

УДК 674.8

Sorption of Oil Products by Carbon Sorbents from Siberian Larch Bark

Alexey V. Rudkovsky^a,**Olga Yu. Fetisova^a and Nikolai V. Chesnokov^{*a,b}**^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50/24 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*^b*Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS
50 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 21.10.2015, received in revised form 08.12.2015, accepted 24.01.2016

The adsorption capacity for oil products of granulated sorbents prepared by preliminary carbonized larch bark activation with water steam in a fluidized bed was studied. The effect of temperature and time of carbonized bark activation on the oil sorption capacity of obtained sorbents was investigated. It has been shown that the increase the temperature of activation from 750 °C to 850 °C and the time of treatment from 30 minutes to 90 minutes leads to the increase of the oil static sorption capacity. The maximum oil capacity (6.8 g/g) was achieved for the sorbent with a grain size of 1-2 mm which was prepared by activation of carbonized bark at 850 °C during 30 minutes.

Keywords: carbon sorbents, larch bark, carbonization, water-steam activation, fluidized bed, sorption, oil products.

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-1-109-118.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: cnv@icct.ru

Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами из коры лиственницы сибирской

А.В. Рудковский^а,

О.Ю. Фетисова^а, Н.В. Чесноков^{а,б}

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24*

*^бКрасноярский научный центр СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50*

Исследована адсорбционная способность по нефтепродуктам зерненных сорбентов, полученных из карбонизованной коры лиственницы методом парогазовой активации в псевдооживленном слое. Изучено влияние температуры и продолжительности активации на сорбционную емкость сорбентов по нефтепродуктам. Показано, что повышение температуры активации от 750 до 850 °С и времени активации от 30 до 90 минут приводит к увеличению статической сорбционной емкости сорбентов по нефтепродуктам. Максимальная нефтеемкость (6,8 г/г) достигнута для образца сорбента с размером зерна 1-2 мм, полученного активацией карбонизованной коры при 850 °С в течение 30 минут.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, кора лиственницы, карбонизация, парогазовая активация, псевдооживленный слой, сорбция, нефтепродукты.

Введение

В настоящее время ликвидация последствий разливов нефти и нефтепродуктов в результате аварийных ситуаций различного масштаба является актуальной задачей. Сбор разливов нефтепродуктов как с водной поверхности, так и с грунтов с помощью сорбентов различной природы – один из наиболее широко распространенных методов [1]. При выборе сорбента для сбора нефтепродуктов необходимо учитывать следующие критерии: высокую величину сорбции; низкую стоимость и доступность сырья; экологическую чистоту при производстве сорбентов [1]. В значительной мере всем этим критериям отвечают углеродные сорбенты из древесных отходов [2, 3], в частности сорбенты из коры лиственницы. Кора лиственницы служит отходом лесоперерабатывающих предприятий и при окорке количество коры достигает 13,2 % от массы перерабатываемого сырья [4]. Для сорбции нефтепродуктов наиболее пригодны углеродные сорбенты с развитой макропористой поверхностью и низкой насыпной плотностью. При этом микро- и мезопористость сорбента в процессе сорбции нефтепродуктов играют значительно меньшую роль по сравнению с макропористостью [5].

Получение углеродных сорбентов возможно двумя способами – термохимической активацией и парогазовой активацией. Термохимическая активация подразумевает использование химических реагентов, таких как КОН, и позволяет получить однородные микро-

пористые углеродные сорбенты с высокоразвитой удельной поверхностью, которая может достигать 1350 м²/г [6]. Более дешевые и экологически чистые методы получения зерненных углеродных сорбентов – методы парогазовой активации. Один из таких методов – парогазовая активация в аппаратах с псевдооживленным слоем. Установки псевдооживленного слоя обладают высокими коэффициентами тепло- и массообмена и конструктивно являются наиболее совершенными [7]. При парогазовой активации основными параметрами, влияющими на скорость получения и качество сорбентов, служит температура активации и время обработки.

Зерненные углеродные сорбенты из коры пихтовых пород, полученные методом парогазовой активации в псевдооживленном слое, обладают высокой суммарной пористостью и низкой насыпной плотностью [8] и могут иметь хорошие сорбционные свойства.

