

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ЭТАНОЛ-ВОДА-ЭТИЛЕНДИАМИН И ЭТАНОЛ-ВОДА-БУТИЛАМИН

Т.В. Челюскина, доцент, М.Ю. Марченкова, студент,

А.А. Кулакова, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: cheluskina@mitht.ru

Проведена оценка параметров моделей Вильсона и NRTL для бинарных составляющих систем этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин, а также осуществлено математическое моделирование парожидкостного равновесия в бинарных и трехкомпонентных системах при атмосферном давлении.

Wilson and NRTL model parameters for binary components of ethanol-water-ethylenediamine and ethanol-water-butylamine systems were estimated. Besides, the mathematical simulation of vapor-liquid equilibrium in binary and ternary systems under atmospheric pressure was realized.

Ключевые слова: математическое моделирование, азеотроп, фазовые диаграммы, парожидкостное равновесие, параметры моделей, бинарная система, тройная система.

Key words: mathematical simulation, azeotrope, phase diagram, vapor-liquid equilibrium, model parameters, binary system, ternary system.

В химической промышленности для разделения многокомпонентных неидеальных смесей применяют разнообразные методы, например, кристаллизацию, адсорбцию, экстракцию, ректификацию и др. Самым распространенным способом разделения в технологии основного органического синтеза является ректификация, для использования которой технологам необходима информация о свойствах разделяемой смеси, о наличии азеотропов, и если таковые имеются – их характеристиках. С целью получения надежных данных о парожидкостном равновесии (ПЖР) систем обычно совмещают вычислительный и натурный эксперименты. В настоящее время при решении научных и технологических задач все большее распространение получает математическое моделирование. При применении в исследовательской практике данного метода актуальными являются проблемы выбора адекватной модели и оценки ее параметров, позволяющих качественно и количественно описать термодинамическое поведение бинарных и многокомпонентных систем [1]. В процессе моделирования фазового равновесия качество экспериментальных данных имеет большое значение, поскольку с ним непосредственно связана надежность этапа оценки параметров математических моделей [2].

Существуют рекомендации о предпочтительном выборе того или иного уравнения в зависимости от химической природы компонентов бинарной смеси [3] и классов бинарных растворов [4, 5]. При моделировании парожидкостного равновесия в многокомпонентных системах, составленных из разных бинарных составляющих, возникает задача отбора единствен-

ной модели.

Цель данной работы – получение математических моделей ПЖР при атмосферном давлении трехкомпонентных систем: этанол (Э) – вода (В) – этилендиамин (ЭДА) и этанол (Э) – вода (В) – бутиламин (БА). Для этого необходимо решить следующие задачи:

- ✓ выбрать математическую модель, дающую адекватное описание экспериментальных данных по парожидкостному равновесию;
- ✓ оценить надежность параметров выбранной модели;
- ✓ провести математическое моделирование парожидкостного равновесия и азеотропии в бинарных и тройных системах.

Системы этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин являются промышленными [6, 7]. Низшие жирные спирты высокой степени осушки требуются как в самой промышленности основного органического синтеза (в производствах синтетического глицерина, полиэтилена, полипропилена и др.), так и в других отраслях народного хозяйства. Для многих целей требуется обезвоженный этанол. Его применяют как растворитель (в лакокрасочной, фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности, в производстве взрывчатых веществ, кино- и фотопленки), в качестве сырья для получения многих промышленных продуктов, например бутадиена, этилацетата. Весьма перспективно использование этанола для получения белково-витаминного концентрата. Значительные количества этанола, производимого из пищевого сырья, расходуются на приготовление ликероводочных изделий, также

в качестве кислородсодержащей добавки для улучшения эксплуатационных свойств автомобильных бензинов. Этанол, предназначенный для технических и бытовых целей, иногда денатурируют. В [6, 7] отмечается, что использование аминов в качестве азеотропных агентов не требует их регенерации из водных растворов, которые являются товарными продуктами.

По экспериментальным данным при атмосферном давлении, приведенным в литературе, или псевдоэкспериментальным данным (модель UNIFAC) нами оценены малые параметры уравнения Вильсона и параметры уравнения NRTL для всех бинарных составляющих систем этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин как с учетом, так и без учета неидеальности паровой фазы.

Используя полученные параметры, провели математическое моделирование фазового равновесия в бинарных составляющих тройных систем, затем выбрали параметры, с которыми удалось адекватно описать равновесие жидкость-пар и азеотропию в бинарных системах, и использовали их для моделирования ПЖР тройных систем.

