

УДК 662.613.5:544.723:543.4

Изучение состава и структуры микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС и их сорбционных свойств для извлечения нефтепродуктов из загрязненных вод

Н. В. ЖУРАВЛЕВА¹, Р. Р. ПОТОКИНА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{2,3,4}, Н. В. ШИКИНА³, Г. В. БОЛДЫРЕВ⁵

¹ОАО “Западно-Сибирский испытательный центр”,
ул. Орджоникидзе, 9, Новокузнецк 654006 (Россия)

E-mail: main@zsic.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

³Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: zri@catalysis.ru

⁴Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,
ул. Весенняя, 28, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

⁵ООО “ВЭЙ-групп”,
ул. Декабристов, 36, Красноярск 660021 (Россия)

E-mail: geboldyrev@yandex.ru

(Поступила 08.04.14)

Аннотация

Исследованы физико-химические свойства микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС. Фазовый состав образцов микросфер представлен смесью фаз муллита $Al_6Si_2O_{13}$, кварца SiO_2 и аморфной стеклофазы, с преобладанием фазы муллита. Рассмотрена возможность применения этого материала в качестве сорбента. Определена максимальная емкость по нефтепродуктам, которая достигает 100 мас. %. Выполнены опыты по извлечению нефтепродуктов из модельных загрязненных вод. Степень очистки воды от поверхностного слоя нефтепродуктов составляет 99.99 мас. %. Изучено влияние высокотемпературной обработки микросферы на сорбционную способность по нефтепродуктам. Показано, что оптимальная температура термообработки равна 250 °С, а после прокаливания при температурах 400 и 600 °С материал теряет способность собирать нефтяную пленку с поверхности воды.

Ключевые слова: зола уноса, микросфера, сорбент, очистка воды, очистка от нефтепродуктов

ВВЕДЕНИЕ

Основные источники загрязнения объектов окружающей среды нефтью и нефтепродуктами – нефтедобывающие предприятия, системы перекачки и транспорта. Только по Рос-

сии потери нефти из-за аварийных ситуаций и несоблюдения технологической дисциплины достигают 4.8 млн т ежегодно [1].

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее токсичных веществ, загрязняющих природные воды. Для воды водоемов

рыбохозяйственного назначения ПДК нефтепродуктов в воде составляет 0.05 мг/дм^3 , для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования – 0.3 мг/дм^3 [2–4]. Наибольшую сложность и угрозу представляют разливы нефти на поверхности воды.

В связи с этим актуальны мероприятия, направленные на быструю локализацию и сбор разливов нефти. Один из эффективных методов очистки загрязненных вод – сорбционный. К сорбентам, обеспечивающим очистку воды от нефтепродуктов, предъявляются особые требования. Сегодня в мире производится или используется для ликвидации разливов нефти около 200 различных сорбентов, которые подразделяются на неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические [5]. Качество сорбентов определяется главным образом их емкостью по отношению к нефти, степенью гидрофобности, плавучестью после сбора нефти, возможностью десорбции нефти, регенерации и утилизации сорбента.

В данной работе изучены сорбционные свойства сорбента, полученного из микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС, и перспективы его использования для сбора нефтепродуктов с поверхности воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбраны микросферы золы уноса Южно-Сахалинской ГРЭС (сорбент КАСС), представляющие собой полые ценосферы с насыпной плотностью $300\text{--}400 \text{ кг/м}^3$. Образцы выделены из летучей золы от сжигания углей Лопатинского месторождения, отобранной на хвостохранилище Южно-Сахалинской ГРЭС.

Распределение частиц микросфер по размерам определяли с использованием анализатора Analysette 22 MicroTec plus (Fritsch, Германия), который позволяет проводить измерения в диапазоне $0.08\text{--}2000 \text{ мкм}$. Диспергирование материала проводили в жидкой среде (вода) с добавкой поверхностно-активного вещества. При диспергировании в жидкой среде материал пробы вводится в замкнутый жидкостный циркуляционный контур и затем непрерывно перекачивается через

измерительную ячейку. Во время перекачки в измерительный контур интегрируется ультразвук для разрушения агломератов и получения отдельных, сепарированных частиц. Результаты измерений обработаны в программном средстве MaScontrol и представлены в виде дифференциального и интегрального распределения частиц по размерам.

