

УДК 66.097.3

Р.Р.Токпаев, С.А.Абдуллаева, А.А.Атчабарова, А.Т.Кабулов,
К.К.Кишибаев, С.В.Нечипуренко, С.А.Ефремов, М.К.Наурызбаев

*Центр физико-химических методов исследования и анализа
Казахского национального университета им. аль-Фараби, Алматы
(E-mail: rustamtokpaev@mail.ru)*

**Углерод-металлические катализаторы
для получения целевых продуктов из синтез-газа**

В статье получены новые углеродсодержащие носители на основе обогащенных шунгитовых пород и карбонизатов растительного сырья. Исследованы основные физико-химические характеристики носителей, по результатам которых установлено, что лучшими характеристиками обладает носитель на основе карбонизата абрикосовых косточек: удельная поверхность — 480,0 м²/г, рН водной вытяжки — 9,4, йодное число — 78,6 мг/г, влажность — 1,1 %, зольность — 3,2 %. На основе разработанных носителей методом пропитки с упариванием раствора получены родий-углеродные катализаторы, которые были испытаны в реакциях получения спиртов из синтез-газа. Использование катализаторов позволило получить метанол и этанол с выходом 56,32 и 43,76 %.

Ключевые слова: шунгит, активированный уголь, носитель, катализатор, синтез-газ, этанол, метанол.

Введение

Интенсивное промышленное освоение месторождений, развитие производства, расширение ресурсной базы требуют со стороны государства адекватных мер по защите окружающей природной среды, сохранению биоразнообразия, обеспечению рационального природопользования. Особую опасность для здоровья населения представляют выбросы токсичных веществ в атмосферу [1]. Большинство городов и промышленных центров страдают от загрязнения воздуха выбросами заводов, ТЭЦ, выхлопных газов автомобилей и др. В связи с этим переработка печного газа на сегодняшний день является актуальной проблемой. Основными компонентами, входящими в состав печного газа, являются CO, CO₂, H₂, SO₂ и другие газы, специфичные для каждого индивидуально взятого предприятия, например, для фосфорного производства — это P₂O₅ и PH₃. Для решения данной экологической проблемы используют 2 основных метода:

1. Очистка выбросов с помощью абсорбентов и адсорбентов.
2. Сжигание в «факелах» [2, 3].

Одним из наиболее перспективных и эффективных методов борьбы является комплексный подход: очистка печного газа и получение целевых продуктов из синтез-газа. Это становится возможным благодаря использованию каталитических систем [4], в результате действия которых можно получить из синтез-газа ряд продуктов, имеющих практический интерес: метанол и этанол. Метанол является одним из основных продуктов многотоннажной химии, широко используется для получения формальдегида, сложных эфиров, аминов, растворителей, уксусной кислоты и др. Технический этанол, в свою очередь, применяется при производстве лакокрасочной продукции, моющих средств и добавок к топливу.

В настоящее время наблюдается рост научных исследований в области каталитических методов получения спиртов из синтез-газа. Авторами работы [5] исследован механизм синтеза спиртов из синтез-газа на сульфидах переходных металлов. Сульфиды переходных металлов, модифицированные щелочным металлом, представляют собой перспективные каталитические системы для получения спиртов из CO и H₂. В отличие от широко применяемых в промышленности катализаторов на основе оксида меди, сульфидные катализаторы устойчивы к содержащимся в сырье сернистым соединениям.

В работе [6] представлен способ получения спиртов из углеродсодержащего сырья, в котором углеродсодержащее сырье сначала превращают в синтез-газ, затем — в метанол, который впоследствии превращают в уксусную кислоту, далее подвергают этерификации и гидрированию с получением этанола. Предпочтительный катализатор синтеза метанола представляет собой смесь меди, оксида цинка и промотора, например оксида хрома или оксида алюминия.

В настоящее время одним из активных катализаторов процесса получения этанола из синтез-газа является карбонил родия — Rh₄(CO)₁₂. Родиевые катализаторы имеют длительный срок службы (2–3 года), для них разработаны надежные и эффективные методы количественной регенерации родия из потерявших активность каталитических систем. Все это позволяет рассматривать родиевую технологию как перспективное направление развития технического оксосинтеза [7].

