

О.С. Марценюк, доктор техн. наук
Національний університет харчових технологій

**ОБНОВЛЕННЯ ПОВЕРХНІ КОНТАКТУ ФАЗ –
ВАЖЛИВИЙ ФАКТОР ІНТЕНСИФІКАЦІЇ МАСООБМІНУ**

Положення про оновлення поверхні контакту фаз (ПКФ) є важливою складовою сучасної теорії масообміну і дає змогу обґрунтувати різні способи інтенсифікації масообміну в газорідних системах.

Основною фізичною величиною, яка характеризує податливість міжфазної поверхні до оновлення і перенесення крізь неї маси, теплоти і кількості руху є поверхневий натяг. На прикладі краплі показано, що зміни поверхневого натягу під впливом локальних змін концентрації та температури приводять до руху поверхневих шарів і сприяють оновленню ПКФ. При достатньо високих швидкостях руху фаз та при значних градієнтах поверхневого натягу може утворюватись гідродинамічний режим міжфазної турбулентності.

Ключові слова: *газорідна система, інтенсифікація масообміну, міжфазна поверхня, оновлення поверхні контакту фаз, поверхневий натяг, циркуляційні рухи.*

Марценюк О.С. Оновлення поверхні контакту фаз – важливий фактор інтенсифікації масообміну // Наукові праці НУХТ. – 2014. – Т. 20, № 2. – с. 115-123.

А.С. Марценюк, доктор техн. наук
Національний університет пищевих технологій

ОБНОВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КОНТАКТА ФАЗ – ВАЖНЫЙ ФАКТОР ИНТЕНСИФИКАЦИИ МАССООБМЕНА

Положение об обновлении поверхности контакта фаз (ПКФ) является важной составляющей современной теории массообмена и дает возможность обосновать различные способы интенсификации массообмена в газожидкостных системах.

Основной физической величиной, характеризующей податливость межфазной поверхности к обновлению и переносу сквозь нее массы, теплоты и количества движения есть поверхностное натяжение. На примере капли показано, как изменения поверхностного натяжения под воздействием локальных изменений концентрации и температуры приводят к движению поверхностных слоев и способствуют обновлению ПКФ. При достаточно высоких скоростях движения фаз и при значительных градиентах поверхностного натяжения может образовываться гидродинамический режим межфазной турбулентности.

Ключевые слова: *газожидкостная система, интенсификация массообмена, межфазная поверхность, обновление поверхности контакта фаз, поверхностное натяжение, циркуляционные движения.*

**A. Martsenyuk, doctor of techn. sciences
National university of food technologies**

RENEWAL PHASES CONTACT SURFACE – IMPORTANT FACTOR OF THE MASS-TRANSFER INTENSIFICATION

The position on renewal phases contact surface (PCS) is an important component of the modern theory of mass-transfer and allows to justify different ways of the intensification of mass transfer in gas-liquid systems.

The main physical quantity that characterizes the interfacial surface pliability to renewal and transfer through it mass, heat and momentum is the surface tension. The example on a drop shows, that changes in the surface tension under the influence of local changes in concentration and temperature lead to the movement of the surface layers and contribute to the renewal of PCS. At sufficiently high velocities of phases movement and with significant gradients of surface tension can form hydrodynamic mode of interfacial turbulence.

Key words: *gas-liquid system, the mass-transfer intensification, interfacial surface, renewal phases contact surface, surface tension, circulation movements.*

У харчових виробництвах важливу роль відіграють процеси масообміну, в яких певні компоненти переносяться з однієї фази в іншу внаслідок намагання системи прийти у стан фізико-хімічної рівноваги. Перенесення компонентів відбувається внаслідок дифузійного руху їх молекул. Швидкість перенесення (маса компонента перенесеного через одиницю площі поверхні фаз за одиницю часу) залежить від ступеня відхилення системи від рівноваги, і обумовлюється

© О.С. Марценюк, 2013

фізико-хімічними властивостями робочих продуктів та характером руху і гідродинамічними умовами взаємодії фаз, які створюються в апаратах, конструктивним оформленням та умовами експлуатації контактних пристроїв.

