

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ТРИТИЯ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

И. Н. Иосилевич, В. А. Королев, М. В. Глаголев, Н. Т. Казаковский

ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров
iin@mail.ru

Объектом исследований являются палладиевые катализаторы промышленного изготовления АПН и К-ПГ. Цель работы – исследование процесса окисления трития на палладиевых катализаторах для совершенствования технологий очистки газовых сред от трития. В ходе работы выбрана и обоснована методика исследований кинетики окисления трития на катализаторах при начальных концентрациях трития в воздухе менее 10^7 Бк/м³. Процесс окисления трития на катализаторах описывается реакцией 1-го порядка. Значения констант эффективных скоростей окисления в интервале температур от 273 до 573 К составляют от 0,21 л/(мин·г) до 0,26 л/(мин·г). При увеличении содержания влаги в катализаторах до 1,4–4,3 % массовых значения констант уменьшаются в 5–30 раз. Наличие СО в воздухе более 1 % объемных приводит к торможению и прекращению процесса окисления трития на катализаторах при комнатной температуре. При температурах более 383 К СО не оказывает влияния на кинетику окисления трития. Наличие в воздухе СО₂ до 8 % объемных также не оказывает влияния на кинетику окисления трития при комнатной температуре. Полученные результаты можно использовать для совершенствования технологий и модернизации систем газоочистки, применяемых в промышленности и исследовательских лабораториях при работах с тритием, а также при разработке пробоотборников для измерения фоновых концентраций трития в воздухе.

Введение

В мире имеется значительное количество объектов научной и технической деятельности, вырабатывающих или использующих тритий и его оксид [1]. Научная и производственная деятельность этих объектов приводит к загрязнению окружающей среды тритием и его соединениями. Поэтому уменьшение поступления трития в окружающую среду, с одной стороны, и измерение фоновых концентраций трития в воздухе, с другой стороны, является актуальной задачей.

Для сокращения выбросов трития в атмосферу используют различные системы газоочистки, основанные на окислении трития и последующей адсорбции НТО на сорбентах [2]. Принцип окисления используется также при измерениях средних за некоторый период фоновых концентраций трития в воздухе с помощью пробоотборников. При этом окисление трития осуществляют, как правило, на оксидах металлов или кислородом воздуха на различных ката-

лизаторах. Чаще всего используют оксид меди и в качестве катализаторов материалы с палладиевым или платиновым покрытием.

В настоящее время отечественной промышленностью не выпускаются катализаторы, специально предназначенные для окисления изотопов водорода, в том числе трития. Поэтому изучение имеющихся промышленных катализаторов, с точки зрения возможности их использования для окисления трития, представляет практический интерес.

Целью настоящей работы являлись исследования кинетики окисления трития на промышленно выпускаемых палладиевых катализаторах АПН и К-ПГ. Ранее кинетика окисления трития на данных катализаторах не изучалась.

1. Экспериментальная часть

1.1. Применяемые материалы

Для проведения опытов использовали катализаторы АПН и К-ПГ, изначально предназначенные для очистки бутиленбутадиеновой фракции от ацетиленовых соединений методом гидрирования на неподвижном слое [3].

Оба катализатора представляют собой палладий, нанесенный на поверхность гранул («корочный» тип пропитки) оксида алюминия. Основные характеристики катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики катализаторов АПН и К-ПГ

Наименование показателя	Требования ТУ	
	АПН ТУ 6-02-7-228-89	К-ПГ ТУ 6-09-5514-89
Внешний вид	Гранулы от светло-серого до темно-серого и бежевого цвета. Допускаются сколы и неравномерное окрашивание гранул.	Гранулы от серого до черного цвета. Допускается наличие расколотых гранул.
Диаметр гранул, мм	4–5	2,6–3,0
Длина гранул, мм	5–15	3–7
Фракционный состав: массовая доля фракции	более 3,5 мм не менее 98 %	более 3 мм не менее 98 %
	менее 3,5 мм не более 2 %	менее 3 мм не более 2 %
Насыпная плотность, г/см ³	0,45–0,65	0,58–0,72
Массовая доля палладия	0,9–1,1	1,8–2

Для создания необходимых концентраций трития в газе (воздухе) использовали диффузионный источник трития, способный создавать концентрацию трития от $1,8 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^7$ Бк/м³.

