

УДК 662.732:661.183.5

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

© 2019 г. Е. Б. Лесникова^{1,*}, Н. И. Артемова^{1,**}

¹ ФГУП Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых (ФГУП ИГИ), 119071 Москва, Россия

*e-mail: lesnikova_gumaty@mail.ru

**e-mail: arsenyart@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Предложена технология очистки сточных вод с использованием углеродсодержащего сорбента (УС), полученного из бурого угля. Разработан способ получения органоминеральных гуминовых реагентов из низкозольных бурых углей.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые препараты, обменная емкость, углеродсодержащий сорбент (УС), биологическая активность

DOI: 10.1134/S0023117719060069

Гуминовые кислоты (ГК) играют важную роль во многих геохимических, биологических и биохимических процессах, являются мощным геохимическим агентом, способствующим разложению горных пород и минералов, концентрации, рассеиванию и повторному отложению элементов в земной коре, в том числе за счет природной очистки водоемов от ионов металлов и относятся к природным сорбентам, ГК представляют собой часть органического вещества почвы, которая определяет ее плодородие, и входят в состав твердых горючих ископаемых: торфов, бурых и окисленных в пласте бурых и каменных углей. Общая структура ГК как ароматических соединений с подвижными π -электронами и наличием разнообразных функциональных групп при ароматических ядрах, увеличивающих реакционную способность и подвижность всей системы, способность к ионному обмену, образованию комплексов, окислительно-восстановительным процессам, определяет большое разнообразие свойств этих кислот. Кислород, содержащийся в ГК различного происхождения в количестве 25–45%, входит в состав разнообразных функциональных групп как полярного, так и нейтрального характера (фенольных гидроксильных, карбоксильных, хиноидных, карбонильных и т.д.). Значения величин обменной емкости поглощения в различных условиях и констант диссоциации показывают, что ГК можно рассматривать как полиэлектролиты [1–4].

Сложность структуры и полифункциональный состав ионообменников на основе ГК бурых углей определяет их комплексные свойства как катионитов, так и анионитов, кроме того, они обладают комплексобразующими и фильтрующими свойствами. В реальных обменных процессах происходит как ионный обмен групп, так и специфическая сорбция [5–7].

Свойства гуминовых веществ и доступность позволяют использовать их в качестве перспективных реагентов для решения различных экологических задач, но природное происхождение, а также сложность и разнообразие вещественного состава требуют развития технологий получения и применения гуминовых препаратов.

В Институте горючих ископаемых (ИГИ) на протяжении многих лет разрабатывали технологии с использованием гуминовых веществ бурых углей для решения экологических задач в промышленности и сельском хозяйстве. Одной из наиболее актуальных проблем является очистка сточных и сбросных вод, количество которых, в том числе содержащих вредные неорганические и органические соединения, растет. Сброс кислых шахтных, или рудничных вод, а также кислых сточных вод многих производств, содержащих минеральные кислоты и катионы металлов, в том числе тяжелых и радиоактивных, в природные водоемы приводит к тяжелым нарушениям гидробиологического режима водоемов, так как токсичность этих металлов по отношению к живым организмам чрезвычайно высока.

Таблица 1. Соотношение компонентов (г) при приготовлении УС

Компонент	Значение
Уголь (месторождение Березовское)	12.7
Щелочь	12.7
Вода	228.4
Всего:	253.8

Вторая важная экологическая задача — это очистка обширных территорий, загрязненных органическими и неорганическими отходами, рекультивация земель бывших карьеров, технических полигонов, свалок и т.д. Для этого необходимо создание новых технологий получения эффективных и экономичных природных сорбентов на основе гуминовых веществ из низкосортных углей, предназначенных для очистки сточных вод и реагентов для рекультивации и увеличения плодородия земель.

Методы химической модификации бурых углей позволяют усилить их ионообменные и комплексообразующие свойства с целью получения качественных природных сорбентов. Выбор оптимальных вариантов технологии зависит от вещественного состава сырья и экономических показателей процесса. Природные сорбенты могут быть получены в твердой (катионит), пастообразной и жидкой форме [8, 9].

