

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 628.386

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ ИОНОВ ЦИНКА(II) ПРИРОДНЫМ АЛЮМОСИЛИКАТОМ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

© 2022 г. Е. Г. Филатова¹, *, О. И. Помазкина¹, Ю. Н. Пожидаев¹

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

*e-mail: efila@list.ru

Поступила в редакцию 29.07.2020 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Изучена адсорбция ионов цинка природным алюмосиликатом Восточного Забайкалья. Исследовано влияние размера зерен алюмосиликата на величину адсорбции ионов цинка. Установлено, что при уменьшении размера зерен от 5 до 0.1 мм величина адсорбции увеличивается в 3.8 раза и достигает значения 0.075 ммоль/г. Исследована кинетика адсорбции цинка при pH 5.4 в температурном интервале от 298 до 318 К с использованием моделей псевдопервого и псевдвторого порядков. Установлено, что с повышением температуры адсорбция ионов цинка снижается. Показано, что кинетику адсорбции наилучшим образом описывает модель вседвторого порядка. Значения коэффициентов корреляции составило 0.998–0.999. Максимальное значение константы скорости адсорбции 0.446 г/(ммоль мин) соответствует температуре 298 К. С увеличением температуры величина константы термодинамического равновесия снижается. Исследуемый адсорбционный процесс сопровождается малым изменением энтальпии ионного обмена. Рассчитанные значения ΔH и ΔG свидетельствуют о протекании экзотермического адсорбционного процесса с образованием термодинамически устойчивых поверхностных соединений ионов цинка(II).

Ключевые слова: алюмосиликаты, кинетика адсорбции, модели псевдопервого и псевдвторого порядков, ионы цинка(II), ионообменное равновесие

DOI: 10.31857/S0044185622050060

ВВЕДЕНИЕ

Ионы цинка относят к одним из наиболее распространенных загрязняющих соединений, которые достаточно трудно удалить из сточных вод. Это определяется присутствием в сточных водах ионов других металлов (свинца, меди, кадмия и др.), а также жесткими требованиями, предъявляемыми к глубокой очистке сточных вод [1].

Адсорбция и ионный обмен могут быть эффективными методами очистки сточных вод, загрязненных металлами. Использование недорогих природных материалов в качестве адсорбентов увеличивает конкурентное преимущество адсорбционных процессов. Для адсорбционного удаления ионов цинка из сточных вод широко используют природные алюмосиликаты [2]¹.

Известно, что адсорбция ионов цинка природными алюмосиликатами существенным образом зависит от кислотности среды [1–4]. Результаты исследований [5] свидетельствуют о том, что ад-

сорбция ионов цинка(II) природными минералами возрастает с увеличением pH. В работах [1, 6] показано, что в интервале значений pH от 4 до 6 основным механизмом удаления ионов цинка(II) из водных растворов является процесс ионного обмена. При pH 6 начинается процесс гидратации ионов цинка(II), а максимальное выделение гидроксида цинка(II) наблюдают при pH 8 [7].

Отмечено заметное влияние температуры на ионообменный адсорбционный процесс. Так, при температурах 10, 20, 40, 60, 70 и 90°C эффективность удаления ионов цинка(II) природным клиноптилолитом составляет 90.7, 91.2, 98.6, 99.3, 99.4 и 99.7%, соответственно [8].

При исследовании процессов адсорбции ионов цинка(II) природными алюмосиликатами используются уравнения адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Редлиха–Петерсена, Тота, Дубинина–Радушкевича [8–10]. Наилучшее соответствие экспериментальных результатов рассматриваемым изотермам наблюдается для моделей, основанных на предположении, что ионные частицы сначала закрепляются на энергетически наиболее выгодных участках поверхности адсор-

¹ Для адсорбционного удаления ионов цинка из сточных вод используются также модифицированные природные алюмосиликаты [24].

бента, а затем происходит многослойная адсорбция [9].

Различные подходы используют для изучения кинетики процесса адсорбции. Так, экспериментальные данные по ионообменному извлечению ионов цинка(II) клиноптилолитом обработаны с использованием моделей диффузии в соответствии с приближением Вермейлена, параболической модели диффузии и модели однородной диффузии [11]. Адекватность предложенных моделей экспериментальным данным была продемонстрирована в случае приближения Вермейлена и модели однородной диффузии. Коэффициенты диффузии ионов цинка составляют порядка 10^{-8} см²/мин и не зависят от начальных концентраций металла в системе, но уменьшаются со временем от начала ионного обмена до равновесного состояния [11].