Концентрации основных элементов в пробе микросферы определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, Великобритания) по аттестованной методике [6]. Для определения валового содержания элементов пробы алюмосиликатных микросфер помещали в герметичные пластиковые емкости и проводили их разложение с использованием нагревательной платформы HotBlock (Environmental Express, Великобритания) в смеси азотной, соляной и плавиковой кислот с добавлением борной кислоты.

Морфологию образцов микросферы изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем микроскопе JSM 6460LV (Jeol, Япония). Для исследований образец закрепляли на медном держателе с помощью углеродного скотча. Предварительно на поверхность образца в специальной вакуумной установке наносили тонкий проводящий слой золота толщиной $5\text{--}10 \text{ нм}$ для устранения эффектов зарядки.

Фазовый состав образца изучали с применением рентгеновского дифрактометра HZG-4C (Freiburger Präzisionmechanik) на CoK_α -монохроматизированном излучении ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$) в непрерывном режиме, в области углов по $2\theta = 15\text{--}60^\circ$.

Исследования методом низкотемпературной адсорбции азота проводили с помощью прибора ASAP-2400 (Micromeritics, США). Образец предварительно тренировали при 150°C и остаточном давлении менее 0.001 мм рт. ст. при температуре жидкого азота (77 K); по полученной изотерме адсорбции-десорбции проводили стандартную математическую обработку по методам Брунауэр – Эммет – Теллер (БЭТ) и Баррет – Джойнер – Халенда (БДХ).

Влагоемкость подготовленной микросферы (сорбента) определяли путем измерения через определенное время массы влаги, погло-

щенной сорбентом. Последний помещали в эксикатор над раствором сернокислого натрия, что обеспечивало постоянную влажность $(95 \pm 2) \%$. Влагоемкость сорбента рассчитывали как процентное отношение массы влаги к начальной массе сорбента.

При проведении лабораторных экспериментов в качестве сорбатов использовали: 1) нефть с газовым конденсатом плотностью 0.850 кг/дм^3 при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и кинематической вязкостью $9.38 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $40 \text{ }^\circ\text{C}$; 2) дизельное топливо плотностью 0.850 кг/дм^3 при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и кинематической вязкостью $4.00 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$; 3) смесь (рабочую) моторного и гидравлического масел плотностью 0.861 кг/дм^3 , кинематической вязкостью $55.93 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Плотность нефтепродуктов определяли с помощью ареометра по стандартной методике [7], кинематическую вязкость нефтепродуктов – по методике [8]. Количественное определение массовой доли влаги в сорбенте проводили гравиметрическим методом в соответствии с [9].

Для определения максимальной емкости сорбента по нефтепродуктам навеска сорбента массой 6–8 г помещалась в фарфоровую фильтровальную воронку, дно которой было выложено перфорированной пластиной. В начале опыта слив из воронки перекрывался. В воронку, заполненную сорбентом, заливали нефтепродукт до тех пор, пока он полностью не перекрывал сорбент (при этом сорбент активно поглощал нефтепродукты и не расслаивался). Сорбент выдерживали в течение 30 мин, после чего нефтепродукт сливали. На слой сорбента через прокладку устанавливали груз ($0.1–0.15 \text{ кг}$ на воронку диаметром 60 мм), который выдерживали в течение 5 мин. Далее сорбент выгружали из воронки и взвешивали на аналитических весах. Максимальная емкость по нефтепродуктам рассчитывалась по формуле $A = (m_1 - m_0)/m_0 \cdot 100 \%$ где m_0 – первоначальная масса сорбента, г; m_1 – масса сорбента после погружения в нефтепродукт, г; A – максимальная емкость по нефтепродуктам.

Селективную емкость сорбента (K_n) определяли гравиметрическим методом, насыщая сорбент нефтепродуктами в динамических условиях (с перемешиванием на водной поверхности) и рассчитывая отношение массы

поглощенных нефтепродуктов к начальной массе сорбента. Определенную навеску нефтепродукта постепенно вносили на поверхность воды, затем при постоянном перемешивании добавляли сорбент до образования пастообразной массы и осветления поверхности воды. Соотношение массы поглощенного нефтепродукта и массы сорбента принималось за величину селективной емкости.

