

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПРЭСНОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

И.М. Борисов

Кафедра физической и органической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, Российская Федерация, 450064
Кафедра генетики и химии, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, ул. Октябрьской революции 3а, Уфа, Российская Федерация, 450008
E-mail: BorisovIM@yandex.ru

Рассмотрен термодинамический аспект процесса получения пресной воды с использованием нового метода вымораживания из водного раствора, содержащего соли или любые другие примеси. Предложена принципиальная схема кристаллизатора, основным элементом которого является цилиндр с поршнем, залитый легкокипящим хладагентом, например, сероуглеродом, изопентаном, ацетоном. Цилиндр с поршнем и хладагентом опускается в емкость с водным раствором. С помощью поршня увеличивается объем газовой фазы над хладагентом в цилиндре. В результате понижения остаточного давления в цилиндре хладагент начинает испаряться. При испарении хладагент забирает теплоту от стенок цилиндра, охлаждая его ниже температуры кристаллизации воды. На стенке цилиндра с наружной стороны образуются кристаллы льда. После отделения льда от маточного раствора поршень возвращают в исходное положение, сжимая пары хладагента. При этом хладагент начинает конденсироваться, а выделяющаяся теплота нагревает стенки цилиндра. Это приводит к плавлению кристаллов льда и образованию пресной воды. Предлагаемый метод позволяет в циклическом режиме многократно повторять цикл "кристаллизация воды - плавление льда".

Основной формой передачи энергии в данном методе является работа расширения в цилиндре с поршнем и хладагентом. При совершении этой работы используется теплота стенок цилиндра и контактирующего водного раствора. Вследствие этого понижается запас энергии водного раствора и достигается температура кристаллизации воды.

Использование работы как формы передачи энергии, например, вместо теплоты в методе дистилляции, не создает экологических проблем в виде парникового эффекта или повышения температуры окружающей среды. Единственная задача - поиск способа применения использованного водного раствора.

Данный метод извлечения воды из растворов вымораживанием универсален и его можно использовать при утилизации промышленных, сельскохозяйственных или других стоков, а также для концентрирования водных растворов благородных и редкоземельных металлов.

Ключевые слова: вода, опреснение, новый метод вымораживания, термодинамика процесса

THERMODYNAMIC FOUNDATIONS OF THE PROCESS OF OBTAINING FRESH WATER BY CRYSTALLIZATION

I.M. Borisov

Department of Physical and Organic Chemistry, Ufa State Petroleum Technical University, 1 Kosmonavtov Str., Ufa, Russian Federation, 450064
Department of Genetics and Chemistry, M. Aknulla Bashkir State Pedagogical University, 3a Oktyabrskaya revolyutsii str., Ufa, Russian Federation, 450008
E-mail: BorisovIM@yandex.ru

The thermodynamic aspect of the process of obtaining fresh water using a new method of freezing from an aqueous solution containing salts or any other impurities is considered. A schematic diagram of a crystallizer is proposed, the main element of which is a cylinder with a piston filled with a low-boiling refrigerant, for example, carbon disulfide, isopentane, acetone. A cylinder with a piston and a refrigerant is lowered into a container with an aqueous solution. With the help of a piston, the volume of the gas phase above the refrigerant in the cylinder increases. As a result of lowering the residual pressure in the cylinder, the refrigerant begins to evaporate. During evaporation, the refrigerant takes heat from the walls of the cylinder, cooling it below the crystallization temperature of water. Ice crystals form on the outside of the cylinder wall. After separating the ice from the mother liquor, the piston is returned to its original position by compressing the refrigerant vapor. In this case, the refrigerant begins to condense, and the heat released heats the cylinder walls. This leads to the melting of ice crystals and the formation of fresh water. The proposed method makes it possible to repeat the cycle "water crystallization-ice melting" many times in a cyclic mode.

The main form of energy transfer in this method is the expansion operation in a cylinder with a piston and a refrigerant. When performing this work, the heat of the cylinder walls and the contacting aqueous solution is used. As a result, the energy reserve of the aqueous solution decreases and the water crystallization temperature is reached.

The use of work as a form of energy transfer, for example, instead of heat in the distillation method, does not create environmental problems in the form of a greenhouse effect or an increase in ambient temperature. The only task is to find a way to use the used aqueous solution.

