УДК 662.7

А.Я. ГАНЗЮК
Хмельницький національний університет
О.П. ШЕЛЕСТЮК, О.М. МІЩУК
Хмельницький науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України

КОМПОЗИЦІЙНІ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНІ АДСОРБЕНТИ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ АЛЮМОСИЛІКАТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ БЕНЗИНІВ

З метою зменшення негативного впливу на навколишнє середовище та збереження водних ресурсів розроблена технологія одержання і використання нових ефективних сорбентів на основі природних алюмосилікатів. В роботі досліджено можливість використання модифікованих сапонітових глин у якості ефективних сорбційних матеріалів в процесах очищення нафтопродуктів. Проаналізовано їх детальний вуглеводневий склад та оцінено основні показники бензинів до та після очищення. Проведено порівняльний аналіз існуючої та удосконаленої технології гідрофобізації природних глинистих матеріалів. Отримані органо-мінеральні сорбційні матеріали на основі сапонітових глин можна використовувати в якості наповнювачів полімерних середовищ і пластифікаторів, а також у виробництві нафтових сорбентів.

***Ключові слова**: адсорбція, нафтопродукти, хроматографія, октанове число, сапоніт, тиск насиченої пари.*

A.Y.GANZYUK
Khmelnytsky National University
O.P. SHELESTIYK, O.M. MISHCHUK
Khmelnytsky Research-Science Forensic Centre of Ministry of Internal Affairs of Ukraine

COMPOSITE ORGANOMINERAL ADSORPENTS BASED ON NATURAL ALUMINUM POLLUTANTS FOR PETROL CLEANING

The possibility of modified saponite clays using as efficient sorption materials in the purification processes of petroleum products. The detailed hydrocarbon analysis of treated gasoline were made. The main characteristics of gasolines treated by modified saponite sorbents was estimated by chromatography methods. The possibility of modified saponite clays using as efficient sorption materials in the purification processes of petroleum products. The detailed hydrocarbon analysis of treated gasoline were made. The main characteristics of gasolines treated by modified saponite sorbents was estimated by chromatography methods. The saponite application in the forensic research to detect trace amounts of combustible liquids as material evidence from the place of fire were confirmed. We used natural mineral sorbents of different degrees of dispersion, their activated and modified forms for cleaning of gasoline with octane number 92 resulting in increase in octane number of gasoline up to 95 and more which was determined by research and motor methods. Treatment of gasoline by sorbent was carried out for 5 min. using ultrasound system then sorbent was separated by centrifugation and settled as sediment. Sorption capacity of hydrophobic sorbents for petroleum products is from 14.4 to 16.6 g/g, sorption capacity for dissolved and emulsified petroleum is from 292 to 315 mg/g. Refined gasoline was investigated using gas chromatography with high degree of resolution. Changes in the structure of clay have been analyzed with infrared spectroscopy. Comparative analysis of the existing and improved technologies of hydrophobization of natural clay materials has been conducted. As a conclusion, the obtaining of organic-mineral sorption materials on the basis of saponite clay enables to use them as fillers of polymer environment and fluidizing agents, as well as in production of oil sorbents.

***Keywords**: adsorption, petroleum products, chromatography, octane rating, saponite, vapor pressure.*

Серед глобальних проблем, з якими зіштовхнулося людство в 21 столітті найважливішими є: енергетична криза, глобальна зміна клімату, нестача водних ресурсів, політична та соціальна напруженість деяких регіонів світу. Через стрімке економічне зростання країн, що розвиваються, виникає потреба в ефективному енерго- та водопостачанні виробничих галузей економіки. Сьогодні витрати на виробництво продукції можуть оцінюватися вже не у валюті, а у витратах енергії і води. Тому дослідження, пов'язані з розробкою технології отримання високооктанових бензинів за допомогою очищення органоглинами, є безумовно актуальними.

