

УДК 662.638

DOI: 10.15372/ChUR2019159

Получение пористых материалов различного назначения из луба коры березы

М. Ю. БЕЛАШ, Е. В. ВЕПРИКОВА, И. П. ИВАНОВ, Б. Н. КУЗНЕЦОВ, Н. В. ЧЕСНОКОВ

Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск (Россия)

E-mail: belash_mikhail@mail.ru

(Поступила 15.04.19; после доработки 30.05.19)

Аннотация

Показана возможность получения полидисперсного пористого материала из луба коры березы с последующим разделением на энтеросорбент и пористую подложку. Разработана технологическая схема переработки луба коры березы, которая позволяет получать полидисперсный пористый материал с выходом 43.5 %. Фракцию размером менее 0.25 мм предложено использовать в качестве энтеросорбента, а фракцию 0.25–1.0 мм – в качестве пористой подложки для получения биокомпозитных удобрений. Установлено, что энтеросорбент из березового луба по своим свойствам не уступает промышленному энтеросорбенту “Полифепан” из гидролизного лигнина. Показано, что на основе пористой подложки можно получить комплексное биокомпозитное удобрение, обладающее ростостимулирующим действием и повышенной устойчивостью к вымыванию водой активных компонентов. Медленное вымывание макро- и микроэлементов из удобрения обуславливает эффект его пролонгированного действия. Полученное удобрение по устойчивости к вымыванию соединений фосфора и калия превосходит промышленное гранулированное удобрение марки “Кемира Универсал-2”. С учетом размера частиц, содержания лигнина и способности к набуханию пористую подложку целесообразно также применять в качестве структурирующей добавки в почву. Для получения пористых материалов различного назначения из луба коры березы предложена укрупненная установка, позволяющая перерабатывать в одном технологическом цикле до 12 кг сырья.

Ключевые слова: луб коры березы, энтеросорбент, пористая подложка, биокомпозитное удобрение

ВВЕДЕНИЕ

Береза относится к основным лесобразующим листовым породам на территории Сибири и Дальнего Востока и традиционно заготавливается в больших масштабах. Отходы коры березы, образующиеся при переработке древесины, в основном сжигаются или вывозятся в отвалы, загрязняя окружающую среду продуктами неполного сгорания и экстрактивными веществами коры. При этом березовая кора является ценным возобновляемым сырьем для производства различных материалов. Наиболее востребованный сырьевой ресурс – березовая береста, которая традиционно применяется в народных

промыслах и при производстве дегтя. Важное направление переработки бересты – получение уникальных биоактивных веществ, в частности бетулина, лупеола [1]. Луб коры березы также представляет интерес для получения дубильных веществ, красителей, ростостимулирующих веществ, сорбционных материалов [1, 2]. На его основе были получены энтеросорбенты, которые по своим сорбционным свойствам не уступают промышленным аналогам из гидролизного лигнина [1]. Следует отметить, что в Красноярском крае наметилась тенденция к сокращению гидролизных производств, негативно скажется на выпуске энтеросорбентов на основе гидролизного лигнина. В этих условиях задача поиска но-

вых видов сырья для получения сорбентов-аналогов имеет большое практическое значение. Возможность получения эффективных энтеросорбентов на основе доступных древесных отходов способствует масштабному применению этих материалов в ветеринарии для профилактики и лечения промышленных животных и птицы. Другая область применения сорбционного материала из луба – создание биокомпозитных удобрений, в которых этот материал применяется в качестве пористой подложки для нанесения питательных элементов. В работе [3] показана возможность получения фосфорно-калийного удобрения, обладающего пролонгированным действием. Отметим, что разработка удобрений пролонгированного действия на основе древесных подложек имеет большое значение, поскольку позволяет квалифицированно утилизировать отходы коры и уменьшить техногенную нагрузку, возникающую при использовании традиционных водорастворимых удобрений (например, засоление почвы и загрязнение грунтовых вод) [4].

Способы получения энтеросорбента и пористой подложки из луба коры березы, описанные в работах [1, 3], близки и отличаются в основном крупностью обрабатываемого луба. Это создает объективные предпосылки для получения пористых материалов различного назначения

в едином технологическом цикле. Разработка объединенной схемы имеет большое практическое значение для промышленной реализации комплексной переработки отходов коры березы.