За сучасними поглядами швидкість міжфазного перенесення компонентів у газорідних системах з двома рухомими фазами обумовлюється, головним чином, не молекулярною дифузією, а інтенсивністю турбулентних пульсацій, які проникають із більш глибоких шарів контактуючих фаз до поверхні їх поділу і оновлюють її, приносячи з глибини потоку нові порції речовини, які ще не вступали в контакт.

Розгляд основних положень теорії оновлення поверхні контакту фаз (ПКФ) [1] дає змогу глибше осмислити і проаналізувати закономірності масообміну в газорідних системах і використати їх для інтенсифікації

процесів масообміну та розроблення більш досконалих контактних пристроїв для абсорбційних і перегінних колон.

Першу спробу пояснення механізму явищ, що відбуваються на (ПКФ), стосовно процесу розчинення здійснив Нернст [2]. Він висловив думку, що до поверхні твердого тіла, яке розчиняється у рухомій рідині, прилягає плівка нерухомої рідини товщиною δ , крізь яку перенесення речовини відбувається лише молекулярною дифузією. Опір процесу масопередачі (і теплопередачі) практично повністю зосереджений у цій нерухомій плівці, товщина якої, залежить від швидкості v руху основного потоку $\delta = 1/v^n$, де показник степені n змінюється від 0,5 до 1.

Льюїс і Уїтман [3] розширили сферу застосування плівкової теорії на дифузійні процеси з двома рухомими фазами, прийнявши, що на границі поділу двох фаз, що обмінюються компонентами, існують дві плівки, які прилягають до кожної із фаз, і ці «два пограничні шари можна розглядати як два дифузійні опори, розміщені послідовно». Сама поверхня поділу фаз не чинить опору перенесенню компонента, а на границі плівок існує рівновага між фазами, тобто розглядається стаціонарний стан масообміну (статика процесу). За межами плівок компонент переноситься турбулентним потоком настільки інтенсивно, що дифузійний опір може не враховуватись. Далі допускається, що "за певних умов один із цих опорів може бути в багато разів більшим за інший, тоді меншим опором часто можна знехтувати і розглядати задачу так, ніби існує лише один пограничний шар" [3].

Математичним виразом залежності масовіддачі від гідродинамічних умов контактування і коефіцієнтів дифузії згідно з *плівковою теорією* є рівняння в критеріальній формі [4]:

для випадку, коли опір перенесенню зосереджений у газовій фазі

$$Nu_r = A \cdot Re_r^m \cdot Pr_r^n \quad (1)$$

і коли основний опір чинить рідка фаза

$$Nu_p = A_1 \cdot Re_p^{m_1} \cdot Pr_p^{n_1} \quad (2)$$

У рівняннях (1) і (2), як вказує В.В.Кафаров [4] запис критеріїв Re_p і Re_r чисто формальний, оскільки істинне значення цих критеріїв у двофазних потоках невідоме. Незважаючи на це, у ряді випадків експериментальні дані вдається подавати у формі рівнянь (1) і (2).

Основним недоліком плівкової теорії, основаної на розгляді нерухомих плівок, є те, що вона не враховує гідродинамічної взаємодії між фазами, тривалості контакту і поверхневого натягу у цій взаємодії.

Хігбі [5] запропонував *теорію проникнення*, яка зводиться до розгляду невеликого елемента середовища з однорідною концентрацією розчиненої речовини, яка за суворо визначений проміжок часу τ приводиться в контакт з поверхнею поділу фаз. Він отримав рівняння для коефіцієнта масовіддачі у рідку фазу

$$K_p = \sqrt{\frac{4D}{\pi\tau}}, \quad (3)$$

де D – коефіцієнт дифузії;

τ – тривалість контакту фаз (пенітрації), яка прийнята короткочасною.

На практиці тривалість τ (за деякими винятками) невідома, тому модель проникнення, як і плівкова модель, не може бути використана для визначення швидкості масопередачі. Теорія Хігбі стала базою для розвитку *теорії оновлення*.