Концентрацию остаточного нефтепродукта в воде определяли методом ИК-спектрометрии: эмульгированные и растворенные нефтепродукты выделяли из воды экстракцией CCl_4 ; хроматографически отделяли нефтепродукт от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия; количественно определяли нефтепродукт по интенсивности поглощения связей С–Н в ИК-области спектра. Определение нефтепродуктов в воде проводили методом ИК-спектрометрии по методике, описанной в [10].

Массовую долю нефтепродукта в сорбенте определяли гравиметрическим методом в соответствии с [11] или методом ИК-спектрометрии [12].

Исследование процесса сорбции нефтепродукта в статических условиях для оценки степени очистки воды выполняли следующим образом: в емкость заливали воду, содержащую определенную навеску нефтепродукта, добавляли сорбент и перемешивали суспензию с помощью механической мешалки в течение 1 ч. Затем суспензию фильтровали через фильтр. Очищенную воду собирали и определяли количество нефтепродукта.

Степень очистки воды от нефтепродукта S вычисляется по формуле

$$S = (C_0 - C)/C_0 \cdot 100 \%$$

где C_0 и C – концентрации нефтепродукта до и после сорбции соответственно, мг/дм^3 .

Навеску исходного сорбента массой 20 г прокаливали при температуре $250 \text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу, а при температурах $400, 600 \text{ }^\circ\text{C}$ – в муфельной печи. Образец выдерживали при указанных температурах в течение 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Далее образцы испытывались на селективную емкость по нефтепродуктам.

Оценка возможности отделения нефтепродуктов от сорбента проводилась с помощью лабораторной центрифуги ОП_н-ЗУХЛ 4.2.

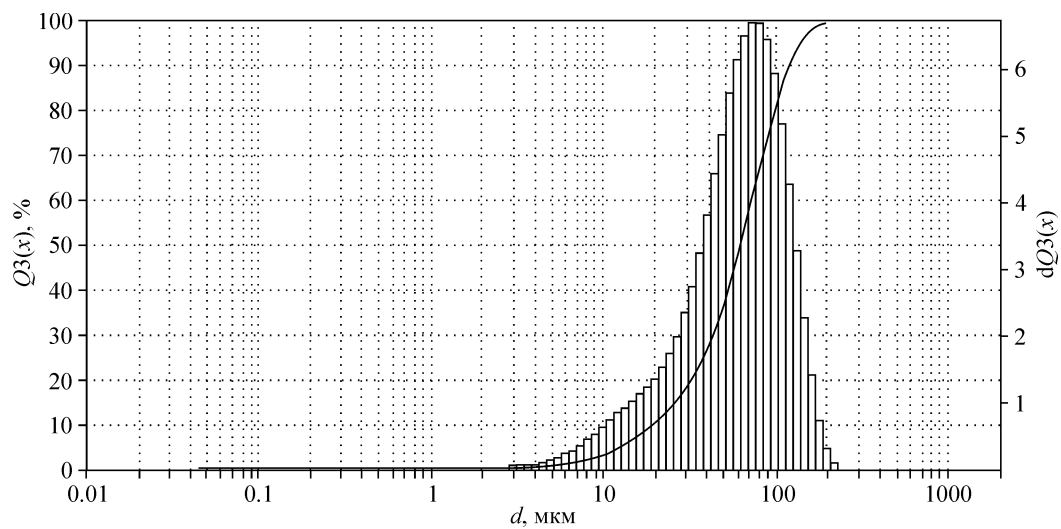


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС.

