

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

**Математическое моделирование сорбционного процесса
«удерживания кислоты» из раствора**Е. А. Глотова^{1,a}, Н. А. Тихонов^{1,b}, Р. Х. Хамизов², А. Н. Крачак²¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра математики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.²Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН. Россия, 119634, Москва, ул. Косыгина, д. 19.E-mail: ^alenok182@rambler.ru, ^bniktandr@yandex.ru

Статья поступила 19.04.2012, подписана в печать 14.06.2012.

Изучены механизмы возникновения добавочной емкости сорбента в экспериментах по сорбции азотной кислоты и разделению кислоты и соли в растворах методами математического моделирования. Предложен метод расчета диэлектрической проницаемости и соотношения концентраций молекул и ионов электролитов во внутреннем слое сорбента. Построена математическая модель, представлены результаты моделирования и проведено их сопоставление с экспериментальными данными.

Ключевые слова: добавочная емкость, диэлектрическая восприимчивость, отношение концентрации молекул и ионов в растворе.

УДК: 544.723. PACS: 02.70.Bf.

Введение

Процессы разделения кислот и их солей в концентрированных растворах широко распространены в химической, рудной и металлургической промышленности. Главной неприятной стороной этих процессов является необходимость применения значительных объемов сильнодействующих реагентов.

Недавно в Институте геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН после преодоления ряда технологических трудностей был разработан экологически чистый способ разделения кислот и их солей в концентрированных растворах — сорбционный метод «удерживания кислоты» [1]. Он не требует никаких реагентов, кроме чистой воды.

При исследовании процесса были экспериментально обнаружены новые эффекты [2]:

- зависимость сорбционной емкости от концентрации кислоты при отсутствии солей,
- появление добавочной емкости сорбента по кислоте при наличии в растворе солей.
- прогиб выходной кривой концентрации кислоты от времени в процессе сорбции при больших концентрациях кислоты.

Полученные результаты требуют детального изучения. Особенностью рассматриваемого процесса является то, что процессы диссоциации компонентов и сорбции происходят во внутреннем пространстве зерен сорбента. Здесь меняется диэлектрическая проницаемость среды и меняются сорбционные характеристики по сравнению с процессом на поверхности зерен. Поэтому обычные количественные закономерности, с помощью которых описывается сорбция компонентов, нарушены. В настоящей работе предложен физический механизм и соответствующая модель, позволяющие установить требуемые закономерности и объяснить наблюдавшиеся

в эксперименте эффекты. Исследование проводится на основе сопоставления опытных данных с результатами математического моделирования.

1. Экспериментальные данные

В работе [2] приведены экспериментальные данные по разделению компонентов в растворах смесей кислоты с солями различных металлов. В этой работе изучалось разделение кислот и их солей в растворе азотной кислоты HNO_3 и нитрата натрия NaNO_3 , а также азотной кислоты и нитрата лития LiNO_3 . Сорбент является анионитом, его начальное состояние нитратное, и пропускаются растворы нитратных солей, поэтому ионообменная сорбция не происходит, а имеет место молекулярная сорбция.

Авторами работы [2] были проведены эксперименты нескольких типов. Первая группа экспериментов, назовем их экспериментами типа 1, состояла в том, что один из двух указанных выше растворов разных концентраций пропускали через сорбционную колонку. После установления в растворе на выходе из колонки концентраций, равных исходным по всем компонентам, подачу раствора в колонку прекращали и осуществляли регенерацию колонки дистиллированной водой. Примеры полученных на выходе зависимостей концентрации кислоты и соли от объема пропущенного раствора для некоторых из проведенных опытов изображены маркерами на рис. 1 и 2.