1.2. Методика исследований

1.2.1. Выбор и обоснование методики исследований

Для изучения кинетики окисления трития необходимо либо непосредственно регистрировать изменения содержания реагирующих компонентов (или продукта окисления – воды) в системе, либо регистрировать параметры, косвенно связанные с протеканием реакции. В первом случае можно использовать методы хроматографического или масс-спектрометрического анализов. Во втором случае можно регистрировать, например, тепловыделение или изменения давления газа в ходе реакции.

С методической точки зрения постановка опытов должна быть таковой, чтобы можно было пренебречь диффузионным переносом реагирующих компонентов к катализатору и выделить непосредственно саму стадию окисления. Кроме этого желательна непрерывная регистрация кинетики процесса.

При таких требованиях (малая концентрация трития и непрерывность регистрации) вышеотмеченные методы исследования окисления трития непригодны.

Непрерывность регистрации малых концентраций трития в ходе реакции окисления можно осуществлять с помощью ионизационной камеры проточного типа. Для сведения же к минимуму влияния стадии диффузионного переноса на общий процесс окисления трития необходим принудительный подвод реагирующих компонентов к катализатору со скоростью, превышающей скорость окисления трития.

Исходя из выше перечисленных требований, нами для проведения экспериментов была выбрана схема, представленная на рис. 1.

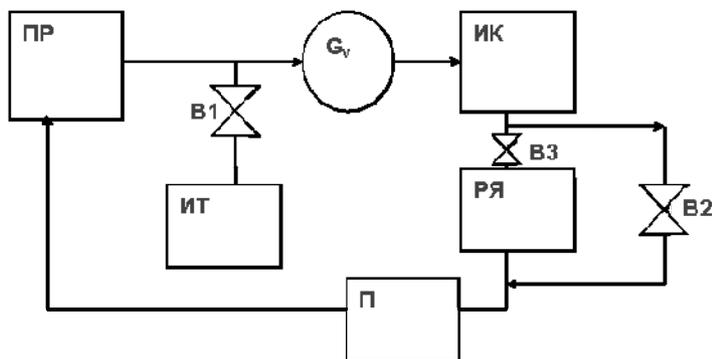


Рис. 1. Принципиальная схема установки для проведения опытов: ПР – побудитель расхода; G_v – ротаметр; ИК – ионизационная камера; РЯ – рабочая ячейка с катализатором; П – ячейка с цеолитом; ИТ – источник трития; В1, В2, В3 – вентили

Согласно [2] при циркуляции по замкнутому контуру газа, содержащего тритий, через какой-либо блок очистки справедливо общее уравнение:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{G_v}{V_k} \frac{K-1}{K} \tau\right), \quad (1)$$

где A , A_0 – активности трития в контуре, соответственно на текущий и начальный моменты времени; G_V – объемный расход газа; V_K – свободный внутренний объем контура; K – коэффициент очистки, определяемый как отношение активностей трития в газе до и после очистки; τ – время очистки.

В случае если очистка воздуха в контуре от трития производится путем его окисления и поглощения НТО на катализаторе, концентрация кислорода много больше концентрации изотопов водорода, скорость подвода реагирующих компонентов к катализатору больше скорости окисления и скорость поглощения образующегося НТО больше скорости окисления трития, можно предположить, что скорость уменьшения активности трития в газе будет прямо пропорциональна текущей концентрации трития и активной поверхности катализатора (или его массе):

$$\frac{dA}{d\tau} = -K_{\text{эф}} C m_{\text{кат}}, \quad (2)$$

где A – активность трития в газовой фазе контура на текущий момент времени; $K_{\text{эф}}$ – константа эффективной скорости окисления и поглощения трития на катализаторе, мин^{-1} ; C – концентрация трития в газе; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора.