Цель настоящей работы – получение в одном технологическом цикле энтеросорбента и пористой подложки биокомпозитных удобрений, изучение сорбционной активности и содержания остаточных водорастворимых веществ в энтеросорбенте, а также определение водостойкости биокомпозитных удобрений и их ростостимулирующего действия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения энтеросорбента и пористой подложки использовали воздушно-сухой (влажность $(7.5 \pm 0.5) \%$) луб, полученный из промышленных отходов коры березы (*Betula pendula* Roth.) класса крупности 0–200 мм. Высушенную до воздушно-сухого состояния кору подвергали механическому разделению на луб и бересту. Остаточное содержание бересты в лубе, направляемом на переработку, не превышало 1.0 мас. %. Луб предварительно дробили на дезинтеграторе 8255 Nossen (Германия) и измельчали до требуемой фракции на роторной ножевой мельнице РМ-120

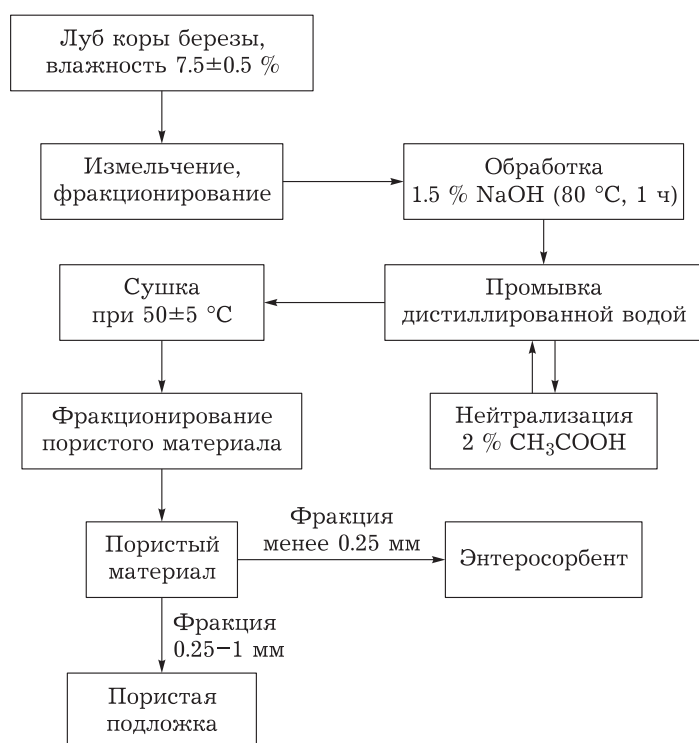


Рис. 1. Схема получения энтеросорбента и пористой подложки из луба коры березы.

(Россия). Для проведения экспериментов готовили технологическую смесь фракций с массовой долей в смеси, %: менее 0.25 мм – 51.2, 0.25–0.50 мм – 21.1, 0.50–1.00 мм – 27.7. Фракционирование луба и получаемых продуктов проводили с помощью грохота марки ГР-30 (Россия).

Основные стадии технологического процесса переработки березового луба в энтеросорбент и пористую подложку представлены на рис. 1.

Для проведения щелочного гидролиза луба и последующих стадий гидрообработки применена укрупненная лабораторная установка с реактором объемом (V) 60 л, оборудованном мешалкой якорного типа, позволяющей перерабатывать в одном технологическом цикле 4–12 кг исходного сырья (рис. 2).

Обработку луба раствором щелочи проводили в реакторе Abat КПЭМ-60-ОМР (Россия, $V = 60$ л) (1) при следующих условиях: концентрация щелочи (NaOH) 1.5 %, температура щелочной обработки 80 °С, продолжительность обработки 60 мин, интенсивность перемешивания 130±5 об/мин. Обогрев реактора осуществляли с помощью водонагреваемой рубашки, а перемешивание – мешалкой якорного типа. По окончании процесса установку отключали. Раствор щелочи отделяли от твердого остатка луба фильтрованием на вакуумном нутч-фильтре ($V = 30$ л) (2). Аналогичным образом проводили отделение водной фазы на всех последующих стадиях. Для сбора фильтрата использовали приемную емкость ($V = 60$ л) (3). Затем остаток переносили с фильтра в реактор (1) и подвергали трехкратной промывке для удаления остатков щелочи. Промывку выполняли при следующих условиях: температура (20±2) °С, гидромодуль равен 4, непрерывное перемешивание, продолжительность каждой промывки – 60 мин. Твердый остаток отделяли от жидкой фазы и остатков щелочи и нейтрализовали 2 % раствором уксусной кислоты при гидромодуле, равном 5, в течение 30 мин. После отделения раствора кислоты фильтрованием получаемый продукт двукратно промывали водой при гидромодуле, равном 4, в течение 30 мин. Стадии нейтрализации и последующей промывки проводили при следующих условиях: интенсивность перемешивания 130±5 об/мин, температура 20±2 °С.

