

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ БЕНТОНитОВОГО АДСОРБЕНТА ГЛИЦЕРИНОМ НА ЕГО СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2019 г. А. В. Кошелев^{1*}, Е. И. Тихомирова¹, О. В. Атаманова¹

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

*E-mail: koshelevsaratov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.11.2018;

после доработки 28.02.2019;

принята в печать 20.03.2019

Исследовано влияние целенаправленного модифицирования природного глинистого материала бентонита глицерином на изменение структуры и основных свойств материала как адсорбента. В работе использован природный бентонит с высоким содержанием монтмориллонита. Микро- и мезопористость бентонита может быть повышена введением определенных “распорок” — пилларов в межслойную структуру алюмосиликатов. Приведены в сравнительном аспекте данные о структуре и физико-химических свойствах образцов гранулированных форм адсорбентов из исходной бентонитовой глины и модифицированного глицерином бентонита. В исследуемых образцах измерены площадь удельной поверхности, пористость, объем и распределение пор по размерам методом сорбции и капиллярной конденсации газов. Определены структура образцов с помощью рентгенофазового анализа и их элементный состав с использованием энергодисперсионного спектрометра. Доказано, что бентонит модифицируется пиролизным углеродом, образующимся при разложении глицерина в бескислородной среде, в процессе обжига гранул. Модифицированный бентонитовый адсорбент имеет в 4 раза более высокую удельную поверхность, чем исходный материал, при сохранении базового элементного состава.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, адсорбция, глицерин, бентонитовый гель, гранулы, структура, межслойное пространство, плейтлет, удельная поверхность, физико-химические свойства.

DOI: 10.1134/S0207401X19110062

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время востребованы алюмосиликатные материалы природного происхождения с уникальными адсорбционными свойствами для совершенствования технологий водоочистки [1]. В практике используются механические, химические, физико-химические и биологические методы очистки сточных вод, а также их совместное применение (комбинированный метод) [2]. Адсорбционные методы обладают рядом преимуществ: простота аппаратного оформления, возможность извлекать из воды многие загрязняющие вещества (тяжелые металлы, поверхностно-активные вещества, органические соединения, в том числе ароматические, и др.), в том числе биологически стойкие, не удаляемые другими методами, а также отсутствие вторичных загрязнений [3].

Для сорбционной очистки воды используют различные естественные и искусственные материалы [1, 4]. Наиболее распространенными и известными среди них являются активированные угли. Применяют также силикагель, торф, коксовую мелочь, золу, древесные опилки и др. [5]. Большой интерес представляют неуглеродные материа-

лы (глинистые породы, цеолиты и др.), что обусловлено их достаточно высокой эффективностью, сравнительно низкой стоимостью и доступностью, в ряде случаев как местного материала [6].

Глинистые породы являются полиминеральными образованиями, состоящими из различных минералов преимущественно класса силикатов. Однако специфические свойства этих пород определяются присутствием так называемых глинистых минералов, отличающихся особыми свойствами и строением [3, 7]. Они, как правило, обладают высокой способностью к ионному обмену. Особенно следует отметить группу минералов, имеющих раздвижную кристаллическую решетку (например, монтмориллонит) — при взаимодействии с водой молекулы воды могут входить в промежутки между слоями кристаллической решетки и существенно раздвигать их. Отмеченные особенности глинистых минералов обуславливают их высокую адсорбционную способность [6] и ряд преимуществ по сравнению с синтетическими ионообменными материалами: устойчивость к повышенным температурам, интенсивному радиоактивному излучению, окислительным средам [7, 8].