Вследствие перспективности родиевой технологии авторами настоящей статьи были получены и исследованы родиевые катализаторы на новых углеродсодержащих носителях на основе продуктов обогащения шунгитовых пород Восточного Казахстана, а также карбонизатов растительного сырья (абрикосовые косточки, скорлупа грецкого ореха).

Шунгитовые породы — невостребованное углерод-минеральное сырье, которое представляет собой отходы других производственных процессов. Шунгитовые породы образуют природные толщи и отвалы после добычи и обогащения полиметаллических руд, ресурсы которых достаточны для использования в промышленных масштабах. Растительное сырье для получения носителей, представленное в виде абрикосовых косточек и скорлупы грецких орехов, появляется в больших количествах при производстве кураги, соков, зерен в Южном Казахстане и в соседних странах Центрально-Азиатского региона.

Цель настоящей работы заключается в получении новых, эффективных углерод-металлических каталитических систем для процессов синтеза спиртов из синтез-газа.

Экспериментальная часть

С целью увеличения содержания углерода в образцах было произведено обогащение шунгитовой руды методом пенной флотации. После флотационного обогащения содержание углерода в образцах увеличилось с 20 % масс. до 45 % масс. Для получения носителей концентрат, обогащенный по углероду, подвергали термической обработке в инертной среде аргона при температуре 800 °С в течение 1 ч, затем активировали перегретым водяным паром при температуре 850–900 °С в течение 40 мин, в результате чего происходило увеличение удельной поверхности за счёт выгорания аморфного углерода [8].

Носители на основе растительного сырья были приготовлены аналогично носителям на основе углерод-минерального сырья. Основные стадии: дробление, термическая обработка (карбонизация) в инертной среде аргона при температуре 700 °С, активация водяным паром при температуре 850–900 °С. В результате карбонизации растительного сырья происходит выгорание смолистых веществ, гемицеллюлозы и др.

Традиционными методами были определены основные физико-химические характеристики полученных носителей согласно ГОСТ-методикам. Массовая доля воды (влажность) носителей была определена согласно ГОСТу 12597–67 [9], массовая доля золы (зольность) — по ГОСТу 12596–67 [10], pH водной вытяжки — по ГОСТу 4453–74 [11], сорбционная емкость — по йоду по ГОСТу 6217–74 [12].

Удельная поверхность была определена динамическим методом тепловой десорбции с использованием метода Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) на приборе «Сорбтометр» (РФ).

Получение катализаторов методом пропитки. Метод приготовления катализаторов состоял из нескольких стадий: 10 г носителя на основе растительного и минерального сырья подвергали предварительной сушке при температуре 100–150 °С, готовили раствор хлористого родия с таким расчетом, чтобы после импрегнирования в исходных носителях содержание родия составляло 1,5 % масс. Импрегнирование проводили методом пропитки (порционно) с упариванием раствора, сушку катализаторов проводили в течение 2 ч при комнатной температуре и затем при 200 °С в сушильном шкафу.

Синтез спиртов из синтез-газа в присутствии катализаторов. Каталитическую реакцию проводили в проточном реакторе: образец катализатора массой 0,5 г помещали в U-образный реактор. Катализатор подвергали предобработке при температуре 400 °С в течение 4 ч в потоке инертного газа при скорости пропускания $v = 50$ л/ч. Затем проводили восстановление катализатора в потоке H_2 при температуре 500 °С в течение 4 ч. После этого температуру реакции снижали до 200 °С, давление при этом составляло 1,8 атм., затем через катализатор пропускали газовый поток, соотношение $CO:H_2 = 1:3$. Температура реакции варьировалась в диапазоне 200–350 °С. На выходе реактора периодически отбирали пробы при $T = 200, 250, 300, 350$ °С, которые анализировали с помощью метода газовой хроматографии.