Вторая группа опытов — эксперименты типа 2 — состояла в том, что раствор азотной кислоты (без добавок соли) пропускали через колонку с сорбентом, акцентируя внимание на форме выходной кривой. На рис. 3 маркерами изображены экспериментально полученные зависимости концентрации азотной кислоты, измеренные на выходе сорбционной колонки, от

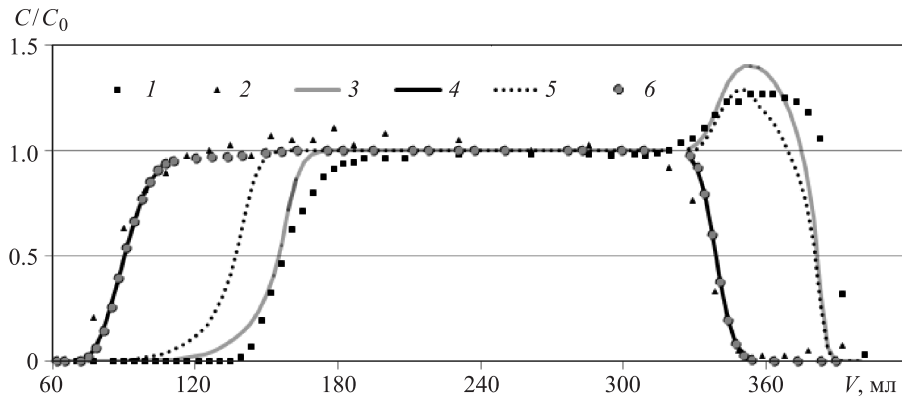


Рис. 1. График зависимости выходных концентраций от объема пропущенного раствора. Сорбция азотной кислоты 1.47 моль/л (1, 3, 5) и нитрата натрия 0.9 моль/л (2, 4)

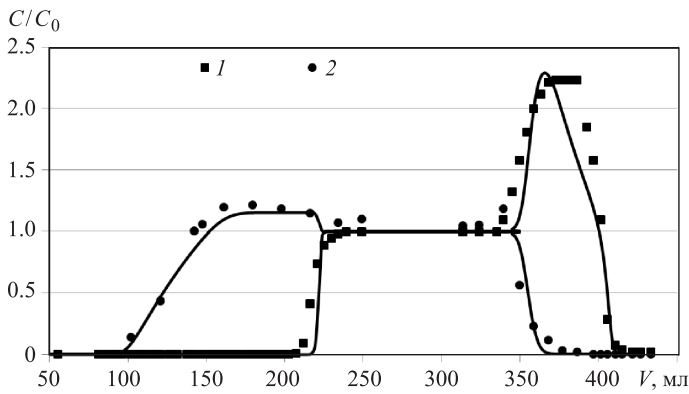


Рис. 2. График зависимости выходных концентраций от объема пропущенного раствора (сплошные линии соответствуют данным моделирования, а точки — экспериментальным). Процесс разделения азотной кислоты 1.4 моль/л (1) и нитрата лития 2.96 моль/л (2)

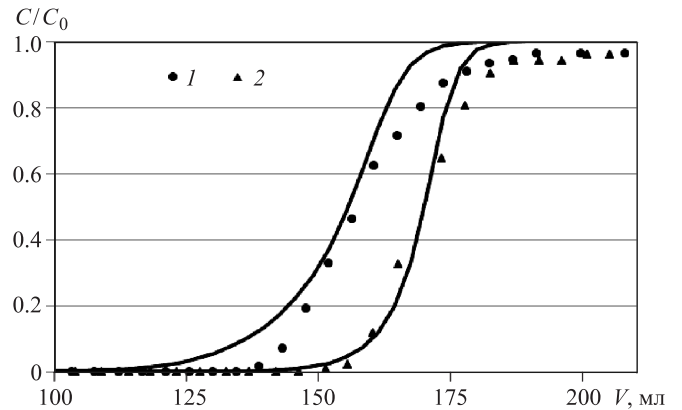


Рис. 4. Кривые сорбции HNO_3 в присутствии солей, образованных различными катионами: Na^+ (1), Li^+ (2)