Выбор экспериментальных данных для бинарных смесей проводился таким образом,

чтобы рассчитанные по двум моделям погрешности по температуре (ΔT , °C) и составу пара (Δy_i , м. д.) были наименьшими.

Для всех бинарных составляющих тройных систем проведен расчет коэффициентов распределения компонентов между жидкой и паровой фазами (K) и построены графики зависимостей $K_1, K_2 = f(x_i)$, которые позволили более точно локализовать положение бинарных азеотропов на фазовых диаграммах.

Рассмотрим фазовое поведение бинарных составляющих систем этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин при атмосферном давлении.

В системе этанол-вода жидкая фаза является гомогенной как при низких температурах, так и при нормальных температурах кипения. Для этой бинарной составляющей были найдены два набора экспериментальных данных по ПЖР при давлении $P = 760$ мм рт. ст. [8]. По этим данным нами оценены малые параметры уравнения Вильсона и параметры NRTL, с использованием которых проведено математическое моделирование ПЖР в указанной системе. В табл. 1 представлены результаты математического описания тех экспериментальных данных, по которым ΔT и Δy_i являются минимальными.

Таблица 1. Описание ПЖР в системе этанол(1)-вода(2) уравнениями Вильсона и NRTL.

Погрешности описания (среднее отклонение)							
без учета неидеальности паровой фазы				с учетом неидеальности паровой фазы			
Wilson		NRTL		Wilson		NRTL	
ΔT , °C	Δy_i , м.д.	ΔT , °C	Δy_i , м.д.	ΔT , °C	Δy_i , м.д.	ΔT , °C	Δy_i , м.д.
0.14	0.0060	0.13	0.0031	0.15	0.0051	0.13	0.0021

Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод, что обе модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные по ПЖР в системе этанол-вода. Более точное описание получаем моделью NRTL с учетом неидеальности паровой фазы, что согласуется с рекомендациями по применению тех или иных

моделей для описания ПЖР систем различной природы [3]. Однако, при сравнении характеристик азеотропа (табл. 2) видно, что ближе всего к литературным данным [9] (содержание этанола 0.8940 м.д. при $T=78.10 - 78.15^\circ\text{C}$) характеристики азеотропа, полученные по модели Вильсона без учета неидеальности паровой фазы.

Таблица 2. Характеристики азеотропа в системе этанол (1)-вода (2), полученные по уравнениям Вильсона и NRTL.

Характеристики азеотропа	Математическое моделирование			
	без учета неидеальности паровой фазы		с учетом неидеальности паровой фазы	
	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL
Содержание этанола, м.д.	0.8900	0.9150	0.8800	0.9200
$T_{\text{кип}}$, °C	78.10	78.20	78.04	78.23

Так как азеотропия является существенным ограничением для процессов разделения, стоит уделять большее внимание точности описания характеристик азеотропов. Таким образом, для адекватного описания как ПЖР, так и азеотропии в системе этанол-вода следует использовать уравнение Вильсона без учета неидеальности паровой фазы.

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы системы этанол-вода при атмосферном давлении, полученные по этому уравнению. Видно, что в системе присутствует положительный азеотроп с концентрацией этанола 0.8900 м.д. и температурой 78.10°C .

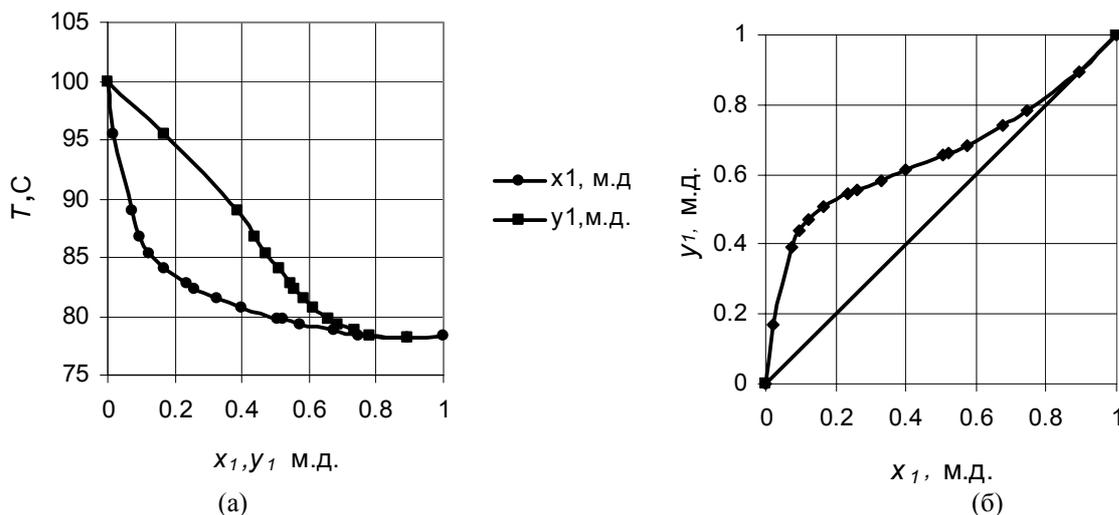


Рис. 1. Зависимости $T = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы этанол(1)-вода(2) при P = 760 мм рт. ст.