Поглотительная способность жидких сорбентов (УС) и скорости реакций значительно возрастают по сравнению с взаимодействием ионов металлов с твердым угольным катионитом [10–12]. Данное явление может быть объяснено гомогенностью реакций ионного обмена, способностью растворимых гуминовых веществ с большой скоростью образовывать нерастворимые комплексы с металлами переменной валентности за счет различных кислородсодержащих и других активных функциональных групп, действие которых в твердых гуминовых веществах пространственно затруднено. Кроме того жидкие гуминовые препараты, являясь растворимыми полимерами с полярными функциональными группами, могут работать в качестве флокулянта, значительно ускоряющего реакцию осаждения подобно применяемой в промышленности полиакриловой кислоте.

Цель настоящей работы — создание новых технологий получения эффективных и экономичных природных сорбентов на основе гуминовых веществ из низкосортных углей, предназначенных для очистки сточных вод и реагентов для рекультивации и увеличения плодородия земель.

Для получения углеродсодержащего сорбента (УС) был выбран препарат, приготовленный из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна, имеющего следующие

характеристики: W^a 12.4%, A^d 7.0, S_i^d 0.40 (мас. %), С 71.7, Н 4.8, N 0.8, O_d 22.3 (% на *daf*). Данный препарат представлял собой суспензию твердого остатка угля и раствора гуматов. УС, состав которого приведен в табл. 1, получали из угля путем обработки его щелочью в течение 30 мин при комнатной температуре.

Эффективность УС испытывали на примере очистки кислой шахтной воды ш. Центральная Кизеловского месторождения [11], кислой модельной смеси солей металлов в присутствии нефтепродуктов, сточных водах текстильного производства [10], а также на модельной смеси морской воды.

В 1 л кислой сточной воды добавляли УС до достижения рН среды 6.5–7.0, тщательно перемешивали и отфильтровывали. Для разработки стадии фильтрования процесса очистки сточных вод исследовали кинетику процесса осаждения. Изучение процесса осаждения кислой шахтной воды ш. Центральная Кизеловского месторождения осуществляли в стеклянных цилиндрах диаметром 50 мм. Была исследована кинетика осаждения шахтной воды при добавлении 80, 75 и 70 мл УС на 1 л шахтной воды. Результаты проведенного исследования показывают, что процесс коагуляции завершается практически через 10–15 мин после добавления в воду УС. Окончание процесса коагуляции определяли по началу процесса седиментации.

Опыты проводили на модельной смеси, имеющей кислую реакцию, в которой кроме катионов металлов присутствовали нефтепродукты, а также на морской воде. В 1 л морской воды добавляли 20 мл УС, тщательно перемешивали и отфильтровывали. В результате наблюдали коагуляцию УС и выпадение осадка, так как известно, что растворы гуматов выпадают в осадок не только в кислой среде, но и в растворах солей металлов (кроме щелочных металлов). При добавлении указанного количества УС (щелочного раствора гуматов) изменения рН морской воды не отмечалось, что объясняется буферными свойствами присутствующих в ней солей.

Содержание металлов в исходных и очищенных угольными препаратами смесях определяли методом масс-спектрометрии для элементного и изотопного анализа с ионизацией в индуктивно связанной плазме на приборе *PlasmaQuad*.

Для получения реагентов для рекультивации был выбран бурый уголь Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна, имеющий следующие характеристики: W^a 12.4%, A^d 6.1%, S_i^d 0.40 (мас. %), С 71.6, Н 4.8, N 0.5, O_d 22.5 (% на *daf*), выход свободных ГК (НА)^{*daf*} 58%.

Препараты готовили следующим способом. Уголь размалывали на шаровой мельнице до ана-

Таблица 2. Содержание (мг/л) катионов в исходной шахтной воде и очищенной

Катион	Исходная вода	Очищенная вода
Железо	3786.77	0.08
Алюминий	233.40	0.60
Магний	318.70	8.20
Хром	0.03	0.02
Марганец	54.5	0.00
Кобальт	1.70	0.00
Никель	27.15	0.00
Медь	0.06	0.10
Цинк	1.19	0.00
Ванадий	1.22	0.00
Цирконий	0.03	0.00
Ниобий	0.12	0.00
Торий	0.08	0.00
Уран	0.08	0.00

литической пробы. В опытах 3 и 7 при размоле дополнительно добавляли 1г КОН. Затем добавляли 250 мл воды на 100 г угля и 40%-ный раствор NaOH. Продукт нагревали на водяной бане в течение 2 ч при перемешивании. После окончания нагрева добавляли 3–6 г фосфоритной муки для снижения рН продукта, ставили на водяную баню и дополнительно нагревали в течение 2 ч при перемешивании. Результаты очистки воды представлены в табл. 2–4.