Для описания кинетики адсорбции ионов металлов часто используют кинетические модели псевдопервого и псевдovторого порядка. Установлено, что удаление ионов цинка(II) клиноптилолитами наилучшим образом соответствует кинетике реакции второго порядка [7, 10].

Разработана кинетическая модель, которая связана с механизмом ионного обмена, лежащим в основе адсорбции ионов металлов в алюмосиликатах [12]. Такая модель предполагает два обратимых шага – высвобождение ионов натрия из алюмосиликатной решетки с последующим связыванием иона металла-адсорбата. Модель подтверждена предсказаниями кинетики ионного обмена двухвалентных ионов тяжелых металлов (цинка(II), марганца(II) и свинца(II)). Модельные предсказания находились в отличном согласии с экспериментальными данными для всех исследованных систем [12].

Целью данной работы явилось исследование параметров ионообменного равновесия и кинетики адсорбции ионов цинка(II) из водных растворов природным алюмосиликатом Восточного Забайкалья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали природные алюмосиликаты месторождения Восточного Забайкалья. По данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии исследуемые алюмосиликаты Забайкальского месторождения состоят из гейландита кальция $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также примесных пород – санидина KAlSi_3O_8 и кристобалита SiO_2 [13]. Исследованный образец относится к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас [14]. Наличие полостей и каналов в микроструктуре

минерала, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет уникальные свойства алюмосиликатов. В водной среде алюмосиликаты легко обменивают свои катионы (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и др.) на другие катионы, находящиеся в растворе. Алюмосиликаты относятся к разряду микропористых сорбентов с размером микропор 0.5–1.5 нм [15]. В экспериментах использовали предварительно отсеянную на сите фракцию алюмосиликата размером 0.1–0.5 мм.

Исследование адсорбции осуществляли на модельных растворах, для приготовления которых использовали $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.”. Модельные растворы готовили растворением соответствующих навесок препарата в дистиллированной воде. При этом концентрация ионов цинка в растворах соответствовала его реальной концентрации в сточных водах гальванических производств. Содержание ионов цинка(II) в растворах определяли по стандартным методикам [15, 16].

Изучение адсорбционных свойств алюмосиликата по отношению к ионам цинка(II) проводили в статических условиях. Для построения изотермы адсорбции в работе использовали метод неизменных навесок (1 г алюмосиликата) и переменных концентраций. Концентрация ионов цинка(II) в водных растворах изменялась от 5 до 60 мг/л. Исследуемые растворы готовили объемом 0.1 л. Массовое соотношение жидкой и твердой фаз составляло 1 : 100. Величину адсорбции (A , ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{c_0 - c_{\text{равн}}}{m} V, \quad (1)$$

где c_0 и $c_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрация цинка в растворе, мг/л; m – навеска алюмосиликата, г; V – объем раствора, л. Объем раствора составлял 0.1 л.

Кислотность модельных растворов контролировали с помощью рН-метра “рН-340” по стандартной методике. Температуру поддерживали с помощью термостата УТУ-4, исследования проводили при температурах 298, 318 и 338 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки со скоростью 300 об./мин. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционное поведение алюмосиликатов в водных растворах, в большой степени, определяется кислотностью среды [3]. При низких значениях рН возможно растворение кристаллической структуры алюмосиликатов, а также конкурентное ионообменное взаимодействие ионов металла и ионов водорода. В интервале значений рН 4–7

основным механизмом адсорбции является процесс ионного обмена [1, 6]. При более высоких значениях pH (более 8) образование гидроксидов цинка может привести либо их к участию в адсорбции, либо к осаждению на поверхности алюмосиликата [6, 17].

Исследование кинетики адсорбции ионов цинка(II) алюмосиликатом Восточного Забайкалья нами проводилось при значении pH 5.4, что обеспечивало стабильность структуры природного алюмосиликата и устойчивость ионных форм цинка в водном растворе [17].

Известно [18–21], что эффективность адсорбционного извлечения ионов металлов определяется, в том числе, дисперсностью адсорбента. В связи с этим исследовано влияние на величину адсорбции ионов цинка(II) размера зерен алюмосиликата (рис. 1). Как видно из представленных данных, при уменьшении размера зерен от 5 до 0.1 мм величина адсорбции увеличивается в 3.8 раза и для фракции 0.1 мм составляет 0.075 ммоль/г.

