

СОРБОСТРИКЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА ФАС-3 ПРИ АДсорбЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОТОКА ГАЗА – НОСИТЕЛЯ АЗОТА

Д.С. Зайцев, А.В. Твардовский, А.В. Школин, А.А. Фомкин

Дмитрий Сергеевич Зайцев, Андрей Викторович Твардовский *

Тверской государственной технический университет, наб. Афанасия Никитина, 22, Тверь, Российская Федерация, 170026

E-mail: zaytsev.d.s@mail.ru, tvardovskiy@tstu.tver.ru *

Андрей Вячеславович Школин, Анатолий Алексеевич Фомкин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, Российская Федерация, 119071

E-mail: shkolin@bk.ru, fomkinaa@mail.ru

Впервые проведены комплексные исследования адсорбционной деформации – сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции гексана, бензола и четыреххлористого углерода из потока газа-носителя – азота в неравновесных условиях. Проанализированы результаты этого явления. В работе был использован микропористый углеродный адсорбент ФАС-3, полученный на основе фурфурола. Активные угли на основе реактопластов марок ФАС существенно превосходят серийно-выпускаемые углеродные адсорбенты на основе каменного угля и на основе торфа по своим прочностным свойствам и низкому содержанию золы при значительно большем развитии объема адсорбирующих микропор. В работе использовали установку для исследования адсорбционной деформации твердых адсорбентов, изготовленную в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Для измерений применялся проточный dilatометр, позволяющий измерять адсорбционную деформацию адсорбента при пропускании через него порции исследуемого вещества или смеси в потоке газа-носителя. Показано, что величины максимумов на кривых деформаций увеличиваются с ростом концентраций компонентов смеси. Площадь под кривой сорбострикции зависит от количества вводимого вещества в поток газа-носителя. Время выхода кривых сорбострикции на максимум - индивидуально для каждого из исследованных веществ, что позволяет использовать эффект сорбострикции для выявления наличия определённых веществ в составе смеси. Результаты исследования волновой сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола, гексана, четыреххлористого углерода из потока газа-носителя азота позволяют сделать вывод о высокой селективности адсорбции и возможности использования адсорбента в качестве сенсора для контроля содержания этих веществ в потоке азота.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, сорбострикция, тетрахлорметан, бензол, гексан

SORBOSTRUCTION OF MICROPOROUS CARBON ADSORBENT FAS-3 AT ADSORPTION OF ORGANIC SUBSTANCES VAPORS FROM NITROGEN FLOW

D.S. Zaytsev, A.V. Tvardovskiy, A.V. Shkolin, A.A. Fomkin

Dmitriy S. Zaytsev, Andrey V. Tvardovskiy *

Tver State Technical University, Nab. Afanasiya Nikitina, 22, Tver, 170026, Russia

E-mail: zaytsev.d.s@mail.ru, tvardovskiy@tstu.tver.ru *

Andrey V. Shkolin, Anatoliy A. Fomkin

Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Leninsky pr., 31, Bld. 4, Moscow, 119071, Russia

E-mail: shkolin@bk.ru, fomkinaa@mail.ru

For the first time, complex studies were carried out on adsorption deformation – sorbostriction of microporous carbon adsorbent FAS-3 at adsorption of hexane, benzene and carbon tetrachloride from the flow of carrier gas – nitrogen in non-equilibrium conditions. The results of this phenomenon were analyzed. In work a microporous carbon adsorbent FAS-3, obtained on the basis of furfural was used. Active coals on the basis of thermosetting plastics grades of FAS are significantly better than commercially-produced carbon adsorbents based on coal and peat on their mechanical properties and low ash content at a much greater development of the volume of the adsorbent micropores. We used the facility for studies of adsorption deformation of a solid adsorbent, manufactured in the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS. For the measurements we used a flow dilatometer, allowing measuring the adsorption deformation of the adsorbent while passing through it portions of the test substance or mixture in the carrier gas flow. It is shown that values of the maxima on the curves of deformation increase with increasing the concentrations of the components of the mixture. The area under the curve of barbastelle depends on the amount of injected material in a flow of carrier gas. Exit time curves of barbastelle to the maximum is individually for each of the studied substances, which enables you to use the effect of barbastelle to detect the presence of certain substances in the mixture. The results of the wave sorbostriction of microporous carbon adsorbent FAS-3 at adsorption of benzene, hexane, carbon tetrachloride from the flow of carrier gas - nitrogen allow to conclude on the high selectivity of adsorption and the possibility of using the adsorbent as a sensor to control the content of these substances in a flow of nitrogen.