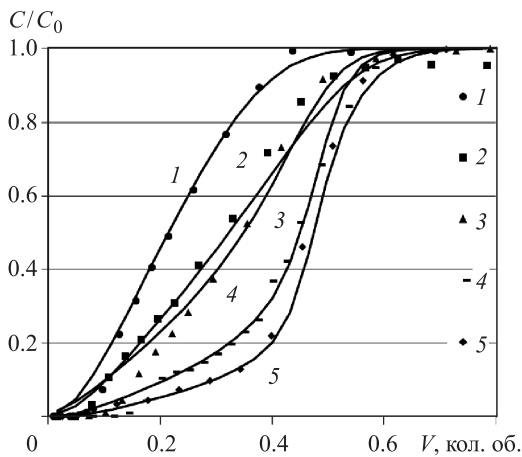


Рис. 3. Выходные кривые необменной сорбции азотной кислоты из растворов концентрации 0.47 (1), 0.94 (2), 1.46 (3), 2.73 (4), 4.24 моль/л (5). Приведены участки кривых после выхода свободного объема

количества пропущенного раствора (нормированного на объем колонки) при подаче на вход растворов с различной концентрацией кислоты c_0 .

Площадь, заключенная между кривой $c/c_0 = 1$ и выходной кривой сорбции, определяет количество сорбированной кислоты. На рис. 3 данные нормированы на входную концентрацию. В случае, когда количество

сорбированного вещества линейно растет с увеличением входной концентрации кислоты, площади над всеми кривыми должны быть одинаковыми. Если же сорбция описывается изотермой Ленгмюра, площадь над кривой должна убывать с ростом входной концентрации кислоты. Однако наблюдается противоположный эффект. Это означает, что количество сорбированного компонента растет с ростом входной концентрации кислоты быстрее, чем по линейному закону. Это требует объяснения.

Помимо этого, при больших концентрациях кислоты у выходных кривых имеется особенность. Кривые 4 и 5, соответствующие высоким концентрациям кислоты, имеют хорошо выраженный прогиб в средней части (при $V \approx 0.4$), причем прогиб тем сильнее, чем выше концентрация. Это явление также необходимо объяснить.

2. Модель процесса

Будем рассматривать трехслойную модель сорбента.

1-й слой — проточный. Он включает в себя тонкий движущийся слой раствора между органическим наполнителем межзеренного пространства сорбента и поверхностью зерен.

2-й слой — внутренний раствор в гелевом пространстве (микропорах) зерен сорбента.

3-й слой — поверхность нитей скелета сорбента с сорбированными на ней молекулами.

При формулировке модели для определенности и простоты символики будем рассматривать раствор,

состоящий из нитрата лития LiNO_3 и азотной кислоты HNO_3 (расчеты проводились для двух растворов, указанных выше).

Для сокращения записи вместо двух подобных уравнений для катионов H^+ и Li^+ будем писать одно, обозначая концентрации катионов в 1-м слое как c_i ($i = 1, 2$), во 2-м слое как m_i , а концентрацию анионов NO_3^- будем обозначать соответственно c_n и m_n . Концентрации молекул HNO_3 и LiNO_3 во 2-м слое будем обозначать как A_{in} , а концентрации сорбированных молекул в 3-м слое — как M_{in} .

Модель описывается уравнениями, которые мы разделим на группы.

2.1. Уравнения переноса для катионов в проточном слое

В настоящей работе мы рассматриваем сильный электролит и хорошо диссоциирующие соли. Поэтому в растворе проточного слоя пренебрегаем концентрацией молекул этих соединений, считая их полностью распавшимися на ионы. При этом уравнения переноса имеют вид

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + q \frac{\partial c_i}{\partial x} + J_i = 0, \quad i = 1, 2, \quad (1)$$

где q — поток подаваемого в колонку раствора, приходящийся на единицу длины колонки; J_i — поток ионов веществ из слоя 1 в слой 2, приходящийся на единицу объема колонки; x — координата вдоль сорбционной колонки; t — время; ε — отношение объема 1-го слоя к объему всей колонки.

2.2. Уравнения кинетики

Скорость изменения количества вещества в 3-м слое будем описывать уравнениями

$$\frac{\partial M_{in}}{\partial t} = \beta (A_{in} - \overline{A_{in}}), \quad i = 1, 2, \quad (2)$$

где $\overline{A_{in}}$ — значения A_{in} во 2-м слое, равновесные значению M_{in} в 3-м слое, β — кинетический коэффициент. Для уменьшения количества свободных параметров в системе уравнений считаем кинетические коэффициенты одинаковыми для лития и натрия.