Компоненты смеси вода-этилендиамин смешиваются во всех отношениях при 20°C и при нормальных температурах кипения. Для этой бинарной составляющей нами проанализированы экспериментальные [6, 10], а также псевдоэкспериментальные (модель UNIFAC) данные по ПЖР при P = 760 мм рт. ст. Ни один на-

бор параметров уравнений Вильсона и NRTL, оцененных нами по указанным данным, не позволил воспроизвести найденные экспериментально характеристики азеотропа, поэтому мы использовали параметры этих уравнений, приведенные в базе данных, для моделирования ПЖР и азеотропии в системе В-ЭДА (табл. 3).

Таблица 3. Характеристики азеотропа в системе вода(1)-этилендиамин(2), полученные по уравнениям Вильсона и NRTL.

Характеристики азеотропа	Математическое моделирование			
	без учета неидеальности паровой фазы		с учетом неидеальности паровой фазы	
	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL
Содержание воды, м.д.	0.4200	0.4050	0.4200	0.4100
$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$	121.11	120.5	121.31	120.68

В [9] приведены следующие характеристики азеотропа: 0.444 м. д. воды и $T=118.7^\circ\text{C}$. Как видно, лучшее согласование данных натурного и вычислительного экспериментов наблюдается при использовании уравнения Вильсона без учета неидеальности паровой фазы.

На рис. 2 приведены зависимости $T = f(x_1, y_1)$ и $y_1 = f(x_1)$ для системы вода- этилендиамин, полученные по этому уравнению. Таким образом, система содержит отрицательный азеотроп с концентрацией воды 0.4200 м.д. и температурой 121.11°C.

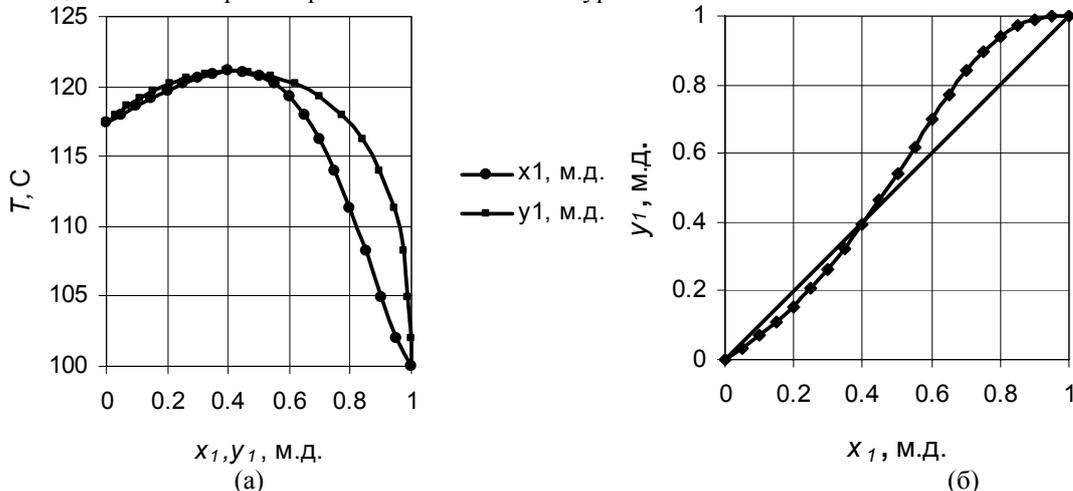


Рис. 2. Зависимости $T = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы вода(1)-этилендиамин(2) при P = 760 мм рт. ст.

Система этанол-этилендиамин гомогенна как при 20°C, так и при нормальных температурах кипения; по данным [6, 7] при 760 мм рт. ст. представляет собой почти тангенциальную зетропную систему. При незначительных изменениях давления возможно образование отрицательного азеотропа. Экспериментальные данные по ПЖР системы этанол-этилендиамин,

представленные в [6], плохо описываются уравнениями Вильсона и NRTL (большие ошибки по температуре и составу). В связи с этим, для оценки параметров указанных уравнений использованы псевдоэкспериментальные данные по ПЖР (модель UNIFAC), которые в дальнейшем были описаны уравнениями Вильсона и NRTL (табл. 4).