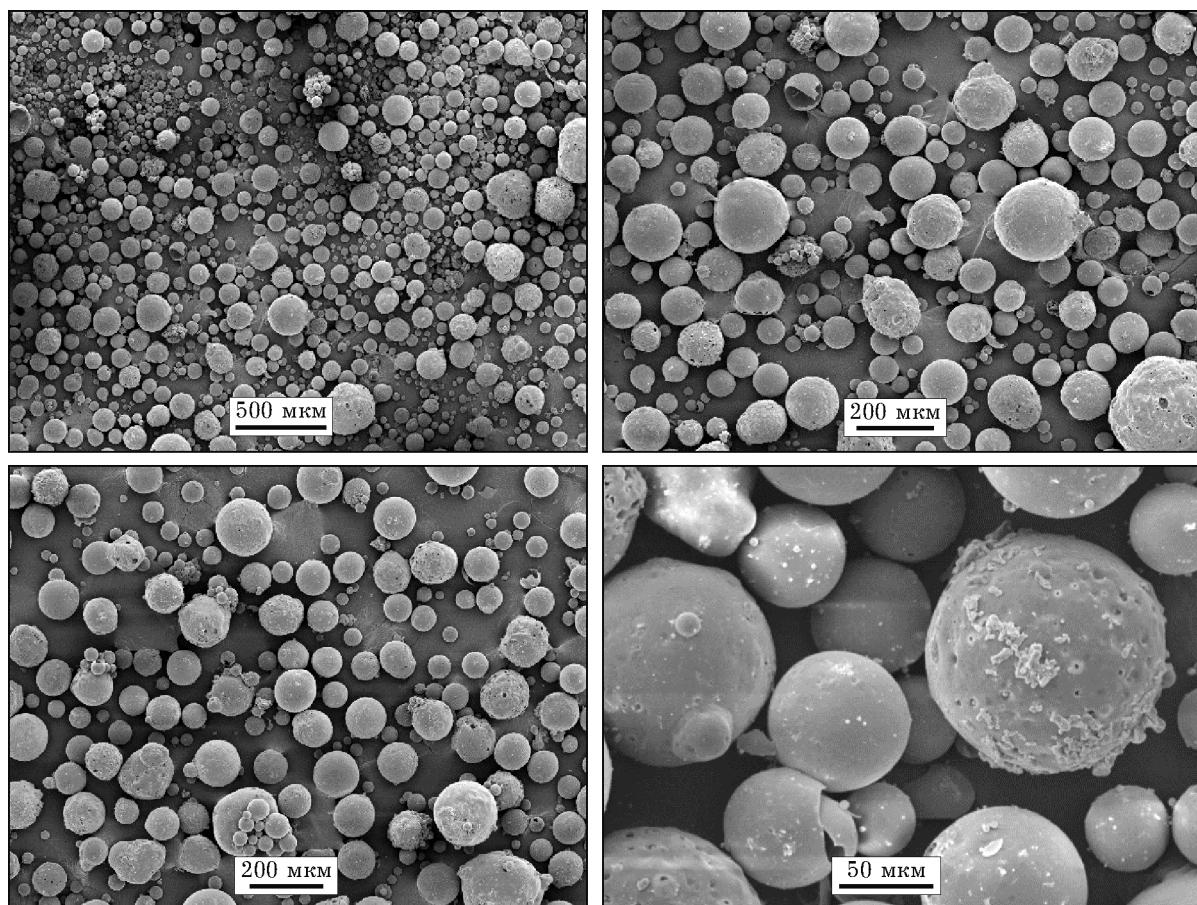


Рис. 2. СЭМ-снимки микросфер зол уноса при различном увеличении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гранулометрического анализа пробы микросфер приведены на рис. 1. Сорбент характеризуется следующим распределением частиц по размерам: 19 мкм – 10 %, 62 мкм – 50 %, 120 мкм – 90 %. Размер частиц сорбента варьирует в пределах 5–200 мкм при среднем значении 62 мкм.

СЭМ-исследования показали (рис. 2), что образец золы представлен в основном полы-

ми частицами сферической формы (ценосферы) размером от 5 до 200 мкм. Основная фракция образца сложена частицами размером примерно 100 мкм. Микросферы характеризуются неоднородными морфологическими признаками. Внешняя поверхность сфер в основном гладкая и непористая, хотя встречаются частицы с перфорированной и рельефной поверхностью, что характерно для фазы муллита. Стенки микросфер неодинаковы по толщине и структуре. Толщина оболоч-