Key words: adsorption, adsorbent, sorbostriction, carbon tetrachloride, benzene, hexane

Для цитирования:

Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А. Сорбострикция микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров органических веществ из потока газа – носителя азота. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 54–59.

For citation:

Zaytsev D.S., Tvardovskiy A.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A. Sorbostriction of microporous carbon adsorbent FAS-3 at adsorption of organic substances vapors from nitrogen flow. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 4. P. 54–59.

ВВЕДЕНИЕ

При адсорбции газов и паров твердые тела изменяют свои размеры. Однако, развитию исследований в этом направлении долгое время мешали отсутствие теоретических представлений и большие экспериментально-методические трудности. Между тем изучение деформации твердых тел при адсорбции имеет большое значение как для разви-

тия термодинамики адсорбции, так и для практических целей.

В учении об адсорбции широко распространён метод описания адсорбционного равновесия, при котором роль твёрдого тела сводится только к созданию адсорбционного силового поля, в котором находится адсорбат. Сам адсорбент при этом считается термодинамически инертным. Очевидно, что анализ двухкомпонентной системы заменяют рассмотрением только одного компонента –

адсорбата. Однако, сам факт существования деформации твердого тела при адсорбции непосредственно указывает на недостаточную строгость описания адсорбционного равновесия на языке представлений об однокомпонентной системе.

Важнейшее физическое свойство материала – адсорбционная деформация [1-3], приводит к изменению объемных и упругопластических свойств твердых тел. В литературе данное явление обозначают также понятиями сорбционно-стимулированной деформации [4] и сорбострикции [5], введенными акад. А.И. Русановым. Адсорбционная деформация пористых твердых тел может оказывать существенное влияние на термодинамические функции адсорбционной системы, на обратимость адсорбционных процессов, а также на механические свойства адсорбента и, в частности, на его истираемость, разрушение, определять продолжительность работы в многоцикловых процессах.

Величина и знак адсорбционной деформации зависит как от химического состояния поверхности твердого тела и его пористости, так и от физико-химических свойств адсорбтива, температуры, концентрации, внешнего давления. Первые экспериментальные исследования адсорбционной деформации активных углей при адсорбции паров [6, 7] показали, что ее величина невелика, и не превышает нескольких десятых процента.

Исследованию адсорбционной деформации начали уделять большее внимание после опубликования работ [8-10], в которых было показано, что вклад адсорбционной деформации в термодинамические функции адсорбционных систем становится значимым в области высоких давлений.

Учитывая достаточно большой объем экспериментальной информации по изучению адсорбционной деформации в равновесных условиях, представляется интересным и важным проведение исследований в неравновесных условиях.

В связи с этим, целью данной работы являлось установление закономерностей сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции технически важных веществ разных классов и разного назначения в неравновесных условиях.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микропористый углеродный адсорбент (ФАС-3)

Исследуемый адсорбент должен иметь достаточно широкие поры и высокую энергию адсорбции углеводородов для обеспечения высокой скорости адсорбционно-десорбционных процессов и выраженных деформационных эффектов.

В работе был использован микропористый углеродный адсорбент ФАС-3, полученный на основе фурфурола. Данный адсорбент представляет собой гладкие твердые гранулы округлой формы.

Получение сферических гранул адсорбента ФАС-3 осуществлялось в результате жидкостного формования сополимера фурфурола и эпоксидной смолы на основе принципиально нового процесса совмещения стадий осмоления мономера, формования смеси в сферический продукт и отверждения гранул.

Активацию сферических зёрен ФАС-3 осуществляли во вращающейся печи смесью водяного пара и углекислого газа при температуре 1123-1173 К до обгара, что соответствовало развитию пористости в адсорбенте.

Активные угли на основе реактопластов марок ФАС существенно превосходят серийно-выпускаемые углеродные адсорбенты на основе каменного угля и на основе торфа по своим прочностным свойствам и низкому содержанию золы при значительно большем развитии объема адсорбирующих микропор.