Данная работа посвящена изучению влияния основных параметров активации – температуры и продолжительности обработки карбонизованной коры лиственницы в псевдооживленном слое – на поглотительную способность полученных сорбентов по отношению к различным нефтепродуктам.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем для экспериментов служила кора лиственницы – отход лесоперерабатывающего предприятия. Заготовленная кора вылеживалась в сухом проветриваемом помещении до воздушно-сухого состояния, после чего ее дробили на дезинтеграторе NOSSEN 8255 с диаметром отверстия сита 6 мм и отсеивали на фракции.

В работе использовали фракции 1–2 и 2–3 мм. Отобранные фракции досушивались в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы.

Термическую обработку абсолютно сухой коры выполняли в две стадии. Первая стадия – карбонизация, вторая – активация карбонизованной коры. Карбонизацию коры проводили в цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 76 мм и высотой 315 мм в электрической печи накаливания. После загрузки образца коры реактор продували аргоном для удаления воздуха. Скорость нагрева до температуры пиролиза в среднем составляла 10 °С/мин. Конечная температура пиролиза 500 °С. Время выдержки при конечной температуре 30 мин.

Эксперименты по активации образцов карбонизованной коры проводили на лабораторной установке, моделирующей термические режимы промышленного аппарата псевдооживленного слоя. Ее основной реактор выполнен из нержавеющей стали с внутренним диаметром 44 мм и длиной 500 мм с обогревом от внешней электрической печи. Псевдооживление угля производилось подачей газа (аргона) в нижнюю часть реактора. Во избежание интенсивного истирания образцов скорость подачи газа подбирали так, чтобы она была немного выше минимальной скорости псевдооживления. При достижении в реакторе заданной температуры подавали водяной пар и начинали отсчет времени активации. Расход газа задавался с помощью ротаметра, расход пара регулировался водяным насосом-дозатором. Температуру в реакторе при карбонизации и активации регулировали терморегулятором РИФ-101.

У полученных образцов сорбентов определяли суммарную пористость по ацетону [9], насыпную плотность [10] и сорбционную емкость по нефтепродуктам [1].

Методика определения суммарной пористости по ацетону [9]. Определение пористости по ацетону проводили в соответствии с ГОСТ 6217-52.

Активный уголь, предварительно высушенный до постоянного веса, высыпаяют во взвешенный мерный цилиндр емкостью 100 мл (диаметр 25 мм). Наполнение цилиндра до метки 100 мл осуществляют порциями по 15-20 мл, с уплотнением угля после насыпания каждой порции до (300 ± 10) г/л.

Цилиндр с углем взвешивают с точностью до 0,01 г и наполняют ацетоном до постоянного уровня ацетона над слоем угля. Через 30 мин избыток ацетона сливают и цилиндр с углем взвешивают.

Пористость по ацетону x (в объемн. %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(G_{ц.у}'' - G_{ц.у}') \cdot 100}{\rho \cdot V} = \frac{G_{ц.у}'' - G_{ц.у}'}{\rho},$$

где $G_{ц.у}'$ – вес цилиндра с углем до пропитывания, г; $G_{ц.у}''$ – вес цилиндра с углем, пропитанным ацетоном, г; ρ – плотность ацетона при температуре опыта, г/см³; $V = 100$ см³ – объем активного угля.

Методика определения нефтепродуктоемкости [1]. Из медной сетки вырезали круги диаметром 30...80 мм (в наших экспериментах 50 мм) и по краю припаяли отбортовку из медной проволоки. Готовые сетки взвешивали и помещали в чашки. Вырезали из кальки прокладку под сетки. Подготовленные к испытанию сетки (масса M_C) и прокладку из кальки (масса M_B) взвешивали, после чего кальку оставляли на весах. Сетку погружали в нефть или нефтепродукт, выдерживали 10–15 мин, затем давали стечь избытку нефтепродукта и производили взвешивание на прокладке (масса M_0).

Величина $M_1 = M_0 - M_C - M_B$ характеризует массу удерживаемого сеткой нефтепродукта. Измерения проводили три раза, каждый раз промывали сетку бензином, высушивали ее и заменяли прокладку. По результатам трех измерений вычисляли среднее арифметическое значение и принимали его за результат измерения.