This method of extracting water from solutions by freezing is universal and can be used for the disposal of industrial, agricultural or other wastewater, as well as for the concentration of aqueous solutions of noble and rare earth metals.

Key words: water, desalination, new freezing method, thermodynamics of the process

Для цитирования:

Борисов И.М. Термодинамические основы процесса получения пресной воды методом кристаллизации. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 1. С. 66–70

For citation:

Borisov I.M. Thermodynamic foundations of the process of obtaining fresh water by crystallization. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. LXVI. N 1. P. 66–70

ВВЕДЕНИЕ

Получение пресной воды из морской воды, загрязненных водоемов или промышленных и сельскохозяйственных стоков - общемировая проблема. В настоящее время наблюдается тенденция роста дефицита пресной воды.

Водные растворы - это равновесные термодинамические системы, устойчивые и стабильные во времени за счет минимума энергии Гиббса. При опреснении природных или других источников воды фактически нарушается равновесное состояние в результате различных внешних воздействий. Нарушение равновесия в растворах требует затрат энергии. Применяются разнообразные виды и формы передачи энергии. При этом воздействие оказывается либо на растворитель - воду, либо на растворенные вещества [1].

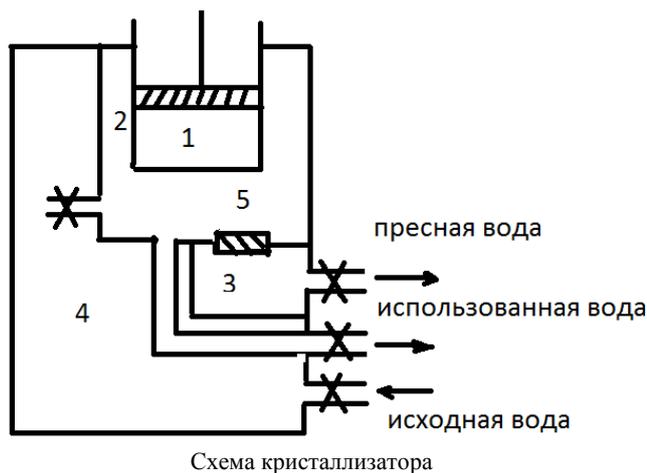
Сопоставительный анализ методов опреснения воды показывает, что в большинстве случаев

повышают запас энергии очищаемой воды, используя разные формы передачи энергии (дистилляция [1], обратный осмос [2], электродиализ [3-8], применение высокочастотных механических колебаний [9]). При использовании адсорбентов/абсорбентов [10-15] процесс удаления солей или примесей идет самопроизвольно и практически без затрат энергии. Однако регенерация адсорбентов/абсорбентов требует либо затрат энергии, либо применения специальных химических реагентов, что существенно удорожает себестоимость получаемой пресной воды. В методе вымораживания [16-22], наоборот, необходимо понизить запас энергии в очищаемом растворе, чтобы создать условия для кристаллизации воды, в том числе с использованием "природного холода".

В настоящей работе рассматривается новый подход к использованию метода кристаллизации для опреснения воды, основанный на форме передачи энергии, отличающейся от описанных в литературе.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Суть предлагаемого метода состоит в циклическом чередовании стадий кристаллизации воды, отделения льда и последующего плавления льда с образованием пресной воды. При этом используется форма передачи энергии, обеспечивающая циклический процесс. Основные элементы технологического процесса получения пресной воды в кристаллизаторе методом кристаллизации представлены на следующей схеме.



Цилиндр с поршнем 1 заполняется легколетучим хладагентом, например, сероуглеродом, изопентаном, ацетоном. Цилиндр помещается в резервуар 2, который заполняется водой. С помощью поршня в цилиндре создается разрежение за счет увеличения объема. При этом в цилиндре понижается давление и хладагент начинает испаряться, температура кипения которого зависит от остаточного давления над жидкостью [23]. На испарение хладагента требуется энергия, которая изымается от стенок цилиндра, вследствие чего он охлаждается. Например, кипящий сероуглерод при остаточном давлении 60 миллиметров ртутного столба способен охладить стенки цилиндра до температуры минус 15,3 °С, которая значительно ниже температуры кристаллизации воды (273 К или 0 °С). Также можно получить температуру стенок цилиндра ниже температуры кристаллизации воды, подбирая соответствующий легкокипящий хладагент и остаточное давление в цилиндре.