Проведенный анализ сточных вод показал, что применение УС приводит к практически полному удалению вредных катионов металлов, а также жесткости воды, кроме того, содержание нефтепродуктов снижается на 92%. Отработанный УС вместе с присоединенными к ним вредными веществами переходят в твердую фазу.

Очистка в данном процессе происходит при коагуляции (флокуляции) углеродсодержащего сорбента, добавленного в сточные воды, и пере-

ходе его в нерастворимый в воде осадок. В результате связываются и также переходят в нерастворимое состояние ионы металлов (кроме щелочных металлов). В том числе тяжелые и радиоактивные металлы, железо, 6-валентный алюминий и хром, а также органические примеси, такие как нефтепродукты, красители и т.д.

В лабораторных условиях отработаны основные физико-химические и технологические характеристики, режимы процесса очистки кислых шахтных вод.

Для разработки стадии фильтрования процесса очистки сточных вод была исследована кинетика процесса осаждения (табл. 5–7; и на рис. 1).

Проведенные исследования кинетики процесса осаждения шахтной воды с помощью УС позволили определить параметры стадии фильтрования. На основании расчетов было показано, что размер частиц в выбранном диапазоне количества УС практически не изменяется, а следовательно, не влияет на процесс фильтрации. Кроме того, был проведен расчет вакуум-фильтра для определения времени полного цикла работы и необходимой поверхности фильтрации. Полученные данные дают возможность упростить узел разделения технологической схемы, а именно, отказаться от применения центрифуг и ограничиться применением только вакуум-фильтрами и подобрать соответствующее оборудование, в качестве которого могут быть предложены барабанные вакуумные фильтры, например БСХОУ-40-3, имеющий следующие характеристики: площадь 40 м², D 3400 бар, L 3800 бар, частота вращения 0.1–1.4, мощность двигателя 5.5 кВт, массу 17432 кг. Для данной технологической схемы достаточно будет одного такого барабанного вакуум-фильтра. Но более перспективными и современными являются ленточные вакуум-фильтры, например ЛМН-20, имеющий следующие характеристики: площадь 20 м², давление 0.01–0.02 МПа, температуру 18–20°C, мощность 8.5 кВт, длину 6.5 м, ширину 4.4 м, высоту 3.36 м, массу

Таблица 3. Состав шахтной воды до и после очистки

№	Номенклатура показателей	Шахтная вода			Метод испытания, методика КХА
		исходная	после очистки УС	после очистки УС-1	
1	Сульфаты, мг/л	5917	5038	4344	Ионометрия, ГНМЦ, "ВНИИТРИ", Свидетельство № 001-75-97
2	Общая жесткость, мг-экв/л	3396.4	36.96	39.71	То же
3	Железо общее, мг/л	5773	0.67	0.37	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ИСО ПМС 11885
4	Алюминий, мг/л	319	0.78	0.23	То же

Таблица 4. Результаты очистки воды от нефтяных примесей и катионов металлов

Вода	Солянка	Al	Mn	Co	Ni	Zn	Pb	Y	U
Концентрация, мг/л									
Исходная	25	240.4	54.5	1.7	27.1	1.19	9.35	1.22	0.08
После очистки	2	0.04	0.06	0	0	0.13	0	0	0

17895 кг. В данной схеме используется два таких фильтра.

На основании полученных результатов разработана схема установки по очистке кислых шахтных вод (рис. 2). Экологически и экономически выгодная установка непрерывного действия имеет высокую производительность и обладает широкими технологическими возможностями за счет нейтрализации и очистки кислых вод от катионов металлов и органических примесей при достижении высокой степени очистки.