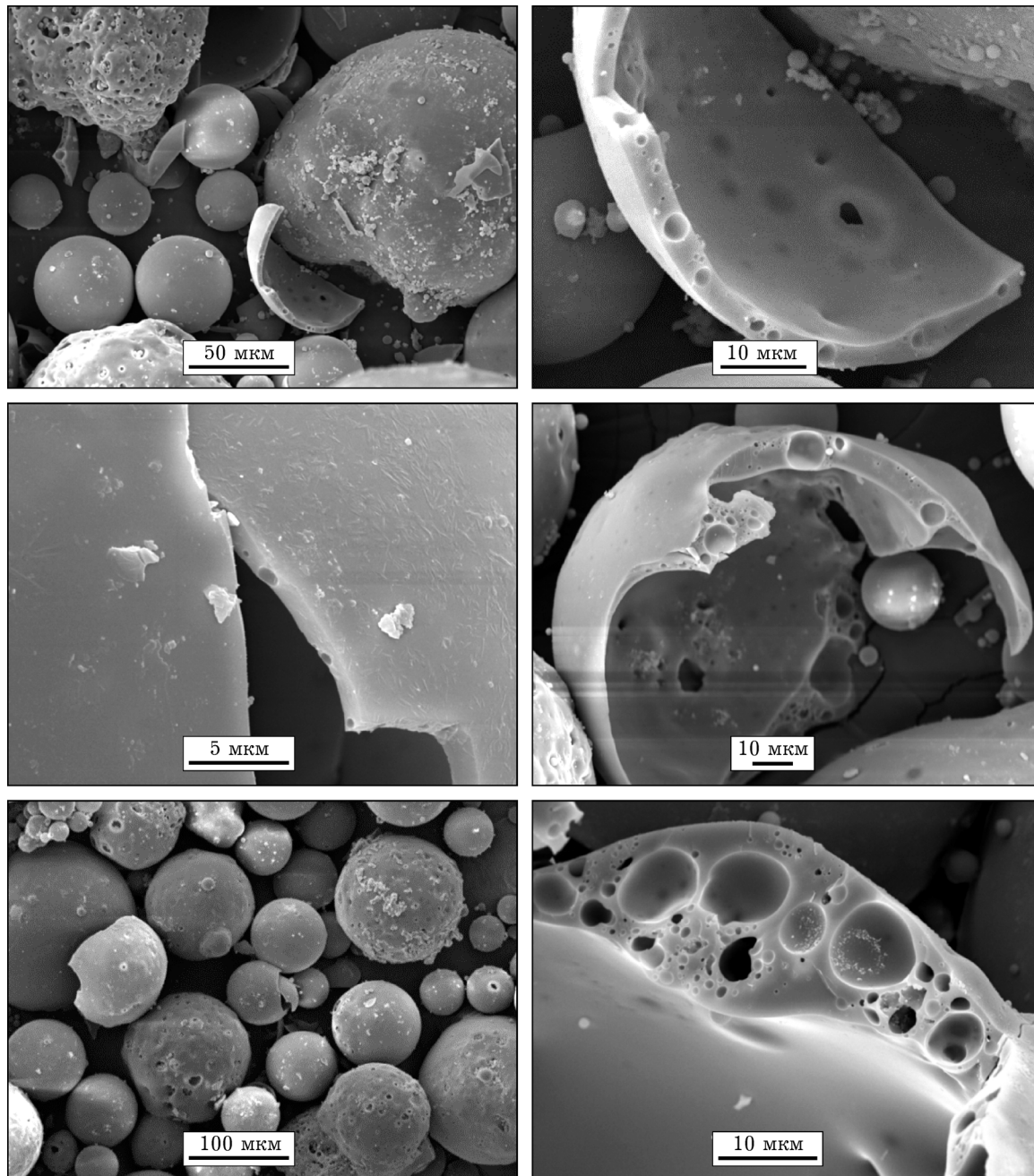


Рис. 3. СЭМ-снимки микросфер зол уноса при различном увеличении.

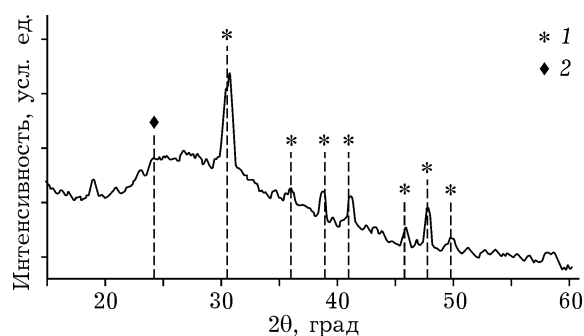


Рис. 4. Дифракционная картина образца микросфер Южно-Сахалинской ГРЭС: 1 – фаза муллита; 2 – фаза кварца; гало в области 24° – аморфная стеклофаза.