На охлажденной поверхности цилиндра начинает кристаллизоваться вода из резервуара 2. После завершения стадии кристаллизации воды из резервуара 2 сливается охлажденная использованная вода. При этом она проходит в трубке через резервуар 4 и частично охлаждает исходную воду.

На следующей стадии с помощью поршня сжимают пар хладагента, доводя давление в цилиндре до атмосферного (или исходного). Хладагент конденсируется, а выделяющаяся энергия тратится на плавление кристаллов льда на стенках цилиндра и получение пресной воды в резервуаре 2. Затем пресную воду с остатками льда удаляют в резервуар 3, используя специальный клапан 5.

После завершения стадии удаления пресной воды резервуар 2 вновь заполняется водой. Затем последовательно повторяют стадии кристаллизации воды, отделения льда от использованной воды и получения пресной воды плавлением кристаллов льда. Данный цикл повторяется многократно.

В широко используемом методе дистилляции (испарения) для очистки воды сначала получают пар, свободный от примесей, а затем его конденсируют (2/3 пресной воды в мире получают этим методом). Энергетические затраты этого метода включают:

1) изменение энтальпии при нагревании воды, например, от 293 К (20 °С) до температуры кипения 373 К (100 °С)

$$\Delta H^{\circ} = C_p \cdot \Delta T = 75,3 \cdot (373 - 293) = 6,02 \text{ кДж/моль}$$

2) энтальпию испарения воды (Enthalpy of vaporization) $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}} = 40,65 \text{ кДж/моль}$ [23].

Суммарные затраты энергии для увеличения энтальпии воды составляют 46,67 кДж/моль. Формой передачи энергии в методе испарения выступает теплота, получаемая сжиганием угля, природного газа, продуктов нефтепереработки или другого органического сырья.

В предлагаемом методе кристаллизации воды, наоборот, надо понизить энтальпию воды:

1) для достижения температуры кристаллизации воды 273 К

$$\Delta H^{\circ} = C_p \cdot \Delta T = 75,3 \cdot (293 - 273) = 1,51 \text{ кДж/моль}$$

2) для кристаллизации воды (water crystallization) $\Delta H^{\circ}_{\text{cryst}} = 6,01 \text{ кДж/моль}$

Суммарное понижение энтальпии воды равно 7,52 кДж/моль.

Таким образом, энергетические изменения в методе кристаллизации значительно ниже по сравнению с методом испарения. Эти затраты дополнительно понижаются за счет прохождения охлажденной использованной воды из резервуара 2 через объем воды в резервуаре 4.

На испарение хладагента в кристаллизаторе требуется в несколько раз больше энергии, чем на кристаллизацию воды. Например, на испарение 1 моль сероуглерода CS_2 требуется 26,74 кДж/моль [23], а для кристаллизации 1 моль воды необходимо 6,01 кДж/моль. Это означает, что расход

энергии на расширение объема цилиндра с поршнем и испарение 1 моль сероуглерода позволяет кристаллизовать $26,74/6,01 = 4,45$ моль воды (80 г). Иными словами, за один цикл можно получить 80 г воды за счет испарения 1 моль (76 грамм) сероуглерода. Если в среднем на один цикл работы кристаллизатора тратить примерно 10 мин, то в течение 1 ч при 6 циклах "кристаллизация воды - плавление льда" можно получить 480 грамм пресной воды.

Допустим для 1 моль CS_2 потребуется примерно 100 мл объема цилиндра с поршнем. Для получения температуры стенок цилиндра, равной минус $15,3^\circ C$ при остаточном давлении 60 миллиметров ртутного столба, потребуется увеличить объем цилиндра над кипящим сероуглеродом в $760/60 = 12,7$ раз. Аналогично, температуру стенок цилиндра кристаллизатора минус $22,5^\circ C$ при остаточном давлении 40 мм Hg можно достичь при увеличении объема над кипящим сероуглеродом в $760/40 = 19$ раз. Такие отрицательные температуры позволяют эффективно опреснять воду.

