УДК 541:661.183

Sorption of Palladium by Carbon Sorbents from Aqueous Solutions

**Anna O. Eremina^a, Valentina V. Golovina^a,
Anatoly A. Sobolev^a and Nikolai V. Chesnokov^{a,b,*}**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50-24 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*^bKrasnoyarsk Scientific Center SB RAS
Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 10.10.2015, received in revised form 29.10.2015, accepted 18.11.2015

Carbon sorbents from aspen-wood charcoal, mixed birch wood and aspen wood wastes and Siberian larch bark have been produced by pyrolysis and air-steam activation. Results of study of palladium adsorption from aqueous hydrochloric solutions at a concentration of 50-1100 mg/l by obtained active carbons are presented. The degree of palladium isolation was 95-99 % at initial palladium concentration below 500 mg/l and consumption of sorbents 10 kg/m³.

Keywords: carbon sorbent, sorption, palladium.

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-4-541-549.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: cnv@icct.ru

Сорбционное извлечение палладия углеродными сорбентами из водных растворов

А.О. Еремина^а, В.В. Головина^а,

А.А. Соболев^а, Н.В. Чесноков^{а,б}

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50-24*

*^бКрасноярский научный центр СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50*

Методами пиролиза и парогазовой активации получены углеродные сорбенты из угля-сырца древесины осины, смешанных древесных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины, а также из коры лиственницы сибирской. Приведены результаты исследований сорбции палладия из водных солянокислых растворов (с концентрацией 50-1100 мг/л) полученными сорбентами. При исходных концентрациях палладия до 500 мг/л и расходе сорбентов не более 10 кг/м³ степень извлечения палладия составила 95-99 %.

Ключевые слова: углеродный сорбент, сорбция, палладий.

Введение

Повышенный интерес промышленных предприятий к поиску методов извлечения благородных металлов из различных водных сред обусловлен ростом стоимости и потребления благородных металлов, вынуждающих проводить их доизвлечение из сточных вод, отработанных гальванических и промывных растворов. Основными методами по-прежнему остаются электролиз и ионный обмен: разрабатываются новые конструкции электролизеров, ведутся работы по поиску и созданию селективных ионообменных смол и т.д. [1-4].

Эффективным методом извлечения металлов из водных сред является также сорбционный метод с применением пористых материалов естественного и искусственного происхождения [5-8]. Чаще других для этих целей применяют активные угли. Они гидрофобны, и энергия адсорбционного взаимодействия их поверхности с молекулами воды ниже энергии взаимодействия с молекулами большинства неорганических и органических веществ [9].

В настоящее время общие объемы производства активного угля в мире составляют 1 млн 250 тыс. т и характеризуются ежегодным приростом объема производства около 5 % [10]. В 2000 г. в России по разным оценкам было произведено 10–12 тыс. т активных углей, а в 2008 г. – всего лишь 4-5 тыс. т. Сегодня в среднем производится 2,5–3 тыс. т в год. РФ испытывает недостаток в промышленных активных углях, который компенсирует импортными поставками из зарубежья. В настоящее время РФ закупает от 19 до 26 тыс. т/год активных углей, причем закупки имеют тенденцию к росту [11].

Для получения различных марок активных углей в мире постоянно ведется поиск низкозольного углеродсодержащего сырья. Перспективным сырьем для получения углеродных сор-

бентов являются возобновляемые лигноцеллюлозные материалы растительного происхождения, в частности древесные отходы. В литературе имеются достаточно обширные сведения о получении активных углей из некондиционной древесины, лесосечных отходов, отходов деревообработки, а также применении полученных активных углей для процессов очистки водных сред от ряда органических и неорганических примесей [12-17].

Целью настоящей работы стало изучение физико-химических и адсорбционных свойств (по отношению к ионам Pd (II)) углеродных сорбентов, полученных из угля-сырца (из древесины осины, из смешанных лесосечных отходов березовой и осиновой древесины) и коры лиственницы сибирской.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения углеродных сорбентов использовали уголь-сырец, полученный из смешанных древесных отходов, уголь-сырец из древесины осины и кору лиственницы сибирской.

Уголь-сырец из смешанных древесных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины (ветки, сучья, вершинник) имел влажность 5,0 %, зольность 1,8 %, был получен на установке УВП-5Б в районе р. Бирюсы Красноярского края. Уголь-сырец из смешанных древесных отходов подвергали парогазовой активации в реакторе с кипящим слоем [18] при температуре 850 °С; время активации составляло 0,5 ч; концентрация кислорода и пара в парогазовой смеси – 5 и 35 об. % соответственно. От суммарного продукта активации отделяли пыль – частицы размером менее 0,1 мм. Для испытаний использовали продукт активации древесного угля-сырца с размером частиц 0,1-1,0 мм (БОАУ-1).