Газохроматографический анализ. Анализируемый образец объемом 0,2 мкл вводили в устройство для ввода проб газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890N/5973, нагретое до температуры 240 °С в режиме деления потока 500:1. Хроматографирование проводили с использованием капиллярной колонки DB-WAXetr длиной 60,0 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,5 мкм. Газ-носитель (гелий марки «А») подавали в режиме постоянной скорости, составляющей 1,0 мл/мин. Температуру термостата колонки программировали от 40 °С (выдержка 15 мин) до 240 °С (выдержка 5 мин) со скоростью нагрева 15 °С/мин. Полное время хроматографирования составляло 31 минуту. Температуры интерфейса, квадруполя и источника ионов МСД составляли 240, 150 и 230 °С соответственно. Полученные данные были обработаны на базе программы Enhanced Data Analysis, масс-спектры полученных пиков хроматограмм сравнивали с библиотеками NIST mass spectral library, Wiley mass spectral library.

Результаты и обсуждение

В результате проведенной работы были получены 3 вида углеродсодержащих носителей:

- образец на основе активированного карбонизата шунгита — носитель № 1;
- образец на основе активированного карбонизата скорлупы грецкого ореха — носитель № 2;
- образец на основе активированного карбонизата абрикосовых косточек — носитель № 3.

Физико-химические характеристики полученных носителей представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики носителей

Характеристика	Носитель		
	№ 1	№ 2	№ 3
Сорбционная активность по йоду, %	24,6	59,5	78,6
pH водной вытяжки	7,5	9,1	9,4
Влажность, %	1,7	1,2	1,1
Зольность, %	53,7	3,8	3,2
Удельная поверхность, м ² /г	153,2	383,0	480,0

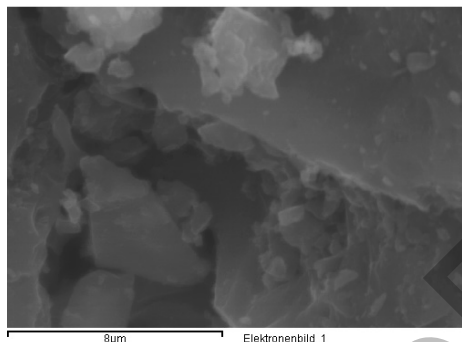
Анализ физико-химических характеристик носителей свидетельствует о том, что носители на основе растительного сырья обладают высокой сорбционной активностью по йоду, что способствует лучшей адсорбции активных металлов на поверхности носителя. pH водной вытяжки носителей на растительной основе смещен в щелочную сторону, что свидетельствует о лучшей сорбционной активности носителей в растворах с кислой средой. Влажность и зольность носителей № 2–3 не выходит за пределы 5 % масс. Это характеризует относительно высокую точность и сравнительно небольшую погрешность при взвешивании носителей для анализов. Как известно, влажность в значительной степени зависит от условий хранения и транспортировки. Носитель на основе минерального сырья имеет низкое значение йодного числа, pH водной вытяжки носит слабощелочной характер, влажность — в допустимых пределах. Высокое содержание золы обусловлено природой происхождения шунгитовых пород. Известно, что в состав шунгитовых пород, кроме углерода входят SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др., которые, в свою очередь, осуществляют вклад в каталитическую активность носителей.

Из представленных данных следует, что носители на основе растительного сырья обладают более развитой поверхностью, чем носитель на основе минерального сырья. Высокие значения удельной поверхности обусловлены наличием у носителей № 2–3 микропор и субмикропор.

На основе полученных носителей методом пропитки с упариванием раствора была получена серия углерод-родиевых катализаторов для синтеза спиртов из синтез-газа. Содержание активного ме-

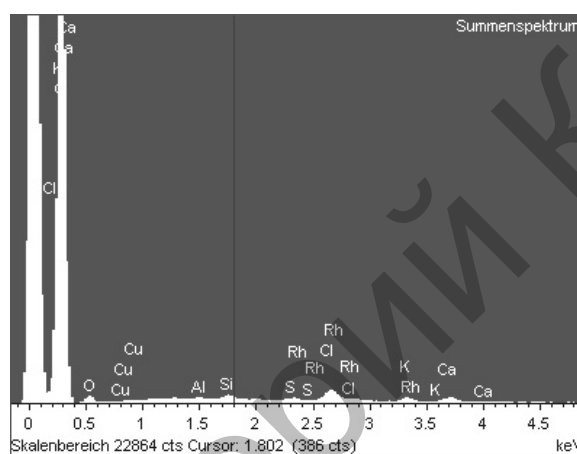
талла во всех катализаторах составило 1,5 % масс., которое подтверждалось с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализа. Маркировка катализаторов произведена в соответствии с нумерацией носителей. На рисунке 1 в качестве примера приведена рентгенограмма катализатора № 2.

