

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЧЕРЕЗ НЕГО ПАРОВ ВОДЫ И АЦЕТОНА**Д.С. Зайцев, А.В. Твардовский, А.В. Школин, А.А. Фомкин**

Дмитрий Сергеевич Зайцев, Андрей Викторович Твардовский *

Тверской государственной технической университет, наб. Афанасия Никитина, 22, г. 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 при адсорбции паров воды и ацетона из потока газа-носителя – азота в неравновесных условиях. Проанализированы результаты этого явления и установлены закономерности сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС при адсорбции веществ разных классов и разного назначения в неравновесных условиях. В работе был использован микропористый углеродный адсорбент ФАС, 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 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. Результаты исследования волновой сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС при адсорбции паров ацетона и воды 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, вода, ацетон**ADSORPTION DEFORMATION OF MICROPOROUS CARBON ADSORBENT FAS AT ADSORPTION OF WATER AND ACETONE VAPORS****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 at adsorption of water and acetone vapors from the flow of carrier gas – nitrogen in non-equilibrium conditions. The results of this phenomenon were analyzed and the laws of the sorption of the microporous carbon adsorbent FAS during the adsorption of substances of different classes and different purposes in non-equilibrium conditions are established. In work a microporous carbon adsorbent FAS, 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 exit time of curves of sorbostriction to the maximum is individually for each of the studied substances, which enables you to use the effect of sorbostriction to detect the presence of certain substances in the mixture. The results of the wave sorbostriction of microporous carbon adsorbent FAS at adsorption of water and acetone vapors 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, water, acetone

Для цитирования:

Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А. Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента ФАС при прохождении через него паров воды и ацетона. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 43–47

For citation:

Zaytsev D.S., Tvardovskiy A.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A. Adsorption deformation of microporous carbon adsorbent FAS at adsorption of water and acetone vapors. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 2. P. 43–47

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, как видно из целого ряда современных научных исследований, посвященных адсорбционной деформации [1-10], изучение деформации твердых тел при адсорбции имеет большое значение как для развития термодинамики адсорбции, так и для практических целей.

В учении об адсорбции широко распространён метод описания адсорбционного равновесия, при котором роль твердого 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 адсорбентов – адсорбционная деформация [11] связана с изменением объёмных и упругопластических свойств твердых тел. В литературе данное явление обозначают также понятиями адсорбционно-стимулированной деформации [12, 13] и сорбострикции [14-16]. 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 зависят как от химического состояния поверхности твердого тела и его пористости, так и от физико-химических свойств адсорбтива, температуры, концентрации, внешнего давления. 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

при адсорбции веществ разных классов и разного назначения в неравновесных условиях.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микропористый углеродный адсорбент ФАС

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

В работе был использован микропористый углеродный адсорбент ФАС, 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 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 волновой сорбострикции использовали гранулы адсорбента ФАС диаметром 3,2 мм с тщательно отшлифованными торцами, собранные в виде столбца высотой 190 мм.

Использованные адсорбаты

В качестве адсорбатов были использованы высокочистые вещества с чистотой 99,98%, которые в соответствии с [17] обладают следующими физико-химическими характеристиками:

Ацетон: молекулярная масса $M = 58,08$; критическая температура $T_{кр} = 508,65 \text{ К}$; критическое давление $p_{кр} = 4,7 \text{ МПа}$; критическая плотность $\rho_{кр} = 273 \text{ кг/м}^3$; температура кипения $T_{кип} = 329,15 \text{ К}$.

Вода: молекулярная масса $M = 18$; критическая температура $T_{кр} = 647,15 \text{ К}$; критическое давление $p_{кр} = 22 \text{ МПа}$; критическая плотность $\rho_{кр} = 307 \text{ кг/м}^3$; температура кипения $T_{кип} = 373 \text{ К}$.

Газ-носитель

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

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Адсорбент 1 (рис. 1) в виде столбца длиной 190 мм, составленного из цилиндрических гранул диаметра $\approx 3,2 \text{ мм}$ и высотой $\approx 4 \text{ мм}$ 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 кон-

троля 10 и настраивали на необходимую точку рабочего диапазона [18]. Часть настроенного dilatометра с адсорбентом помещали в термостат 11 для обеспечения возможности измерения сорбострикции микропористого адсорбента в широком интервале температур. Термостатирование проточного dilatометра с чувствительным элементом осуществлялось при помощи электрического термостата, позволяющего поддерживать температуру с точностью $\pm 0,2 \text{ К}$.