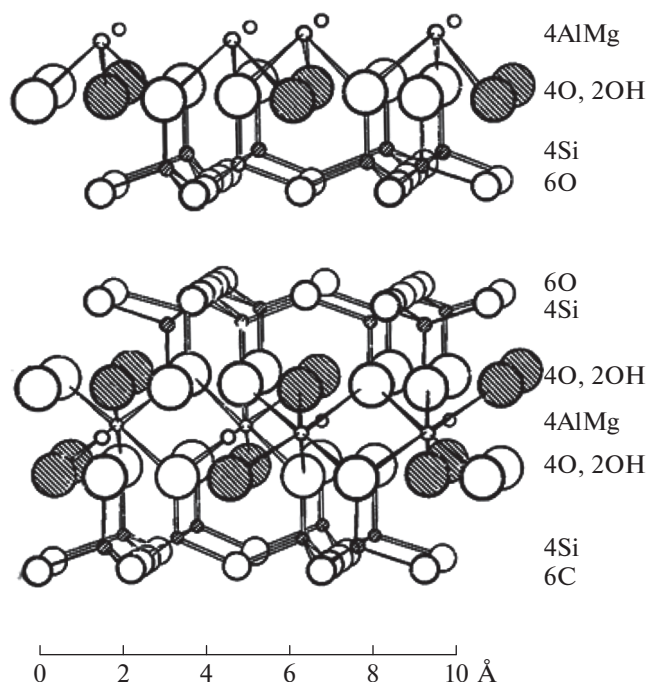


Рис. 1. Структура монтмориллонита в проекции вдоль оси *a*.

Химические и структурно-механические свойства бентонитов и особенности строения зависят главным образом от степени упорядоченности кристаллической структуры, количества замещенных катионов в слое, характера межслоевого комплекса [9]. Определенную роль в проявлении свойств играет также природа обменных катионов.

Бентонитовые глины способны как к ионному обмену, так и к физической и молекулярной сорбции. Наличие избыточного отрицательного заряда на гранях кристаллов, а также поверхностных гидроксильных групп кислого и основного характера, обуславливают физическую сорбцию. При молекулярной сорбции адсорбтив располагается между плоскостями пакетов, не изменяя строения самих слоев, но разрушая первоначальные аквакомплексы [10]. Таким образом, активация бентонитовых глин позволяет значительно расширить практическое применение слоистых силикатов за счет модифицирования их поверхности. В этом направлении выполнены исследования по модифицированию бентонита с использованием четвертичных аммониевых соединений [11], полигидроксокатионами [12], синтетической смолой [13], углеродными нанотрубками [14], дезинфектантами [15] и т.д.

Исследованию влияния модифицирования бентонита глицерином на изменение структуры этого природного глинистого материала и его основных физико-химических свойств как адсорбента посвящена настоящая статья.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования был бентонит с основным содержанием монтмориллонита в своем составе (более 30% по ГОСТ 28177-89). Монтмориллонит представляет собой тонкодисперсный природный минерал группы смектитов. Этот природный сорбционный материал обладает большой обменной емкостью — до 1.5 мг-экв/г [9]. Идеальные смектиты имеют кристаллохимическую формулу $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что означает следующий средний химический состав: SiO_2 — 66.7%, Al_2O_3 — 28.3%, H_2O — 5%. Однако состав природного монтмориллонита обычно несколько отличается от теоретического состава из-за имеющих в нем место изоморфных замещений кремния на алюминий в тетраэдрической сетке, а также замещения алюминия в октаэдрическом слое на железо, магний или литий [6].

Кристаллы монтмориллонита имеют несовершенную форму, как глинистых минералов, а структура, как у пиррофиллита и талька, характеризуется беспорядочной упаковкой слоев (рис. 1). Между талькоподобными силикатными слоями размещаются молекулы воды и обменные катионы [10]. Слои в монтмориллоните неупорядоченно наложены друг на друга. Октаэдрические положения в схеме заселены упорядоченным образом; истинное их распределение может быть менее упорядоченным. Размеры катионов, находящихся в октаэдрических положениях силикатного каркаса, колеблется от 4.00 до 4.44 Å и от 5.76 до 6.00 Å. Следовательно, существует два различных типа монтмориллонитов — диоктаэдрические и триоктаэдрические, соответствующие пиррофиллиту и тальку [8]. Если входящий в силикатный слой октаэдрический алюминий частично замещается на магний или железо(II), а некоторое количество кремния замещается на алюминий, силикатный слой будет обладать некоторым отрицательным зарядом. Этот отрицательный заряд нейтрализуется положительными катионами, располагающимися между слоями. Последовательный анализ стадий гидратации монтмориллонита подтверждает тот факт, что в промежутках между силикатными слоями возможно размещение 0, 1, 2, 3 или 4 слоев молекул воды [10].