Уголь-сырец из древесины осины имел влажность 4,3 % мас., зольность 1,6 %; был получен в лабораторной щелевидной реторте из жаропрочной стали в Сибирском государственном технологическом университете (г. Красноярск) [19]. Активацию угля-сырца из древесины осины проводили в реакторе со стационарным слоем. Реактор выполнен из нержавеющей стали, имеет внутренний диаметр 43 мм, длину 500 мм. Активацию осуществляли при температуре 800 °С в течение 0,5 ч при подаче смеси водяного пара (50 об. %) и кислорода (1 об. %, остальное – азот). После отделения пыли (класса крупности менее 0,1 мм) продукт активации (ОСУ-3) использовали для испытаний.

Кору лиственницы сибирской отбирали на специально отведенном участке в окрестностях Красноярска (использовали кору свежесрубленных деревьев на высоте не менее 1 м от комля), высушивали до воздушно-сухого состояния, измельчали, отбирали класс крупности от 0,5 до 5,0 мм. Термическую обработку коры проводили в описанном выше реакторе. Пиролиз коры шёл в токе азота с подъемом температуры до 650 °С и выдержкой в течение 0,5 ч. Активацию карбонизованной коры осуществляли в вышеописанных условиях, как и активацию угля-сырца из древесины осины. Продукт активации (ЛКАУ-2) использовали для адсорбционных исследований.

Физико-химические и адсорбционные свойства углеродных сорбентов определяли по известным методикам [20, 21]. Объем пор вычисляли методом объемной адсорбции паров азота в вакуумной адсорбционной установке на приборе ASAP.2400.VI.00 при температуре жидкого

азота (расчет проводили по десорбционной ветви изотермы методом Брукгоффа де Бура [22, 23]).

Непосредственно перед испытанием углеродные сорбенты подсушивали при температуре 105-110 °С в течение 2 ч, после охлаждения в эксикаторе над осушителем взвешивали в бюксах с точностью до 0,2 мг (масса образца 0,1 г). Затем для насыщения углеродных сорбентов парами воды помещали в емкость с влажностью воздуха 98-99 % (над насыщенным раствором карбоната натрия) при температуре 40 °С [24]. Подготовленные таким образом образцы углеродных сорбентов переносили в колбы с притертыми пробками с 10 мл водных растворов палладия. Встряхивали с малой интенсивностью в течение 48 ч. Водный раствор отделяли центрифугированием, определяли остаточное содержание палладия в растворе фотометрическим методом с нитрозо-R-солью [25].

Исходную концентрацию палладия в водных растворах варьировали в пределах от 50 до 1100 мг/л. Для приготовления водных растворов использовали хлорид палладия марки «ч».

Результаты и обсуждение

Основные физико-химические и адсорбционные свойства полученных углеродных сорбентов приведены в табл. 1. Образцы углеродных сорбентов имеют низкую зольность (3,8-5,8 %); развитую пористую структуру: объем пор от 0,54 до 2,6 см³/г, удельную поверхность 359-571 м²/г; достаточно высокую адсорбционную активность по йоду (51-84 %).

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции палладия из водных растворов на углеродных сорбентах. Для сравнения представлена также изотерма адсорбции палладия на промышленном сорбенте РС (Сербия), полученном из сливовых косточек, имеющем суммарный объем пор 1,0 см³/г, долю объема микропор в суммарном объеме пор, равную 0,35, удельную поверхность 930 м²/г.

При одинаковой равновесной концентрации палладия в растворе углеродные сорбенты значительно различаются по величинам адсорбции. В области равновесных концентраций палладия до 8-10 мг/л наибольшую крутизну имеют изотермы сорбции палладия на углерод-

Таблица 1. Физико-химические свойства углеродных сорбентов

Показатели	Сорбенты		
	БОАУ-1 ¹	ЛКАУ-2 ²	ОСУ-3 ³
Влажность, мас.%	0,5	7,2	0,7
Зольность, мас.%	3,8	5,8	3,9
Насыпная плотность, г/дм ³	275	110	123
Суммарный объем пор (по БЭТ), см ³ /г	1,98	2,60	0,54
Объем микропор (по БЭТ), см ³ /г	0,42	0,33	0,24
Доля объема микропор в суммарном объеме пор	0,21	0,13	0,44
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	543	359	571
Адсорбционная активность по йоду, %	71,2	51,1	84

¹Образец получен на основе угля-сырца из смешанных древесных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины. ²Образец получен из коры лиственницы сибирской. ³Образец получен на основе угля-сырца из древесины осины.