Таблица 4. Описание ПЖР в системе этанол(1)-этилендиамин(2) уравнениями Вильсона и NRTL.

Погрешности описания (среднее отклонение)							
без учета неидеальности паровой фазы				с учетом неидеальности паровой фазы			
Wilson		NRTL		Wilson		NRTL	
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$
0.10	0.0017	0.14	0.0022	0.07	0.0015	0.18	0.0024

Анализ полученных результатов показал, что уравнение Вильсона описывает псевдоэкспериментальные данные по ПЖР системы этанол-этилендиамин с меньшими погрешностями, чем уравнение NRTL. Причем, учет неидеальности

паровой фазы незначительно улучшает качество описания. Ниже представлены фазовые диаграммы системы этанол-этилендиамин, полученные по модели Вильсона без учета неидеальности паровой фазы (рис. 3).

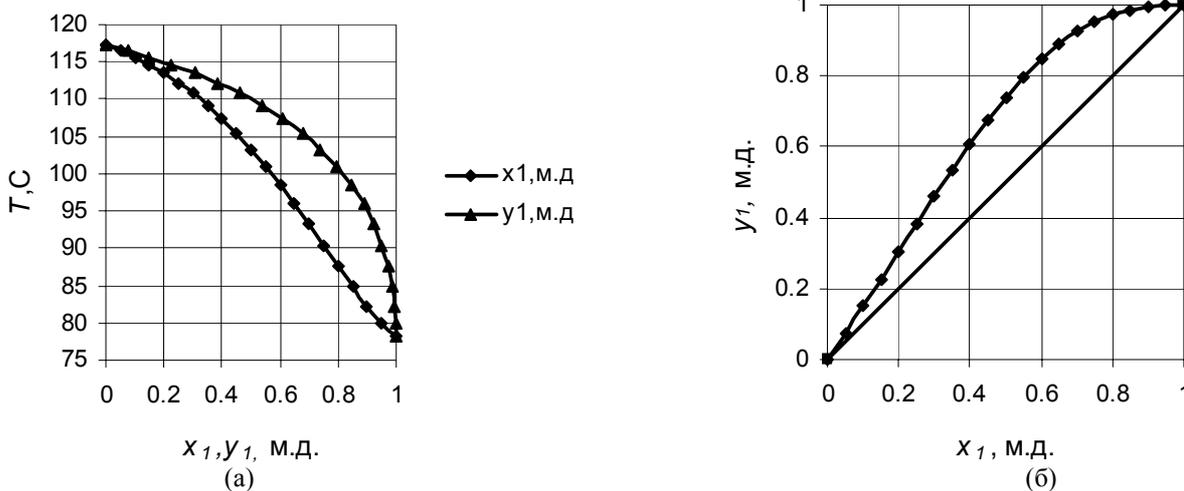


Рис. 3. Зависимости $T = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы этанол(1)-этилендиамин(2) при P = 760 мм рт. ст.

Компоненты смеси бутиламин – этанол полностью растворимы друг в друге как при 20°C, так и при нормальных температурах кипения. Для данной бинарной составляющей найден один набор экспериментальных данных по ПЖР при давлении P = 760 мм рт. ст. [6], по которым нами оценены малые параметры уравнения Вильсона и NRTL и смоделировано парожидкостное рав-

новесие и азеотропия. Анализ полученных результатов показал, что уравнение Вильсона без учета неидеальности паровой фазы дает меньшие погрешности по температуре кипения и составу при описании ПЖР (табл. 5) и характеристик азеотропа (табл. 6), которые ближе всего к литературным данным [6, 7] (содержание бутиламина 0.41 м.д. при T=81.8°C).

Таблица 5. Описание ПЖР в системе бутиламин(1)-этанол(2) уравнениями Вильсона и NRTL.

Погрешности описания (среднее отклонение)							
без учета неидеальности паровой фазы				с учетом неидеальности паровой фазы			
Wilson		NRTL		Wilson		NRTL	
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$
0.84	0.0068	1.00	0.0134	1.07	0.0141	1.09	0.0138

Таблица 6. Характеристики азеотропа в системе бутиламин (1)-этанол (2), полученные по уравнениям Вильсона и NRTL.

Характеристики азеотропа	Математическое моделирование			
	без учета неидеальности паровой фазы		с учетом неидеальности паровой фазы	
	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL
Содержание бутиламина, м.д.	0.4250	0.4850	0.4850	0.4850
$T_{кип.}, ^\circ C$	83.04	83.18	83.28	83.36

На рис. 4 изображены фазовые диаграммы системы бутиламин-этанол, полученные с помощью уравнения Вильсона без учета неидеальности паровой фазы.