Скорость изменения концентраций во 2-м слое будет

$$\frac{\partial(m_i + A_{in})}{\partial t} = \chi J_i + \beta (\overline{A_{in}} - A_{in}), \quad i = 1, 2. \quad (3)$$

Здесь J_i — поток веществ из слоя 1 в слой 2, равный:

$$J_i = -\gamma(m_i + A_{in} - c_i), \quad (4)$$

где γ — кинетический коэффициент, а χ — коэффициент, отвечающий за соотношение между объемами 1-го и 2-го слоя.

2.3. Уравнения электронейтральности среды

Раствор содержащий различные ионы, всегда должен оставаться электронейтральным. Условие электронейтральности можно описать выражениями

$$\begin{aligned} c_n &= c_1 + c_2, \\ m_n &= m_1 + m_2. \end{aligned} \quad (5)$$

2.4. Уравнения равновесия

Во внутренней области сорбента, в слоях 2 и 3, известные подходы для расчета равновесия между концентрациями ионов и молекул неприменимы, поэтому необходимо предложить модель, позволяющую рассчитывать соотношения концентраций в этой области. Рассмотрим по возможности простую модель, которая опирается на общий физический закон для концентраций компонентов — закон Больцмана.

Пусть индекс j — указатель вида молекул, одного из трех (W , HNO_3 , LiNO_3), где W — вода.

Поскольку на поверхности нитей сорбента происходит сорбция молекул, то полагаем, что средняя энергия молекул j -го вида во 2-м слое меньше, чем в 3-м на некоторую величину E_j . Обозначим $-E_j/kT$ как U_j ($U_j > 0$). Тогда концентрация в 3-й зоне — «поверхность сорбента» — в соответствии с законом Больцмана будет

$$M_j = \overline{A}_j \cdot e^{U_j} \quad (j = 1, 2, 3). \quad (6)$$

Энергия перехода молекул из 2-й зоны в 3-ю порождена электростатическими силами, поэтому она обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости среды. Считаем

$$U_i = U_i^0 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon},$$

где ε_0 — значение диэлектрической проницаемости в воде ($\varepsilon_0 \approx 80$), ε — значение средней диэлектрической проницаемости во 2-м слое, которая может меняться в зависимости от состава раствора в этом слое, а U_i^0 — «энергия» перехода при $\varepsilon = \varepsilon_0$.

При $\varepsilon = \varepsilon_0$ из (6) получаем закон действующих масс

$$k_{\text{Li}} \frac{\overline{A}_{\text{LiNO}_3}}{M_{\text{LiNO}_3}} = k_{\text{H}} \frac{\overline{A}_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}} = \frac{\overline{A}_{\text{W}}}{M_{\text{W}}},$$

где $k_{\text{Li}} = e^{U_{\text{LiNO}_3}^0 - U_{\text{W}}^0}$, $k_{\text{H}} = e^{U_{\text{HNO}_3}^0 - U_{\text{W}}^0}$. Изменением количества молекул воды при изменении концентрации HNO_3 и LiNO_3 можно пренебречь и считать $\overline{A}_{\text{W}} = \text{const} = A_{\text{W}}^0$.

При $\varepsilon \neq \varepsilon_0$ получаем

$$(k_{\text{Li}})^{\varepsilon_0/\varepsilon} \frac{\overline{A}_{\text{LiNO}_3}}{M_{\text{LiNO}_3}} = (k_{\text{H}})^{\varepsilon_0/\varepsilon} \frac{\overline{A}_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}} = \frac{A_{\text{W}}^0}{M_{\text{W}}}. \quad (7)$$

2.5. Уравнение постоянства емкости сорбента

Число «посадочных мест» для сорбированных молекул в 3-м слое фиксировано. Запишем это в виде

$$M_{\text{HNO}_3} + M_{\text{LiNO}_3} + M_{\text{W}} = \text{const} = \omega, \quad (8)$$