Структурно-энергетические характеристики адсорбента были определены по изотерме адсорбции пара бензола при температуре 293 К при помощи теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина [11]. Для расчета параметров адсорбента использовалось уравнение Дубинина-Радушкевича.

$$a = a_0(T) \exp \left(- \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right),$$

где $a_0(T)$ – предельная величина адсорбции при данной температуре и давлении p равном давлению насыщенного пара p_s ; A – дифференциальная мольная работа адсорбции; E – характеристическая энергия адсорбции.

В результате анализа изотермы адсорбции стандартного пара бензола были получены следующие характеристики адсорбента: удельный объем микропор – $W_0 = 0,51 \text{ см}^3/\text{г}$; характеристическая энергия адсорбции бензола – $E_0 = 23,9 \text{ кДж/моль}$; средняя эффективная полуширина микропор – $x_0 = 0,5 \text{ нм}$.

Для измерений сорбострикции использовались гранулы адсорбента ФАС-3 диаметром 3,2 мм с тщательно отшлифованными торцами, собранные в виде столбца высотой 190 мм.

Адсорбтивы

В качестве адсорбтивов были использованы высокочистые вещества с чистотой 99,98%,

которые в соответствии с [12] обладают следующими физико-химическими характеристиками:

Бензол: молекулярная масса $M = 78,108$; критическая температура $T_{кр} = 562,45$ К; критическое давление $p_{кр} = 4,92$ МПа; критическая плотность $\rho_{кр} = 304$ кг/м³; температура кипения $T_{кип} = 353,1$ К.

Четыреххлористый углерод: молекулярная масса $M = 153,8$; критическая температура $T_{кр} = 556,2$ К; критическое давление $p_{кр} = 4,56$ МПа; критическая плотность $\rho_{кр} = 588$ кг/м³; температура кипения $T_{кип} = 349,7$ К.

Гексан: молекулярная масса $M = 86,18$; критическая температура $T_{кр} = 507,8$ К; критическое давление $p_{кр} = 3$ МПа; критическая плотность $\rho_{кр} = 234$ кг/м³; температура кипения $T_{кип} = 341,74$ К.

Газ-носитель

В качестве газа – носителя использовали газообразный азот, поскольку величина его дифференциальной теплоты адсорбции на активных углях достаточно мала.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В работе использовали установку для исследования адсорбционной деформации твердых адсорбентов, изготовленную в ИФХЭ РАН [13]. Для измерений применялся проточный dilatometer, позволяющий измерять адсорбционную деформацию адсорбента при пропускании через него порции исследуемого вещества или смеси в потоке газа-носителя. Схема проточного dilatometer представлена на рис. 1.

Адсорбент 1 в виде столбика длиной 190 мм, составленного из цилиндрических гранул диаметром 3,2 мм и высотой 4 мм с отшлифованными торцевыми гранями, закладывался в трубку с перфорированной нижней частью 2. На него устанавливалась перфорированная опорная площадка 3, тяга 4 сердечника дифференциального трансформатора 5, направляющие 6, дифференциальный трансформатор 7. Дифференциальный трансформатор подключали к системе управления и контроля 10 и настраивали на необходимую точку рабочего диапазона. Часть настроенного dilatometer с адсорбентом помещали в термостат 11 для обеспечения возможности измерения сорбострикции микропористого адсорбента при различных температурах.

Термостатирование проточного dilatometer с чувствительным элементом осуществлялось при помощи электрического термостата, позволяющего поддерживать температуру с точностью $\pm 0,2$ К.

После установления динамического равновесия в потоке газа-носителя азота, в блок – испарителя при температуре 493 К, при помощи медицинского шприца вводили исследуемые вещества. Температуру испарителя подбирали из условия возможности обеспечения полного испарения жидкости.