Очистка больших объемов технологического раствора на данной установке в результате гомогенной реакции происходит с высокой скоростью путем введения в шахтные воды растворимой щелочной Na-формы УС при интенсивном перемешивании. В результате образуются нерастворимые соли металлов. Отработанный сорбент отделяется от очищенного раствора путем фильтрования.

В сточные воды поступает жидкая фаза, имеющая нейтральную реакцию, практически полностью очищенная от катионов металлов (кроме щелочных металлов). В данном процессе переход

Таблица 5. Кинетика осаждения при добавлении 80 мл УС на 1 л шахтной воды

τ, мин	рН 10.5		
	объем осадка, мл	толщина слоя осадка, мм	толщина осветленного слоя, мм
0	540	324	0
20	531	319	5
35	522	313	11
50	514	308	16
60	510	306	18
70	503	302	22
80	499	299	25
90	495	297	27
100	490	294	30
120	481	289	35
130	476	287	37
140	472.5	284	40
150	470	282	42
160	466	280	44
170	465	279	45

катионов металлов в нерастворимую форму происходит одновременно со стадией сорбции. Отработанный углеродный сорбент направляют на стадию термического окисления.

Технический результат заключается в получении экологически и экономически выгодного способа, который обладает широкими технологическими возможностями за счет нейтрализации и очистки кислых вод от катионов металлов (Cu, Zn, Ni, Pb, Fe, Co, Hg, Mo, Cr, Al, U, V, Th, Y) и органических примесей при достижении высокой степени очистки. Предлагаемый способ позволяет эффективно выделять как тяжелые и радиоактивные металлы, так и нефтепродукты и красители при достижении высокой степени очистки (70–100%), что расширяет технологические возможности технических решений [12]. Очищенная вода представляет собой бесцветную жидкость без запаха с кислотностью рН 5.9.

На основании проведенных исследований был рассчитан материальный баланс установки производительностью 250 т/ч табл. 8 в соответствии с результатами лабораторных исследований при оптимальных параметрах процесса очистки кислых шахтных вод с использованием бурых углей.

Второй метод использования гуминовых веществ бурых углей, разработанный в ИГИ, – получение органоминеральных реагентов, пригодных для рекультивации земель, имеющих нейтральную реакцию и высокую растворимость. Показана перспективность применения гуминовых препаратов в качестве сорбентов и биостимуляторов при рекультивации почв. Установлено, что максимальное снижение токсичности загрязнения вызывают дозы внесения щелочных солей гуминовых кислот (гуматов) менее 0.01%. Более высокие дозы щелочных растворов угнетают рост растений [2, 4].

Подавляющее большинство производимых в настоящее время гуминовых препаратов является щелочными экстрактами бурых углей или торфов. Данный фактор определяет щелочную реакцию препаратов, которая ограничивает возможности их применения перед непосредственным внесением в почву.

Снижения рН среды гуминовых препаратов можно достигнуть путем включения в их состав окислов фосфора, которые обладают буферными свойствами и повышают эффективность гумино-

Таблица 6. Кинетика осаждения при добавлении 75 мл УС на 1 л шахтной воды

τ, мин	рН 8.5		
	объем осадка, мл	толщина слоя осадка, мм	толщина осветленного слоя, мм
0	500	300	0
20	495	297	3
40	483	290	10
60	473	284	16
80	465	279	21
100	455	273	27
120	445	267	33
140	435	261	39
160	425	255	45
180	418	251	49
200	410	246	54
220	405	243	57
240	405	243	57

вых препаратов. Использование окислов фосфора в данных целях применялось еще в начале 60-х годов при получении органоминеральных удобрений (гумофосов, гумофосок и т.д.) [4, 13]. Использование таких удобрений было эффективным и значительно повышало урожайность сельскохозяйственных культур. Как правило, гумофосы и гумофоски готовились в буртах, вносились в почву непосредственно после приготовления, не

всегда отличались стабильностью и могли терять растворимость после высыхания.