Элемент	% масс.
C	90,96
O	4,12
Si	0,33
S	0,18
Cl	1,35
K	0,67
Ca	0,87
Rh	1,52



а — таблица элементного состава

б — микрофотография катализатора, ×2500



в — рентгенограмма

Рисунок 1. Данные рентгеновского энерго-дисперсионного анализа катализатора № 2

Разработанные катализаторы были испытаны в реакциях получения спиртов из синтез-газа. На рисунках 2, 3 и в таблицах 2, 3 представлены результаты газохроматографического анализа продуктов каталитической реакции при использовании представительных проб катализаторов на основе углерод-минерального и растительного сырья, отобранных при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

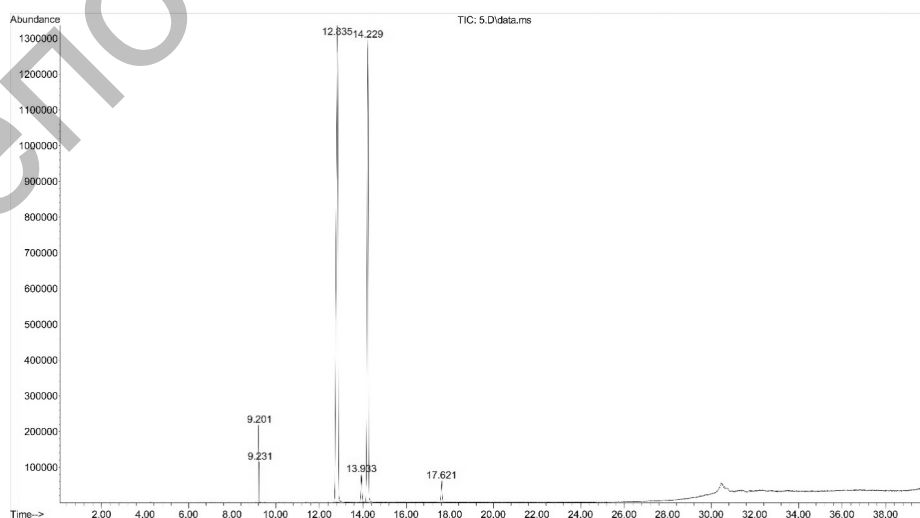


Рисунок 2. Хроматограмма продуктов реакции на катализаторе № 1 ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Продукты каталитической реакции на катализаторе № 1 при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Соединение	Время удерживания, мин	Площадь пика, у.е.	Выход, %
1-метоксиацетилен	9,201	2557056	1,841
Углекислый газ — CO_2	9,231	866695	0,624
Метанол — CH_3OH	12,835	78241666	56,322
Изопропиловый спирт — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	13,903	2788717	2,007
Этанол — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14,229	52414769	37,730
Вода — H_2O	17,621	2050284	1,476

Анализ продуктов реакции при использовании катализатора № 1 ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) свидетельствует об образовании необходимых целевых продуктов: метанола с выходом 56,32 % и этанола с выходом 37,73 %.