При условии, что V_K много больше объема рабочей ячейки и объема соединительных коммуникаций можно положить $A \approx V_K C$, где C есть, по существу, непосредственно измеряемая средняя концентрация трития в ионизационной камере. При выше сформулированных предположениях и условиях кинетика процесса окисления трития, после интегрирования уравнения (2), описывается уравнением:

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{m_{\text{кат}} K_{\text{эф}} \tau}{V_K}\right), \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация трития в газе

Используя уравнение (3) для обработки кинетических данных, можно определить константы эффективных скоростей окисления трития на катализаторе и оценить отклонения наблюдаемой кинетики от предполагаемого механизма процесса в целом.

С целью проверки правильности выбранной методики и выбора оптимального значения расхода воздуха были проведены предварительные опыты, результаты которых представлены на рис. 2.

Перед началом опыта ионизационная камера и используемые соединительные трубопроводы продувались сухим баллонным воздухом объемом не менее 10 объемов камеры. Объем камеры составлял 20 литров. Общий внутренний объем контура составлял ≈ 22 литра. Затем в режиме циркуляции по замкнутому контуру (при заглушенной рабочей ячейке) произвели накачку контура от источника трития до концентрации $\approx 5,2 \cdot 10^6$ Бк/м³. После этого закрывали источник, открывали рабочую ячейку и осуществляли принудительную продувку катализатора в режиме замкнутого контура с объемным расходом воздуха от 6 до 11 л/мин. Рабочая ячейка представляла собой цилиндрическую камеру высотой 120 мм с внутренним диаметром 60 мм. Масса образцов была выбрана таким образом, чтобы толщина насыпного слоя ката-

лизатора соответствовала характерной длине гранул катализатора и составляла, как правило, от 17 до 25 г. Образующаяся в ходе опыта НТО практически вся оставалась на катализаторе, что было подтверждено методом барботирования [2]: отсутствие НТО в потоке воздуха после рабочей ячейки.

Погрешности измеряемых в ходе опыта величин составляли: 25 % – для текущей концентрации трития; 6 % – для объемного расхода воздуха, 1 с – для текущего времени, 0,5 К – для температуры воздуха.

Из результатов, представленных на рис. 2, следует, что кинетика окисления и поглощения трития на катализаторе описывается практически идеальной экспоненциальной функцией. Из этих же результатов следует, что в реализованном интервале расходов воздуха кинетика процесса практически не зависит от расхода воздуха. Следовательно, подвод реагирующих компонентов к катализатору осуществлялся со скоростью большей, чем скорость окисления трития на катализаторе. Это свидетельствует о правильности выбранной методики и, следовательно, постоянная, входящая в показатель экспоненты, представляет собой константу эффективной скорости окисления трития на катализаторе. В дальней