Структурные слои монтмориллонита связаны между собой молекулярными силами и катионами, которые размещаются в межслоевом пространстве. Однако этой связи недостаточно для противостояния гидратации в межслоевом пространстве, что приводит к внутрикристаллическому набуханию структуры монтмориллонита, которое способствует изменению межплоскостного расстояния в структуре монтмориллонита в значительных пределах, зависящих от состава и влажности межслоевого комплекса. Например, воздушно-сухое состояние Ba^{+} , Na^{+} и Li^{+} -форм монтмориллонита показывает межплоскостные расстояния, близкие к 12.4 Å, а Ca^{2+} и Mg^{2+} -форм —

близкие к $15.5 \text{ \AA}$. Структурные слои монтмориллонита имеют наложение без определенной периодичности в направлении осей плоскости — a и b . При этом образовывается моноклинная структура с параметрами элементарной ячейки, зависящими от степени гидратации и химического состава межслоевого пространства [8, 10].

Удельная поверхность монтмориллонита исключительно велика: она составляет обычно $700\text{--}840 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако значения удельной поверхности внешних граней кристаллов составляют $50\text{--}120 \text{ м}^2/\text{г}$. Формирование остальной поверхности кристаллов происходит благодаря внутрикристаллическим плоскостям, доступным для смачивания водой, а также другими полярными жидкостями [9].

Для оценки потенциальных адсорбционных свойств гранулированных форм исходной бентонитовой глины с основным содержанием монтмориллонита и ее модификации глицерином необходимо было изучить особенности структуры и свойств этих вариантов сорбционного материала. Экспериментальные исследования выполнены с использованием поверенного оборудования и аттестованных методик на базе НОЦ “Промышленная экология” кафедры “Экология” ЦКП СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Для проведения исследований из исходного бентонита получали гранулы по отработанной ранее технологии [16] при пропускании хорошо перемешанной глины с щелочным водным раствором ($\text{pH } 10\text{--}11$) через лабораторный экструдер с соответствующей фильерной головкой. Полученные бентонитовые гранулы подвергали температурной обработке при 550°C (резкий обжиг). Для модифицирования бентонита глицерином получали бентонитовый гель постепенным добавлением слабощелочного водно-глицеринового раствора в бентонитовый порошок при интенсивном перемешивании с последующим пропусканием через ультразвуковой реактор для интенсификации процесса диспергирования набухших частиц бентонита в растворе. Из бентонитового геля $15\text{--}30\%$ влажности формовали гранулы методом экструзии с последующим обжигом при температуре 550°C . В работе использовали среднюю фракцию цилиндрических гранул диаметром $0.5\text{--}2 \text{ мм}$ и высотой не более 2 мм .

В образцах гранулированного сорбционного материала (СМ) определяли площадь удельной поверхности, пористость (микро-, мезопористость), объем пор, распределение пор по размерам методом сорбции и капиллярной конденсации газов с помощью анализатора сорбции газов NOVA 4200e фирмы “Quantachrome”. Механическую прочность СМ определяли в соответствии с ГОСТ [17]. Плотность, влажность, пористость и пластичность определяли в соответствии с ГОСТ [18, 19].

Для определения структуры кристаллических фаз образцов был проведен рентгенофазовый анализ объектов. Съемка дифрактограмм прово-

дилась на дифрактометре ДРОН-5, работающем на $\text{Fe}(K_\alpha)$ -излучении. Интервал съемки по углам отражения составлял $10\text{--}80$ градусов. Химический состав образцов получали с помощью энергодисперсионного спектрометра, встроенного в растровый электронный микроскоп. Исследование морфологии поверхности сорбционного материала проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA II LMU.

Статистическую обработку результатов проводили с помощью пакета программ Statistica for Windows 6.0 по известным методикам с учетом критериев Стьюдента и Фишера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важным свойством бентонитовых глин является их способность к самодиспергации. Процесс диспергирования приводит к возникновению некоторых незавершенных структурных элементов. Эти структурные элементы можно представить в виде варианта наночастиц или своеобразного плейтлета. Ширина и длина элементарных плейтлетов могут изменяться от нескольких десятков до нескольких сотен нм, а их толщина может достигать от 1 до 1.5 нм . Точная толщина зависит от числа адсорбированных молекул воды. Элементарные плейтлеты имеют отрицательный заряд с величиной, зависимой от изоморфных замещений в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях минерала. Нейтрализация отрицательного заряда плейтлета происходит при обмене катионами с одним или двумя одноименными слоями воды, которые расположены в межслоевом пространстве между элементарными плейтлетами.