Измерение сорбционной способности. На чистую сетку в один слой помещали 5 г сорбента. Взвешивали прокладку (масса M_B) и оставляли ее на весах.

Взвешивали сетку с сорбентом (масса M_K). Сетку с сорбентом погружали в нефтепродукт, выдерживали в нем 10...15 мин, после чего избытку нефтепродукта давали стечь. Время стекания нефтепродукта выбиралось таким образом, чтобы убыль массы сетки с сорбентом между двумя взвешиваниями с интервалом 15 мин не превышала 5 %. Подобранным таким образом время стекания нефтепродукта составляло 1 час для всех видов нефтепродуктов. Сетку с насыщенным сорбентом взвешивали на прокладке (масса M_2). Тогда масса $M_H = M_2 - M_1$ характеризовала массу нефтепродукта, поглощенного сорбентом.

Сорбционную способность по нефтепродукту рассчитывали по формуле

$$C = \frac{M_H}{M_K - M_B - M_C} \cdot 100\%.$$

Измерения повторяли три раза и вычисляли среднее арифметическое значение, которое и принимали за результат измерения.

Для исследования сорбционной способности по нефтепродуктам в качестве адсорбтивов использовали: а) НП-1 (нефтепродукт-1) – соляровое масло; б) НП-2 – масло моторное универсальное «Лукойл-супер» (требования: ACEA A1-96, E2-96; марка: SAE 15W40, API S6/CD); в) НП-3 – нефть Тюменского месторождения, плотность 0,85 г/см³. Исследования по сорбции нефтепродуктов проводили при температуре 20 °С с 3-кратным повторением опыта для каждого образца. При этом величина относительной погрешности не превышала 15 % отн.

Результаты и обсуждение

Известно, что условия карбонизации и активации древесного сырья могут оказывать существенное влияние на текстуру и сорбционные свойства полученных сорбентов [11]. В данной работе исследовано влияние основных параметров активации – температуры и продолжительности обработки карбонизованной коры лиственницы в псевдооживленном слое – на поглощательную способность полученных сорбентов по отношению к различным нефтепродуктам. Также рассмотрено влияние размера зерна полученных углеродных материалов на их сорбционные характеристики.

Влияние размера частиц на свойства карбонизованного материала отражено в табл. 1.

Образцы карбонизованной при 530 °С коры имеют приблизительно одинаковую величину обгара и насыпную плотность, расхождение не превышает ошибки эксперимента. Вместе с тем сорбция ацетона на образце 1 с размером зерна 1-2 мм заметно выше, чем у образца 2 с размером зерна 2-3 мм.

В табл. 2 представлены результаты изучения парогазовой активации карбонизованной коры.

Как следует из полученных данных, с увеличением температуры активации растет величина обгара частиц карбонизованной коры и уменьшается насыпная плотность. Также по мере возрастания величины обгара увеличивается сорбционная емкость образцов по ацетону.

Сравнивая образцы 4 и 7, можно качественно оценить влияние времени активации на сорбционные характеристики полученных активных углей. Температура активации обоих образцов одинаковая, время активации у образца 7 больше на 1 ч. При этом насыпная плотность у образца 7 меньше, чем у образца 4, а величина обгара и объем пор больше почти в 2 раза. Таким образом, увеличение времени активации коры приводит к улучшению сорбционных характеристик полученного активного угля. Образцы 7 и 6 имеют более высокие значения обгаров

Таблица 1. Влияние размера частиц на свойства карбонизованного материала

Номер образца	Карбонизованная кора	
	1	2
Размер фракции угля, мм	1-2	2-3
Температура карбонизации, °С	530	530
Время карбонизации, мин.	30	30
Величина обгара, % вес.	62	64
Насыпная плотность, г/см ³	0,171	0,165
Объем пор по ацетону, см ³ /г	1,9	1,3

Таблица 2. Результаты парогазовой активации карбонизованной коры

Номер образца	Активированная карбонизованная кора						
	1	2	3	4	5	6	7
Размер фракции угля, мм	1-2	1-2	1-2	2-3	2-3	2-3	2-3
Температура активации, °С	750	800	850	750	800	850	750
Время активации, мин.	30	30	30	30	30	30	90
Величина обгара, % вес.	38	56	62	25	53	56	62
Насыпная плотность, г/см ³	0,132	0,120	0,107	0,147	0,132	0,125	0,116
Объем пор по ацетону, см ³ /г	3,5	3,6	4,1	2,2	3,5	3,8	4,1

и общего объема пор. В исследованном диапазоне температур активации величина обгара и сорбционная емкость полученных сорбентов определяется двумя параметрами – температурой и продолжительностью процесса активации.