чек изменяется от единиц до десятка микрометров (рис. 3). Структура стенок стекловидная, с замкнутой системой пор. Отдельные поры имеют выходы во внутреннюю полость сфер или к внешней поверхности. На снимках СЭМ наблюдаются сферы, заполненные мелкими сферическими частицами (плеросферы).

Согласно данным рентгенографических исследований, фазовый состав образца микросфер представлен смесью фаз муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, кварца SiO_2 и аморфной стеклофазы, с преобладанием фазы муллита (рис. 4).

Исследование сорбента методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что величина удельной поверхности микросферы составляет $0.33 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0.001 \text{ см}^3/\text{г}$. На рис. 5, 6 показаны изотермы адсорбции-десорбции образца и распределение пор по размерам. По форме изотермы адсорбции-

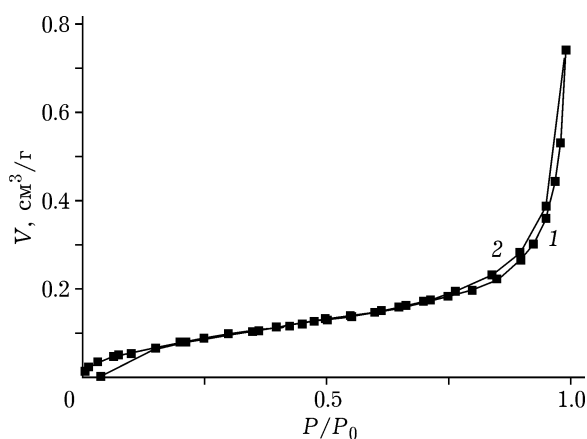


Рис. 5. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота образца микросфер.

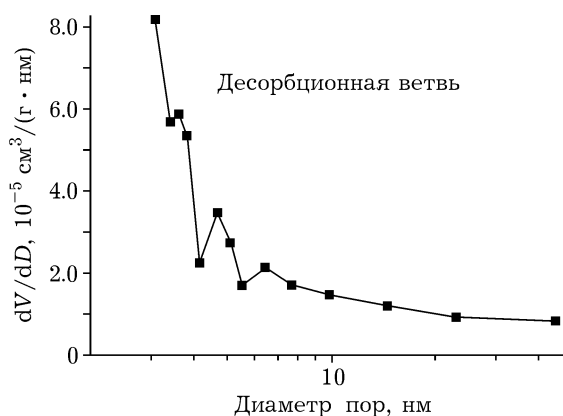


Рис. 6. Дифференциальное распределение пор микросфер зол уноса по размерам.

десорбции азота (см. рис. 5), согласно классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга и Э. Теллера, соответствуют изотермам II типа, что свойственно непористым телам или макропористым адсорбентам [14]. Образец характеризуется полимодальным распределением пор по размерам (см. рис. 6) в области мезопор (2–50 нм), количество которых в образце невелико. Максимумы распределения приходятся на поры с размерами 3.0, 3.6, 4.7 и 6.5 нм.

Определен макроэлементный состав микросфер, мас. %: SiO_2 61.08, Al_2O_3 24.46, Fe_2O_3 3.24, TiO_2 1.07, MnO 0.03, CaO 2.94, MgO 1.59, Na_2O 1.85, K_2O 1.70, P_2O_5 0.29, п.п.п. 1.54. Сорбент представляет собой алюмосиликатный материал с преобладанием оксидов кремния и алюминия, с примесями оксидов железа, титана, кальция, магния, калия и натрия.

В пробе микросфер определено содержание влаги и нефтепродуктов. Содержание нефтепродуктов в исходных микросферах зол уноса равно 1.75 % и обусловлено, по-видимому, адсорбцией нефтепродуктов из сточных вод хвостохранилища.

Для оценки возможности использования материала микросфер для сбора нефтепродуктов с поверхности воды определена влагоемкость пробы. Благодаря небольшой величине влагоемкости (0.13 %), микросферы можно использовать в качестве сорбента для удаления пленки нефтепродуктов с поверхности воды.