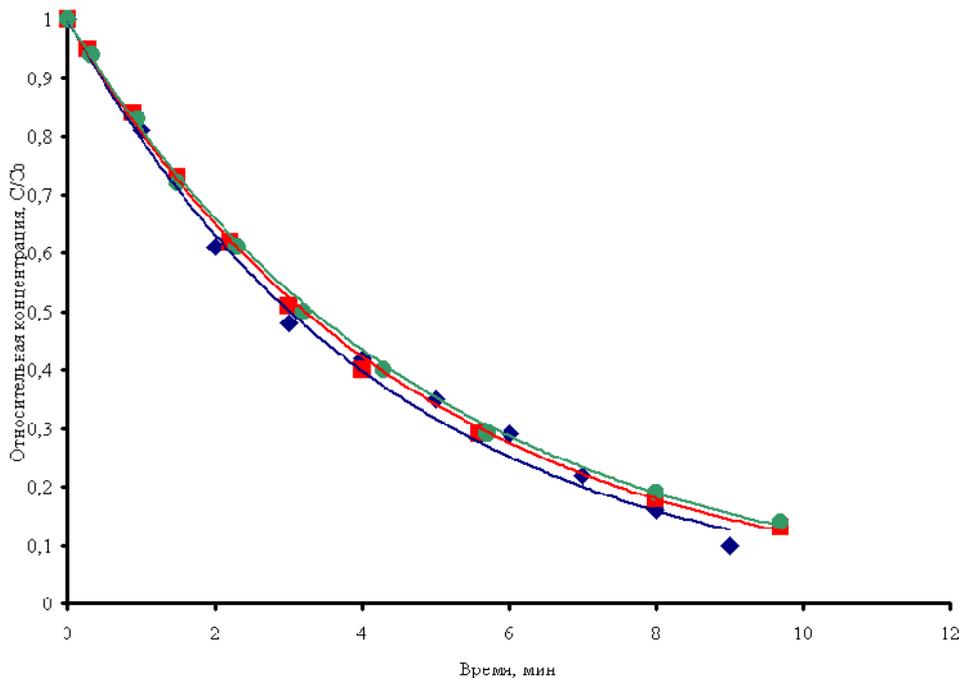


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации трития в замкнутом объеме от времени при различных значениях расхода воздуха ($C_0 = 5,2 \cdot 10^6$ Бк/м³, $\varphi_{\text{возд}} = 2$ %, $T = 299$ К):
 ◆ – опыт 1: $m_{\text{кат}} = 21,6$ г, $G_V = 11$ л/мин, $C/C_0 = e^{-0,230t}$, $K_{\text{эф}} = 0,23$ мин⁻¹;
 ■ – опыт 2: $m_{\text{кат}} = 21,6$ г, $G_V = 11$ л/мин, $C/C_0 = e^{-0,215t}$, $K_{\text{эф}} = 0,215$ мин⁻¹;
 ● – опыт 3: $m_{\text{кат}} = 21,6$ г, $G_V = 6$ л/мин, $C/C_0 = e^{-0,208t}$, $K_{\text{эф}} = 0,208$ мин⁻¹

Незначительное уменьшение (в пределах 5 %) значения $K_{\text{эф}}$ за 3 опыта могло быть обусловлено увеличением влажности катализатора в ходе опытов.

1.2.2. Выбор условий подготовки катализатора

Известно [4], что активность катализаторов зависит от состояния и величины его активной поверхности. В частности, при хранении и регулярном использовании активная поверхность катализатора может отравляться, что приводит к уменьшению его каталитической активности. Поэтому периодически необходимо проводить восстановление (активацию) катализатора. Для палладиевых катализаторов на основе оксида алюминия активация заключается в обезвоживании его при нагреве и удалении оксидной пленки путем прогрева в водороде [2].

С целью определения и использования в дальнейшем оптимальных условий активации для исследуемых катализаторов были проведены опыты, в которых исследовалось влияние различных условий активации на величину $K_{эф}$. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что результаты опытов 4–6 и 16–17 отличаются от среднего на $\approx 30\%$. Меньшее значение $K_{эф}$ в опытах 16–17 можно объяснить недостаточно высокой температурой для удаления всей влаги из катализатора на открытом воздухе (в отсутствие вакуумной откачки). Большее значение $K_{эф}$ в опытах 4–6 можно объяснить тем, что данный катализатор ранее неоднократно использовался, что привело к заметному его отравлению. Поэтому было недостаточно одного цикла прогрева в водороде для его полного восстановления.