Результаты кинетического исследования сорбции нефтепродуктов сорбентами из коры лиственницы приведены на рис. 1–3.

Как следует из представленных на рис. 1 кинетических кривых, максимальная статическая сорбционная емкость по соляровому маслу достигает 6,8 г/г для образца 4. Статическая емкость у образца 3 равна 3,8 г/г, это заметно ниже, чем у образца 4. Единственное отличие этих образцов – это разный размер зерна (у образца 4 – 1-2 мм, у образца 3 – 2-3 мм). Следовательно, сорбционная емкость зависит от размера зерна сорбента – чем крупнее зерно, тем меньше сорбционная емкость по нефтепродуктам при прочих равных условиях.

Кинетические кривые сорбции моторного масла «Лукойл-супер» полученными сорбентами приведены на рис. 2.

Максимальную статическую емкость также демонстрирует образец 4 – 6,3 г/г. Для образца 3 максимальная статическая емкость по маслу составляет 3,7 г/г. Образцы 1 и 2 показывают приблизительно одинаковую статическую емкость по маслу: у образца 1 – 1,8 г/г, у образца 2 – 2 г/г. Время насыщения до постоянной массы составляет 60 мин. для всех образцов.

Кинетические кривые сорбции нефти Тюменского месторождения полученными сорбентами представлены на рис. 3.

Из данных следует, что время насыщения всех образцов сорбентов нефтью не превышает 60 мин.

Сорбция нефтепродуктов активированным углем с размером зерен 1-2 мм (кривая 4) заметно выше, чем для активированного угля с размером зерен 2-3 мм (кривая 3). Прослеживается зависимость сорбционной емкости активированного угля от температуры активации. Чем выше температура активации образцов, при прочих равных условиях, тем выше сорбционная емкость этих образцов.

В табл. 3 приведены данные статической сорбционной емкости всех исследованных образцов по нефтепродуктам и двух образцов активированных углей из растительных отходов.

Максимальная статическая емкость по моторному маслу «Лукойл-супер» для активированных углей крупностью 2-3 мм достигалась в течение 8 ч выдержки. Для фракции активированных углей 1-2 мм статическая емкость достигала максимального значения в течение 1 ч.

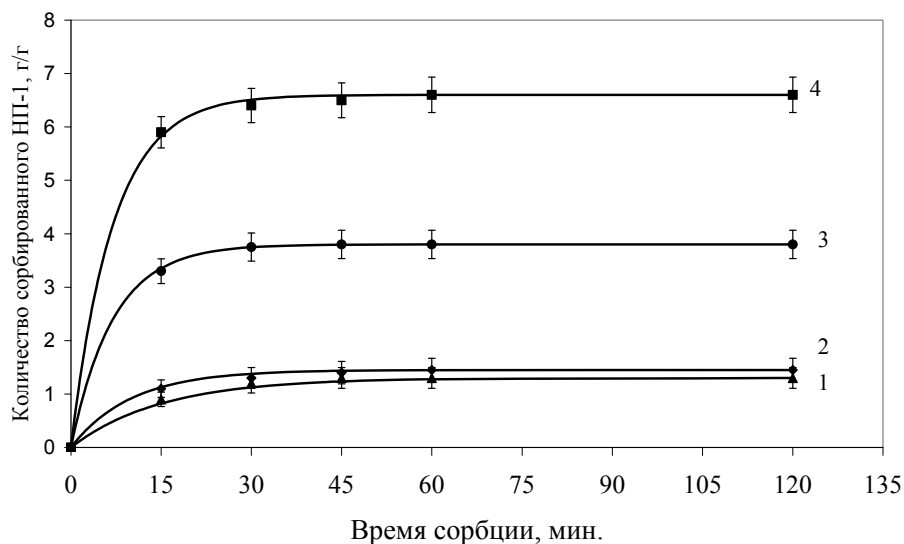


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции солярового масла (НП-1) углеродными сорбентами из коры лиственницы: 1 – карбонизованная кора 2-3 мм (образец № 2 табл. 1); 2 – карбонизованная кора 1-2 мм (образец № 1 табл. 1); 3 – активированная кора 2-3 мм (образец № 6 табл. 2); 4 – активированная кора 1-2 мм (образец № 3 табл. 2)