Ідея оновлення ПКФ з інженерної точки зору сформульована В.М.Стабніковим у 1937р [6]. Відшуковуючи умови кінетичної подібності в міжтарілковій зоні ректифікаційних колон, він прийняв, що подібні умови взаємодії фаз досягаються лише тоді, коли витримуються умови подібності для оновлення поверхні контакту. Автор писав: "...саме ця заново утворювана поверхня має вирішальну роль у процесі дифузії, а не загальна поверхня контакту між фазами, як це вважається звичайно. Це стане зрозумілим, якщо ми врахуємо, що при оголенні нових шарів рідини ми приводимо в контакт свіжі, які ще не прийняли участі в дифузії, елементи."

Ця нова поверхня F була виражена в $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{кг})$, тобто кількістю оновленої поверхні в квадратних метрах за секунду на кожний кілограм взаємодіючого парового потоку. За допомогою методу аналізу розмірностей В.М. Стабніков одержав рівняння:

$$\frac{F \cdot \sigma \cdot H}{\nu_p} = C \cdot \left(\frac{\gamma_p \cdot H^2}{\sigma} \right)^K \cdot \left(\frac{\nu \cdot H}{\gamma_p} \right)^L \cdot \text{Re}^\beta \cdot \Phi^\gamma \quad (4)$$

де F – відшукувана поверхня;

σ – коефіцієнт поверхневого натягу рідини на межі з парою;

H – висота міжтарілкового простору;

γ_p і ν_p – питома вага і кінематична в'язкість рідини;

Φ – флегмове число;

ν – фактор, що характеризує стійкість піни.

У рівнянні (4) член $\gamma_p \cdot H^2 / \sigma$ можна розглядати як критерій Вебера, віднесений до висоти H міжтарілкового простору. Величина F характеризує не лише гідродинамічний стан системи, а й ефективність масопередачі, тому вона прийнята для дослідження умов подібності. Оскільки механізм процесу вивчався лише з точки зору вибору факторів, які впливають на його характер, то явища, що відбуваються на поверхні контакту, не розглядались.

Час оновлення поверхні контакту, як один з найважливіших параметрів процесу взаємодії фаз, увійшов у рівняння через комплекс фізичних величин. Коефіцієнт дифузії не врахований тому, що процес передбачалось моделювати на тій же системі, що й у промисловому апараті.

Введення поняття оновлення ПКФ з точки зору розвитку теорії та практики масообмінних процесів включало нові уявлення про механізм процесу масопередачі, зокрема про те, що вирішальну роль у процесі масообміну відіграє не загальна, а заново утворювана (оновлювана) поверхня контакту фаз, величина якої суттєво залежить від поверхневого натягу рідини.

Механізм перенесення речовини внаслідок оновлення поверхні контакту детальніше розглянули Данквертс [7] і Кишиневський [8,9]. Вони відмовились

від допущення про пограничні плівки і взяли за основу допущення, що поверхня контакту безперервно оновлюється новою рідиною, а тривалість її оновлення може змінюватись від нуля до нескінченності. Данквертс вважав, що за короткий час контакту "свіжої" рідини з газовою фазою компонент переноситься молекулярною дифузією. Кишиневський вважав, що під час оновлення має місце не тільки молекулярна, а й турбулентна дифузія, тобто, що кінетичною характеристикою процесу є сума коефіцієнтів конвективної і молекулярної дифузії. Пізніше Кишиневський показав, що теорії плівкова та оновлення не суперечать одна одній.

За Данквертсом оновлення поверхні поділу між газом і рідиною можна побачити на поверхні швидко плинної річки або переміщуваної рідини, спостерігаючи елементи рідини, які виходять з глибини і потім знову опускаються вниз після короткочасного контакту з повітрям на поверхні.