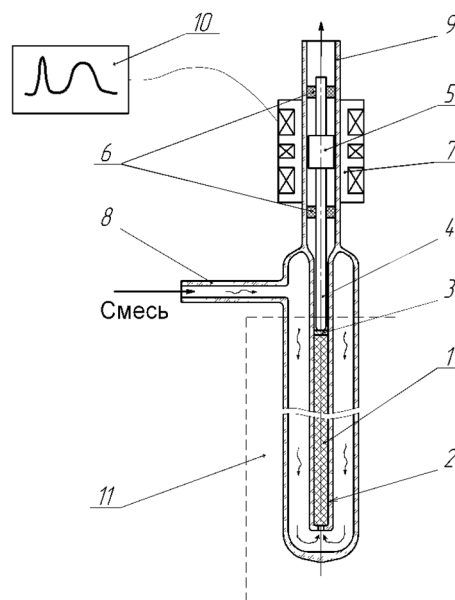


Рис. 1. Схема адсорбционного проточного dilatometer: 1 – адсорбент; 2 – трубка с перфорированной нижней частью; 3 – перфорированная опорная площадка; 4 – тяга; 5 – сердечник дифференциального трансформатора; 6 – направляющие; 7 – дифференциальный трансформатор; 8 – трубопровод, подводящий газ или жидкость – носитель с исследуемой пробой; 9 – отводящий трубопровод; 10 – органы управления и контроля; 11 – термостат

Fig. 1. The scheme of adsorption flow dilatometer: 1 – adsorbent; 2 – tube with the perforated lower part; 3 – perforated base pad; 4 – rod; 5 – core of differential transformer; 6 – guides; 7 – differential transformer; 8 – the pipeline for gas or liquid media containing the studied probe; 9 – discharge pipe; 10 – the devices of management and control; 11 – the thermostat

При попадании на адсорбент анализируемого вещества в потоке газа – носителя, чувствительный элемент – микропористый адсорбент 1 деформируется. Зависимость деформации чувствительного элемента во времени регистрировали с помощью органов управления и контроля 10. Изменение линейных размеров адсорбента 1 приводило к перемещению штока 4 с сердечником 5 индуктивного преобразователя 7. Смена положения сердечника 5 вызывала изменение наведенных ЭДС во вторичных обмотках дифференциального трансформатора. На его обмотку возбуждения генератором ГЗ-117 подавалось переменное электрическое напряжение 3 В частотой 1 кГц. Изменение напряжения, возникавшее во вторичных обмотках дифференциального трансформатора при перемещении сердечника, регистрировали с помощью цифрового

вольтметра В7-38. Время эксперимента контролировали при помощи электронного секундомера. На основании отклика регистрировали волны адсорбционной деформации во времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2-4 представлены кривые сорбострикции – изменение относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента ФАС-3 во времени при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана из потока газа-носителя азота при различных вводимых объемах.

Как следует из рис. 2, при любом количестве вводимого вещества адсорбент в течение первых 200 с резко расширяется. После чего деформация адсорбента в течение 10...20 с остается без изменений.

Начальное расширение, вероятно, связано с изменением баланса сил в микропористом теле при попадании в его поры молекул веществ с относительно высокой энергией взаимодействия «адсорбент – адсорбат». В области высоких температур, когда силы взаимодействия между слоями гексагонального углерода в щелевидных порах адсорбента ослабевают, молекулы адсорбата, притягивая к себе близлежащие слои, нарушают баланс сил в твердом теле, в результате чего последующие слои раздвигаются. Этот эффект может быть связан также с уменьшением коэффициента поверхностного натяжения адсорбента при адсорбции первой порции молекул. Это проявляется как резкое начальное расширение адсорбента. Максимальные величины деформаций и площади под деформационными кривыми (зависимостями $\Delta l/l$ от t) растут с увеличением количества вводимого тетрахлорметана.

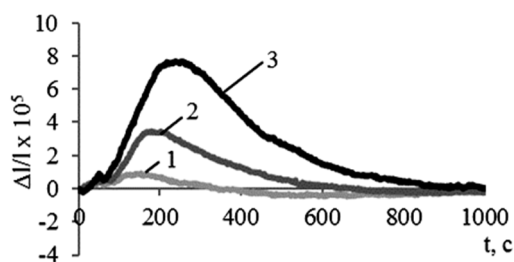


Рис. 2. Сорбострикция углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции тетрахлорметана: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл ($T = 493$ К)

Fig. 2. The sorbostriction of carbon adsorbent FAS-3 at adsorption of carbon tetrachloride: 1 – 0.125 ml, 2 – 0.25 ml, 3 – 0.75 ml ($T = 493$ K)

После достижения максимума сорбострикции, за счет увеличения парциальной концентрации газа носителя, анализируемый компонент начинает постепенно вымываться, что приводит к постепенному понижению деформации и возвращению ее к исходной величине механического напряжения.