Видно, что в системе имеется отрицательный азеотроп с концентрацией 0.4250 м.д. и температурой 83.04°С.

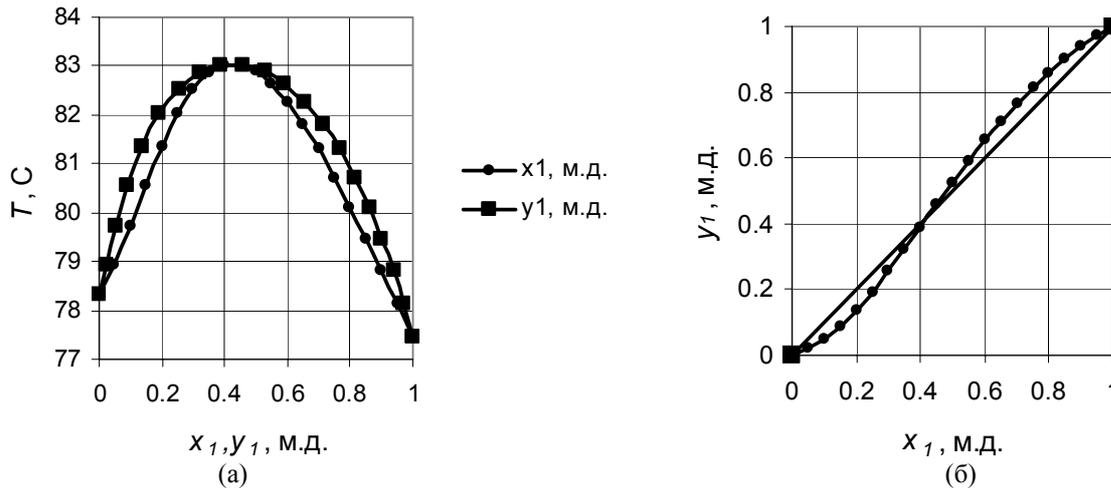


Рис. 4. Зависимости $T = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы бутиламин(1)-этанол(2) при $P = 760$ мм рт. ст.

В системе бутиламин-вода жидкая фаза гомогенна в диапазоне от 20°С до нормальных температур кипения. Для этой бинарной составляющей были найдены два набора экспери-

ментальных данных по ПЖР при давлении $P=760$ мм рт. ст. [6, 7, 11]. В табл. 7 представлена точность описания данных [6], по которым ΔT и Δy являются минимальными.

Таблица 7. Описание ПЖР в системе бутиламин(1)-вода(2) уравнениями Вильсона и NRTL.

Погрешности описания (среднее отклонение)							
без учета неидеальности паровой фазы				с учетом неидеальности паровой фазы			
Wilson		NRTL		Wilson		NRTL	
$\Delta T, ^\circ C$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$	$\Delta T, ^\circ C$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$	$\Delta T, ^\circ C$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$	$\Delta T, ^\circ C$	$\Delta y_1, \text{м.д.}$
0.84	0.0277	0.96	0.0349	0.88	0.0285	0.95	0.0356

Видно, что меньшие погрешности при описании ПЖР дает уравнение Вильсона без учета неидельности паровой фазы.

Азеотропию в этой системе описывает только уравнение Вильсона. Ближе всего к литературным данным [6, 7] (содержание бутиламина 0.93 м.д. при $T=76.7^\circ C$) характеристики азеотропа, полученные по модели Вильсона с учетом

неидеальности паровой фазы (табл. 8). Несмотря на это, так как ПЖР и азеотропия в других бинарных составляющих системы этанол-вода-бутиламин более адекватно были описаны моделью Вильсона без учета неидеальности паровой фазы, для описания ПЖР в системе бутиламин-вода выбрали эту же модель.

Таблица 8. Характеристики азеотропа в системе бутиламин (1)-вода (2), полученные по уравнениям Вильсона и NRTL.