Эффективность практической реализации адсорбционных технологий применительно к реальным водным объектам во многом определяется кинетикой адсорбционного процесса. Понимание кинетики адсорбции позволяет регулировать и управлять скоростью процесса на практике. Исследование кинетики адсорбции ионов цинка(II) выполнено в температурном интервале от 298 до 318 К (рис. 2).

Адсорбционное равновесие, отвечающее постоянству составу концентраций ионов металлов в системе адсорбат-алюмосиликат, составило 120 мин (рис. 2). С ростом температуры адсорбционная способность исследуемых алюмосиликатов по отношению к ионам цинка(II) понижается, что указывает на экзотермичность исследуемого процесса.

Кинетику адсорбции обычно описывают уравнением псевдопервого порядка:

$$\lg(A - A_\tau) = \lg A - k \tau / 2.303, \quad (2)$$

где A – адсорбция, ммоль/г; A_τ – адсорбция за время τ , ммоль/г; k – константа скорости адсорбции псевдопервого порядка, мин^{-1} .

Для определения константы скорости адсорбции k и коэффициента корреляции R^2 использованы линейные зависимости $\lg(A - A_\tau) = f(\tau)$ (рис. 3).

По тангенсу угла наклона, представленных зависимостей (рис. 3) получены значения констант скоростей адсорбции цинка(II) в температурном интервале от 298 до 318 К. Определены коэффициенты корреляции R^2 (табл. 1).

Максимальное значение константы скорости адсорбции ионов цинка(II) соответствует температуре 298 К и составляет $2.36 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, минимальное значение $1.88 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ – при 318 К. Значения коэффициентов корреляции в интерва-

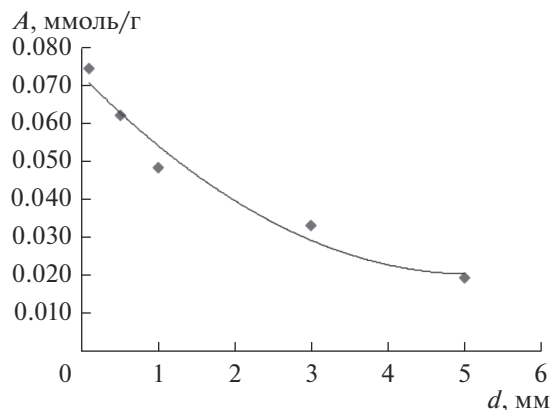


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции ионов цинка(II) от размера зерен алюмосиликатов.

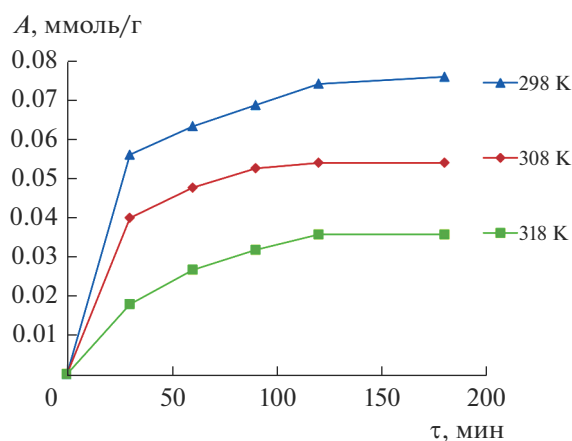


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции ионов цинка(II).

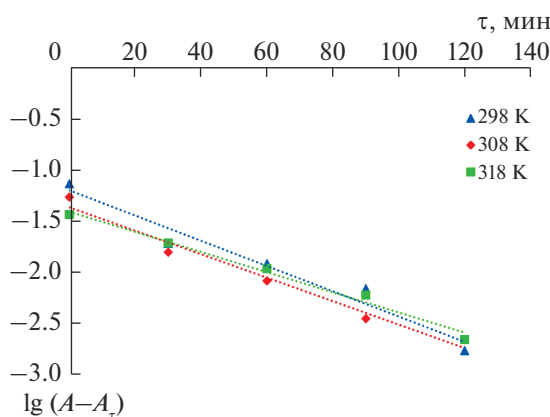


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции ионов цинка(II) псевдопервого порядка.