Группы элементарных плейтлетов образуют глинистую частицу. При погружении этих частиц в воду, вода проникает в межслоевое пространство, что приводит к набуханию глинистых частиц. Таким образом, при помощи воды глинистая частица, состоящая из целого ряда в разной степени ориентированных элементарных плейтлетов, трансформируется в водную суспензию [20].

Бентониты, по аналогии с другими глинами, представляют собой трехкомпонентные системы, состоящие из минерального скелета, воздуха и воды. Минеральные частицы бентонитов занимают лишь часть объема ($55\text{--}68\%$), остальную часть объема составляют поры, заполненные водой, и небольшое количество (2%) воздуха.

Микро- и мезопористость бентонита может быть повышена введением определенных “распорок” — пилларов в межслойную структуру алюмосиликатов. Получаемые комплексы можно разбить на три основных типа [21].

1. Комплексы с водой и неорганическими катионами. Для них характерно влияние катионов на расстояние между слоями и наличие смешанных структур.

Таблица 1. Показатели физических свойств бентонита, модифицированного глицерином

Показатели	Значения
Измельчаемость, %	1.00 ± 0.10
Истираемость, %	0.15 ± 0.03
Плотность ρ_i , г/см ³	2.90 ± 0.10
Влажность w_i , %	11.00 ± 0.02
Плотность сухого бентонита ρ_{di} , г/см ³	2.55 ± 0.02
Кажущаяся плотность бентонита ρ_v , г/см ³	1.40 ± 0.02
Пористость бентонита P , %	54.00 ± 0.40
Число пластичности бентонита I_p , %	41.00 ± 0.30
Удельная поверхность S , м ² /г	96.7 ± 2.90
Общий объем пор $V_{пор}$, см ³ /г	0.096 ± 0.02

2. Комплексы с большими органическими катионами. Они характеризуются большими межплоскостными расстояниями, которые не зависят от содержания воды.

3. Комплексы с органическими молекулами, которые характеризуются совершенством структуры, и, благодаря этому, комплексы с многоатомными спиртами используются при идентификации монтмориллоноидов.

В настоящей работе был выбран третий вариант получения комплекса — с использованием глицерина. Выбор был основан на экологичности и дешевизне применяемого органического вещества. Концентрация органического реагента составляла от 2 до 15 об.% водного раствора.

Были изучены в сравнительном аспекте особенности структуры и свойств гранулированного сорбционного материала на основе природного бентонита и его варианта, модифицированного глицери-

ном. В табл. 1 приведены результаты исследований структурно-механических и физико-химических свойств образцов сорбционного материала.

Установлено, что бентонит, модифицированный глицерином, обладает следующими показателями механической прочности: измельчаемостью (1.0 ± 0.1)%, истираемостью (0.15 ± 0.03)%, плотностью (2.9 ± 0.1) г/см³, влажностью (11.00 ± 0.02)%, пористостью (45.0 ± 0.40)%, числом пластичности (41.0 ± 0.3)%. Гранулы из модифицированного бентонита имели в 4 раза более высокую удельную поверхность: 96.7 м²/г, по сравнению с 29.8 м²/г для гранул из исходного бентонита.

При исследовании образцов монтмориллонита под электронным микроскопом чаще всего выявляют не отдельные частицы минерала, а ультрамикроагрегаты и микроагрегаты его частиц, морфология и размеры которых чаще всего зависят от состава обменных катионов [9]. Например, монтмориллониты, содержащие катион натрия, на микрофотографиях отражаются сплошным серым фоном разной плотности с едва выделяющимися контурами отдельных частиц. Размер первичных частиц в этом случае не превышает 30 нм. Монтмориллониты с катионом кальция в обменном комплексе на микрофотографиях демонстрируют крупные, плотные микроагрегаты разной конфигурации, обычно с отчетливо просматриваемыми контурами [10].