Характеристики азеотропа	Математическое моделирование			
	без учета неидеальности паровой фазы		с учетом неидеальности паровой фазы	
	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL
Содержание бутиламина, м.д.	0.9650	–	0.9100	–
$T_{кип.}, ^\circ C$	77.44	–	77.45	–

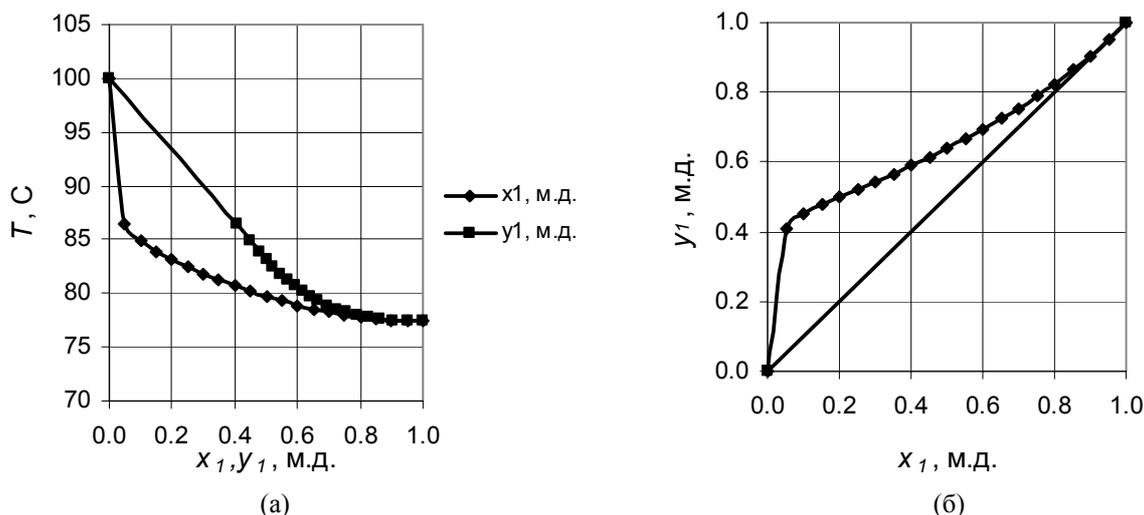


Рис. 5. Зависимости $T = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы бутиламин(1)-вода(2) при $P = 760$ мм рт. ст.

Полученные нами зависимости $T = f(x_1, y_1)$ и $y_1 = f(x_1)$ системы бутиламин-вода приведены на рис. 5.

Таким образом, проанализировав качество описания несколькими моделями различных наборов экспериментальных данных по ПЖР в бинарных составляющих систем этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин, мы выбрали для расчета парожидкостного равновесия указанных трехкомпонентных систем

уравнение Вильсона без учета неидеальности паровой фазы, поскольку учет неидеальности не привел к заметному улучшению качества описания ПЖР и азеотропии. Параметры этого уравнения, оцененные нами, приведены в табл. 9. С использованием их получены математические модели парожидкостного равновесия при атмосферном давлении в системах Э-В-ЭДА и Э-В-БА. Погрешности описания ПЖР лежат в допустимых пределах (табл. 10).

Таблица 9. Параметры уравнения Вильсона.

Компонент i	Компонент j	A_{ij}	A_{ji}
Этанол	Вода	299.71	970.53
Вода	Этилендиамин	-538.201	1753
Этанол	Этилендиамин	-916.22	264.55
Этанол	Бутиламин	-677.02	1651.9
Вода	Бутиламин	1166.4	1093.6

Таблица 10. Описание ПЖР в системах Э-В-ЭДА и Э-В-БА уравнением Вильсона.

Погрешности описания (среднее отклонение)			
Состав пара, м.д.			Температура, $^\circ\text{C}$
Δy_1	Δy_2	Δy_3	ΔT
0.0543	этанол(1) – вода(2) – этилендиамин(3)		3.93
	0.0332	0.0362	
0.0170	этанол(1) – вода(2) – бутиламин(3)		0.56
	0.0147	0.0203	

Таким образом, моделью Вильсона без учета неидеальности паровой фазы удалось удовлетворительно описать парожидкостное равновесие в исследуемых трехкомпонентных системах. Результаты математического моделирования нагляднее представить в концентрационных треугольниках ходом дистилляционных и изо-линий ($T = \text{const}$).

На рис. 6 (а) и 7 (а) показан общий ход изотермо-изобар при $P = 760$ мм рт. ст. в системах этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин, соответственно. Видно, что в первой системе отсутствует тройной азеотроп, две

бинарных составляющих – этанол-вода и вода-этилендиамин – азеотропны (азеотроп этанол-вода – положительный, азеотроп вода-этилендиамин – отрицательный), одна – этанол-этилендиамин – зеотропна; во второй системе имеется тройной седловидный азеотроп, все бинарные составляющие азеотропны (азеотропы этанол-вода и бутиламин-вода – положительные, азеотроп бутиламин-этанол – отрицательный). На основании этой информации нами синтезированы структуры диаграмм дистилляционных линий указанных тройных систем (рис. 6 (б) и 7 (б)), в концентрационных треу-