При определении максимальной емкости сорбента по нефтепродуктам в качестве сорбата использовали нефть. В двух параллельных экспериментах максимальная емкость A составила 100 %.

ТАБЛИЦА 1

Извлечение нефтепродуктов микросферами зол уноса из модельных растворов

Нефтепродукты	Навеска, г		K_n
	нефтепродукта	сорбента	
Нефть	9.70	10.24	0.95
Дизельное топливо	17.81	12.20	1.46
Смесь масел	8.02	8.28	0.97

Для определения селективной емкости сорбента по отношению к нефтепродуктам (нефти, дизельного топлива, смеси масел) из модельных загрязненных вод в кристаллизаторы на поверхность воды вносили навеску нефтепродукта в виде пленки на поверхности и навеску испытуемого сорбента в соотношении, близком к 1 : 1. Смесь тщательно перемешивали. Сорбент вносили порциями до тех пор, пока визуально не фиксировался момент отсутствия нефтяной пленки на поверхности. Образовавшаяся масса снималась с поверхности воды. Данные эксперимента представлены в табл. 1.

Таким образом, для однократного извлечения нефтепродукта из воды достаточно внести сорбент в соотношении, близком к 1 : 1. Причем для различных видов нефтепродуктов это соотношение отличается незначительно и слабо зависит от вязкости продукта. Опыты по извлечению нефтепродуктов из модельных загрязненных вод показали, что образцы сорбента обладают селективной емкостью в интервале 0.95–1.46 и формируют слой сорбента со связанным нефтепродуктом, который легко удаляется с поверхности воды.

Для определения остаточного содержания нефтепродуктов в воде навеску нефти вносили в воду (300 мл), нефтяную пленку удаляли с помощью сорбента и определяли остаточное содержание нефтепродуктов в воде (табл. 2).

Таким образом, степень очистки воды от поверхностного слоя нефтепродуктов в двух параллельных опытах составляет 99.99 мас. %.

Изучено влияние высокотемпературной обработки сорбента на способность сорбировать нефть. После прокаливания образца при 250 °С определено остаточное содержание нефтепродуктов в сорбенте и выполнены эксперименты по сбору поверхностного слоя нефтепродуктов. Установлено, что при исходном содержании нефтепродукта в сорбенте 1.75 % после прокаливания его содержание составило 0.61 %. Навеска нефти при этом равна 3.37 г, навеска сорбента – 3.16 г. Величина селективной емкости $K_n = 1.05$.

Таким образом, после воздействия температуры 250 °С сорбент сохраняет сорбционные свойства по отношению к нефтепродуктам.

Установлено, что после прокаливания при температурах 400 и 600 °С сорбент теряет способность собирать нефтепродукты с поверхности воды.

Для оценки возможности повторно использовать сорбент выполнены эксперименты по удалению нефтепродуктов из микросфер центрифугированием и разделением в жидкой фазе.

Для регенерации сорбента центрифугированием использовали два образца микросферы после параллельных опытов по сбору нефти с поверхности воды. Содержание нефтепродуктов в образцах до центрифугирования было равным 35.0 и 36.4 % соответственно, влажность 25 %. Образцы помещали в пробирки и центрифугировали в течение 30 мин. Результаты опытов представлены в табл. 3.

При центрифугировании наблюдалось четкое разделение на три слоя: верхний слой – сорбент со сниженным содержанием нефтепродукта, средний – нефтепродукт, нижний – вода. В верхнем слое концентрация нефтепродукта снижается с 36.4 до 28.5 % и с 35.0 до 16.9 %. Таким образом, за один цикл очистки

ТАБЛИЦА 2

Эффективность очистки воды сорбентом на основе микросфер зол уноса

Номер опыта	Масса, г		Концентрация нефтепродуктов в воде, мг/дм ³		Степень очистки воды (S), %
	нефти	сорбента	до очистки	после очистки	
1	13.69	16.12	45 633.0	3.59	99.99
2	10.56	14.40	35 200.0	3.20	99.99

ТАБЛИЦА 3

Оценка степени очистки сорбента центрифугированием

Номер опыта	Содержание нефти в пробе, %		Степень удаления из сорбента, %
	до фуговки	после фуговки	
1	36.4	28.5	21.7
2	35.0	16.9	51.7

достигнутая степень регенерации сорбента равна 21.7 и 51.7 % соответственно.