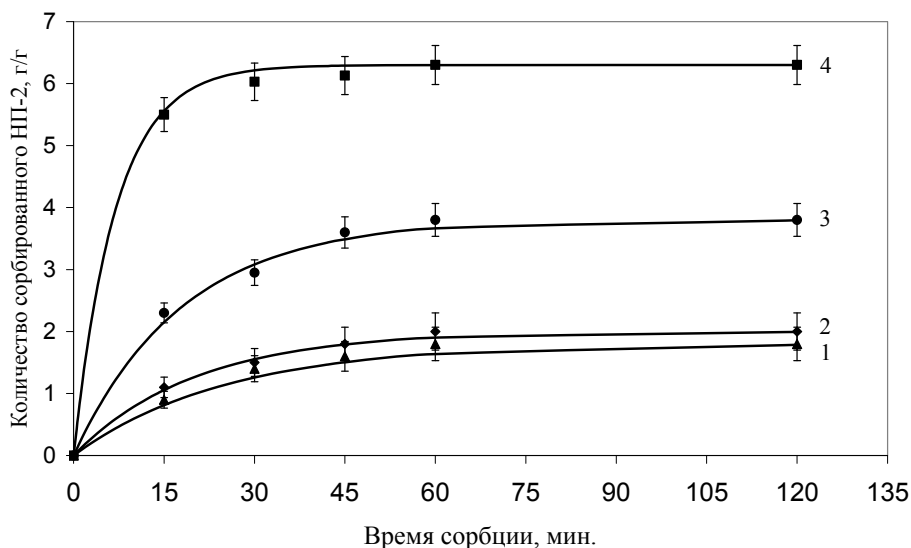


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции моторного масла «Лукойл-супер» (НП-2) углеродными сорбентами из коры лиственницы: 1 – карбонизованная кора 2-3 мм (образец № 2 табл. 1); 2 – карбонизованная кора 1-2 мм (образец № 1 табл. 1); 3 – активированная кора 2-3 мм (образец № 6 табл. 2); 4 – активированная кора 1-2 мм (образец № 3 табл. 2)

Установлено, что все образцы активированных углей из коры лиственницы имеют высокую статическую сорбционную емкость по нефтепродуктам. Максимального значения сорбционная емкость нефти достигает для образцов 1 и 2 (табл. 2) и составляет соответственно 5,8 и 6,8 г/г. Увеличение температуры активации приводит к увеличению величины обгара и уве-