где ω определяет концентрацию сорбированных молекул в 3-м слое (концентрацию посадочных мест для молекул). Молекулы кислоты значительно лучше сорбируются, чем молекулы LiNO_3 и воды ($k_{\text{H}} > 1$, $k_{\text{H}} > k_{\text{Li}}$). Поэтому, согласно (7), при постоянных \overline{A}_j с увеличением $\varepsilon_0/\varepsilon$ растет количество сорбированной кислоты в молекулярной форме — увеличивается M_{HNO_3} .

2.6. Уравнения диссоциации

Коэффициенты активности компонентов во 2-м слое неизвестны. Поэтому обычный подход к соотношениям

диссоциации, использующий значения этих коэффициентов, неприемлем.

Рассмотрим следующие соображения, позволяющие описать соотношения концентраций ионов и молекул. Вероятность объединения двух ионов в молекулу, во-первых, пропорциональна концентрациям ионов; во-вторых, исходя из закона Больцмана, пропорциональна $e^{-u/kT}$, где u — энергия перехода между состояниями «свободных ионов» и молекулы. Энергия u порождена электростатическими силами, поэтому она обратно пропорциональна величине ε — диэлектрической проницаемости во 2-м слое. Считаем, что $A_{in} = m_i \cdot m_n \cdot e^{u_{in}\varepsilon_0/\varepsilon} / D_{in}$. Отсюда, обозначая $e^{u_{in}}$ как K_{in} , получаем

$$D_{in} = \frac{m_i m_n}{A_{in}} K^{\varepsilon_0/\varepsilon}, \quad i = 1, 2, \quad (9)$$

где D_{in} — значение коэффициента диссоциации при $\varepsilon = \varepsilon_0$.

2.7. Диэлектрическая проницаемость

Ион в растворе окружен оболочкой поляризованных молекул — «шубой». Если значение диэлектрической проницаемости в воде $\varepsilon_0 \approx 80$, то в «шубе» вокруг ионов локальное значение $\varepsilon_{ш} \ll \varepsilon_0$. Это объясняется тем [3], что вблизи ионов поле очень сильное, поляризация P достигает насыщения, и $\varepsilon = D/E = (4\pi P + E)/E \ll \varepsilon_0$. Также мало локальное значение ε в области, занимаемой нитями скелета сорбента, куда не проникают сильно поляризованные молекулы воды. Поэтому для приближенного определения средней диэлектрической проницаемости раствора достаточно оценить, какую часть общего объема 2-го слоя занимает вода, находящаяся вне «шуб» и нитей сорбента.

Обозначим через V объем 2-го слоя, V_2 — объем, занимаемый нитями в этом слое, V_1 — объем, занимаемый «шубами». Тогда $\varepsilon \approx \varepsilon_0(V - (V_2 + V_1))$. По имеющимся у нас оценкам $V_2 \approx V/2$. Величина $V_1 = m_{Li} \cdot \vartheta_{Li} + m_H \cdot \vartheta_H$, где ϑ_i — объем «шубы» иона. Он может быть оценен по известному [4] эффективному объему взаимодействия ионов H^+ , Li^+ и NO_3^- .

Учитывая приведенные соображения, при моделировании мы считали, что

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot (0.5 - m_{Li} \cdot \vartheta_{Li} - m_H \cdot \vartheta_H). \quad (10)$$

2.8. Начальные и граничные условия

Концентрация веществ на входе колонки определяется законом $\mu_i(+)$; в начальный момент времени концентрации ионов и молекул веществ во всех слоях сорбента равны нулю:

$$\begin{aligned} c_i(0, t) &= \mu_i(t), \quad i = 1, 2, \\ c_n(0, t) &= \mu_1 + \mu_2, \\ c_{i,n}(0, x) &= m_{i,n}(0, x) = A_{in}(0, x) = M_{in}(0, x) = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

где функции $\mu_i(t)$ определяются условиями проведения экспериментов, описанными выше.