Таблица 2

Значения констант эффективных скоростей окисления трития на катализаторе при комнатной температуре от 292 до 299 К, после проведения активации в различных режимах

Номер опыта	Катализатор	Режим активации	$K_{эф}$, мин ⁻¹
1	АПН	Обезвоживание при температуре 723 К до $P_{ост} \approx 1$ Па, прогрев в водороде при температуре 723 К 7 ч	0,23
2			0,22
3			0,21
4		2 цикла активации с режимами как и в опытах 1–3.	0,32
5			0,31
6			0,30
7		Образец со сроком хранения 8 сут в рабочей ячейке после опытов 4–6	0,24
8			0,23
9			0,26
10		1 цикл активации с режимами, как и в опытах 1–3, хранение в азоте 70 сут	0,25
11			0,24
12			0,23
13		1 полный цикл активации, увлажнение, обезвоживание при температуре 723 К до $P_{ост} \approx 7$ Па	0,25
14			0,23
15			0,21
16	К-ПГ	Обезвоживание при температуре 623 К 3 ч на открытом воздухе.	0,16
17			0,16
18		Обезвоживание при температуре 723 К до $P_{ост} \approx 13$ Па, прогрев в водороде при температуре 723 К в течение 4 ч	0,25
19		Обезвоживание при 723 К до $P_{ост} \approx 7$ Па.	0,24
20	То же	0,23	
			Среднее: 0,24; $h = 18\%$

Если исключить вышеотмеченные выпадающие результаты, то для среднего значения $\bar{K}_{\text{эф}}$ получим: $\bar{K}_{\text{эф}} = 0,23 \text{ мин}^{-1}$); коэффициент вариации $h = 7 \%$, что свидетельствует о слабом влиянии других режимов активации на величину $K_{\text{эф}}$. Исходя из полученных результатов, для дальнейшей работы с катализаторами (не находившихся ранее в длительной эксплуатации) был выбран единый режим активации:

– обезвоживание катализатора путем нагрева его до температуры 723 К при вакуумной откачке до остаточного давления от 7 до 10 Па;

– прогрев в водороде при температуре 723 К и давлении водорода от 86 до 90 кПа в течение 4 ч.

2. Результаты и их обработка

В табл. 3 и на рис. 3 представлены константы эффективных скоростей окисления трития на катализаторах АПН и К-ПГ при различных степенях их влажности. Увлажнение катализаторов производили путем выдержки образцов в замкнутом объеме с относительной влажностью воздуха не менее 90 %. Влажность катализатора определяли весовым методом. Для большей наглядности показаны данные отношения $K_{\text{эф}}$ к $K_{\text{эф}}$ сухого катализатора ($K_{\text{эф}}^0$)

Таблица 3

Константы эффективных скоростей окисления трития при комнатной температуре на катализаторах АПН и К-ПГ при различной влажности ($\varphi_{\text{кат}}$)

АПН	$\varphi_{\text{кат}}, \%$	0	0,55	1	1,8	2,6	4,3
	$K_{\text{эф}}, 1/\text{мин}$	0,259	0,245	0,194	0,097	0,018	0,006
	$K_{\text{эф}}/K_{\text{эф}}^0$	1	0,92	0,73	0,44	0,08	0,03
К-ПГ	$\varphi_{\text{кат}}, \%$	0	0	0,45	1	1,5	2
	$K_{\text{эф}}, 1/\text{мин}$	0,174	0,171	0,088	0,078	0,049	0,035
	$K_{\text{эф}}/K_{\text{эф}}^0$	1	0,99	0,5	0,44	0,28	0,19

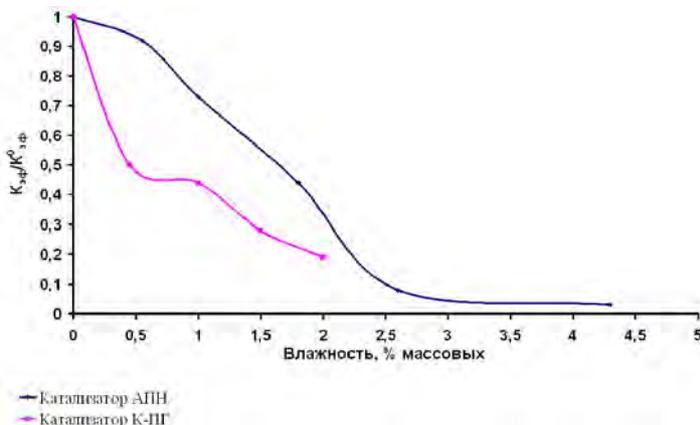


Рис. 3. Зависимость относительной константы скорости окисления трития от влажности катализатора