При изучении морфологии природного бентонита с помощью электронной микроскопии в образцах отмечены образования монтмориллонита, зерна кварца округлой формы, слюистые фрагменты, остатки кремнистых скелетов микроорганизмов — единичные спикеры губок, частицы опала в виде панцирей диатомей плохой сохранности. На электронных микрофотографиях бентонита (рис. 2) частицы монтмориллонита имеют

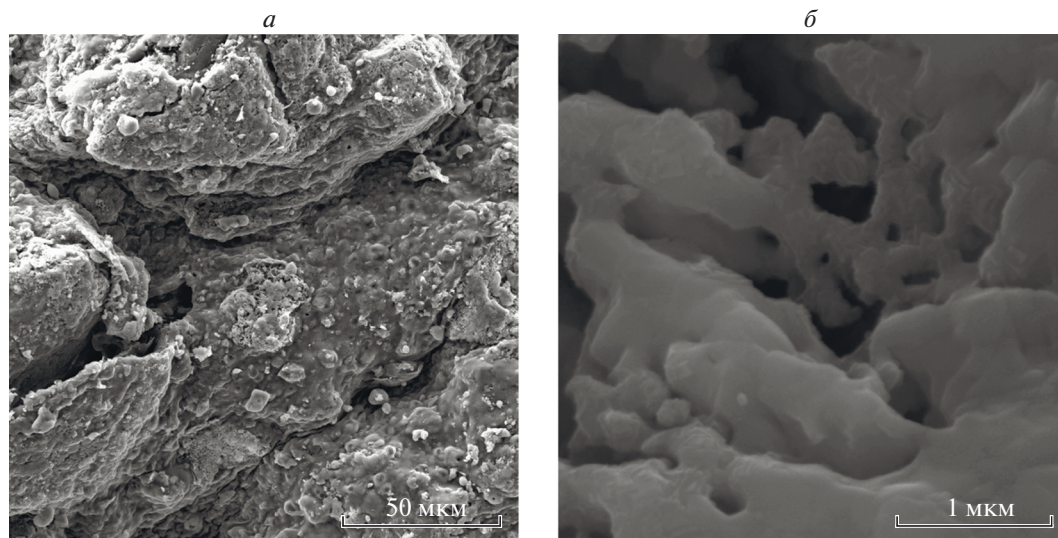


Рис. 2. Поверхность немодифицированного бентонита: а — увеличение 2 кх; б — увеличение 100 кх.

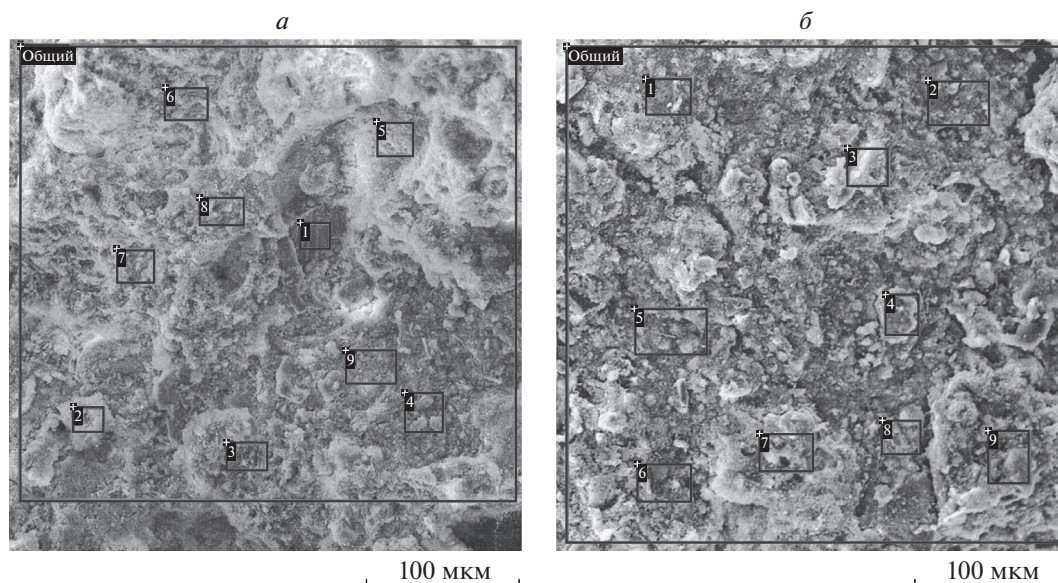


Рис. 3. Электронная микрофотография отожженной гранулы модифицированного бентонита: а – торца, б – боковой поверхности.