Важно отметить, что в методе кристаллизации основной формой передачи энергии выступает не теплота, а работа, совершаемая при расширении или сжатии объема в цилиндре с поршнем. Отказ от формы передачи энергии в виде теплоты в методе кристаллизации позволяет решать и экологические проблемы, такие как парниковый эффект,

глобальное потепление (в методе дистилляции при конденсации пара воды в атмосферу выделяется огромное количество теплоты) и другие. Предлагаемый метод можно применить также при очистке сточных вод или для получения концентратов растворов солей благородных или редкоземельных металлов.

ВЫВОДЫ

В предлагаемом методе получения пресной воды основной формой передачи энергии является работа расширения объема газовой фазы над хладагентом (в цилиндре с поршнем). При этом понижается давление и хладагент начинает испаряться, забирая теплоту от стенок цилиндра и контактирующего водного раствора. На охлажденной поверхности цилиндра кристаллизуется пресная вода, которая в дальнейшем отделяется от маточного раствора, а кристаллы льда подвергаются плавлению за счет теплоты, выделяющейся при конденсации хладагента. Цикл "кристаллизация воды-плавление льда" повторяется многократно.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руденко Б. Как восполнить водные ресурсы. Наука и жизнь. 2007. № 12. С. 106-109.
2. Кечер Р. Кризис пресной воды и способы его решения. Электронный научный семинар. № 0644, 04.06.2017. <https://www.electron2000.com/article/1920.html>.
3. Shi W., Gao X., Mao J., Qian X., Liu W., Wu F., Li H., Zeng Z., Shen J., Cao X. Exploration of Energy Storage Materials for Water Desalination via Next-Generation Capacitive Deionization. *Front. Chem.*, 15 May 2020/ <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00415>.
4. Suss M.E., Porada S., Sun X., Biesheuvel P.M., Yoon J., Presser V. Water Desalination via Capacitive Deionization: what is it and what can we expect from it? *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 2296-2319.
5. Kim T., Gorski C.A., Logan B.E. Low Energy Desalination using Battery Electrode Deionization. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2017. V. 4. P. 444-449.
6. Deng D., Dydek E.V., Han Ji-H., Schlumpberger S., Mani A., Zaltzmann B., Bazant M.Z. Overlimiting Current and Shock Electrodialysis in Porous Media. *Langmuir*. 2013. V. 29 (52). P. 16167-16177. DOI: 10.1021/la-4040547, December 9, 2013. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la-4040547>.
7. Tian H., Alkhadra M.A., Conforti K.M., Bazant M.Z. Continuous and Selective Removal of Lead from Drinking Water by Shock Electrodialysis. 2021. 22 September, *Environmental Science and Technology - Water*. DOI: 10.1021/acseswater.1c00234.
8. Schlumpberger S., Lu N.B., Suss M.E., Bazant M.Z. Scalable and Continuous Water Deionization by Shock Electrodialysis. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2015. V. 2. N 12. P. 367-372.

REFERENCES

1. Rudenko B. How to replenish water resources. *Science and life*. 2017. N 12 (in Russian) (archive / 483/ 11798).
2. Kecher R. Freshwater crisis and ways to solve it. *Electronic scientific seminar*. № 0644, 04.06.2017. <https://www.electron2000.com/article/1920.html> (in Russian).
3. Shi W., Gao X., Mao J., Qian X., Liu W., Wu F., Li H., Zeng Z., Shen J., Cao X. Exploration of Energy Storage Materials for Water Desalination via Next-Generation Capacitive Deionization. *Front. Chem.*, 15 May 2020/ <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00415>.
4. Suss M.E., Porada S., Sun X., Biesheuvel P.M., Yoon J., Presser V. Water Desalination via Capacitive Deionization: what is it and what can we expect from it? *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 2296-2319.
5. Kim T., Gorski C.A., Logan B.E. Low Energy Desalination using Battery Electrode Deionization. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2017. V. 4. P. 444-449.
6. Deng D., Dydek E.V., Han Ji-H., Schlumpberger S., Mani A., Zaltzmann B., Bazant M.Z. Overlimiting Current and Shock Electrodialysis in Porous Media. *Langmuir*. 2013. V. 29 (52). P. 16167-16177. DOI: 10.1021/la-4040547, December 9, 2013. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la-4040547>.
7. Tian H., Alkhadra M.A., Conforti K.M., Bazant M.Z. Continuous and Selective Removal of Lead from Drinking Water by Shock Electrodialysis. 2021, 22 September, *Environmental Science and Technology - Water*. DOI: 10.1021/acseswater.1c00234.
8. Schlumpberger S., Lu N.B., Suss M.E., Bazant M.Z. Scalable and Continuous Water Deionization by Shock Electrodialysis. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2015. V. 2. N 12. P. 367-372.