гольниками построены единичные K - и α - линии, ход которых подтвердил отсутствие тройного азеотропа в системе этанол-вода-этилендиамин и позволил локализовать тройной азеотроп в системе этанол-вода-бутиламин (концентрация бутиламина 0.3200 м. д., этанола 0.4200 и

$T_{\text{кип.}}=81.85^{\circ}\text{C}$). В [9] приведены следующие характеристики азеотропа: содержание бутиламина 0.3350 м. д., этанола 0.4590 м. д. и $T_{\text{кип.}}=81.8^{\circ}\text{C}$. Следовательно, нам удалось адекватно описать азеотропию в тройной системе этанол-вода-бутиламин.

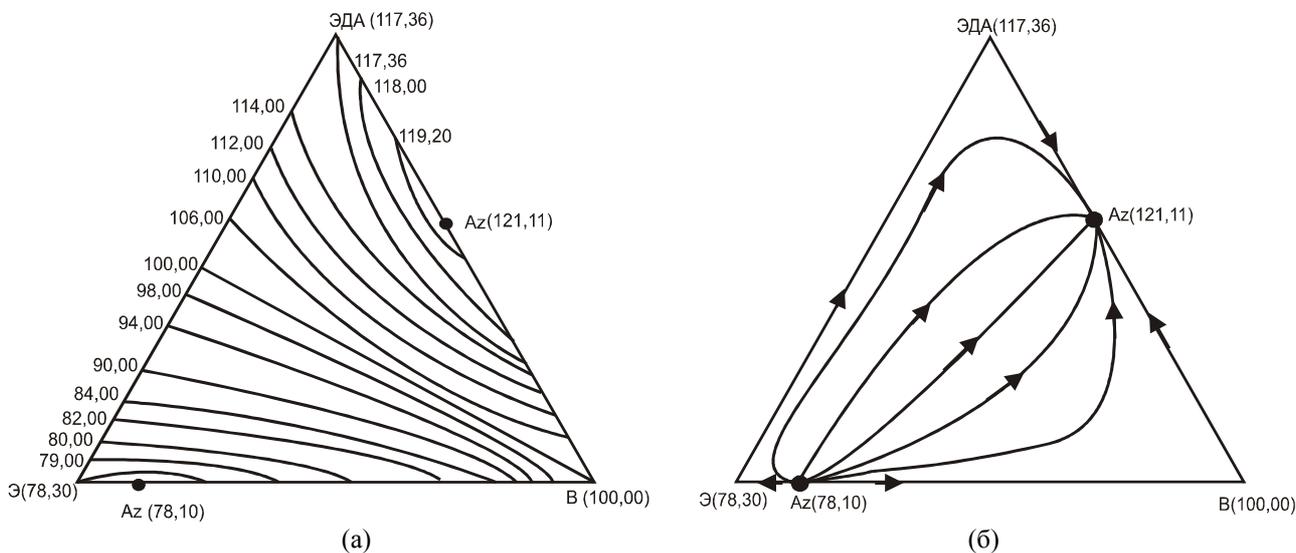


Рис. 6. Диаграммы системы этанол-вода-этилендиамин: (а) – поле изотермо-изобар, (б) – поле дистилляционных траекторий.