Таблица 1. Константы скорости уравнения псевдо-первого порядка

Температура, К	$K \times 10^4$, мин ⁻¹	R^2
298	2.36	0.960
308	2.19	0.976
318	1.88	0.987

ле от 0.960 до 0.987 (табл. 1) свидетельствует о том, что кинетика адсорбции ионов цинка(II) рассматриваемым алюмосиликатом адекватно описывается уравнением псевдвторого порядка.

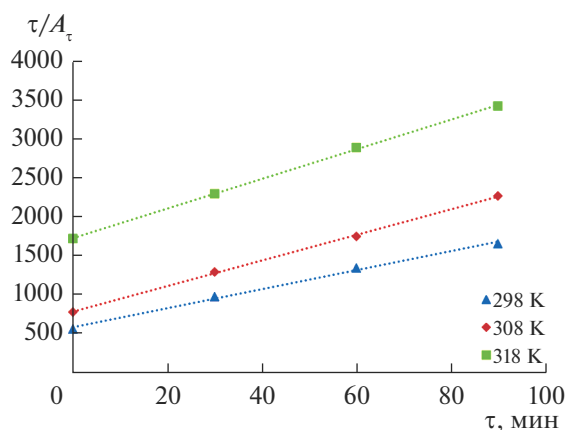
Уравнение адсорбции псевдвторого порядка имеет вид:

$$\tau / A_{\tau} = 1/h + \tau/A, \quad (3)$$

где A – адсорбция, ммоль/г; A_{τ} – адсорбция за время τ , ммоль/г; h – начальная скорость адсорбции при $\tau \rightarrow 0$ $h = k A^2$, ммоль/(г мин); k – константа скорости адсорбции псевдвторого порядка, г/(ммоль мин).

По величине отрезков, полученных при пересечении представленных прямых с осью ординат (рис. 4), определены значения начальной скорости адсорбции и константы скорости псевдвторого порядка для ионов цинка(II). Получены коэффициенты корреляции R^2 (табл. 2).

Начальная скорость адсорбции ионов цинка(II) составила 1.76×10^{-3} ммоль/(г мин) при температуре 298 К и 0.59×10^{-3} ммоль/(г мин) – при 318 К. Максимальное значение константы скорости адсорбции 0.446 г/(ммоль мин) соответствует температуре 298 К. Значение коэффициента корреляции составляет 0.998–0.999. Отсюда можно сделать заключение, что адсорбция ионов цинка(II) алюмосиликатом может быть описана уравнением псевдвторого порядка.

**Рис. 4.** Кинетические кривые адсорбции ионов цинка(II) псевдвторого порядка.

Ионообменное равновесие между кристаллической фазой алюмосиликата и раствором может быть охарактеризовано константой равновесия обратимой ионообменной реакции, которая для ионов Zn^{2+} и Ca^{2+} имеет вид



где Z_A и Z_B – заряды обменных ионов A и B , соответственно Zn^{2+} и Ca^{2+} ; p и $ц$ – индексы, относящиеся к раствору и алюмосиликату соответственно.

Эквивалентные доли обменивающихся ионов в растворе и алюмосиликате определяли следующим образом:

$$X_A = \frac{Z_A m_p^A}{Z_A m_p^A + Z_B m_p^B}, \quad X_B = \frac{Z_B m_p^B}{Z_A m_p^A + Z_B m_p^B}, \quad (5)$$

$$Y_A = \frac{Z_A m_{ц}^A}{Z_A m_{ц}^A + Z_B m_{ц}^B}, \quad Y_B = \frac{Z_B m_{ц}^B}{Z_A m_{ц}^A + Z_B m_{ц}^B},$$

где m_p^A , m_p^B и $m_{ц}^A$, $m_{ц}^B$ – концентрации ионов Zn^{2+} и Ca^{2+} в равновесном растворе и алюмосиликате соответственно ($X_A + X_B = 1$ и $Y_A + Y_B = 1$).

Для расчета константы термодинамического равновесия K_T реакции (4) использовали уравнение [19]:

$$K_T = K_C \frac{f_{A(ц)}^{Z_B}}{f_{B(ц)}^{Z_A}}, \quad (6)$$

где $f_{A(ц)}$ и $f_{B(ц)}$ – коэффициенты активности A и B в алюмосиликате, K_C – коэффициент селективности.