В табл. 4 представлены результаты определения $K_{\text{пог}}$ – коэффициента поглощения трития на катализаторе К-ПГ при комнатной температуре в зависимости от соотношения массы катализатора и расхода воздуха через него. Коэффициент поглощения трития на катализаторе характеризует эффективность очистки воздуха от трития за однократное обращение воздуха в контуре и определяется как:

$$K_{\text{пог}} = 1 - 1/K, \quad (4)$$

где K – коэффициент очистки, присутствующий в уравнении (1).

Сопоставляя уравнения (1) и (3) с учетом уравнения (4) получаем уравнение, связывающее $K_{\text{пог}}$ и $K_{\text{эф}}$:

$$K_{\text{пог}} = (K_{\text{эф}} V_{\text{к}}) / G_V, \quad (5)$$

где $V_{\text{к}}$ – внутренний свободный объем контура, л; G_V – объемный расход воздуха, л/мин; $K_{\text{эф}}$ в уравнении (5) имеет размерность 1/мин.

Т а б л и ц а 4

Зависимость коэффициента поглощения трития от соотношения массы катализатора и расхода воздуха

$m_{\text{кат}}/G_V$, (г·мин)/л	0,55	2,35	2,9	4,55	6,6	8,35	8,6	16,7	24,1	30,6
$K_{\text{пог}}$	0,26	0,58	0,58	0,68	0,64	0,64	1,17	1,17	1,2	1,2

На рис. 4 представлены результаты исследования кинетики окисления трития при комнатной температуре на катализаторе К-ПГ при отсутствии и наличии СО в воздухе.

На рис. 5 представлены результаты исследований кинетики окисления и поглощения трития при повышенных температурах, при наличии в контуре СО, катализатора и цеолита.

Во всех опытах, проводимых при повышенных температурах, после рабочей ячейки с катализатором помещали ячейку с цеолитом NaA. Это делалось с целью улавливания (поглощения) НТО, которая могла десорбироваться с катализатора при повышенных температурах.

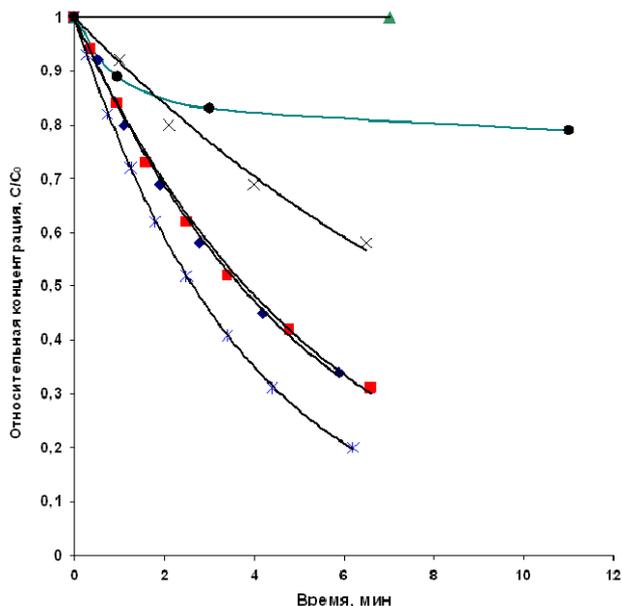


Рис. 4. Влияние CO на окисление трития при комнатной температуре: опыт 9: воздух, $K_{эф} = 0,187 \text{ мин}^{-1}$; опыт 10: воздух, $K_{эф} = 182 \text{ мин}^{-1}$; опыт 11: воздух +10,5 % CO, $K_{эф} < 0,0012 \text{ мин}^{-1}$; опыт 12: воздух, $K_{эф} = 0,088 \text{ мин}^{-1}$; опыт 13: воздух, $K_{эф} = 0,262 \text{ мин}^{-1}$; опыт 15: воздух +1 % CO, $K_{эф} = 0,025 \text{ мин}^{-1}$