Образование метанола протекает по обратимой экзотермической реакции

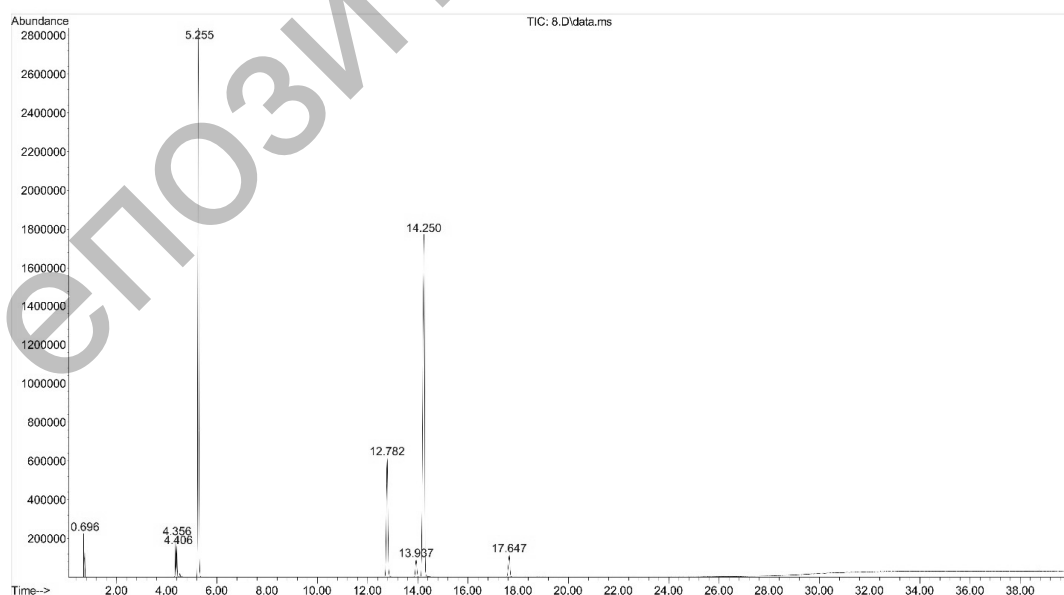


$$-\Delta_{298}^0 = 110,8 \text{ кДж/моль.}$$

На промышленных установках синтеза метанола чаще всего работают при давлении 20–35 МПа в интервале температур 370–420 °С. Ввиду высокой экзотермичности реакции и в связи с необходимостью тонкого регулирования температуры, повышение которой отрицательно сказывается как на равновесии, так и на избирательности процесса, в реакционных аппаратах обычно предусмотрен ввод холодного синтез-газа в пространство между полками, на которых размещен катализатор — оксиды меди, с добавками оксидов хрома и цинка. Использование полученных углерод-родиевых катализаторов привело к снижению температуры синтеза: метанол начинает образовываться при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выходом — 22 % и максимального выхода достигает при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ — 56,32 %. Также при синтезе метанола идет образование другого целевого продукта — этанола, по реакции гомологизации метанола



В качестве побочных превращений при синтезе метанола наблюдается образование углекислого газа, воды, метоксиацетилена и изопропилового спирта, представляющих меньший практический интерес.

Рисунок 3. Хроматограмма продуктов реакции на катализаторе № 3 ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Продукты каталитической реакции на катализаторе № 3 при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Соединения	Время удерживания, мин	Площадь пика, у.е.	Выход, %
Ацетилен — C_2H_2	0,696	3611096	1,753
Изобутан — $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	4,356	3092628	1,502
Бутан — C_4H_{10}	4,406	2475307	1,202
Этиловый эфир — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	5,255	72291418	35,099
Метанол — CH_3OH	12,782	25917472	12,584
Изопропиловый спирт — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	13,937	3538927	1,718
Этанол — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14,250	90129996	43,760
Вода — H_2O	17,647	4906746	2,382

Использование катализатора № 3 в каталитической реакции ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) ведет к образованию основных целевых продуктов: этанола с выходом — 43,76 % и метанола с выходом — 12,58 %. Образование данных продуктов идет по ранее приведённым реакциям (1), (2). В качестве побочных продуктов образуются: вода, ацетилен, изобутан, бутан, этиловый эфир и изопропиловый спирт, некоторые из них также представляют практический интерес.

Для изучения оптимальных параметров получения этанола и метанола из синтез-газа были построены зависимости выхода этанола и метанола от температуры (рис. 4, 5).