Задачей настоящей работы было получение из бурого угля пастообразных, органоминеральных препаратов, имеющих значение рН в интервале 7.2–7.4 и высокий выход растворимых веществ. Для снижения рН среды в реакционную массу добавляли фосфоритную муку. На основании проведенных исследований был выбран оптимальный состав препаратов. Полученные результаты представлены в табл. 9 из которой следует, что по таким показателям, как выход растворимых веществ и значение рН продукта, лучшими являются образцы 1 и 7.

Анализ состава и испытания биологической активности полученных препаратов, проводили по стандартным методикам [14, 15]. Характеристика и результаты оценки биологической активности препаратов, полученных из бурого угля, приведены в табл. 9, 10.

Результаты определения биологической активности показали, что образцы гуминовых препаратов, полученных по предложенной технологии, имеют относительно высокую биологическую активность. Увеличение массы проростков составляет 20–22%. При этом данные гуминовые препараты оказывают большее действие на развитие корневой системы проростков по сравнению с увеличением длины стеблей. Добавление КОН в гуминовый препарат приводит к увеличению количества корней и их мощности, но несколько снижает длину корней (прирост корней 31% по сравнению с 38% без добавления КОН).

Таблица 7. Кинетика осаждения при добавлении 70 мл УС на 1 литр шахтной воды

τ, мин	рН 9.5			рН 8.5			рН 8.2		
	объем осадка, мл	толщина слоя осадка, мм	толщина осветленного слоя, мм	объем осадка, мл	толщина слоя осадка, мм	толщина осветленного слоя, мм	объем осадка, мл	толщина слоя осадка, мм	толщина осветленного слоя, мм
0	535	321	0	535	321	0	535	321	0
20	530	318	3	530	318	3	533	320	1
40	523	314	7	518	311	10	523	314	7
60	513	308	13	510	306	15	517	310	11
80	500	300	21	500	300	21	500	300	21
100	490	294	27	490	294	27	495	297	24
120	480	288	33	480	288	33	485	291	30
140	470	282	39	470	282	39	480	288	33
160	460	276	45	460	276	45	470	282	39
180	455	273	48	455	273	48	465	279	42
200	445	267	54	445	267	54	460	276	45
220	435	261	60	435	261	60	450	270	51
240	435	261	60	435	261	60	450	270	51

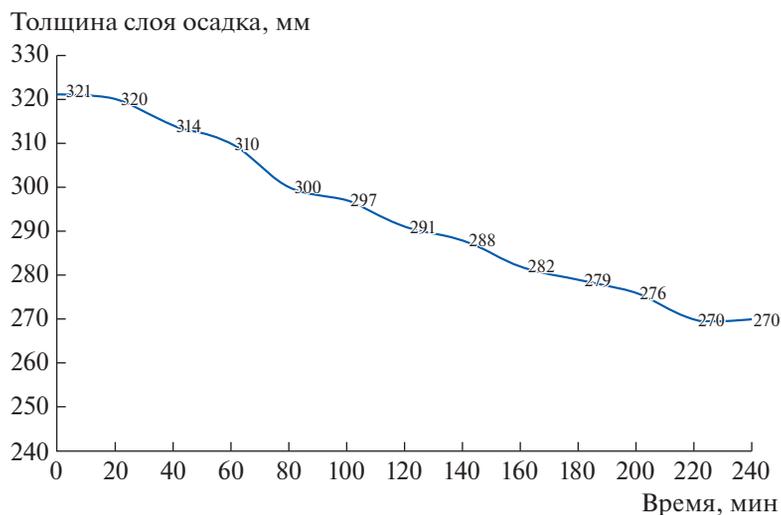


Рис. 1. Изменение толщины слоя осадка при 70 мл УС на 1 л воды.