Рис. 1. Изотермы адсорбции палладия (A , мг/г) на углеродных сорбентах: 1 – БОАУ-1; 2 – ЛКАУ-2; 3 – ОСУ-3; 4 – РС; C_p – равновесная концентрация палладия в растворе, мг/л

Рис. 2. Выполнимость уравнения Лэнгмюра для адсорбции (A) палладия углеродными сорбентами (C_p – равновесная концентрация палладия в растворе, мг/л; C_p/A , г/л): 1 – БОАУ-1; 2 – ЛКАУ-2; 3 – ОСУ-3; 4 – РС

ных сорбентах, полученных из коры лиственницы сибирской (изотерма 2, образец ЛКАУ-2) и сливовых косточек (изотерма 4, образец РС) при адсорбционной емкости 52-54 мг/г. Однако при равновесной концентрации палладия выше 30-40 мг/л прирост адсорбционной емкости на сорбенте, полученном из коры лиственницы сибирской ЛКАУ-2, резко снижается и не превышает 0,1-0,9 мг/г (0,1-1,5 % отн.). На промышленном сорбенте РС, а также и на полученных сорбентах БОАУ-1 и ОСУ-3 в вышеуказанном интервале равновесных концентраций прирост адсорбционной емкости составляет не менее 14-18 мг/г.

Приведенные изотермы адсорбции палладия относятся к изотермам I типа по классификации БЭТ – изотерм Лэнгмюра [26] и могут быть описаны традиционной теорией мономолекулярной адсорбции. Это свидетельствует о преимущественной адсорбции палладия в микропорах углеродных сорбентов. Выполнимость уравнения Лэнгмюра для адсорбции палладия на углеродных сорбентах подтверждается прямолинейными зависимостями $C_p/A - C_p$, представленными на рис. 2 ($R^2=0,99$). По величине максимальной удельной сорбции палладия (табл. 2), рассчитанной из уравнения Лэнгмюра, сорбенты можно расположить в следующий ряд: ЛКАУ-2 < БОАУ-1 < ОСУ-3 < РС. Следовательно, по значению максимальной сорбционной емкости по палладию наиболее близким к промышленному образцу РС (80,0 мг/г) является углеродный сорбент, полученный из угля-сырца из древесины осины ОСУ-3 (74,1 мг/г).

Большая крутизна изотерм адсорбции свидетельствует о высоком коэффициенте использования емкости сорбентов (табл. 2). Так, при исходной концентрации палладия 400-500 мг/л коэффициент использования емкости полученных сорбентов по палладию составляет 0,67-0,73. Это при довольно невысоком расходе сорбентов (10 кг/м³) позволяет получить довольно высокую степень извлечения палладия 93-98 % (рис. 3). Повышение исходной концентрации палладия в растворе больше указанных величин (до 1000 мг/л) хотя и позволяет повысить коэффициент использования емкости сорбентов до 0,97-0,99, но приводит к уменьшению степени

Таблица 2. Максимальная удельная адсорбция ($A_{\max}$) и степень извлечения Pd (α) углеродными сорбентами, коэффициент использования их емкости (K)

Сорбент	$A_{\max}$, мг/г	K/ α при исходной концентрации Pd в растворе, мг/л				
		100	250	500	850	1000
БОАУ-1 ¹	71,9	0,05/99,1	0,22/97,9	0,73/92,8	0,95/63,7	0,97/59,0
ЛКАУ-2 ²	57,1	0,17/98,1	0,44/97,8	0,88/97,5	0,98/63,9	0,99/53,8
ОСУ-3 ³	74,1	0,14/99,6	0,35/98,5	0,67/95,1	0,98/79,8	0,99/70,7
РС ⁴	80,0	0,12/98,8	0,31/98,7	0,63/98,4	0,90/87,7	0,96/76,1

¹ Образец получен на основе угля-сырца из смешанных древесных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины. ²Образец получен из коры лиственницы сибирской. ³Образец получен на основе угля-сырца из древесины осины. ⁴Промышленный сорбент, полученный из сливовых косточек.

Рис. 3. Зависимость степени извлечения палладия (α , %) углеродными сорбентами (1 – БОАУ-1; 2 – ЛКАУ-2; 3 – ОСУ-3; 4 – РС) от исходной концентрации палладия ($C_{\text{исх}}$, мг/л) в растворе

извлечения палладия до 54-71 %. Это свидетельствует о необходимости проведения извлечения палладия из растворов с концентрацией выше 500 мг/л в несколько стадий (не менее 2), что позволит сохранить высокий коэффициент использования емкости полученных сорбентов (0,90-0,99) при достижении высоких степеней извлечения палладия из водных растворов (не менее 95-99 %).