Трейбал [10] так описує погляди Данквертса: "... вихори безперервно переносять елементарні об'єми рідини з ядра потоку з постійною концентрацією до поверхні поділу фаз. Тут вихори затримуються досить короткий проміжок часу, впродовж якого речовина, що розподіляється, проникає в рідину в стаціонарних умовах молекулярної дифузії. Після закінчення короткого часу перебування даний вихор виноситься в основний об'єм рідини і заміщується новим вихором, що омиває поверхню поділу."

У системах з твердою фазою по мірі наближення до нерухомої поверхні твердого тіла інтенсивність турбулентних пульсацій падає і біля самої поверхні завжди існує дифузійний прошарок, у якому переважає молекулярне перенесення. У газорідних системах міжфазна поверхня рухлива і пульсації, що приходять із глибини однієї з фаз, досить легко її деформують і через цю деформацію суттєво впливають на пограничні шари суміжної фази. При достатніх швидкостях руху фаз може створюватись гідродинамічний режим міжфазної турбулентності [4] з високою інтенсивністю масопередачі.

Турбулентність на поверхні поділу фаз виникає [4] при вільному русі потоків однієї фази в середовищі іншої фази. Внаслідок гальмування потоку

створюються пари сил, що обертають шари потоків і утворюють високорухливі комплекси газорідинних вихорів – газорідинну емульсію з інтенсивним оновленням міжфазної поверхні.

Енергетична характеристика податливості міжфазної поверхні до оновлення у рівнянні (4) врахована коефіцієнтом поверхневого натягу σ . За сучасними поглядами під коефіцієнтом поверхневого натягу, або просто поверхневим натягом, розуміють роботу, яку необхідно затратити в ізотермічних умовах для збільшення площі поверхні рідини на одиницю при збереженні незмінним об'єму рідини.

На міжфазну поверхню діють молекулярні сили не лише однієї фази, а й сили зі сторони молекул суміжних фаз, внаслідок чого поверхневий натяг характеризує не окрему фазу, а дві суміжні фази, точніше, стан міжфазної поверхні, обумовлений силами взаємодії молекул контактуючих фаз, тобто характеризує енергетичну здатність міжфазної поверхні до деформування і відновлення рівноважного стану. Тому, при вивченні питань, пов'язаних із оновленням міжфазної поверхні необхідно враховувати σ .

На статику процесу масопередачі (плівкова модель) поверхневий натяг не впливає і тому не враховується. При вивченні кінетики масообмінних процесів на поверхневий натяг спочатку не зверталось достатньої уваги. Лише в сімдесяті роки минулого століття при узагальненні значень кінетичних коефіцієнтів масопередачі в системах з різним поверхневим натягом науковці зіткнулися з необхідністю враховувати поверхневий натяг.

Для з'ясування сфери дії поверхневих сил у газорідинній системі з визначальною гравітаційною силою розглянемо рівновагу між поверхневою і об'ємною складовими вільної енергії рідини. Виразивши поверхневу складову через лінійний розмір (α) і коефіцієнт поверхневого натягу σ на міжфазній поверхні газ-рідина $P_{нов.} = \alpha \cdot \sigma$, а об'ємну складову

$$P_{об.} = m\mathfrak{g} \frac{\pi \cdot \alpha^3}{6} \cdot \Delta\rho \cdot g \approx \frac{\alpha^3 \cdot \Delta\rho \cdot g}{2}, \text{ де } \Delta\rho - \text{ різниця густин рідини і газу, } g -$$

прискорення вільного падіння, одержимо $\frac{\alpha^3 \cdot \Delta\rho \cdot g}{2} \approx \alpha\sigma$, або

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma}{\Delta\rho \cdot g}}, \quad (5)$$

де α – визначальний лінійний розмір системи, який називають капілярною сталою або константою Лапласа.

Для системи вода-повітря за нормальних умов $\alpha \approx 3,8$ мм, тобто поверхневі сили зрівноважують обумовлену тяжінням об'єму силу при діаметрі дисперсних утворень (крапель або газових бульбашок) близькому до 3,8 мм. Це означає, що у водно-дисперсній системі, яка має хоч якийсь лінійний розмір рівний або менший за 3,8 мм поверхневі сили відіграють суттєву роль. Як приклад, можна привести барботажні системи, у тому числі й ті, що утворюються на тарілках колон, або системи в протитечійних насадкових скруберах, де товщина плівок рідини не перевищує розміру капілярної сталої.