После отделения от промывных вод продукт сушили до воздушно-сухого состояния при (50±5) °С. Полученный полидисперсный пористый материал разделяли на две фракции: менее 0.25 и 0.25–1.0 мм. Для исследования сорбционных свойств фракцию 0.25–1.0 мм рассеивали на фракции 0.25–0.5 и 0.5–1.0 мм.

Удельную поверхность $S_{уд}$ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе “Сорбтометр-М” (Россия); предельный объем пор W_s – по сорбции паров бензола в статических условиях по методике, описанной в [5]; суммарный объем пор V_{Σ} – по аналогии с работой [6].

Сорбционную активность A различных фракций пористого материала из березового луба определяли по метиленовому синему (МС) и желатину, которые традиционно используются для изучения характеристик сорбентов медицинского назначения и моделируют токсины различной природы. Сорбцию исследовали из 0.15 % раствора МС и 0.60 % раствора желатина при pH 5.5 по методике, приведенной в работе [7]. Содержание водорастворимых веществ (ВРВ) определяли по методике, описанной в работе [8]. Промыш-

лочи (NaOH) 1.5 %, температура щелочной обработки 80 °С, продолжительность обработки 60 мин, интенсивность перемешивания 130±5 об/мин. Обогрев реактора осуществляли с помощью водонагреваемой рубашки, а перемешивание – мешалкой якорного типа. По окончании процесса установку отключали. Раствор щелочи отделяли от твердого остатка луба фильтрованием на вакуумном нутч-фильтре ($V = 30$ л) (2). Аналогичным образом проводили отделение водной фазы на всех последующих стадиях. Для сбора фильтрата использовали приемную емкость ($V = 60$ л) (3). Затем остаток переносили с фильтра в реактор (1) и подвергали трехкратной промывке для удаления остатков щелочи. Промывку выполняли при следующих условиях: температура (20±2) °С, гидромодуль равен 4, непрерывное перемешивание, продолжительность каждой промывки – 60 мин. Твердый остаток отделяли от жидкой фазы и остатков щелочи и нейтрализовали 2 % раствором уксусной кислоты при гидромодуле, равном 5, в течение 30 мин. После отделения раствора кислоты фильтрованием получаемый продукт двукратно промывали водой при гидромодуле, равном 4, в течение 30 мин. Стадии нейтрализации и последующей промывки проводили при следующих условиях: интенсивность перемешивания 130±5 об/мин, температура 20±2 °С.



Рис. 2. Укрупненная лабораторная установка для переработки луба коры березы: 1 – реактор ($V = 60$ л), 2 – вакуумный нутч-фильтр ($V = 30$ л), 3 – приемная емкость ($V = 60$ л).

ленный энтеросорбент марки “Полифепан” (ЗАО “Сайнтек”, Санкт-Петербург, Россия), полученный из гидролизного лигнина, выбран в качестве образца сравнения. Его свойства изучали аналогичным образом.

Фракция 0.25–1.0 мм служила пористой подложкой для получения комплексного биокомпозитного удобрения следующего состава, мас. %: фосфор – 3.5, калий – 8.9, бор, медь и цинк – по 0.1. Для этого пористую подложку пропитывали водным раствором, содержащим известные водорастворимые удобрения – гидрофосфат калия, борную кислоту, сульфаты меди и цинка. Удобрение получали по методу, описанному в работе [3]. Температура сушки подложки после пропитки раствором солей составляла 200 °С, а концентрация раствора HNO_3 для обработки – 0.1 моль/л. Согласно методике [3] определяли вымывание активных компонентов из удобрения водой. Водную вытяжку из пористой подложки готовили в условиях, аналогичных испытаниям удобрений. Исследование количеств водорастворимых элементов проводили методом масс-спектрометрии с помощью прибора ICP-MS 7500 Agilent (США).

В качестве образца сравнения устойчивости к вымыванию соединений фосфора и калия применяли гранулированное удобрение с торговым названием “Кемира Универсал-2” (ЗАО “Фертика”, Москва, Россия). Данное удобрение содержало: 7.6 % P_2O_5 и 13.5 % K_2O .