Полученные углеродные сорбенты отличаются достаточно низкой механической прочностью (50-65 %). Поэтому их регенерация нецелесообразна, что оправдано из-за их достаточно низкой себестоимости, обусловленной низкой стоимостью исходного сырья. Палладий, извлеченный углеродными сорбентами из водных солянокислых растворов, рекомендуется перерабатывать методами, традиционными для металлургии благородных металлов [1-4].

Выводы

На углеродных сорбентах, полученных из угля-сырца древесины осины, из смешанных древесных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины (ветки, сучья, вершинник), а также из коры лиственницы сибирской, достигнута высокая степень извлечения палладия

(73-99 %) из солянокислых водных сред в широком интервале концентраций палладия (от 50 до 1000 мг/л).

Максимальную адсорбцию по палладию (71-74 мг/г) имеют углеродные сорбенты, полученные из угля-сырца на основе древесины осины и смешанных древесных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины. Наиболее высокая степень извлечения палладия 95-99 % отмечена при невысоком расходе углеродных сорбентов (до 10 кг/м³) и при исходных концентрациях палладия до 400-500 мг/л.

Список литературы

1. Меретуков М.А., Орлов М.А. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Металлургия, 1990. 416 с. [Meretukov M.A., Orlov M.A. Metallurgy of noble metals. Foreign experience. Moscow: Metallurgy, 1990. 416 p. (In Russ.)]
2. Лолейт С.И., Меретуков М.А., Стрижко Л.С., Гурин К.К. Современные проблемы металлургии и материаловедения благородных металлов. М.: МИСИС, 2012. 196 с. [Loleyt S.I., Meretukov M.A., Strizhko L.S., Gurin C.C. Modern problems of metallurgy and materials' science of noble metals. Moscow: MISIS, 2012, 196 p. (In Russ.)]
3. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с. [Vol'dman G.M., Zelikman A.N. Theory of hydrometallurgical processes. Moscow: Intermet Engineering, 2003, 464 p. (In Russ.)]
4. Букин В.И., Игумнов И.С., Сафонов В.В. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: ООО «Деловая столица», 2002. 224 с. [Bukin V.I., Igumnov I.S., Safonov V.V. Processing of industrial wastes and recovered raw materials contained rare-earth, noble and non-ferrous metals. Moscow: ООО Delovaja stolitsa, 2002. 224 p. (In Russ.)]
5. Елшин В.В. Теория и практика сорбционного извлечения благородных металлов из растворов и пульп активными углями: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Иркутск, 2000. 38 с. [Elshin V.V. Theory and practice of noble metals sorption from solutions and pulps by active carbons: Abstract of the thesis of the doctor of technical sciences. Irkutsk, 2000. 38 p. (In Russ.)]
6. Дударев В.И. Углеродные адсорбенты для извлечения металлов из растворов и пульп: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 2001. 34 с. [Dudarev V.I. Carbon sorbents for metals' sorption from solutions and pulps: Abstract of the thesis of the doctor of technical sciences. Moscow, 2001. 34 p. (In Russ.)]
7. Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И. Углеродные адсорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: ИРГТУ, 2000. 243 с. [Leonov S.B., Elshin V.V., Dudarev V.I. Carbon sorbents at the base of fossil coals. Irkutsk: IrGTU, 2000. 243 p. (In Russ.)]
8. Мухин В.М., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с. [Mukhin V.M., Klushin V.N. Active carbons of Russia. Moscow: Metallurgy, 2000. 352 p. (In Russ.)]
9. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с. [Koganovsky A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G. Sorption of organic substances from water. Leningrad: Khimija, 1990. 256 p. (In Russ.)]
10. Мухин В.М. Новый активный уголь. Новые активные угли на основе антрацита // *Деловая слава России. Межотраслевой альманах*. 2013. № 39. [Mukhin V.M. New active carbon. New

active carbons at the base of anthracite. *Delovaya slava Rossii. Mezhotraslevoy al'manakh* 2013. N. 39. (In Russ.)]

11. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2012. 308 с. [Mukhin V.M., Klushin V.N. Production and application of carbon sorbents. Moscow: RCTU by name of D.I.Mendeleev, 2012. 308 p. (In Russ.)]

12. Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов // *Соросовский образовательный журнал*. 1999. № 12. С. 29-34. [Kuznetsov B.N. Synthesis and application of carbon sorbents. *Sorosovsky obrazovatel'ney zhurnal* 1999. N 12. P. 29-34.]