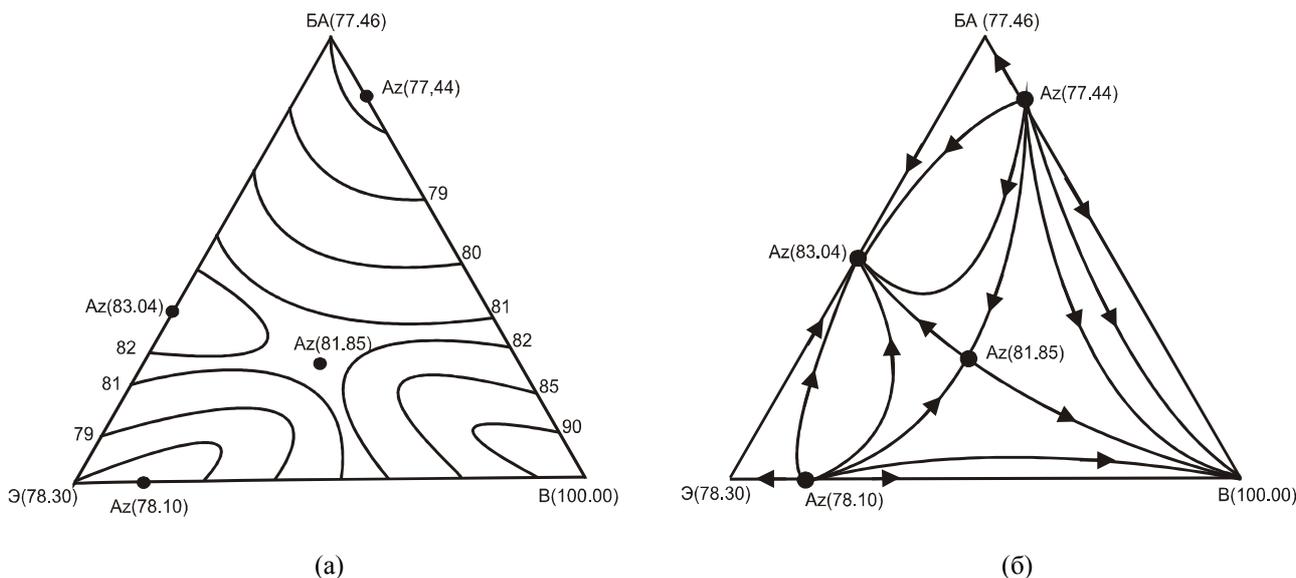


Рис. 7. Диаграммы системы этанол-вода-бутиламин: (а) – поле изотермо-изобар, (б) – поле дистилляционных траекторий.

Проведенные нами исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Структуры фазовых диаграмм многокомпонентных смесей определяются различными сочетаниями поведения бинарных составляющих. В свою очередь, каждая составляющая может описываться разными уравнениями, из которых необходимо выбрать единственное для описания парожидкостного равновесия в многокомпонентной системе.

2. Модель, выбранная для описания фазового поведения жидкость – пар многокомпо-

нентной системы, может не отвечать рекомендациям по применению того или иного уравнения относительно бинарных составляющих.

3. Парожидкостное равновесие и азеотропия в гомогенных водно-спиртовых системах хорошо описываются уравнением Вильсона.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)», проект № 6880.

Условные обозначения:

α – коэффициент относительной летучести компонентов; K – коэффициент распределения компонентов между паровой и жидкой фазами; T – температура; x – состав жидкой фазы; y – состав паровой фазы; Az – азеотроп; 1, 2 – компоненты; м.д. – мольные доли.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Челюскина, Т. В. Моделирование парожидкостного равновесия в бинарных биазеотропных системах / Т. В. Челюскина, А. К. Фролова // Математические методы в технике и технологиях ММТТ-17 : сб. тр. XVII Междунар. конф., Кострома, РФ, 1 – 3 июня 2004. – Кострома, 2004. – Т. 9. – С. 5–6.
2. Мягкова, Т. О. Особенности фазового поведения многокомпонентных биазеотропных систем / Т. О. Мягкова, Т. В. Челюскина, А. К. Фролова // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 6. – С. 971–977.
3. Морачевский, А. Г. Термодинамика равновесия жидкость – пар / А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова, Е. М. Пиотровская. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.
4. Серафимов, Л. А. Термодинамический анализ модели NRTL с использованием концентрационных зависимостей избыточных функций / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 388–394.
5. Серафимов, Л. А. Термодинамический анализ модели Вильсона с использованием парциальных избыточных функций / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т. 37, № 2. – С. 174–183.
6. Казаз, М. С. Применение термодинамико-топологического анализа для выбора принципиальных технологических схем азеотропной и экстрактивной ректификации (на примере обезвоживания спиртов) : дис...канд. тех. наук : 05.343 : защищена 26.06.72 : утв. 26.08.72 / Казаз Маджид Садык. – М., 1972. – 224 с.
7. Казаз, М. С. Выбор разделяющих агентов для ректификации. Азеотропная осушка этанола с аминами / М. С. Казаз, А. С. Мозжухин, Л. А. Серафимов // Труды МИТХТ. – 1972. – Т. 2, вып. 2. – С. 102–106.
8. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром : в 2 кн. / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – Кн. 1. – М. – Л. : Наука, 1966. – 1426 с.
9. Огородников, С. К. Азеотропные смеси : Справочник / С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган. – Л. : Химия, 1971. – 848 с.
10. Решетов, С. А. Банк данных по физико-химическим свойствам компонентов и их смесей : методическое пособие / С. А. Решетов. – М. : ИПЦ МИТХТ. – 2007. – 32 с.
11. Людмирская, Г. С. Равновесие жидкость-пар : справочное пособие / Г. С. Людмирская, Т. А. Барсукова, А. М. Богомольный. – Л. : Химия, 1987. – 336 с.