Содержание общей золы в энтеросорбенте, лигнина (по Комарову) в пористой подложке, а также способность подложки к набуханию определяли по общепринятым в химии древесины методикам [9].

Проращивание семян овса сорта “Мегион” проводили согласно ГОСТ 12038–84 [10]. На увлажненные кипяченой охлажденной водопроводной водой рулоны фильтровальной бумаги наносили 5 г удобрения из березового луба. На подложку помещали по 100 шт. семян и выдерживали в течение 7 сут при температуре (23 ± 2) °С. В контрольном опыте использовали только фильтровальную бумагу, смоченную кипяченой водой. Получаемый эффект оценивали по всхожести семян, длине образовавшихся корней и ростков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка луба коры березы 1.5 % водным раствором NaOH , согласно предложенному способу, позволяет получать макропористые мате-

ТАБЛИЦА 1

Свойства пористых материалов из луба коры березы

Размер частиц пористого материала, мм	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	W_s , см ³ /г
<0.25	2.36	0.38	0.11
0.25–0.5	2.40	0.38	0.10
0.5–1.0	2.32	0.37	0.08

риалы с различным размером частиц, о чем свидетельствуют соответствующие значения удельной поверхности (табл. 1).

Макропоры, объем которых рассчитан по разнице суммарного объема V_{Σ} и предельного объема пор W_s (последний равен сумме микро- и мезопор [5]), занимают от 71 до 78 % в структуре пористых материалов. Отметим, что по степени развития структуры материалы с различным размером частиц отличаются мало (см. табл. 1). Наличие в структуре материалов из луба микро- и мезопор в сочетании с макропорами, выполняющими транспортную функцию, обеспечивает их сорбционную активность.

Возможность применения пористого материала в качестве энтеросорбента определяется его сорбционной активностью и количеством остаточных ВРВ. Причем содержание таких веществ в энтеросорбентах строго регламентировано и не должно превышать 5 мас. % [11]. Высокое содержание водорастворимых фенольных соединений в пористой подложке также может оказывать неблагоприятное влияние на прорастание семян и развитие растений [12].

Щелочная обработка позволяет удалять из луба коры березы комплекс органических веществ, в том числе и полифенольных соединений. Очевидно, что такая обработка приводит к уменьшению содержания ВРВ в получаемом пористом материале. Поэтому условия проведения данной стадии (концентрация щелочи, температура и продолжительность процесса) были выбраны таким образом, чтобы содержание ВРВ в различных фракциях пористого материала не превышало 5 мас. %.

Сорбционная активность по МС и желатину различных фракций пористых материалов, полученных из березового луба, а также данные о содержании в них ВРВ приведены в табл. 2. Видно, что по мере увеличения размера частиц пористого материала уменьшается сорбционная активность в отношении МС и желатина. Причем дисперсность в большей степени влияет на поглощение желатина. Наиболее высокая сорбция исследуемых маркерных веществ наблюдается

ТАБЛИЦА 2

Влияние размера частиц пористого материала из луба коры березы на его свойства

Размер частиц, мм	$A_{\text{МС}}$, мг/г	$A_{\text{жел}}$, мг/г	ВРВ, мас. %
<0.25	58.7±1.8	37.2±0.8	4.70±0.05
0.25–0.5	54.1±1.5	31.5±0.4	4.80±0.05
0.5–1.0	48.6±1.5	14.4±0.6	4.60±0.05

Примечание. Здесь и в табл. 3: $A_{\text{МС}}$, $A_{\text{жел}}$ – сорбция метиленового синего и желатина соответственно, ВРВ – водорастворимые вещества.

для частиц крупностью менее 0.25 мм (см. табл. 2). Поэтому эту фракцию наиболее целесообразно выделять из полидисперсного продукта и применять в качестве энтеросорбента.

Важно отметить, что содержание остаточных ВРВ для фракций разного размера меньше 5 мас. % (см. табл. 2). Это позволяет использовать весь полидисперсный продукт и его отдельные фракции в качестве энтеросорбента. Относительно невысокая сорбционная емкость фракции 0.5–1.0 мм по желатину не является критичной, поскольку применяемые в качестве энтеросорбентов активированные угли практически не сорбируют этот маркер белковой природы [13].

Данные табл. 3 показывают, что образец энтеросорбента (энтеросорбент-2), полученный в результате измельчения полидисперсного пористого материала до размера частиц менее 0.25 мм, по сорбции МС и желатина сравним с фракцией менее 0.25 мм (энтеросорбент-1), выделенной из этого материала.