Для изучения возможности регенерации сорбента моющим раствором использовали водный 10 % раствор аммиака [15]. Сорбент с содержанием нефтепродукта 1.99 % смешивали с моющим раствором в соотношении твердое/жидкость = 1 : 2 при температуре 20 °С. При этом наблюдается частичное отделение нефтепродукта от сорбента, на поверхности раствора формируется два слоя микросферы с различным содержанием нефтепродуктов. За один цикл разделения концентрация нефтепродуктов в верхнем слое сорбента снижается с 1.99 до 0.89 %, концентрация нефтепродуктов в нижнем слое составляет 2.99–7.58 %. Таким образом, за один цикл мягкой очистки достигается степень регенерации сорбента в 55.3 %.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы физико-химические свойства микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС. Фазовый состав микросфер представлен смесью фаз муллита $Al_6Si_2O_{13}$, кварца SiO_2 и аморфной стеклофазы, с преобладанием фазы муллита. Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что микросферы характеризуются следующими параметрами пористой структуры: удельная поверхность равна $0.33 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0.001 \text{ см}^3/\text{г}$.

Методом лазерной гранулометрии показано, что размер частиц сорбента варьирует в диапазоне 5–200 мкм при среднем значении 62 мкм.

СЭМ-исследования алюмосиликатных микросфер позволили установить, что сорбент КАСС представляет собой зольные полые ксеносферы размером до 0.3 мм в основном правильной сфе-

ровидной формы, небольшое количество частиц имеет перфорированную поверхность.

2. Показано, что данный материал можно применять в качестве сорбента. Определена максимальная емкость микросфер по нефтепродуктам, которая достигает 100 мас. %. Выполнены опыты по извлечению нефтепродуктов из модельных загрязненных вод, степень очистки воды от поверхностного слоя нефтепродуктов составляет 99.99 мас. %.

3. Изучено влияние высокотемпературной обработки микросфер на сорбционную способность по нефтепродуктам. Показано, что оптимальная температура термообработки равна 250 °С, а после прокаливания при температурах 400 и 600 °С сорбент теряет способность собирать нефтяную пленку с поверхности воды. Это связано с полным выжиганием с поверхности микросфер органических компонентов, которые определяют гидрофобные свойства сорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Минаков В. В., Кривенко С. М., Никитина Т. О. // Экол. и пром-сть России. 2002. № 5. С. 7–9.
- 2 СанПиН 2.1.5.980–00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. М.: Изд-во стандартов, 2000.
- 3 Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утв. Приказом Федерального Агентства по рыболовству № 20 от 18.01.2010 г.
- 4 ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования. М.: Изд-во стандартов, 2003.
- 5 Сироткина Е. Е., Новоселова Л. Ю. // Химия уст. разв. 2005. Т. 13, № 3. С. 359–377.
- 6 ГОСТ Р 54237–2010. Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2012. 12 с.
- 7 ГОСТ 3900–85 (СТ СЭВ 6754–89). Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. М.: Изд-во стандартов, 1986. 37 с.
- 8 ГОСТ 33–2000 (ИСО 3104–94). Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. Минск: ИПК Изд-во стандартов, 2001. 20 с.
- 9 ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.58–08. Методика выполнения измерений массовой доли влаги в твердых и жидких отходах производства и потребления, почвах, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом. М.: Изд-во стандартов, 2008. 10 с.

- 10 ПНДФ 14.1:2:4.68–2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрометрии с использованием концентратомера КН-2М. М.: Изд-во стандартов, 2000. 14 с.
- 11 ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.64–10. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, отходов производства и потребления гравиметрическим методом. М.: Изд-во стандартов, 2010. 16 с.
- 12 ПНД Ф 16.1:2.2.22–98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. М.: Изд-во стандартов, 2005. 20 с.
- 13 Рылов В. Г., Гамов М. И., Чикина Н. Л. Облегченные композитные материалы из золы.
URL: http://www.geos.fedu.ru/minobr/met_8.pdf?
- 14 Вячеславов А. С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. Методическая разработка. М.: Изд-во МГУ, 2011. 65 с.
- 15 Пат. 2069184 РФ, 1996.