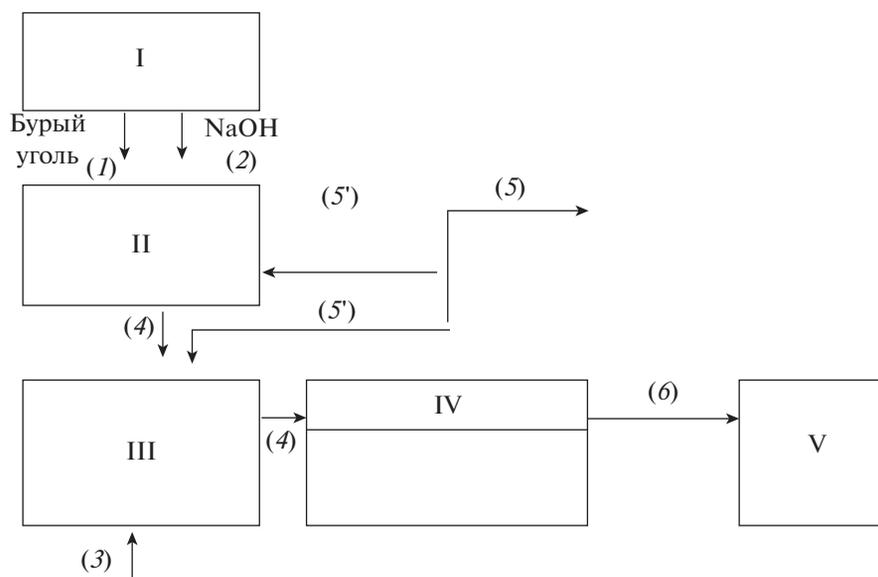


Рис. 2. Принципиальная схема установки для нейтрализации и очистки кислых шахтных и сточных вод: I – подготовительный блок, включающий в себя бункеры-накопители бурого угля и щелочи или щелочного раствора; II – блок получения сорбента, включающий аппараты-реакторы с мешалками, в которых находится реакционная масса – уголь, NaOH и H₂O (перемешивание в течение 30 мин); III – блок очистки шахтной воды, включающий реакторы, в которые поступает реакционная масса из блока II с помощью дозирующих насосов и шахтная вода; IV – разделительный блок, включающий разделительные емкости, центрифугу, вакуум-фильтр; V – блок, предназначенный для утилизации отработанного УС (сжигание в котло-агрегате вместе с углем). Потоки: (1) и (2) – сырьевые потоки; (3) – шахтная вода, нуждающаяся в очистке; (4) – реакционная масса; (5), (5') – очищенная и оборотная вода соответственно; (6) – отработанный углеродсодержащий сорбент.

Полученные с помощью данного метода из низкосортных бурых углей или торфа пастообразные органоминеральные материалы позволяют решать экологические проблемы рекультивации техногенно-пораженных земель и восстановления плодородия почвы на основе применения гуминовых препаратов, имеющих нейтральную ре-

акцию, высокоэффективных и недорогих. Гуминовые препараты могут быть применены в сельском хозяйстве для восстановления плодородия истощенных почв, для предотвращения деградации почв, для обеспечения постепенного накопления и восстановления гумуса в почве. Следует отметить, что в качестве исходного сырья

Таблица 8. Материальный баланс очистки кислых шахтных вод ш. Центральная с использованием УС, полученного из бурого угля

Приход			Расход		
компонент	%	т/ч	компонент	%	т/ч
1	2	3	4	5	6
Получение гель-сорбента					
Уголь (фракция 0–10 мм, влажность 25%)	5.2	3.25	УС	100.0	62.75
Гидроксид натрия	5.2	3.25	Итого:	100.0	62.75
Очищенная вода (из рецикла)	89.6	56.25			
Итого:	100.0	62.75			
Очистка шахтной воды					
УС	20.1	62.75	Суспензия	100.0	312.75
Кислая шахтная вода	79.9	250.00	Итого:	100.0	
Итого:	100.0	312.75			

Таблица 9. Характеристика гуминовых препаратов

Образец	Добавка на 100 г угля + 250 мл воды	pH	Растворимая часть, мас. % на <i>daf</i>	Остаток, мас. % на <i>daf</i>
1	NaOH 20 мл + 6 г фосфоритной муки	7.4	50	50
2	NaOH 5 мл + 3 г фосфоритной муки	7	14	86
3	NaOH 5 мл + 1 г КОН + 3 г фосфоритной муки	7	16	84
4	NaOH 20 мл + 3 г фосфоритной муки	9	64	36
5	NaOH 7 мл + 3 г фосфоритной муки	7	15	85
6	NaOH 15 мл + 6 г фосфоритной муки	7	31	69
7	NaOH 15 мл + 1 г КОН + 6 г фосфоритной муки	7.2	47	53