ТАБЛИЦА 3

Характеристики энтеросорбентов из луба коры березы и промышленного аналога

Энтеросорбенты	$A_{\text{МС}}$, мг/г	$A_{\text{жел}}$, мг/г	ВРВ, мас. %	Зола, мас. %
Энтеросорбент-1	58.7±1.8	37.2±0.8	4.70±0.05	2.3±0.1
Энтеросорбент-2	57.5±1.6	36.4±1.1	4.80±0.06	2.0±0.1
“Полифепан”	56.9±2.1	23.3±0.9	4.70±0.20	2.0±0.1

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

ТАБЛИЦА 4

Вымывание соединений фосфора и калия из биокомпозитных удобрений на основе луба коры березы

Удобрения	Вымывание соединений фосфора*, %				Вымывание соединений калия*, %			
	Время, сут				Время, сут			
	1	2	3	4	1	2	3	4
На основе подложки из луба коры березы	32.6	34.9	39.2	41.9	29.8	32.4	35.6	38.3
“Кемира Универсал-2”***	27.9	38.5	52.6	63.4	47.7	75.7	97.2	100.0

* От исходного содержания компонентов.

** Образец сравнения.

Установлено, что по способности сорбировать МС, содержанию ВРВ и золы энтеросорбенты из луба коры березы сравнимы с коммерческим энтеросорбентом марки “Полифепан”. При этом они обладают большей (в среднем в 1.6 раза) сорбционной активностью по желатину (см. табл. 3). Это характеризует их более высокий потенциал для удаления токсинов белковой природы, микроорганизмов и др.

Элементный анализ энтеросорбентов из березового луба (С 64.1 %, Н 6.7 %, N 0.3 %, О 28.88 % и S 0.02 %) свидетельствует о наличии в них достаточно большого количества кислородсодержащих функциональных групп, что предполагает способность к взаимодействию с токсинами разной природы и является важным фактором их эффективного действия [14].

На основе пористой подложки из луба коры березы (см. рис. 1) получено биокомпозитное удобрение (БУ), содержащее питательные макроэлементы (калий и фосфор) и обогащенное микроэлементами (медью, цинком и бором). Установлено, что обработка удобрений разбавленным раствором HNO_3 позволяет существенно повысить его устойчивость к вымыванию активных компонентов водой [3].

Удобрение на основе подложки из луба по своей устойчивости к вымыванию соединений фосфора и калия превосходит промышленное гранулированное удобрение с торговым названием “Кемира Универсал-2” (ЗАО “Фертика”, Москва, Россия) (табл. 4).



Рис. 3. Результаты проращивания семян овса сорта “Мегион”: 1 – контрольный опыт (вода), 2 – удобрение на основе подложки из луба коры березы.

Представленные данные свидетельствуют о том, что более высокое (по сравнению с образцом сравнения) количество активных соединений фосфора удаляется водой из разработанного БУ в течение 1 сут. Затем процесс замедляется, и среднесуточная скорость вымывания соединений фосфора и калия водой составляет 2.3 и 2.1 %/сут соответственно (см. табл. 4). При таких скоростях для полного удаления соединений фосфора и калия водой из удобрения потребуется 30 и 33 сут соответственно.

Данные, полученные при проведении экспериментов по вымыванию, показали, что в течение 4 сут из удобрения на основе подложки из луба коры березы удаляется водой до 65 % меди и цинка и до 41 % бора. Эта способность разработанного БУ к медленному вымыванию макро- и микроэлементов свидетельствует о его высоком пролонгированном действии.

Проведенные вегетационные тесты выявили позитивное влияние БУ на прорастание семян овса сорта “Мегион” (рис. 3, табл. 5). Установлено, что при применении полученного из луба березы удобрения наблюдается увеличение длины ростков овса на 24.5 % и длины корней проростков в среднем на 11.6 % (см. табл. 5). Всхожесть семян и в контрольном опыте, и в опыте с удобрением составила 100 %.

Пористая подложка из березового луба также является источником различных водорастворимых макро- и микроэлементов, которые обогащают почву дополнительными питательными веществами. Водная вытяжка, вымываемая в течение 4 сут из пористой подложки на основе березового луба (рН 5.7), имеет следующий состав, мг/100 г подложки: К 7.09, Р 2.03, Са 1.35, Fe 0.61, Mn 0.02, Мо 0.01, В 0.51, Cu 0.98, Zn 0.17, S 5.74, J 1.22.