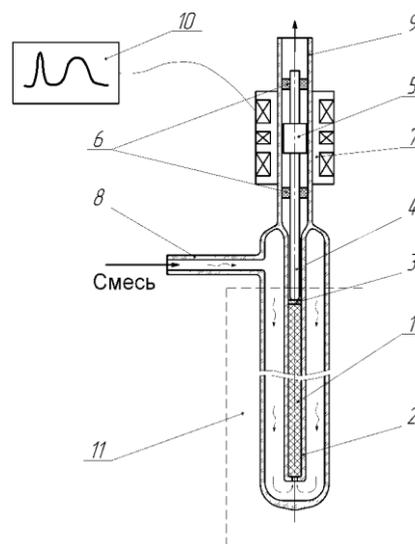


Рис. 1. Схема адсорбционного проточного dilatометра: 1 – адсорбент; 2 – трубка с перфорированной нижней частью; 3 – перфорированная опорная площадка; 4 – тяга; 5 – сердечник дифференциального трансформатора; 6 – направляющие; 7 – дифференциальный трансформатор; 8 – трубопровод, подводящий газ или жидкость – 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

После установления динамического равновесия в анализируемой среде в блок испаритель при температуре 493 К при помощи шприца объемом 1 мл вводились исследуемые вещества. Температуру испарителя подбирали из условия возможности обеспечения полного испарения жидкости.

При попадании на адсорбент смеси анализируемого вещества и газа – носителя азота чувствительный элемент – микропористый адсорбент 1 деформировался. 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 транс-

форматора. На его обмотку возбуждения генератором ГЗ-117 подавался переменный электрический ток с напряжением 3 В и частотой 1 кГц. Изменение напряжения, возникающее 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. Калибровку dilatометра проводили с помощью пластин стандартной толщины, используемых в метрологических измерениях. Для определения поправок на зависимость сигнала прибора от давления и температуры использовали «макет» из плавленого кварца, по форме и размерам аналогичном образцу адсорбента. Подобная методика позволила измерять величины адсорбционной деформации с погрешностью измерения, не превышающей $\pm 5,2 \cdot 10^{-7}$ м с доверительной вероятностью 95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из рис. 2, адсорбент в течение первых 350 с резко расширяется на величину $5 \cdot 10^{-5}$. После чего деформация адсорбента в течение приблизительно 70 с остается без изменений.

Насыщение адсорбента адсорбатом приводит к увеличению внутреннего давления в микропорах и, как следствие, его быстрому расширению. После достижения максимума сорбострикции, за счет увеличения парциальной концентрации газа носителя, анализируемый компонент начинает постепенно вымываться, что приводит к понижению деформации и возвращению адсорбента к исходной величине механического напряжения.

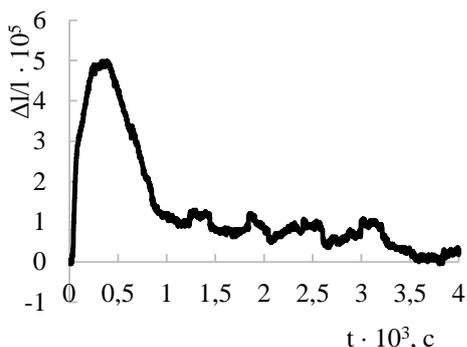


Рис. 2. Сорбострикция ацетона при температуре 560 К. Количество вводимого вещества – 0,5 мл
Fig. 2. Sorbostriction of acetone at the temperature of 560 K. The amount of the injected substance is 0.5 ml

ЛИТЕРАТУРА

1. Школин А.В., Фомкин А.А., Синицын В.А. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции n-пентана. Физикохим. пов-ти и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 451-457.

Как следует из рис. 2, получаемый деформационный максимум несимметричен. Правая ветвь на кривой после пика больше, чем левая. Несимметричность пика сорбострикции, по-видимому, обусловлена торможением молекул адсорбата в микропорах, с одной стороны, из-за неизотермичности адсорбционно-десорбционного процесса, а, с другой стороны, неидентичностью молекулярно-ситовых эффектов из-за сжатия адсорбента при десорбции.