13. Беседина И.Н., Симкин Ю.Я., Петров В.С. Получение углеродных материалов из отходов сухой окорки лиственницы сибирской. 3. Получение активных углей // *Химия растительного сырья*. 2002. №2. С. 71-74. [Besedina I.N., Simkin Yu.Ya., Petrov V.S. Production of carbon materials from the waste dry debarking Siberian larch bark. 3. Production of active carbons. *Khimija Rastitel'nogo syr'ja* 2002. N 2. P. 71-74. (In Russ.)]

14. Кузнецов Б.Н., Головин Ю.Г., Головина В.В. и др. Получение углеродных адсорбентов из продуктов экстракционной переработки коры лиственницы сибирской // *Химия растительного сырья*. 2002. № 2. С. 57-61. [Kuznetsov B.N., Golovin Yu.G., Golovina V.V. et al. Production of carbon sorbents from extractive debarking Siberian larch bark products. *Khimija Rastitel'nogo syr'ja* 2002. N 2. P. 57-61. (In Russ.)]

15. Иванов И.П., Судакова И.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Изучение свойств активных углей из зерновой коры лиственницы // *Химия растительного сырья*. 2011. № 1. С. 81-86. [Ivanov I.P., Sudakova I.G., Ivanchenko N.M., Kuznetsov B.N. Studying of the properties of activated carbons from graining larch bark. *Khimija Rastitel'nogo syr'ja* 2011. N 1. P. 81-86. (In Russ.)]

16. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Углеродные адсорбенты из древесных отходов в процессе очистки фенолсодержащих вод // *Химия растительного сырья*. 2004. № 2. С. 67-71. [Eremina A.O., Golovina V.V., Ugay M.Yu., Rudkovsky A.V. Carbon sorbents from wood wastes at phenol's contained water purification. *Khimija Rastitel'nogo syr'ja* 2004. N 2. P. 67-71. (In Russ.)]

17. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Активные угли из отходов переработки древесины при очистке сточных вод от поверхностно-активных веществ // *Журнал прикладной химии*. 2004. Т. 7. Вып. 5. С. 779-782. [Eremina A.O., Golovina V.V., Ugay M.Yu., Rudkovsky A.V. Active carbons from wood wastes at wastewaters purification from surface-active substances. *Journal of Applied Chemistry* 2004. Vol. 7. Is. 5. P. 779-782. (In Russ.)]

18. Головин Ю.Г., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н. и др. Активация древесного угля в аппаратах кипящего слоя // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1996. Т. 4. № 3. С. 193-199. [Golovin Yu.G., Schipko M.L., Kuznetsov B.N. et al. Activation of charcoal at the fluidized-bed apparatuses. *Chemistry for Sustainable Development* 1996. Vol. 4. N 3. P. 193-199. (In Russ.)]

19. Патент 2039078 РФ. Петров В.С. Способ термической обработки материалов растительного происхождения и устройство для его осуществления. Оpubл. 09.07.95. [Patent 2039078 RU. Petrov V.S. Method of heat treatment of vegetation's raw materials and apparatus for its implementation. Publ. Date 09.07.95. (In Russ.)]

20. Колышкин Д.А. Активные угли: Справочник. Л.: Химия, 1985. 56 с. [Kolyshkin D.A. Active carbons. Handbook. Leningrad: Khimija, 1985. 56 p. (In Russ.)]

21. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с. [Kinle Kh., Bader A. Active carbons and their commercial application. Leningrad: Khimija, 1984. 216 p. (In Russ.)]
22. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: изд-во ИК СО РАН, 1995. 518 с. [Fenelonov V.B. Porous carbon. Novosibirsk: Publ. House IC SB RAS, 1995. 518 p. (In Russ.)]
23. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во ИК СО РАН, 2002. 414 с. [Fenelonov V.B. The introduction to physical chemistry of supra-molecular structure's forming of sorbents and catalysts. Novosibirsk: Publ. House IC SB RAS, 2002. 414 p. (In Russ.)]
24. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с. [Smirnov A.D. Adsorption treatment of water. Leningrad: Khimija, 1982. 168 c. (In Russ.)]
25. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 2. Под ред. С.И. Гинзбург. М.: Мир, 1969. 400 с. [Bimish F. Analytical chemistry of noble metals. Part 2. Under Ed. Ginzburg S.I. Moscow: Mir, 1969. 400 p. (In Russ.)]
26. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с. [Kel'tsev N.V. Background of adsorptive technique. Moscow: Khimija, 1984. 592 p. (In Russ.)]