sup>3</sup>/г (по БЭТ), сорбционной активностью по йоду 58.9 % и метиленовому голубому 189.1 мг/г.

2. Пористые материалы, полученные из сапропеля органического типа, а также из остатка его терморазложения в этаноле при 200 °С, по сорбционной емкости паров бензола в стационарных условиях равновесного заполнения пор (до 0.41 г/г) сопоставимы с зарубежными и отечественными промышленными углеродными сорбентами.

3. Полученные в работе пористые материалы могут быть использованы в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и воздуха от паров низкомолекулярных углеводородов.

4. Комплексная переработка сапропелей, включающая предварительную экстракцию активных компонентов этанолом и последующую карбонизацию-активацию водяным паром твердого остатка, может стать основой для создания безотходного производства химических веществ и ПМ, обладающих бифункциональными свойствами в процессах очистки

ТАБЛИЦА 4

Содержание ионов тяжелых металлов в растворе после сорбции на пористых материалах, полученных из сапропелей и твердых остатков их терморазложения в этаноле

Образцы	Содержание, мг/л		
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
<i>Термохимическая щелочная активация</i>			
ПМ из С-1	н/о	н/о	н/о
ПМ из С-2	0.1	н/о	н/о
<i>Карбонизация-активация водяным паром</i>			
ПМ из С-1	0.3	н/о	24
ПМ из С-2	0.1	н/о	22.3
<i>Карбонизация-активация водяным паром</i>			
ПМ ОТ200-1	0.1	н/о	0.2
ПМ ОТ300-1	0.6	0.3	0.4
ПМ ОТ400-1	0.3	н/о	0.4
ПМ ОТ300 -2	0.1	н/о	н/о

Примечание. н/о – не обнаружено (предел обнаружения 0.1 мг/л).

ки сточных вод от ионов тяжелых металлов и газов от углеводородов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Косов В. И. Сапропель. Ресурсы, технологии, геоэкология. СПб.: Наука, 2007. 224 с.
- 2 URL: <http://www.copah.info/articles/opinion/mif-obsplodnykh-nedra>
- 3 Vysokogorskii V. E., Nozdrunova A. A., Plaksin G. V., Krivonos O. I., Mkrtchan O. Z., Petrosyan L. Yu. // Pharm. Chem. J. 2009. Vol. 43, No. 4. P. 191.
- 4 Krivonos O. I., Plaksin G. V. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 4, No. 8. P. 1171.
- 5 Ноздрунова А. А., Кривонос О. И., Высокогорский В. Е., Плаксин Г. В., Чернышев А. К. // Химия раст. сырья. 2008. № 4. С. 141.
- 6 Пат. 2139710 РФ, 1999.
- 7 Юдина Н. В., Писарева С. И., Пынченков В. И., Лоскутова Ю. В. // Химия раст. сырья. 1998. № 4. С. 33.
- 8 Плаксин Г. В., Кривонос О. И. // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI, № 4. С. 140.
- 9 Кузнецов Б. Н., Тарабанько В. Е., Черняк М. Ю., Береговцова Н. Г., Шарыпов В. И., Милошенко Т. П., Плаксин Г. В. // Химия раст. сырья. 2004. № 1. С. 35.
- 10 Kovalenko G. A., Adeeva L. N. // Chem. Sustain. Dev. 2010. Vol. 18, No. 2. P. 181.
- 11 Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Таран О. П., Кузнецов Б. Н. // Тез. докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. "Альтернативные источники сырья и топлива" (АИСТ-2013). Минск, Беларусь, 2013. С. 71.
- 12 Mikova N. M., Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V. // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2009. No. 1. P. 3.
- 13 ГОСТ 6217-74. Уголь активный, древесный дробленый. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1974.
- 14 Lillo-Rodenas M. A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. // Adsorption. 2011. Vol. 17. P. 473.
- 15 ТУ 6-16-2727-84. Уголь активный СКТЗ. 1984. 25 с.
- 16 ТУ 6-16-2266-78. Уголь активный СКТ10. 1978. 21 с.