Аналогичная кривая была получена и при адсорбции воды на микропористом углеродном адсорбенте ФАС (рис. 3). Однако время насыщения адсорбента водой, как и период вымывания адсорбированного вещества из пор, значительно больше времен при адсорбции ацетона, что обусловлено меньшим размером молекул воды и большей энергетикой адсорбционного процесса; размер молекулы воды составляет приблизительно 0,29 нм [19] против 0,75 нм [20] у ацетона. Два пика на кривой сорбострикции воды могут быть обусловлены бимодальностью адсорбента.

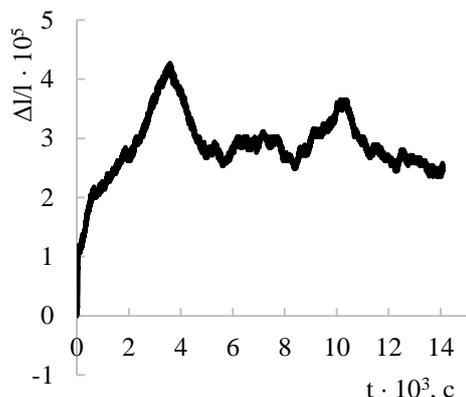


Рис. 3. Сорбострикция воды при температуре 560 К. Количество вводимого вещества – 0,5 мл
Fig. 3. Sorbostriction of water at the temperature of 560 K. The amount of the injected substance is 0.5 ml

ВЫВОДЫ

Впервые проведен комплекс исследований сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС при адсорбции паров воды и ацетона из потока газа-носителя – азота в неравновесных условиях.

Показано, что 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. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Sinitsyn V.A. Adsorption-induced deformation of AUK microporous carbon adsorbent in adsorption of n-pentane. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011. V. 47. N 5. P. 555-561.