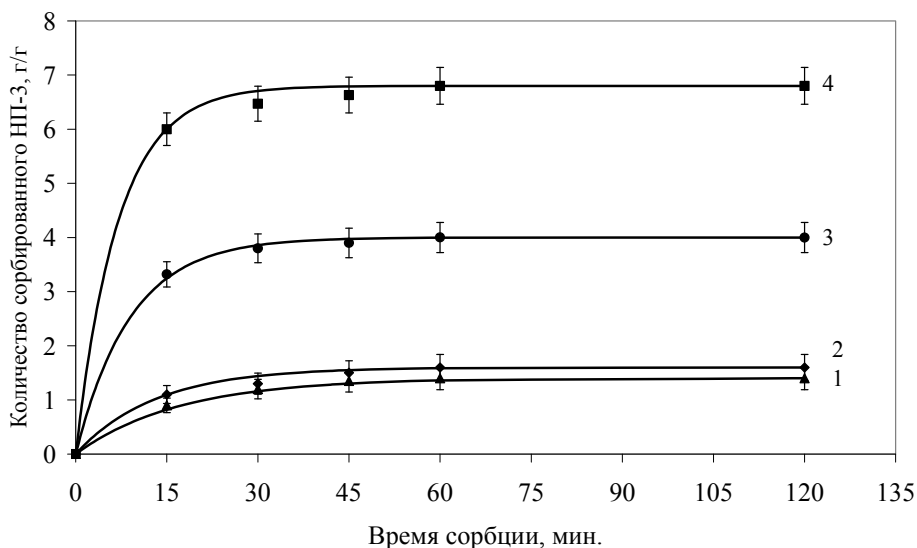


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции нефти Тюменского месторождения (НП-3) углеродными сорбентами из коры лиственницы: 1 – карбонизованная кора 2-3 мм (образец № 2 табл. 1); 2 – карбонизованная кора 1-2 мм (образец №1 табл. 1); 3 – активированная кора 2-3 мм (образец № 6 табл. 2); 4 – активированная кора 1-2 мм (образец № 3 табл. 2)

Таблица 3. Сорбционная емкость активированных углей по нефтепродуктам

Номер таблицы-источника	Образцы термообработанной коры										-	-
	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	-	-
Номер образца в таблице-источнике	1	2	1	2	3	4	5	6	7	7	A*	B*
Сорбционная емкость по соляровому маслу, г/г	15 мин**	1,1	4,5	5	5,9	0,9	1,8	2,7	3,3	4,0	-	-
	120 мин	1,4	5,0	5,7	6,6	1,4	2,1	3,1	3,8	4,7	-	-
Сорбционная емкость по моторному маслу «Лукойл-супер», г/г	15 мин	1,1	4,6	4,7	5,5	0,9	1,5	2,2	2,3	2,3	-	-
	120 мин	2,0	5,2	5,5	6,3	1,8	3,5	4,3	4,8	4,9	-	-
Сорбционная емкость по нефти Тюменского месторождения, г/г	15 мин	1,1	4,4	5,1	6,0	0,9	2,0	2,6	3,3	4,1	3,1	0,66
	120 мин	1,6	5,1	5,8	6,8	1,4	2,5	3,3	3,9	4,8	-	-

* Образцы А и В приведены для сравнения, источник [1, с. 363–364].

Образец А – активированный уголь по ГОСТ – 6217 – 70.

Образец В – карбонизованная лузга зерен гречки, температура карбонизации 450 °С, величина обгара – 80 % вес.

** Время выдержки образцов углей в нефтепродукте.

личению сорбционной емкости по нефтепродуктам. Образец 7 (табл. 2), активированный при температуре 750 °С в течение 90 мин, имеет самую высокую величину обгара среди образцов с размером зерна 2–3 мм и самую высокую сорбционную емкость. Образец 6 (табл. 2) имеет несколько меньшую величину обгара и сорбционную емкость. Отсюда следует, что величина обгара коррелирует с величиной сорбции нефти. Также необходимо отметить, что образцы сорбентов с размером зерна 1–2 мм (образцы 1-3, табл. 2) обладают заметно большей сорбционной емкостью по нефтепродуктам, чем образцы с размером зерна 2-3 мм. В целом активные

угли из коры лиственницы имеют хорошие сорбционные характеристики и сопоставимы с промышленными углеродными сорбентами [1].

Выводы

Углеродные адсорбенты из коры лиственницы обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к нефтепродуктам и могут быть использованы в качестве нефтесобираателей при аварийных разливах нефтепродуктов как на грунт, так и на воду.

Сорбционная способность углей, полученных методом парогазовой активации карбонизованной коры в псевдоожиженном слое, зависит от времени пребывания в реакционной зоне, от температуры активации и от размера зерна сорбента. Максимальное значение нефтеемкости достигнуто для сорбента с размером частиц 1-2 мм при температуре активации 850 °С и времени активации 30 мин и составляет 6,8 г/г.

В исследованном диапазоне температур – 750–850 °С – величина обгара угля может служить показателем качества сорбента: чем выше величина обгара, тем выше нефтеемкость.