9. Афанасьев В.С. Гидроволновой метод для очистки и опреснения воды. Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2009. № 3 (15). С. 100-104.
10. *Yadav V., Timaru D.P., Bhagat M.* Isotherm, Kinetics and Thermodynamic Parameter Study of Arsenic (III) and Copper (II) Adsorption onto Limonia Acidissima shell Carbon. Desalination and Water Treatment. 2020. V. 184. P.214-224. April. DOI: 10.5004/dwt.2020.25369.
11. *Heiranian M., Farimani A.B., Aluri M.R.* Water Desalination with a single-layer MoS₂ Nanopore. Nature Communication / 6: 8616/ DOI: 10.1038/ncomms 9616 / www: nature com / nature communications. Published 14 Oct 2015.
12. *Humplick T., Lee J., O'Hern S.C., Fellman B.A., Baig M.A., Hassan S.F., Atiech M.A., Rahman F., Laoui T., Karnick R., Wang E.N.* Nanostructured Materials for Water Desalination. Nanotechnology. 2011. V. 22. 292001 (19 pp). DOI: 10.1088/0957-4484/22/29/292001.
13. *Anjum M., Miandad R., Wagas M., Giehany F., Barakat M.A.* Remediation of Wastewater using various Nanomaterials. Arabic Journal of Chemistry. 2016. <https://dx.doi.org/10.1016/j.arabic.2016.10.004>
14. *Wang P.* Emerging Investigator Series: the Rise of Nanoenabled Photothermal Materials to Water Evaporation and Clean Water Production by Sunlight. Environmental Science: Nano. 2018. V. 5. P.1078-1089.
15. *Li X., Xu W., Tang M., Zhou L., Zhu B., Zhu S., Zhu J.* Grafene Oxide-based Efficient and Scalable Solar Desalination under One Sun with a Confined 2D Water Path. Proceedings of the National Academy of Sciences. Dec. 2016. V. 113. N 49. P. 13953-13958. DOI: 10.1073/pnas.1613031113.
16. *Сосновский А.В.* Применение природного холода для очистки и опреснения соленых вод. Сантехника, отопление, кондиционирование. 2018. № 6. С. 38-41.
17. *Сосновский А.В., Конторович И.И.* К расчету опреснения минерализованного пористого льда при таянии. Лед и снег. 2016. Т. 56. № 4. С. 545-554.
18. Lappeenranta University of Technology, LUT. New Technology Purifies Wastewater by Freezing it first: Possible Applications in Mineral Extraction Industry. Science Daily, 12 January 2015. www.sciencedaily.com/releases/2015/01/150112093127.htm.
19. *Kang Y.S., Liu Q.S., Yan J.* Thermodynamic Properties of Water during Phase Transition and Simulation on Freezing Process in Fractured Rock. Advanced Materials Research. 2011. V. 328-330. P. 9-12. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.328-330.9>.
20. *Mao X., Miller C., Hou Z., Khandker A., Xiao X.* Experimental Study of Soil Water Migration in Freezing Process. Geotechnical Testing Journal. May 2014. V. 37. N 3. DOI: 10.1520/GT/20130119.
21. *Zhang M., Zhang X., Lu J., Pei W., Wang C.* Analysis of Volumetric Unfrozen Water Contents in Freezing Soils. Exp. Heat Transfer. 2019. V. 32. P. 426-438.
22. *Huang S., Liu Q., Cheng A., Liu Y., Liu G. A.* Fully Coupled Thermo-Hydro-Mechanical Model Including the Determination of Coupling Parameters for Freezing Rock. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. 2018. V. 103. P. 205-214.
23. *Равдель А.А., Пономарева А.М.* Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. - СПб: "Иван Федоров". 2003. 240 с.
9. *Afanasyev V.S.* Hydrowave method for water purification and desalination. Water treatment. Water treatment. Water supply. 2009. N 3 (15). P. 100-104. (in Russian)