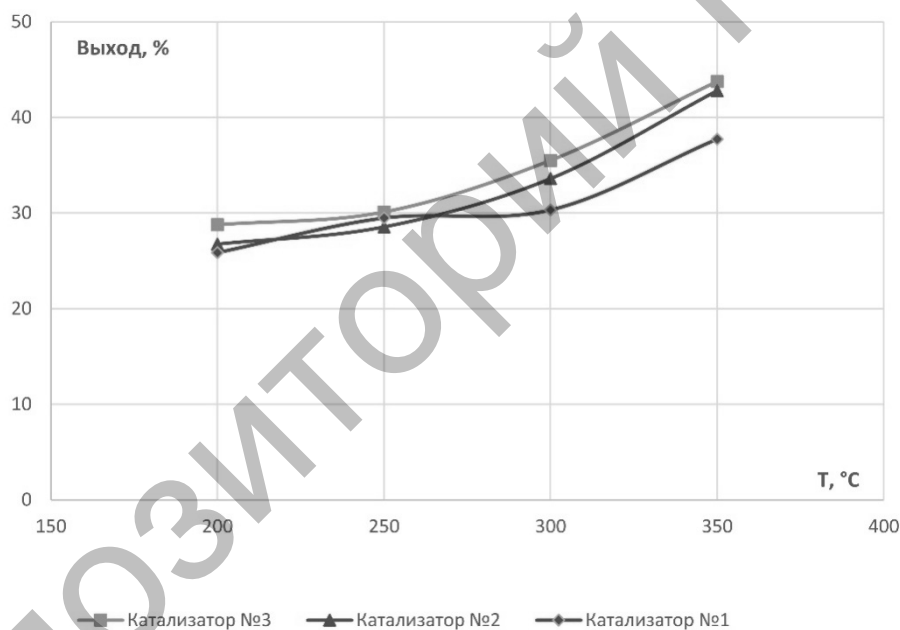


Рисунок 4. Зависимость выхода этанола от температуры

Из данных рисунка 4 можно сделать вывод о том, что с ростом температуры происходит постепенное повышение выхода этанола на катализаторах № 2 и 3 на основе растительного сырья. Катализатор № 1 на основе минерального сырья в интервалах температур 200–300 °C сохраняет стабильное значение выхода по этанолу, которое незначительно увеличивается при температуре 350 °C. Возможно, что при температуре выше 350 °C выход по этанолу увеличится, но при такой температуре происходит возгорание углеродного материала и, как следствие, разрушение углеродсодержащих носителей. Так как катализатор № 3 показал самый высокий выход по этанолу 43,76 %, он может быть рекомендован для процессов получения этанола из синтез-газа при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