Коэффициент селективности K_C , учитывающий поправку на коэффициенты активности ионов в равновесном растворе и концентрацию внешнего раствора, рассчитывали по формуле

$$K_C = \frac{Y_B^{Z_B^+} X_B^{Z_A^+} \Gamma}{Y_B^{Z_A^+} X_A^{Z_B^+}}, \quad (7)$$

где Γ учитывает влияние активности ионов Zn^{2+} и Ca^{2+} в равновесном смешанном растворе или, рассматривая компоненты раствора как растворенные электролиты, можно записать:

$$\Gamma = \frac{[J_{\pm BY_{Z_B}}^{Z_B+1}]^{Z_A}}{[J_{\pm AY_{Z_A}}^{Z_A+1}]^{Z_B}}, \quad (8)$$

где $J_{\pm AY_{Z_A}}$ и $J_{\pm BY_{Z_B}}$ средние моляльные коэффициенты активности электролитов в растворе.

Таблица 2. Константы скорости уравнения псевдвторого порядка

Температура, К	1/h	H × 10 ³ , ммоль/(г мин)	k, г/(ммоль мин)	R ²
298	567	1.76	0.446	0.998
308	764	1.31	0.421	0.999
318	1707	0.59	0.414	0.999

Таблица 3. Термодинамические функции

T, К	K _C (Y = 0.5)	K _T	ΔG, кДж/моль
298	83.2	83.2	-2.7
308	11.5	11.5	-1.6
318	3.3	3.3	-0.8

Таблица 4. Изменение энтальпии и энтропии адсорбции

Термодинамическая величина	Значение
ΔH, кДж/моль	-1.9
ΔS, Дж/(моль К)	2.9

Коэффициенты активности ионов Zn²⁺ и Ca²⁺ в алюмосиликате находили по формулам [20]:

$$\lg f_A^{Z_B} = 0.434(Z_B - Z_A)Y_B - Y_B \lg K_C + \int_{Y_A}^1 \lg K_C dY_A, (9)$$

$$\begin{aligned} \lg f_B^{Z_A} = \\ = -0.434(Z_B - Z_A)Y_A + Y_A \lg K_C - \int_0^{Y_A} \lg K_C dY_A. \end{aligned} (10)$$

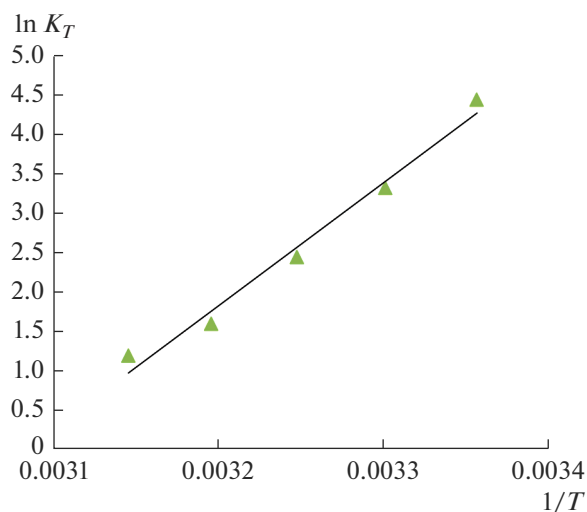


Рис. 5. Линейная зависимость интегральной формы уравнения изобары Вант–Гоффа.

Изменение свободной энергии Гиббса в реакции ионного обмена определяли по уравнению:

$$\Delta G = -\frac{RT}{Z_A Z_B} \ln K_T. (11)$$

Рассчитанные значения K_C, K_T и ΔG⁰ представлены в табл. 3.

С увеличением температуры величина константы термодинамического равновесия снижается (табл. 3). Известно, что влияние температуры на селективность ионного обмена двухвалентных ионов незначительно, что характерно для ионообменных процессов и связано с малым изменением энтальпии ионного обмена [21].

Энтальпию ионного обмена определяли из экспериментальной зависимости константы адсорбционного равновесия от температуры в соответствии с уравнением изобары Вант–Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_T}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}, (12)$$

где ΔH – изменение энтальпии адсорбции.

Принимая во внимание слабую зависимость изменения энтальпии от температуры, проводили интегрирование уравнения (12).

$$\int d \ln K_T = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{1}{T^2} dT; \ln K_T = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \text{const}. (13)$$

Тангенс угла наклона линейной зависимости ln K_T = f(1/T) (рис. 5) определяет отношение –ΔH/R, откуда –ΔH = Rtgα.