Как следует из рис. 2, получаемый деформационный максимум несимметричен. Правые ветви на кривых после пиков больше, чем левые. Несимметричность пиков сорбострикции, по-видимому, обусловлена неидентичностью молекулярно-ситовых эффектов в процессах адсорбции и десорбции. Именно поэтому возвращение изотерм сорбострикции микропористого адсорбента ФАС-3 к исходному состоянию механического напряжения чрезвычайно растянуто во времени.

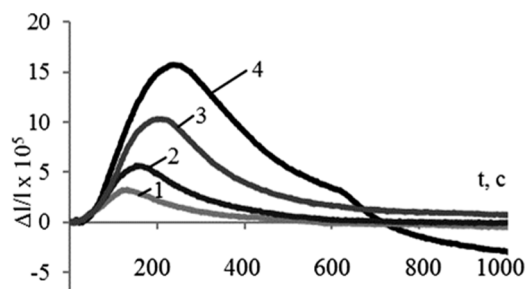


Рис. 3. Сорбострикция углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола, мл: 1 – 0,075, 2 – 0,125, 3 – 0,25, 4 – 0,5 ($T = 493$ К)

Fig. 3. The sorbostriction of carbon adsorbent FAS-3 at adsorption of benzene, ml: 1 – 0.075, 2 – 0.125, 3 – 0.25, 4 – 0.5 ($T = 493$ K)

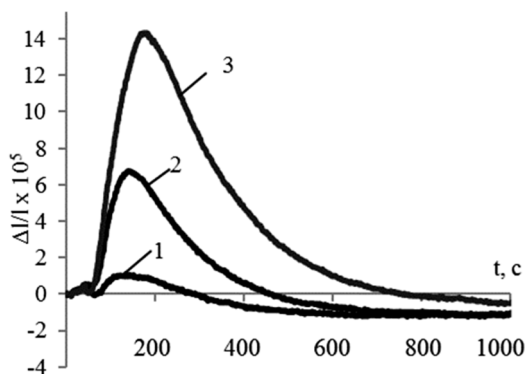


Рис. 4. Сорбострикция углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции гексана, мл: 1 – 0,125, 2 – 0,25, 3 – 0,75 ($T = 493$ К)

Fig. 4. The sorbostriction of carbon adsorbent FAS-3 at adsorption of hexane, ml: 1 – 0.125, 2 – 0.25, 3 – 0.75 ($T = 493$ K)

Аналогичные зависимости были получены и при адсорбции бензола и гексана на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 (рис. 3 и 4).

Из рис. 2-4 следует, как отмечалось ранее, что амплитуда сорбострикции определяется количеством введенного вещества. При этом время выхода на максимум деформации также изменяется – в общем случае, увеличивается с увеличением количества вводимого вещества.

Характерной особенностью некоторых кривых сорбострикции (например, представленных на рис. 4) является наличие остаточной деформации

при повышенных t , что, вероятно, связано с адсорбцией молекул адсорбата в самых узких микропорах, из которых диффузия затруднена, в том числе из-за возможных эффектов капсулирования при сжатии адсорбента.

ВЫВОДЫ

Адсорбенты находят все более широкое распространение при создании различных композиционных материалов в разных отраслях промышленности, системах защиты человека и окружающей среды. С целью обеспечения требуемого качества конечного продукта возникает необходимость в учете различных физических параметров высокодисперсных систем, в частности, адсорбционной деформации (сорбострикции) последних при взаимодействии с газами и парами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фомкин А.А., Пулин А.Л.** Адсорбционная деформация цеолита NaX при высоких давлениях ксенона. *Известия РАН. Сер. хим.* 1996. № 2. С. 336-338.
2. **Красильникова О.К., Сарылова М.Е., Фалко Л.А.** Температурная зависимость сорбционной деформации. *Известия АН СССР. Сер. хим.* 1992. № 1. С. 23-28.
3. **Tvardovskiy A.V.** Sorbent Deformation. Academic Press: Amsterdam, Boston, London etc. 2006. 286 p.
4. **Школин А.В., Фомкин А.А.** Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией метана. *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 1. С. 116-121.
5. **Русанов А.И.** Механохимические явления в микропористых телах. *Журн. общ. химии.* 2006. Т. 76. № 1. С. 7-12.
6. **Bangham D.H., Fakhoury N.** The Expansion of Charcoal Accompanying Sorption of Gases and Vapours. *Nature.* 1928. N 122. P. 681-687.
7. **Meehan F.T.** The Expansion of Charcoal on Sorption of Carbon Dioxide. *Proc. Roy. Soc.* 1927. A115. P. 199-205.
8. **Бакаев В.А.** Молекулярная теория физической адсорбции. Дис. ... д.ф.-м.н. М.: МГУ. 1989. 351 с.
9. **Шеховцова Л.Г., Фомкин А.А., Бакаев В.А.** Статистическая термодинамика адсорбционного равновесия для цеолитов в рамках ячеечной модели. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. № 10. С. 2347-2350.
10. **Gusev V., Fomkin A.** High-Pressure Adsorption of Xe on NaX Zeolite by Microcalorimetry and Isotheric Analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 1994. V. 162. P. 279-283.
11. **Дубинин М.М.** Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ. 1972. 127 с.
12. **Варгафтик Н.Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. 1972. 720 с.
13. **Школин А.В.** Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента с узким распределением пор по размерам при адсорбции углеводородов в широких интервалах давлений и температур. Дисс.... к.х.н.. М.: ИФХ РАН. 2008. 276 с.