Уравнения (1)–(10) в совокупности с начальными и граничными условиями (11) образуют полную модель, в рамках которой проводились расчеты.

Для проведения расчетов была написана программа на языке Delphi. Она была проверена на простых тестах. Результаты, полученные с ее помощью, приведены ниже.

3. Результаты моделирования и их обсуждение

На рис. 1 маркерами показаны экспериментальные данные, кривыми 5 и 6 — расчеты по формулам (1)–(11).

Видно, что часть выходной кривой, соответствующей этапу сорбции кислоты (5), не соответствует опытными данным. Это объясняется следующим. Как показало моделирование, в рассматриваемом процессе существенным является еще один механизм сорбции молекул азотной кислоты. Действительно, оболочка поляризованных молекул — «шуба» вокруг иона Na^+ или Li^+ — может включать в себя молекулы HNO_3 . Это является дополнительным механизмом сорбции. Результаты расчетов указывают на то, что отказ от учета этого механизма в модели приводит к ошибкам описания процесса на некоторых этапах.

В связи с этим мы ввели в модель соответствующее изменение. Считая, что количество сорбированных на «шубах» молекул кислоты пропорционально концентрации тех и других, получаем дополнительное количество сорбированного вещества $\theta_{Li^+} m_{Li^+} A_{HNO_3}$. Здесь θ_{Li^+} — коэффициент, характеризующий объем «шубы» вокруг иона Li . Получаем для водородной компоненты в уравнениях (3)

$$\frac{\partial(m_{H^+} + A_{HNO_3}(1 + \theta_{Li^+} m_{Li^+}))}{\partial t} = \chi J_H + \beta (\overline{A_{HNO_3}} - A_{HNO_3}). \quad (12)$$

Молекулы $LiNO_3$ значительно менее полярны, чем молекулы воды или кислоты. Наши расчеты подтвердили, что эффектом их включения в «шубу» можно пренебречь. Поэтому уравнение (3) для литиевой компоненты остается в прежнем виде:

$$\frac{\partial(m_{Li^+} + A_{LiNO_3})}{\partial t} = \chi J_{Li} + \beta (\overline{A_{LiNO_3}} - A_{LiNO_3}).$$

Таким образом, в модели (1)–(11) уравнение (3) заменяется на (12). Будем обозначать эту модель как модель (1)–(12). По новой модели получаем выходные кривые, показанные на рис. 1 линиями 3 и 4. Они значительно лучше соответствуют опытными данным. Это позволяет судить о том, что механизм сорбции на «шубах» ионов имеет существенное значение для описания процесса. Аналогичная ситуация имеет место в случае соли натрия.

Введенный механизм позволяет объяснить различие в удержании кислоты в зависимости от состава соли. На рис. 4 приведены выходные кривые начального этапа процесса (этап сорбции) для двух опытов, различавшихся только составом соли, при одинаковых концентрациях кислоты и соли.

Различие в удержании кислоты объясняется различием в размерах «шубы» вокруг ионов разного сорта. Поскольку вокруг ионов лития она больше, чем вокруг ионов натрия [5], то указанный эффект для ионов лития сильнее.

На рис. 2 показан другой пример экспериментальных результатов типа 1, проведенных для других кон-

центратий веществ и другой соли, и их сопоставление с результатами моделирования.

Из данных рис. 2 видно, что после вытеснения из колонки свободного объема (90 мл) наблюдается выход $\text{Li}(\text{NO}_3)$, а затем HNO_3 . Концентрации этих компонентов достигают исходных значений при пропускании приблизительно 250 мл раствора. С этого момента подачу исходного раствора прекращали и начинали пропускание дистиллированной воды. После вытеснения из колонки свободного объема на выходе был получен регенерационный раствор, в котором содержание $\text{Li}(\text{NO}_3)$ снижалось практически до 0, а HNO_3 вытеснялась в виде пика с максимальной относительной концентрацией (степень концентрирования) 2.25 от исходной величины.

С учетом экспериментальной погрешности результаты теоретических расчетов, приведенные на рис. 3 и 4, соответствуют экспериментальным данным.