Кроме того, пористая подложка, полученная на укрупненной установке согласно схеме (см. рис. 1), содержит 28.6 мас. % лигнина, разложение которого в почве будет способствовать повышению содержания в ней гумуса. Также подложка характеризуется способностью к набуханию и может поглощать до 160 мас. % воды. Такие свойства разработанной пористой подложки из березового луба позволяют использовать ее в качестве структурирующей добавки для улучшения аэрации и влагоудерживающей способности почвы, а также повышения содержания в ней органических и минеральных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технологическая схема переработки луба коры березы для получения пищевого энтеросорбента и пористой подложки для биокомпозитных удобрений пролонгированного действия. Установлено, что предложенная схема позволяет получать полидисперсный пористый материал с выходом 43.5 %. Фракцию размером

ТАБЛИЦА 5

Результаты вегетационных тестов по проращиванию семян овса сорта “Мегион”

Вариант опыта	Длина ростка $X \pm S_x$, мм	Коэффициент вариации, %	Длина корней $X \pm S_x$, мм	Коэффициент вариации, %
Вода (контроль)	51.0±3.5	40	119.5±4.3	32
Удобрение на основе подложки из луба березовой коры	63.5±3.5	34	133.4±4.3	28

Примечание. X – среднее значение; S_x – стандартная ошибка среднего.

<0.25 мм предложено использовать в качестве энтеросорбента, а фракцию 0.25–1.0 мм – пористой подложки для получения биокомпозитных удобрений.

Установлено, что энтеросорбенты из луба коры березы по своим свойствам не уступают промышленному аналогу “Полифепан” из гидрוליзного лигнина.

На основе пористой подложки получено комплексное биокомпозитное удобрение, обладающее ростостимулирующим действием и повышенной устойчивостью к вымыванию водой активных компонентов. Медленное вымывание макро- и микроэлементов из удобрения обуславливает эффект его пролонгированного действия. Полученное удобрение по своей устойчивости к вымыванию фосфатов и калия превосходит промышленное гранулированное удобрение марки “Кемира Универсал-2”. С учетом размера частиц, содержания лигнина и способности к набуханию пористую подложку целесообразно также применять в качестве структурирующей добавки в почву.

В разработанном процессе переработка луба производится на стандартном отечественном технологическом оборудовании без использования опасных концентрированных химических реагентов, что существенно упрощает его внедрение и эксплуатацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кузнецов Б. Н., Левданский В. А., Кузнецова С. А. Химические продукты из древесной коры. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. 260 с.
- 2 Бадогина А. И., Третьяков С. И., Кутакова Н. А., Коптелова Е. Н. Извлечение биологически активных веществ из луба березовой коры // Химия раст. сырья. 2015. № 2. С. 135–140.
- 3 Веприкова Е. В., Кузнецова С. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. Получение и свойства фосфорных биокомпозитных удобрений на основе коры березы // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2015. Т. 8, № 3. С. 413–421.
- 4 Trenkel M. E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: an Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. 2nd ed. Paris: IFA, 2010. 160 p.
- 5 Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
- 6 Веприкова Е. В., Кузнецова С. А., Скворцова Г. П., Щипко М. Л. Свойства и применение сорбционных материалов из луба коры березы // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2008. Т. 1, № 3. С. 286–292.
- 7 Решетников В. И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // Хим.-фарм. журн. 2003. Т. 37, № 5. С. 28–32.
- 8 Васильева О. Ю., Гойзман М. С., Тихомирова Г. Б., Берлянд А. С., Алиханян А. С., Шевяков А. В. Химико-фармацевтический анализ нового природного биологически активного вещества – шунлита // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42, № 5. С. 33–36.
- 9 Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.
- 10 ГОСТ 12038–84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Стандартинформ, 2011.
- 11 Энтеросорбция / Под ред. Н. А. Беляева. Л.: Центр сорб. технологий, 1991. 328 с.
- 12 Беловехец Л. А., Волчатова И. В., Медведева С. А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья // Химия раст. сырья. 2010. № 2. С. 2–19.
- 13 Markelov D. A., Nitsak O. V., Gerashenko T. T. Comparative study of the adsorption activity of medicinal sorbents // Pharm. Chem. J. 2008. Vol. 42, No. 7. P. 405–408.
- 14 Пат. № 2389498 РФ, 2010.