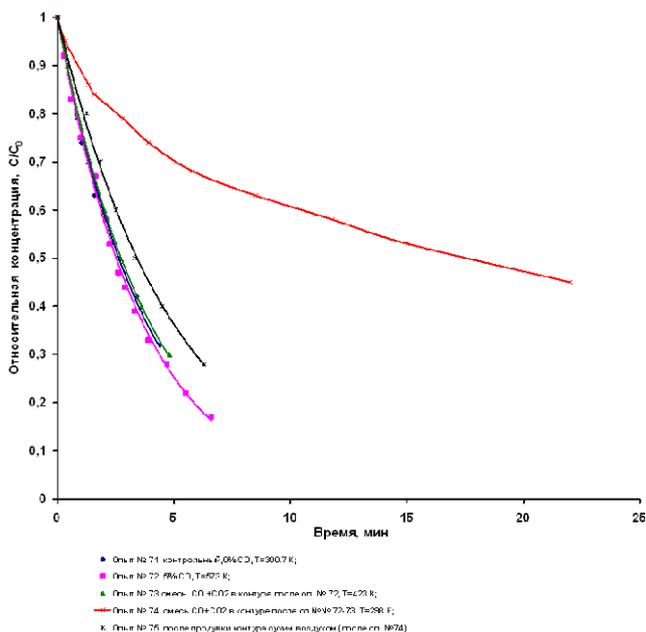


Рис. 5. Кинетика поглощения трития в замкнутом контуре, содержащем катализатор и цеолит при различных температурах и содержании CO в воздухе

3. Обсуждение результатов

Во-первых, необходимо отметить, что исследованные катализаторы АПН и К-ПГ близки между собой по своим каталитическим свойствам: отличия констант эффективных скоростей окисления трития при комнатной температуре на предварительно активированных катализаторах находятся в пределах погрешности используемой методики $\approx 30\%$, несмотря на 2-х кратное различие в содержании палладия (см. табл. 2, 3). Это может быть обусловлено близкими удельными активными поверхностями за счет различий, например, в толщине пленки палладия на оксиде алюминия.

Результаты, представленные в табл. 3 и на рис. 3, показывают, что по мере увеличения влажности катализаторов их каталитическая активность уменьшается. Очевидно, это обусловлено сорбцией воды на поверхности палладия, потому что после проведения активации (обезвоживания) катализатора его каталитическая активность восстанавливается. Различное влияние влажности для катализаторов может быть связано с различным распределением адсорбированной воды на гранулах катализатора. Исходя из полученных результатов, можно рекомендовать допустимые влажности при эксплуатации катализаторов: 1 % массовых – для К-ПГ, 2 % массовых – для АПН, при которых значения $K_{эф}$ уменьшаются не более чем в 2 раза.

Результаты, приведенные в табл. 4, представляют непосредственный практический интерес для систем очистки воздуха от трития. Из этих результатов следует, что значения коэффициента поглощения увеличиваются с увеличением отношения массы катализатора к расходу воздуха и в интервале численных значений этого отношения 5–10 достигают максимума и далее остаются постоянными.

Из рис. 4 видно, что после введения в воздух (в контур) СО в количестве 10,5 % объемных процесс окисления трития практически останавливается (опыт 11). Перед проведением опыта 12 этот же образец был продут сухим азотом объемом ≈ 400 литров в течение 40 мин. Это привело к частичному восстановлению каталитической активности катализатора. При последующем введении в контур 1 % объемных СО процесс окисления трития (на следующем образце) сначала наблюдается (до степени окисления $\approx 15\%$), затем практически прекращается. Таким образом, из представленных на рис. 5 результатов следует, что наличие СО в воздухе, в количестве от 1 до 10,5 % объемных, приводит к уменьшению каталитической активности катализатора при комнатной температуре, вплоть до практически полной его пассивации.