вид крупных и мелких чешуек в форме листовых агрегатов. Встречаются агрегаты с хлопьевидными очертаниями, складчатые образования. Видны частицы, отличающиеся по размерам и форме, объединенные в ультрамикроагрегаты и агрегаты со слабо- и высокоориентированным в микроблоки расположением. По типу, связанному с составом и условиями образования, по классификации Е.М. Сергеева [22], микроструктура исследованных образцов отнесена к ячеистой, характеризующейся образованием крупных микроагрегатов, контактирующих между собой по типу базис–базис, базис–скол. Отмечаются поры: межчастичные, образованные неплотностями прилегания первичных частиц; межмикроагрегатные, большей частью щелевидные, различных размеров.

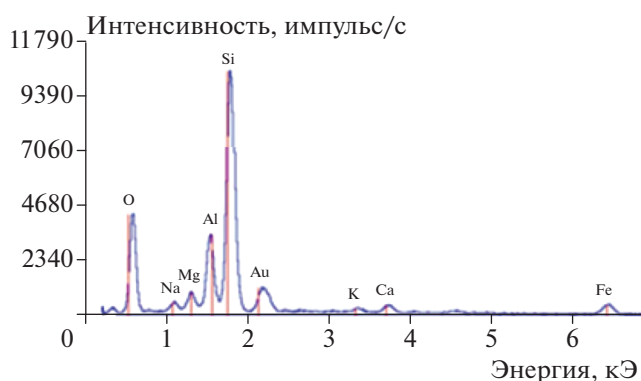


Рис. 4. Элементный состав бентонита, модифицированного глицерином.

Электронные микрофотографии торца и боковой поверхности гранулы отожженного образца модифицированного бентонита представлены на рис. 3. Точками 1–9 на них отмечены места, в которых производился элементный анализ. Изучение химического состава поверхности модифицированного глицерином бентонита, выполненное с помощью энергодисперсионного спектрометра, позволило построить диаграмму его элементного состава (рис. 4). Полученные данные доказывают, что модификация бентонита происходит под действием пиролизного углерода, образующегося при разложении глицерина в бескислородной среде в процессе обжига гранул.

Ранее нами было показано [23], что образцы бентонитовых гранул, отожженных при различной температуре, обладают сходным минералогическим составом по данным рентгенофазового анализа. Термообработка при температуре 600 °C практически не влияла на минералогический состав гранулированного материала. Монтмориллонит $(\text{Ca}, \text{Na} \dots)(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был идентифицирован по рефлексу с величиной угла $2\theta = 22.01$ град. В бентоните определялись каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, его полиморфная модификация – диксит, полевые шпаты $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, кварц SiO_2 , бейделлит $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кальцит CaCO_3 .

На основании полученных характеристик модифицированного глицерином бентонита можно судить о механизме формирования сорбционного материала с улучшенными характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования особенностей структуры и изменений физико-химических свойств гранулированного адсорбента позволили оценить влияние модифицирования глицерином бентонита с основным содержанием монтмориллонита. Полученные данные доказывают, что модификация бентонита происходит под действием пиролизного углерода, образующегося при разложении глицерина в бескислородной среде в процессе обжига гранул. В структуре адсорбента появляются межчастичные и межмикроагрегатные поры, различных размеров, большей частью щелевидные.

Структурно-механические и физические свойства гранул модифицированного глицерином бентонита соответствовали требованиям ГОСТ [17] и имели удельную поверхность, равную $96.7 \text{ м}^2/\text{г}$, что существенно превышало значение в $29.8 \text{ м}^2/\text{г}$ для гранул из немодифицированного бентонита. Модифицирование глицерином существенно не влияло на минералогический состав гранулированного адсорбционного материала. Следовательно, модифицирование бентонита глицерином позволяет получить эффективный сорбционный материал для задач водоочистки, в том числе в адсорбционных фильтрующих системах станций очистки воды.