Поверхневий натяг відіграє важливу роль у процесах оновлення та створення нової поверхні під час контактування газів і рідин, диспергування і розділення емульсій та колоїдних систем, розпилення рідин, барботажу, флотаційного розділення твердих частинок з різною змочуваністю.

Площа поверхні насадки в апаратах з фіксованою поверхнею контакту фаз практично дорівнює площі ПКФ, тому важливе значення мають не лише процеси на поверхні газ-рідина, а й ті процеси, що обумовлюються силами поверхневого натягу на міжфазній поверхні тверде тіло-рідина і на межі поділу трьох фаз тверде тіло-рідина-газ. Від дії поверхневих сил на межі з твердою фазою залежить змочуваність насадки рідиною, стійкість плівкової течії, розривання плівок на струмені і краплі, відривання плівок від поверхні насадки, утворення циркуляційних комірок [11,12], проковзування плівок по насадці. У місцях дотикання насадкових тіл та в гострих кутах поверхні насадки

утворюються зони уповільненої течії рідини з загальмованою масовіддачею у рідкій фазі.

Під впливом сил поверхневого натягу на поверхні рідини утворюються і поширюються капілярні і капілярно-гравітаційні хвилі, розвиток яких сприяє перемішуванню поверхневих шарів рідини і інтенсифікації масовіддачі у рідкій фазі. Над викривленою поверхнею рідини (у місцях менісків, на гребнях та у впадинах хвиль) змінюється загальний тиск та парціальний тиск компонентів у газовій фазі, тобто змінюються умови фазової рівноваги, що приводить до локальних нерівномірностей процесів на міжфазній поверхні.

У барботажних апаратах площа контакту фаз (газових бульбашок та струменів) безпосередньо залежить від величини поверхневого натягу: при постійній витраті газової фази чим менша величина σ , тим менше енергії витрачається на створення одиниці нової поверхні, тим більша площа поверхні контакту і тим більша частина цієї поверхні оновлюється в одиницю часу. Локальні нерівномірності перебігу тепломасообміну у різних зонах міжфазної поверхні створюють різні локальні значення температур і концентрацій і відповідні їм градієнти поверхневого натягу $\text{grad}\sigma$, під впливом яких виникають явища руху поверхневих шарів рідини, названі ефектами Марангоні. Поверхневі шари рідини рухаються у напрямку від місць з меншим поверхневим натягом σ до місць з більшим натягом.

На окремий об'єм рідини (зокрема, краплі) у робочій зоні тарілчастої колони можуть одночасно діяти кілька локальних факторів, що змінюють σ і створюють поверхневу циркуляцію. Згори може надходити компонент, який знижує σ внаслідок зміни концентрації x цього компонента. Дія цього компонента враховується $\text{grad}\frac{d\sigma}{dx}$. Знизу надходить паровий потік, що знижує σ внаслідок нагрівання нижньої частини краплі і створює циркуляцію під впливом $\text{grad}\frac{d\sigma}{dt}$ (рис.1).

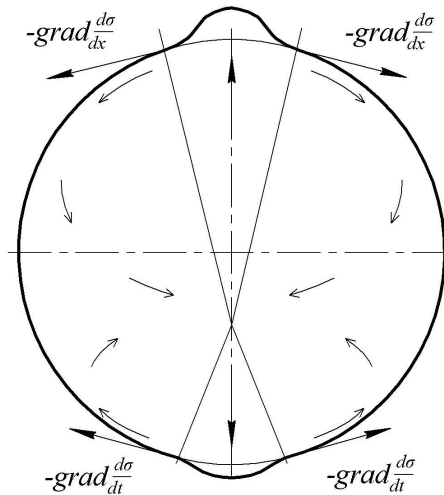


Рис. 1. Варіант утворення циркуляції всередині краплі внаслідок одночасної дії концентраційного і температурного градієнтів поверхневого натягу

Залежно від співвідношення значень цих градієнтів створюється певна траєкторія і інтенсивність циркуляції рідини всередині краплі.