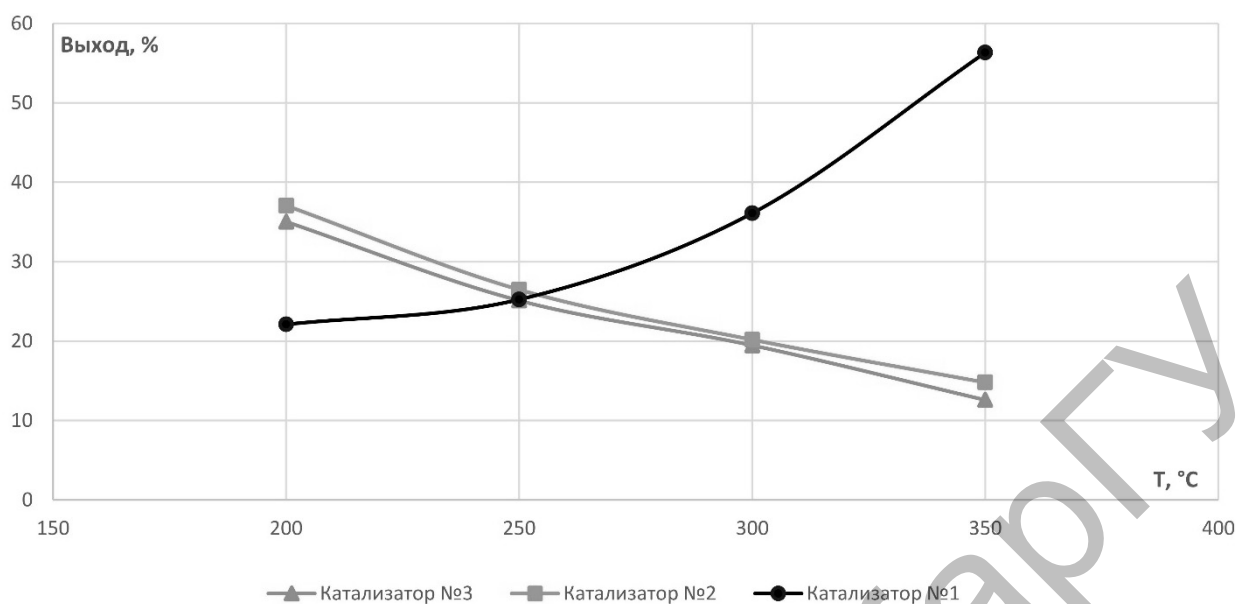


Рисунок 5. Зависимость выхода метанола от температуры

Как показано на рисунке 5 при проведении каталитической реакции в присутствии катализатора на основе углерод-минерального сырья с ростом температуры наблюдается увеличение выхода по метанолу. При использовании катализаторов на основе растительного сырья мы наблюдаем обратный процесс — снижение выхода метанола, что объясняется преимущественным протеканием реакции гомологизации, в которой метанол гомологизирует до этанола. Превалирование данного процесса можно объяснить природой углерод-минерального носителя и наличием других элементов в его составе, помимо углерода. Таким образом, катализатор № 1 проявил высокую каталитическую активность в реакции получения метанола из синтез-газа и может быть рекомендован к дальнейшей промышленной разработке.

Заключение

В ходе выполнения работы были получены и исследованы новые углеродсодержащие носители для углерод-металлических каталитических систем. По результатам анализа физико-химических характеристик установлено, что лучшими характеристиками обладает углеродный носитель на основе карбонизата абрикосовых косточек, удельная поверхность $480,0 \text{ м}^2/\text{г}$, рН водной вытяжки 9,4, йодное число $78,6 \text{ мг/г}$, влажность 1,1 %, зольность 3,2 %.

Для получения катализаторов было произведено импрегнирование носителей раствором хлористого родия методом пропитки с упариванием раствора. Содержание родия во всех приготовленных катализаторах составляло 1,5 % масс., которое контролировалось с помощью энергодисперсионного элементного анализа.

Полученные катализаторы были исследованы в реакциях получения целевых продуктов из синтез-газа. Высокую каталитическую активность в реакции получения этанола проявил родий-углеродный катализатор на основе активированного карбонизата абрикосовых косточек. Выход этанола в результате использования данного катализатора составил 43,76 % при $T = 350 \text{ °C}$. При получении метанола высокую каталитическую активность проявил катализатор на основе активированного карбонизата шунгита, выход метанола при этом составил 56,32 %.

Проведенные исследования показывают перспективность использования каталитических систем на основе углеродсодержащих материалов для процессов получения спиртов из синтез-газа.

Список литературы

- 1 Варенков А.Н., Костиков В.И. Химическая экология и инженерная безопасность металлургических производств: Учеб. пособие. — М.: Интернет инжиниринг, 2000. — 382 с.
- 2 Криксунов Е.А., Пасечник В.В., Сидорин А.П. Экология. — М.: Дрофа, 1995. — 240 с.

- 3 Чернова Н.М., Былова А.М. Экология: Учеб. пособие. — М.: Просвещение, 1988. — 272 с.
- 4 Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Теория и практика каталитической очистки отходящих газов. — Уфа: Гилем, 2002. — 252 с.
- 5 Дорохов В.С., Елисеев О.Л., Лapidус А.Л., Коган В.М. Исследование механизма синтеза спиртов из синтез-газа на сульфидных переходных металлов // Сб. тез. докл. VI Молодежной конф. ИОХ РАН, посвящ. 80-летию со дня основания ИОХ РАН. — М.: МАКС Пресс, 2014. — С. 16–17.
- 6 Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. — Ч. 2. Метанол и синтезы на его основе // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 12. — С. 65–69.
- 7 Haider M.A., Gogate M.R., Davis R.J. Fe-promotion of supported Rh catalysts for direct conversion of syngas to ethanol // Journal of Catalysis. — 2009. — Vol. 261, No. 1. — P. 9–16.
- 8 Efremov S.A. Shungite rock processing technology // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2010. — Vol. 83, Iss. 1. — P. 23–26.
- 9 ГОСТ 12597–67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
- 10 ГОСТ 12596–67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы.
- 11 ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. П. 4.7 «Определение рН водной вытяжки».
- 12 ГОСТ 6217–74. Уголь древесный дробленый. Технические условия. П. 4.4 «Метод определения сорбционной емкости по йоду».