2. **Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В.** Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента АР-В при адсорбции н-гексана. *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 11. С. 2100-2104.
3. **Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В.** Деформация углеродного адсорбента АР-В при адсорбции бензола. *Физикохим. пов-ти и защита материалов*. 2012. Т. 48. № 4. С. 333-336.
4. **Школин А.В., Фомкин А.А.** Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции н-гептана. *Физикохим. пов-ти и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 4. С. 345-351.
5. **Потапов С.В., Школин А.В., Фомкин А.А.** Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции криптона. *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. № 3. С. 382-388.
6. **Заливин С.Н., Твардовский А.В., Клиnger А.В., Фомкин А.А.** Расчет адсорбционной деформации микропористого адсорбента. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. Вып. 2. С. 29-31.
7. **Твардовский А.В., Набиулин В.В., Фомкин А.А.** Изменение термодинамических характеристик углеродного адсорбента АР-В при адсорбции бензола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 10. С. 46-49.
8. **Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A., Tvardovski A.V.** Adsorption and deformation phenomena at the interaction of CO₂ and microporous carbon adsorbent. *J. Colloid Interf. Sci.* 2003. V. 268. P. 33-36.
9. **Yakovlev V.Yu., Tvardovski A.V., Fomkin A.A.** Adsorption and deformation phenomena at the interaction of N₂ and microporous carbon adsorbent. *J. Colloid Interf. Sci.* 2004. V. 280. P. 305-308.
10. **Tvardovskiy A.V., Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Zaytsev D.S.** Sorbostriction of AR - V carbon adsorbent in organic vapor. *Adsorpt. Chem. Eng. Transact.* 2017. V. 57. P. 1483-1488.
11. **Tvardovskiy A.V.** Sorbent deformation. Amsterdam, Boston: Elsevier (Holland), Academic Press (USA). 2006. 286 p.
12. **Школин А.В., Фомкин А.А.** Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией метана. *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 1. С. 116-121.
13. **Школин А.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю.** Методика измерения адсорбционно-стимулированной деформации. Приборы и техника эксперимента. 2008. № 1. С. 163-168.
14. **Русанов А.И.** Механохимические явления в микропористых телах. *Журн. общей химии*. 2006. Т. 76. № 1. С. 7-12.
15. **Русанов А.И.** Сорбострикция и эффект Ребиндера. *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69. № 6. С. 861-862.
16. **Фомкин А.А., Школин А.В.** Волновая сорбострикция при адсорбции газов и паров. *Докл. Академии наук*. 2008. Т. 423. № 1. С. 80-85.
17. **Варгафтик Н.Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. 1972. 720 с.
18. **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. DOI: 10.6060/tcct.2017604.5472.
19. **Шевченко А.А.** Химическое сопротивление неметаллических материалов и защита от коррозии. М.: Химия. 2006. 248 с.
20. **Стрижевский И.И.** Технологические основы и безопасность производства газообразного и растворенного ацетилена. Л.: Химия. 1968. 308 с.
2. **Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Tvardovskiy A.V.** Adsorption deformation of microporous carbon adsorbent AR-V upon adsorption of n-hexane. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2011. V. 85. N 11. P. 2100-2104 (in Russian).
3. **Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Tvardovskiy A.V.** Deformation of the carbon adsorbent AR-V upon adsorption of benzene. *Fizikokhim. Poverkh. Zashchita Mater.* 2012. V. 48. N 4. P. 333-336 (in Russian).
4. **Shkolin A.V., Fomkin A.A.** Adsorption deformation of AUK microporous carbon adsorbent at adsorption of n-heptane. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013. V. 49. N 4. P. 373-378.
5. **Potapov S.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A.** Deformation of AUK microporous carbon adsorbent induced by krypton adsorption. *Colloid. J.* 2014. V. 76. N 3. P. 351-357.
6. **Zalivin S.N., Tvardovskiy A.V., Klinger A.V., Fomkin A.A.** Calculation of the adsorption strain of the microporous adsorbent. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2008. N 51. N 2. P. 29-31 (in Russian).
7. **Tvardovskiy A.V., Nabiulin V.V., Fomkin A.A.** Changes in thermodynamic characteristics of the AR-V carbon adsorbent upon benzene adsorption. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2015. V. 58. N 10. P. 46-49 (in Russian).
8. **Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A., Tvardovski A.V.** Adsorption and deformation phenomena at the interaction of CO₂ and microporous carbon adsorbent. *J. Colloid Interf. Sci.* 2003. V. 268. P. 33-36.
9. **Yakovlev V.Yu., Tvardovski A.V., Fomkin A.A.** Adsorption and deformation phenomena at the interaction of N₂ and microporous carbon adsorbent. *J. Colloid Interf. Sci.* 2004. V. 280. P. 305-308.
10. **Tvardovskiy A.V., Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Zaytsev D.S.** Sorbostriction of AR - V carbon adsorbent in organic vapor. *Adsorpt. Chem. Eng. Transact.* 2017. V. 57. P. 1483-1488.
11. **Tvardovskiy A.V.** Sorbent deformation. Amsterdam, Boston: Elsevier (Holland), Academic Press (USA). 2006. 286 p.
12. **Shkolin A.V., Fomkin A.A.** Deformation of microporous carbon adsorbent AUK, stimulated by methane adsorption. *Kolloid. Zhurn.* 2009. V. 71. N 1. P. 116-121 (in Russian).
13. **Shkolin A.V., Fomkin A.A., Pulin A.L., Yakovlev V.Yu.** A technique for measuring an adsorption-induced deformation. *Instruments Experimental Techniques*. 2008. V. 51. N 1. P. 150-155.
14. **Rusanov A.I.** Mechanochemical phenomena in microporous bodies. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2006. V. 76. N 1. P. 7-12 (in Russian).
15. **Rusanov A.I.** Sorbostriction and the Rehbinder effect. *Colloid J.* 2007. V. 69. N 6. P. 807-808.
16. **Fomkin A.A., Shkolin A.V.** Wave sorption by sorbostriction of gases and vapors. *DAN.* 2008. V. 423. N 1. P. 80-85 (in Russian).
17. **Vargaftik N.B.** Handbook of the thermophysical properties of gases and liquids. M.: Nauka. 1972. 720 p. (in Russian).
18. **Zaytsev D.S., Tvardovskiy A.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A.** Sorbostriction of microporous carbon adsorbent FAS-3 during adsorption of vapors of organic substances from the gas stream - nitrogen carrier. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2017. V. 60. N 4. P. 54-59 (in Russian).
19. **Shevchenko A.A.** Chemical resistance of non-metallic materials and corrosion protection. M.: Khimiya. 2006. 248 p. (in Russian).
20. **Strizhevskiy I.I.** Technological basis and safety of the production of gaseous and dissolved acetylene. L.: Khimiya. 1968. 308 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 14.05.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 25.12.2018