Обратимся к результатам моделирования экспериментов типа 2. На рис. 3 сплошными линиями изображены результаты расчетов, маркерами — экспериментальными данными.

Как было отмечено выше, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что количество сорбированного компонента растет с ростом концентрации быстрее, чем по линейному закону. Сформулированная модель (1)–(12) позволяет дать объяснение этому явлению. А именно, используя закон Больцмана, мы получили закон действующих масс в форме (7). В отсутствие солей натрия и лития соотношение имеет вид

$$(k_H)^{\varepsilon_0/\varepsilon} \frac{\bar{A}_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}} = \frac{A_W^0}{M_W},$$

где $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot (0.5 - m_H \cdot \vartheta_{H^+})$.

При увеличении концентрации m_H отношение $\varepsilon_0/\varepsilon$ растет, что приводит к увеличению $(k_H)^{\varepsilon_0/\varepsilon}$, т. е. к возрастанию селективности сорбента к ионам водорода. Это объясняет эффект «прогиба» выходной кривой.

Mathematical modeling of sorption process in the method of acid retardation

E. A. Glotova^{1,a}, N. A. Tikhonov^{1,b}, R. Kh. Khamizov², A. N. Krachak²

¹ Department of Mathematics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

² V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI RAS), Russian Academy of Sciences, Moscow 119634, Russia.

E-mail: ^a lenok182@rambler.ru, ^b niktandr@yandex.ru.

On the basis of mathematical modeling mechanisms of increase of sorbent additional capacity in separation experiments of nitric acid and salt in solutions are studied. The method of theoretical determination of dielectric permeability and a ratio of molecules and ions concentration in internal solution of a sorbent is offered. The mathematical model is created, results of modeling are presented and comparison with experimental data is done.

Keywords: additional capacity, dielectric permeability, ratio of molecules and ions concentration in solution.

PACS: 02.70.Bf.

Received 19 April 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2013).

Сведения об авторах

1. Глотова Елена Александровна — студентка; e-mail: lenok182@rambler.ru.

2. Тихонов Николай Андреевич — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (905) 709-03-28, e-mail: niktandr@yandex.ru.

3. Хамизов Руслан Хажсетович — докт. хим. наук, зав. лабораторией сорбционных методов Ин-та геохимии и аналитической химии; тел.: (499) 137-76-25, e-mail: khamiz@geokhi.ru.

4. Крачак Анна Наумовна — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (499) 137-86-17, e-mail: annakrachak@mail.ru.

На рис. 3 прослеживается хорошее соответствие как с точки зрения общего количества сорбированной кислоты (определяемой площадью над выходной кривой сорбции) для разных значений ее концентрации, так и с точки зрения формы выходных кривых (наличия и величины «прогиба»).

Заметим, что все теоретические кривые, приведенные в настоящей работе, были построены при едином наборе параметров.

Заключение

Предложен подход, позволяющий рассчитывать изменение диэлектрической проницаемости во внутренней области сорбента и вызванное этим изменением увеличение молекулярной сорбции кислоты.

Построена модель процесса, описывающая всю совокупность данных с единым набором параметров, приведены расчеты и сопоставление их результатов с опытными результатами.

Показано, что механизм сорбции описывает эффекты увеличения сорбционной емкости по кислоте с ростом концентрации и эффекты «прогиба» выходных кривых сорбции, наблюдавшиеся в эксперименте.

Показано, что для описания процесса необходим учет механизма сорбции молекул на поляризованных оболочках вокруг ионов металлов во внутреннем растворе сорбента.

Список литературы

1. Хамизов Р.Х., Крачак А.Б., Подгорная Е.Б., Хамизов С.Х. // Патент РФ № 2434679. 2011. Бюл. № 33.
2. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А., Дурнайкин В.А. // Сорбц. хроматогр. процессы. 2011. **11**, № 1. С. 77.
3. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., 1963.
4. Тихонов Н.А. // Докл. РАН. 2010. **434**, № 2. С. 175.
5. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Химия. М., 1970.