Впервые проведен комплекс исследований сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции гексана, бензола и тетрахлорметана из потока газа-носителя – азота в неравновесных условиях.

Показано, что величины максимумов на кривых деформаций увеличиваются с ростом концентраций компонентов смеси. Площадь под кривой сорбострикции зависит от количества вводимого вещества в поток газа-носителя. Время выхода кривых сорбострикции на максимум – индивидуально для каждого из исследованных веществ, что позволяет использовать эффект сорбострикции для выявления наличия определенных веществ в составе смеси.

REFERENCES

1. **Fomkin A.A., Pulin A.L.** Adsorption deformation of zeolite at xenon high pressure. *Izvestiya RAN. Ser. Khim.* 1996. N 2. P. 336-338 (in Russian). DOI: 10.1007/bf02494738.
2. **Krasilnikova O.K., Sarylova M.E., Falko L.A.** Temperature dependence of sorption deformation. *Izvestiya AN SSSR. Ser. khim.* 1992. N 1. P. 23-28 (in Russian).
3. **Tvardovskiy A.V.** Sorbent Deformation. Academic Press: Amsterdam, Boston, London etc. 2006. 286 p.
4. **Shkolin A.V., Fomkin A.A.** Deformation of micro porous carbon adsorbent AUK stimulated with methane adsorption. *Kolloid. Zhurn.* 2009. V.71. N 1. P. 116-121 (in Russian).
5. **Rusanov A.I.** Mechano chemical phenomena in micro porous bodies. *Zhurn. Obshch. Khimii.* 2006. V. 76. N 1. P. 7-12 (in Russian).
6. **Bangham D.H., Fakhoury N.** The Expansion of Charcoal Accompanying Sorption of Gases and Vapours. *Nature.* 1928. N 122. P. 681-687. DOI: 10.1038/122681b0.
7. **Meehan F.T.** The Expansion of Charcoal on Sorption of Carbon Dioxide. *Proc. Roy. Soc.* 1927. A115. P. 199-205. DOI: 10.1098/rspa.1927.0085.
8. **Bakaev V.A.** Molecular theory of physical adsorption. Dissertation for doctor degree on fiz.-mat. sciences. M.: MSU. 1989. 351 p. (in Russian).
9. **Shekhovtsova L.G., Fomkin A.A., Bakaev V.A.** Statistical thermodynamic of adsorption equilibrium for zeolites in a frame of cell model. *Izvestiya AN SSSR. Ser. Khim.* 1987. N 10. P. 2347-2350 (in Russian).
10. **Gusev V., Fomkin A.** High-Pressure Adsorption of Xe on NaX Zeolite by Microcalorimetry and Isotheric Analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 1994. V. 162. P. 279-283. DOI: 10.1006/jcis.1994.1040.
11. **Dubinin M.M.** Adsorbtion and porosity. M.: VAKhZ. 1972. 127 p. (in Russian).
12. **Vargafitik N.B.** Handbook on heat-physical properties of gases and liquids. M.: Nauka. 1972. 720 p. (in Russian).
13. **Shkolin A.V.** Dissert. kandidata himicheskikh nauk. M.: IKhF RAN. 226 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 29.09.2016

Принята к опубликованию (Accepted) 11.01.2017