Из рис. 5 видно (опыты 71–72), что кинетические кривые окисления и поглощения трития при комнатной температуре (в отсутствие СО) и при температуре 573 К (при начальном содержании СО 5 % объемных) практически совпадают. Это говорит о подавлении пассивирующего эффекта СО при повышенных температурах.

Снижение температуры в опыте 73 до 423 К не привело к существенному изменению кинетики окисления и поглощения трития: значение $K_{эф}$ уменьшилось всего на $\approx 10\%$. Но, при охлаждении до комнатной температуры пассивирующий эффект СО уже заметно проявляется (опыт 74). При этом

следует учесть, что после проведения опытов при повышенных температурах (72, 73) часть СО должна была окислиться на катализаторе до CO_2 . В следующей серии опытов 76–80 более подробно исследовали кинетику окисления и поглощения трития в интервале температур от 373 до 473 К. В начале опыта 76 наблюдали относительно резкий дополнительный разогрев катализатора на ≈ 25 К, что косвенно свидетельствовало об интенсивном окислении СО на катализаторе. Данная серия опытов показала, что пассивирующий эффект СО устраняется и при температурах от 393 К до 423 К. В опыте 80 после охлаждения, при комнатной температуре, пассивирующий эффект практически не проявился, что объясняется окислением СО до CO_2 .

Закключение

1. Разработана методика для исследования кинетики окисления трития на палладиевых катализаторах, при концентрациях трития в воздухе менее 10^7 Бк/м³.

2. Установлено, что кинетика окисления трития на палладиевых катализаторах АПН и К-ПГ в интервале температур от 273 до 573 К описывается экспоненциальной функцией $C = C_0 \exp\left(-\frac{m_{\text{кат}} K_{\text{эф}} \tau}{V_{\text{к}}}\right)$, с коэффициентом корреляции не менее 0,99. Константы эффективных скоростей окисления трития в вышеуказанном интервале температур слабо зависят от температуры и составляют от 0,21 до 0,26 л/(мин·г).

3. Исследована кинетика окисления трития на катализаторах АПН и К-ПГ при различных содержаниях адсорбируемой ими влаги. Получено, что с увеличением содержания влаги в катализаторах до 1,4–4,3 % массовых значения $K_{\text{эф}}$ уменьшаются в 5–30 раз. Исходя из полученных результатов, можно рекомендовать допустимые при эксплуатации значения содержания влаги в катализаторах: 1 % массовых – для К-ПГ, 2 % массовых – для АПН, при которых значения $K_{\text{эф}}$ уменьшаются не более чем в 2 раза.

4. Установлено, что наличие СО в воздухе в количестве от 1 до 10,5 % объемных приводит при комнатной температуре к пассивации катализатора, замедлению и практически к прекращению процесса окисления трития. При последующем нагреве катализатора до температур от 393 до 423 К его каталитическая активность восстанавливается. При начальной температуре катализатора от 393 до 573 К введение в воздух СО до 15 % объемных не приводит к заметному изменению кинетики окисления трития. В качестве рабочей температуры катализатора, при наличии СО в воздухе, можно рекомендовать интервал от 403 до 413 К.

5. Наличие CO_2 в воздухе, по крайней мере до 8 % объемных, не влияет на каталитическую активность катализатора.

6. Полученные результаты рекомендуется использовать при разработке и совершенствовании технологий очистки газовых сред от трития. Эти результаты также можно использовать при разработке пробоотборников трития для определения средних (за некоторый период) фоновых концентраций НТ в воздухе.

Список литературы

1. Эванс Э. Тритий и его соединения. М.: Атомиздат, 1970.
2. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 193–195.
3. Катализатор палладий на активном оксиде алюминия (К-ПП). Технические условия ТУ 6-09-5514-89, WWW.vecatalys.ru.
4. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М.: Госхимиздат, 1959.