При малих значеннях $\text{grad}\sigma$ внаслідок рухів поверхневих шарів утворюються капілярні хвилі та додаткова циркуляція рідини, при тривалій дії виникають циркуляційні комірки. У разі великих миттєвих значень $\text{grad}\frac{d\sigma}{dc}$ можуть спостерігатись різкі викривлення поверхні і навіть викидання рідини з краплі, що означає створення міжфазної турбулентності.

Крім локальних впливів зміни σ на ефективність ректифікації бінарних сумішей впливає загальна зміна концентрації c леткого компонента $\text{grad}\frac{d\sigma}{dc}$ по висоті колони. За цією характеристикою суміші поділяють на три групи: позитивні, у яких поверхневий натяг зменшується зі зростанням концентрації леткого компонента, ($d\sigma/dc < 0$), негативні, у яких ($d\sigma/dc > 0$), і нейтральні $d\sigma/dc \approx 0$. Залежно від знака виразу $\text{grad}\frac{d\sigma}{dc}$ змінюються гідродинамічні обставини процесу. Наприклад, при ректифікації суміші етанол-вода поверхневий натяг на верхніх тарілках зменшується (позитивна суміш),

внаслідок чого оновлення поверхні контакту фаз за однакової інтенсивності їх взаємодії посилюється і ефективність роботи тарілок зростає. За даними деяких дослідників вплив $\text{grad} \frac{d\sigma}{dc}$ на типову позитивну суміш етанол-вода сприяє підвищенню ефективності масообміну в ній до двох разів, порівняно з нейтральними сумішами.

На величину σ суттєво впливає адсорбція поверхнево-активних речовин (ПАР) поверхнею поділу фаз. Незважаючи на те, що внаслідок адсорбції поверхневий натяг знижується, армування молекулами ПАР пограничних шарів (рис.2) при малоінтенсивній взаємодії фаз утруднює міжфазне перенесення компонентів. Проте, в умовах нерівноважності систем зі значними локальними градієнтами температур і концентрацій можлива й інтенсифікація оновлення ПКФ (кристалізація в умовах перемішування з додаванням ПАР). Під впливом ПАР змінюються структурно-механічні властивості поверхневих шарів: підвищуються в'язкість, пружність і міцність. Змінюються хімічний склад і граничні умови руху поверхні поділу (крапель, бульбашок, струменів, капілярних хвиль), підвищується змочуванність, змінюється стійкість емульсій, пін, суспензій, виникають поверхневі хімічні реакції, утворюється накип на поверхні нагрівання.

Дослідники пропонують різні варіанти врахування енергії на створення міжфазного контакту. У масообмінних колонах ця енергія враховується як втрата гідравлічного тиску і визначається за різницею загального опору газорідинної системи і опору сухого контактного пристрою. Короткий аналіз цих робіт наведено у [1]. Очевидно, спроби більш точного описання процесу масопередачі повинні враховувати як коефіцієнт поверхневого натягу, так і опір газорідинної системи. Наприклад, В.Кафаров [4] обидві згадані величини об'єднує в поняття коефіцієнта гідродинамічного стану двофазної системи f і вводить у рівняння (1) і (2) додатковий множник $(1+f)$.