Авторы выражают благодарность Евгению Викторовичу Скиданову, директору научно-производственного предприятия “ЛИССКОН” (г. Саратов), за предоставленную возможность использования оборудования для получения гранулированных образцов сорбционного материала и плодотворное обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ 2017 № 5.3922.2017/6.4 “Разработка экологически чистых энергосберегающих технологий комплексной очистки вод, загрязненных в результате природных и техногенных чрезвычайных ситуаций, для станций локальной водоподготовки в проблемных регионах Российской Федерации”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D.-I., Reynel-Ávila H.-E. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Cham.: Springer, 2017; <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
2. Lowell S., Shields J.E. Powder Surface Area and Porosity. Netherlands: Springer, 1991. P. 210; <https://doi.org/10.1007/978-94-015-7955>
3. Tran V.V., Park D., Lee Y.-C. // Environ. Sci. Pollution Res. 2018. V. 25. № 25. P. 24569; <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2605-y>
4. Yang H., Zheng Q. // J. Mater. Sci. Lett. 2003. V. 22. № 20. P. 1431; <https://doi.org/10.1023/A:1025715514900>
5. Fedorova V.M., Kobets S.A., Pshinko G. et al. // J. Water Chem. Technol. 2015. V. 37. № 3. P. 128; <https://doi.org/10.3103/S1063455X15030054>
6. Klopogge J.T. // J. Porous Mater. 1998. V. 5. № 1. P. 5; <https://doi.org/10.1023/A:1009625913781>
7. Il'ina I.V., Suslov E.V., Khomenko T.M. et al. // Paleontol. J. 2009. V. 43. № 8. P. 958; <https://doi.org/10.1134/S0031030109080139>
8. Совершенствование сорбционных методов очистки загрязненных природных и сточных вод: коллективная монография / Под ред. Тихомировой Е.И. Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2017.
9. Косарев А.В., Кошелев А.В., Заматырина В.А. и др. // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2017. № 05(39)/06(40). С. 111.
10. Osipov V., Eremina O., Rumyantseva N. // Eng. Geol. Soc. Territory. 2014. V. 7. P. 243; https://doi.org/10.1007/978-3-319-09303-1_48
11. Kosarev A.V., Atamanova O.V., Tikhomirova E.I., Istrashkina M.V. // Water and Ecology: Problems and Solutions. 2018. V. 3(75). P. 24; <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2018.20.3.24-31>
12. Комов Д.Н., Никитина Н.В., Казаринов И.А. // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Сер: Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15. № 2. С. 27.
13. Косарев А.В., Студенцов В.Н. // Пласт. массы. 2018. № 5–6. С. 28.
14. Косарев А.В., Истрашкина М.В., Тихомирова Е.И. и др. // Соврем. наукоемк. технол. 2018. № 2. С. 53.
15. Venig S.B., Chernova R.K., Serzhantov V.G. et al. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2018. V. 73. № 3. P. 125; <https://doi.org/10.3103/S0027131418030100>
16. Кошелев А.В., Заматырина В.А., Тихомирова Е.И., Атаманова О.В. // Матер. Всерос. научно-практ. конф. “Актуальные проблемы биоразнообразия и природопользования”. Симферополь: ИТ “Ариал”, 2017. С. 237.
17. ГОСТ Р 51641-2000 Материалы фильтрующие зернистые. М.: Госстандарт России, 2001.
18. ГОСТ 22733-2002 Грунты. Метод лабораторного определения максимальной плотности. М.: Госстандарт России, 2003.
19. ГОСТ 5180-2015 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М.: Госстандарт России, 2015.
20. Ren A., Yu S., Han J. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. V. 272. № 1. P. 3; <https://doi.org/10.1007/s10967-006-6762-y>
21. Baborová L., Vopálka D., Červinka R. // Ibid. 2018. V. 318. № 3. P. 2257; <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6196-3>
22. Микроструктура глинистых пород / Под ред. академика Сергеева Е.М. М.: Недра, 1989.
23. Koshelev A.V., Vedeneva N.V., Zamatyrina V.A. et al. // Water and Ecology: Problems and Solutions. 2018. V. 2(74). P. 32; <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2018.20.2.32-39>