Список литературы

1. Каменщиков Ф.А. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта // Ф.А. Каменщиков, Е.А. Богомольный. М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», 2006, 528 с. [Kamenshchikov F.A. Removal of oil from the water surface and soil F.A. Kamenshchikov, E.A. Bogomolny. M.: Izhevsk: «Regular and chaotic dynamics», 2006, 528 p. (In Russ.)]
2. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Кузнецова С.А., Иванченко Н.М. Получение пористых углеродных материалов из древесной коры. *Химия твердого топлива*. 2015. № 5. С. 14-24. [Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Kuznetsova S.A., Ivanchenko N.M. Preparation of porous carbon materials from the bark. *Solid Fuel Chemistry*. 2015. № 5. С. 14-24. (In Russ.)]
3. Веприкова Е.В., Терешенко Е.А., Чесноков Н.В., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей. *Журнал СВУ. Химия*. 2010. Т.3. № 3. С. 285-304. [Veprikova E.V., Tereshchenko E.A., Chesnokov N.V., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N. Peculiarity of Water Purifying from Oil Products with Make Use of Oil Sorbents, Filtering Materials and Active Coals. *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2010. V. 3. № 3. P. 285-304 (in Russ.)].
4. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры: монография. Красноярск: Сиб. фед. ун-т, 2012. – 260 с. [Kuznetsov B. N., Levdanskiy V.A., Kuznetsova S.A. Chemical products of woody-crust: monograph. Krasnoyarsk: Siberian Federal University, 2012. – 260 p. (In Russ.)]
5. Передерий М.А., Кураков Ю.И., Маликов И.Н., Молчанов С.В. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами. *Химия твердого топлива*. 2009. № 5. С. 42 – 46. [Perederiy M.A., Kurakov Y. I., Malikov I.N., Molchanov S.V. Sorption of oil by a carbon sorbents. *Solid Fuel Chemistry* 2009. № 5. P. 42 – 46. (In Russ.)]
6. Микова Н.М., Чесноков Н.В., Фетисова О.Ю., Кузнецов Б.Н. Получение углеродных адсорбентов из бересты березы методом термохимической активации КОН. *Журнал СВУ. Химия*. 2015. Т.8. № 4. С. 570-579. [Mikova N.M., Chesnokov N.V., Fetisova O.Yu., Kuznetsov B.N. The

Carbon Materials Obtaining by Thermochemical KOH Activation of Bark Birch. J. Siberian Federal University. Chemistry. 2015. V. 8. № 4. P 570-579.]

7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники // Кельцев Н.В. М.: «Химия», 1984, 592 с. [Keltsev N.V. Fundamentals of adsorption technology // Keltsev N.V. М.: “Chemistry”, 1984, 592 p. (In Russ.)]

8. Кузнецов Б.Н., Головин Ю.Г., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А. Получение углеродных адсорбентов из продуктов экстракционной переработки коры лиственницы сибирской. *Химия растительного сырья* 2002. № 2. С. 57-61. [Kuznetsov B.N., Golovin Yu.G., Golovina V.V., Eremina A.O., Levdanskiy V.A. Preparation of carbon adsorbents from the products extraction processing Siberian larch bark. *Chemistry of plant raw materials*. 2002. №2. P. 57-61. (In Russ.)]

9. Колышкин Д.А. Активные угли. Справочник // Колышкин Д.А. Михайлова К.К., под ред. Плаченова Т.Г. М.: «Химия», 1972, 56 с. [Kolishkin D.A. Active coals. Directory // Kolishkin D.A., Mikhailov K.K., ed. Plachenov T.G. М.: “Chemistry”, 1972, 56 p. (In Russ.)]

10. ГОСТ 16187-70 – 16190-70. Сорбенты. Методы испытаний. С. 20. [GOST 16187-70 – 16190-70. Sorbents. Test methods. P. 20. (In Russ.)]

11. Хартмут Кинле, Эрих Бадер. Активные угли и их промышленное применение. //Кинле Х., Бадер Э. Пер. с нем. Сергеевой Т.Б. под ред. Плаченова Т.Г., Колосенцева С.Д. Л.: «Химия», 1984, 216 с. – Штутгарт, 1980. [Hartmut Kienle, Erich Bader. Active coals and their industrial application. // Kienle, H., E. Bader Lane. translated from German by Sergeeva T.B., red. Plachenova T.G., Kolosentseva S.D. L.: “Chemistry”, 1984, 216 p. – Stuttgart, 1980.]