Из представленных зависимостей (рис. 5) определяли изменение энтальпии адсорбции. Изменение энтропии вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца, из которого

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. (14)$$

Полученные значения энтальпии и энтропии представлены в табл. 4.

Рассчитанные значения ΔH и ΔG подтверждают протекание экзотермического адсорбционного процесса с образованием термодинамически устойчивых поверхностных соединений ионов цинка(II) [22, 23].

Полученные в работе результаты указывают на значительный потенциал практического применения алюмосиликатов Восточного Забайкалья в

качестве адсорбентов (ионообменного материала) для удаления ионов цинка(II) из водных объектов.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры на кинетику адсорбции ионов цинка(II) природным алюмосиликатом Восточного Забайкалья с использованием кинетических моделей псевдопервого и псевдодвухго порядков.

2. Установлено, что кинетику адсорбции ионов цинка(II) наилучшим образом описывает модель псевдодвухго порядка. Значения коэффициентов корреляции составило при этом 0.998–0.999. Начальная скорость адсорбции ионов цинка(II) составила 1.76×10^{-3} ммоль/г мин при температуре 298 К и 0.59×10^{-3} ммоль/г мин – при 318 К. Максимальное значение константы скорости адсорбции 0.446 г/(ммоль мин) соответствует температуре 298 К.

3. Показано, что с повышением температуры адсорбция ионов цинка(II) снижается. Наибольшее поглощение ионов цинка(II) природным алюмосиликатом наблюдается при температуре 298 К. С увеличением температуры величина константы термодинамического равновесия снижается. Исследуемые ионообменные процессы сопровождаются малым изменением энтальпии ионного обмена. Рассчитанные значения ΔH и ΔG свидетельствуют о протекании экзотермического адсорбционного процесса с образованием термодинамически устойчивых поверхностных соединений ионов цинка(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований 18-08-00718.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oren A.H., Kaya A.* // J. Hazard. Mater. 2006. V. 131. № 1–3. P. 59–65.
2. *Malamis S., Katsou E.* // J. Hazard. Mater. 2013. V. 15. № 252–253. P. 428–461.
3. *Cabrera C., Gabaldon C., Marzal P.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005. V. 80. № 4. P. 477–481.
4. *Athanasiadis K., Helmreich B.* // Water Res. 2005. V. 39. № 8. P. 1527–1532.
5. *Shavandi M.A., Haddadian Z., Ismail M.H.S., Abdullah N., Abidin Z.Z.* // J. Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2012. V. 43. № 5. P. 750–759.
6. *Stefanovic S.C., Logar N.Z., Margeta K., Tusar N.N., Arčon I., Maver K., Kovač J., Kaučič V.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. V. 105. № 3. P. 251–259.
7. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2010. 1080 с.
8. *Coruh S.* // Desalination. 2008. V. 225. № 1–3. P. 41–57.
9. *Peric J., Trgo M., Medvidovic N.V.* // Water Res. 2004. V. 38. № 7. P. 1893–1899.
10. *Alyuz B., Veli S.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 167. № 1–3. P. 482–488.
11. *Trgo M., Peric J., Medvidovic N.V.* // J. Hazard. Mater. 2006. V. 136. № 3. P. 938–945.
12. *Jovanovic M., Rajic N., Obradovic B.* // J. Hazard. Mater. 2012. V. 233. P. 57–64.
13. *Филатова Е.Г., Пожидаетов Ю.Н., Помазкина О.И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 285.
14. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
15. *Цицишвили Г.В., Андроникошвили Т.Г., Киров Г.Н., Фелизова Л.Д.* Природные цеолиты. М.: Наука, 1988. 128 с.
16. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
17. *Марченко. З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
18. *Kaya A., Oren A.H.* // J. Hazard. Mater. 2005. V. 125. № 1–3. P. 183–189.
19. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л.* Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
20. *Челищев Н.Ф., Грибанов Н.К., Крюков В.Л.* Хроматографическое разделение щелочных металлов на клиноптилолите. Тбилиси: Мещниереба, 1977. 125 с.
21. *Физическая химия адсорбционных явлений / Цицвадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др.* М.: Граница, 2011. 304 с.
22. *Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаетов Ю.Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 255–261.
23. *Filatova E.G., Pomazkina O.I., Pozhidaev Y.N.* // J. Water Chem. Technol. 2014. V. 36. № 6. P. 303–308.
24. *Филатова Е.Г., Пожидаетов Ю.Н., Помазкина О.И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 479–484.