10. *Yadav V., Timaru D.P., Bhagat M.* Isotherm, Kinetics and Thermodynamic Parameter Study of Arsenic (III) and Copper (II) Adsorption onto Limonia Acidissima shell Carbon. Desalination and Water Treatment. 2020. V. 184. P.214-224. April. DOI: 10.5004/dwt.2020.25369.
11. *Heiranian M., Farimani A.B., Aluri M.R.* Water Desalination with a single-layer MoS₂ Nanopore. Nature Communication / 6: 8616/ DOI: 10.1038/ncomms 9616 / www: nature com / nature communications. Published 14 Oct 2015.
12. *Humplick T., Lee J., O'Hern S.C., Fellman B.A., Baig M.A., Hassan S.F., Atiech M.A., Rahman F., Laoui T., Karnick R., Wang E.N.* Nanostructured Materials for Water Desalination. Nanotechnology. 2011. V. 22. 292001 (19 pp). DOI: 10.1088/0957-4484/22/29/292001.
13. *Anjum M., Miandad R., Wagas M., Giehany F., Barakat M.A.* Remediation of Wastewater using various Nanomaterials. Arabic Journal of Chemistry. 2016. <https://dx.doi.org/10.1016/j.arabic.2016.10.004>
14. *Wang P.* Emerging Investigator Series: the Rise of Nanoenabled Photothermal Materials to Water Evaporation and Clean Water Production by Sunlight. Environmental Science: Nano. 2018. V. 5.P.1078-1089.
15. *Li X., Xu W., Tang M., Zhou L., Zhu B., Zhu S., Zhu J.* Grafene Oxide-based Efficient and Scalable Solar Desalination under One Sun with a Confined 2D Water Path. Proceedings of the National Academy of Sciences. Dec. 2016, V. 113. N 49. P.13953-13958. DOI: 10.1073/pnas.1613031113.
16. *Sosnovsky A.* Scalable Solar Desalination under One Sun with a Confined 2D Water Path. Proceedings of the National V. The use of natural cold for the purification and desalination of salt water. Plumbing, heating, air conditioning. 2018. N 6. P. 38-41. (in Russian).
17. *Sosnovsky A.V., Kontorovich I.I.* On the calculation of desalination of mineralized porous ice during melting. Ice and snow. 2016. V. 56. N 4. P. 545-554. (in Russian).
18. Lappeenranta University of Technology, LUT. New Technology Purifies Wastewater by Freezing it first: Possible Applications in Mineral Extraction Industry. Science Daily, 12 January 2015. www.sciencedaily.com/releases/2015/01/150112093127.htm.
19. *Kang Y.S., Liu Q.S., Yan J.* Thermodynamic Properties of Water during Phase Transition and Simulation on Freezing Process in Fractured Rock. Advanced Materials Research. 2011. V. 328-330. P. 9-12. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.328-330.9>.
20. *Mao X., Miller C., Hou Z., Khandker A., Xiao X.* Experimental Study of Soil Water Migration in Freezing Process. Geotechnical Testing Journal. May 2014. V. 37. N 3. DOI: 10.1520/GT/20130119.
21. *Zhang M., Zhang X., Lu J., Pei W., Wang C.* Analysis of Volumetric Unfrozen Water Contents in Freezing Soils. Exp. Heat Transfer. 2019. V. 32. P. 426-438.
22. *Huang S., Liu Q., Cheng A., Liu Y., Liu G. A.* Fully Coupled Thermo-Hydro-Mechanical Model Including the Determination of Coupling Parameters for Freezing Rock. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. 2018. V. 103. P. 205-214.
23. *Ravdel A.A., Ponomareva A.M.* A brief reference of physicochemical quantities. Tenth edition, ispr. and supplement. - St. Petersburg: "Ivan Fedorov". 2003. 240 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 26.11.2021
 Принята к опубликованию (Accepted) 27.12.2021