Р.Р.Токпаев, С.А.Абдуллаева, А.А.Атчабарова, А.Т.Кабулов,
К.К.Кишибаев, С.В.Нечипуренко, С.А.Ефремов, М.К.Наурызбаев

Синтез-газдан мақсатты өнімдерді алуға арналған көміртеқ-металды катализаторлар

Мақалада байытылған шунгит жыныстары және өсімдіктекті карбонизаттар негізінде жаңа көміртеқ құрамды тасымалдағыштар алынды. Тасымалдағыштардың негізгі физика-химиялық сипаттамалары зерттелді. Нәтижелер бойынша өрік дәнегі карбонизаты негізіндегі тасымалдағыштар жақсы сипаттамаларды көрсетті: меншікті бет ауданы — 480,0 м²/г, сулы ерітіндісінің рН-ы — 9,4, йод саны — 78,6 мг/г, ылғалдылық — 1,1 %, күлділік — 3,2 %. Ерітінділерді буландыру арқылы сіңіру әдісімен алынған тасымалдағыштар негізінде родий-көміртеқті катализаторлар алынды. Олар синтез-газдан спирт алу реакцияларында сынақтан өткізілді. Катализаторларды қолдану шығымдары 56,32 және 43,76 % болатын метанол мен этанол алуға мүмкіндік берді.

R.R.Tokpayev, S.A.Abdullayeva, A.A.Atchabarova, A.T.Kabulov,
K.K.Kishibayev, S.V.Nechipurenko, S.A.Yefremov, M.K.Nauryzbayev

Carbon-metal catalysts for obtaining of desired products from synthesis gas

In this paper, new carbon containing supports based on products of shungite enrichment and carbonizate of raw materials were obtained and studied. The main physico-chemical characteristics of the supports were studied. It was established that the support based on carbonizate of apricot pits has the best characteristics. There are specific surface is 480.0 m²/g, pH of aqueous extract is 9.4, iodine number is 78.6 mg/g, moisture is 1.1 %, ash content — 3.2 %. Rhodium-carbon catalysts were obtained based on the elaborated supports by method of impregnation with solution evaporation. The studied catalysts were assayed in the obtained catalysts were tested in the obtaining processes of alcohols from synthesis gas. The using of given catalysts have allowed to obtain methanol and ethanol in a yield of 56.32 % and 43.76 %.

References

- 1 Varenkov A.N., Kostikov V.I. *Chemical ecology and safety engineering of metallurgy industry*: Textbook, Moscow: Internet Engineering, 2000, 382 p.
- 2 Kriksunov E.A., Pasechnik V.V., Sidorin A.P. *Ecology*, Moscow: Drofa, 1995, 240 p.
- 3 Chernova N.M., Bylova A.M. *Ecology*: Textbook, Moscow: Prosveshchenie, 1988, 272 p.
- 4 Mukhutdinov R.Kh., Samoilov N.A. *Theory and practice of the catalytic purification of exhaust gases*, Ufa: Gilem, 2002, 252 p.
- 5 Dorokhov V.S., Eliseev O.L., Lapidus A.L., Kogan V.M. *Abstracts of the VI Youth Conference IOC RAS, dedicated to the 80th anniversary of the Institute of Organic Chemistry RAS*, Moscow: MAKS Press, 2014, p. 16–17.

- 6 Karakhanov E.A. *Soros Educational Journal*, 1997, 12, p. 65–69.
- 7 Haider M.A., Gogate M.R., Davis R.J. *Journal of Catalysis*, 2009, 261(1), p. 9–16.
- 8 Efremov S.A. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, 83, 1, p. 23–26.
- 9 GOST 12597–67. *Sorbents. Method of water determination in the active carbons and catalysts based on them.*
- 10 GOST 12596–67. *Active coal. Method of ash content determination.*
- 11 GOST 4453–74. *Lightening active charcoal powdery coal. Specifications. Section 4.7. pH determination of aqueous extract.*
- 12 GOST 6217–74. *Crushed charcoal. Specifications. Section 4.4. Method of determination the sorption capacity for iodine.*

Репозиторий КАРГУ