Таблица 10. Результаты определения биологической активности гуминовых препаратов

№	Исследуемый образец	Масса проростка, г		Длина стебля, мм		Длина корня, мм	
		Среднее значение	Прирост к контролю, %	Среднее значение	Прирост к контролю, %	Среднее значение	Прирост к контролю, %
		контроль					
		0.201	–	3.4	–	14.9	–
1	Размол, NaOH 15 мл + 6 г фосфоритной муки	0.241	20	3.9	15	20.6	38
7	размол, NaOH 15 мл + 1 г КОН + 6 г фосфоритной муки	0.245	22	3.5	3	17.8	31

необходимо выбирать малозольные угли и анализировать качественный состав их минеральной части. Данным способом могут быть получены и безбалластные гуминовые препараты, однако их стоимость значительно возрастет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена технология очистки сточных вод с использованием углеродсодержащего сорбента (УС), полученного из бурого угля. Определены основные физико-химические характеристики

процесса очистки. Разработана технологическая схема, включающая в себя получение УС и очистку сточных вод, рассчитана стадия фильтрования, определен материальный баланс работы установки.

Установлено, что применение данного способа очистки приводит к практически полному удалению вредных катионов металлов из шахтных вод, нефтепродуктов, а также остатков красителей из сточных вод и общей жесткости. Показана возможность применения данного способа для очистки морской воды. Отработанный УС может быть утилизирован термическим окислением.

Разработан способ получения органоминеральных гуминовых реагентов из низкозольных бурых углей. Пастообразный реагент, предназначенный для увеличения плодородия и рекультивации земель, имеет рН 7.2–7.4, биологическую активность 20–22% и может вноситься непосредственно в почву.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стадников Г.Л.* Происхождение углей и нефти. М.—Л.: Изд-во АН СССР. 1937. 611 с.
2. *Кухаренко Т.А.* Химия и генезис ископаемых углей. М.: Изд-во Госгортехиздат, 1960. 328 с.
3. Новые методы исследования гуминовых кислот. Владивосток: Изд-во. АН СССР. 1972. 136 с.
4. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Харьков: Изд-во Харьков. ун-та. 1957. 374 с.
5. *Проскуряков В.А., Вихорев А.А., Сергеева С.А.* Гуминовые кислоты из углей Канско-Ачинского бассейна // Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых: Межвуз. сб. научн. тр. Л.: ЛТИ имени Ленсовета, 1989. 86 с.
6. *Стригуцкий В.П., Бамбалов Н.Н., Прохоров С.Г. и др.* // ХТТ. 1996. № 6. С. 29. [Solid Fuel Chemistry, 1996, V. 6, p. 29]
7. *Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И.* // ХТТ. 1996. № 5 С. 26. [Solid Fuel Chemistry, 1996, V. 5, p. 26]
8. *Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И.* // ХТТ. 2000. № 4. С. 18. [Solid Fuel Chemistry, 2000, V. 4, p. 18]
9. *Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И.* // ХТТ. 2004. № 6. С.43. [Solid Fuel Chemistry, 2004, V. 6, p. 43]
10. *Живетин В.В., Артемов А.В., Ольшанская О.М., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И., Головин Г.С.* Установка для выделения красителей и/или тяжелых металлов из технологического раствора. Пат. 2220101 РФ. Опубл. 27.12.2003 г..
11. *Лесникова Е.Б., Артемова Н.И.* // ХТТ. 2009. № 6. С. 23.
12. *Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И., Лукичева В.П., Костяной А.Н.* Способ очистки кислых шахтных и технологических сточных вод и установка для его реализации. Пат. 2319669 РФ // Б.И. 2008. № 8. 8 с.
13. *Портнов А.А., Христева Л.А.* // Гуминовые удобрения из Подмосковского угля и торфа. Тула: Тульск. книжн. изд-во, 1962. С. 35
14. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1984. 30 с.
15. ГОСТ Р 54221-2010. Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытания. М.: Стандартинформ, 2012. 10 с.