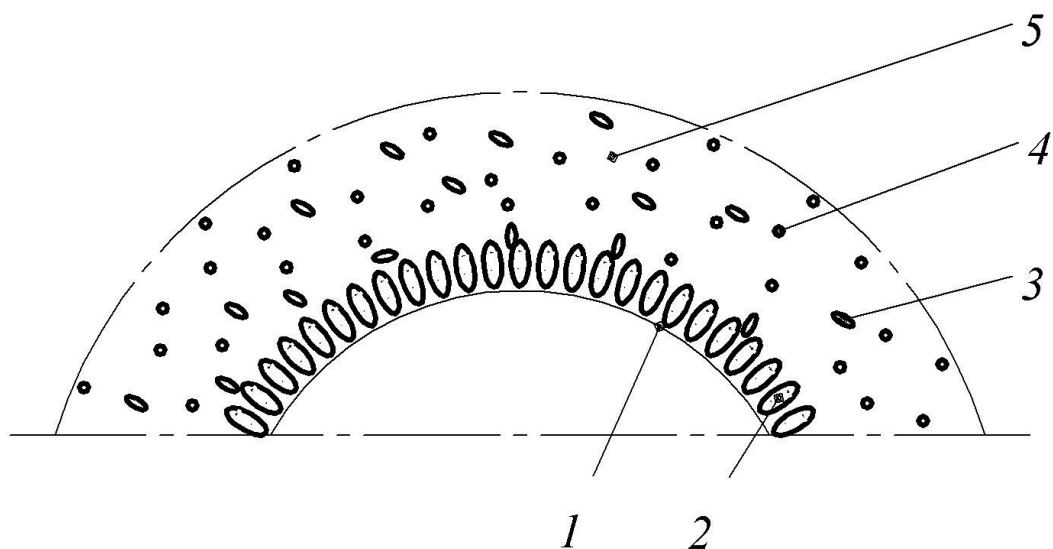


Рис. 2. Армування молекулами ПАР поверхні газової бульбашки:

1 – поверхня бульбашки; 2 – молекула ПАР; 3 – молекула леткого компонента; 4 – молекула інертного компонента; 5 – прилеглий шар рідини.

На основі детального вивчення поверхневих і капілярних явищ можна зробити висновок, що коефіцієнт поверхневого натягу, як величина, що характеризує здатність міжфазної поверхні до оновлення ПКФ та обміну інтенсивними параметрами між суміжними фазами, повинен обов'язково враховуватись при дослідженні процесів міжфазного перенесення. Поверхневий натяг є фундаментальною величиною, яка через енергетичну характеристику податливості поверхневих шарів до руху забезпечує зв'язок між гідродинамічними і фізико-хімічними, в тому числі і тепломасообмінними параметрами контактуючих фаз і швидкість відновлення рівноваги між ними.

Висновки. Положення В.М. Стабнікова про оновлення поверхні контакту фаз є важливою частиною сучасної теорії масообміну, а поверхневий натяг, як фізичний параметр, що характеризує енергетичну податливість міжфазної поверхні до проникнення крізь неї речовини, все ширше застосовується в технологічних розрахунках.

Література

1. Стабников В. Н. Теория обновления поверхности контакта фаз, её

возникновение и развитие / Изв. Вузов СССР. Пищевая технология. – 1968, № 6. с. 100-107.

2. Nernst W. Z. Phys. Chem., 47, 52, 1904.

3. Уокер В., Льюис В., Мак - Адамс В. Типовая химическая аппаратура. ОНТИ – Химтеорет, Л., 1935.

4. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М., Высшая школа, 1972. - 495 с.

5. Higbie R. Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 31, 365, 1935.

6. Стабников В. Н. Хим. машиностроение. 6, № 2, 14, 1937.

7. Danckwerts P. V. Trans. Faraday Soc., 46, 300, 701, 1950.

8. Кишиневский М. Х. Ж. прикл. химии 24, 642, 1951; 27, 382, 450, 1954; 39, 5, 1085, 1966.

9. Кишиневский М. Х. Теоретич. основы хим. технол. 1, 6, 759, 1967.

10. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. - М. : Химия. - 1966.

11. Френцель Г., Линде К. Линейный анализ неустойчивости Марангони в двухфазной системе с источником тепла на межфазной границе // Теорет. основы хим. технологии. – 1986, т. XX, №1. – С. 54-57.

12. Дильман В.В., Найденов В.И. О межфазной неустойчивости и влиянии градиента поверхностного натяжения на скорость хемосорбции при гравитационном течении жидкой пленки // Теорет. основы хим. технологии. – 1986, т. XX, №3. – С. 316-326.