Винахід відноситься до технології виробництва сорбентів, зокрема до способів отримання сполучного з природного сапоніту для виготовлення гранульованих сорбентів, призначених для використання в якості фільтруючої і сорбційної загрузки, здатної замінити активоване вугілля, аніонно-катіонні смоли, зворотно-осмотичні мембрани, і можуть бути використані при очищенні питної води і промислових стоків від техногенних забруднювачів (важких металів, нафтопродуктів, органіки, пестицидів, радіонуклідів) [1–3]. Для зниження вартості сорбенту і поліпшення його фільтруючих характеристик в складі органо сорбенту використовується дешевий мінерал сапоніт в якості неорганічної основи. З метою отримання гідрофобних нафтових сорбентів, які характеризуватимуться високою плавучістю та сорбційною здатністю, були проведені дослідження по модифікації їх поверхні емульсіями поліорганосилоксанів на водній основі, встановлювалися оптимальні концентрації і їх витрати по відношенню до маси сорбента. В кінцевому підсумку завдання адсорбційного модифікування полягає в утворенні на поверхні сапоніту моно або субмономолекулярного покриття (рис. 1).

Рис. 1. Схематичне зображення моношарового полімерного покриття на поверхні частинки

Технологічна схема отримання органо-мінерального сорбційного матеріалу на основі сапонітової глини включає три послідовні операції: попередня сушка матеріалу, гідрофобізація та охолодження обробленого матеріалу до температури оточуючого середовища. Тобто сапонітову глину готували шляхом дроблення кускового природного мінералу в фарфоровій ступці, просіювали через сита з розмірами комірки 1,0 мм із нержавіючої сталі, зберігали при нормальній температурі 20 ± 2 ºС та відносній вологості $\varphi = 65\%$. З метою утворення вторинної розвинутої пористості мінералу, його прокалювали при 100°С на протязі 2 годин, змішували із гідрофобізатором ПМС (поліметилсилоксан) чи ПДМС (полідиметилсилоксан) концентрацією від 20 до 35 % у співвідношенні Т:Р=2:3. Модифікацію проводили при температурі 40–60°С протягом 4 годин у реакторі з безперервним перемішуванням. Осад промивали дистильованою холодною та теплою водою, відфільтровували та сушили при 50 °С протягом 2 годин.

Для оцінки термохімічних перетворень, що відбуваються у системі сапоніт-модифікатор, провели термічні дослідження цієї системи, які включають диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи. При цьому визначено енергетичні зміни у досліджуваних зразках сапонітових глин та встановлено температурні інтервали перетворень. Підвищення точності визначення температур перетворення здійснювали шляхом попереднього запису базисної лінії при нагріванні. Температури початку перетворення визначали за відхиленням кривих ДТА від базисної лінії з врахуванням зміни їх положення. Термічні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) природного та модифікованого ПМС сапоніту наведені на рис. 2

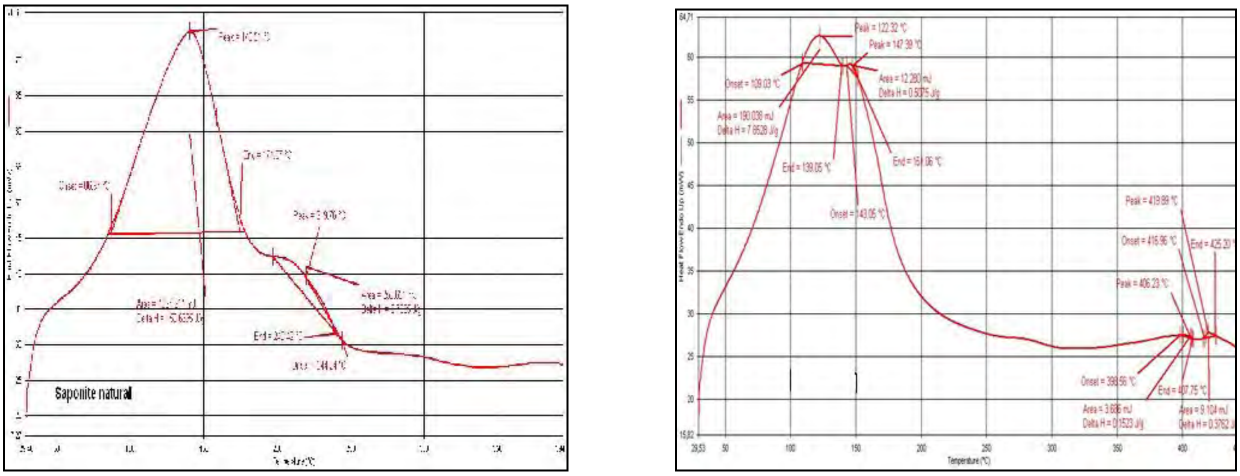


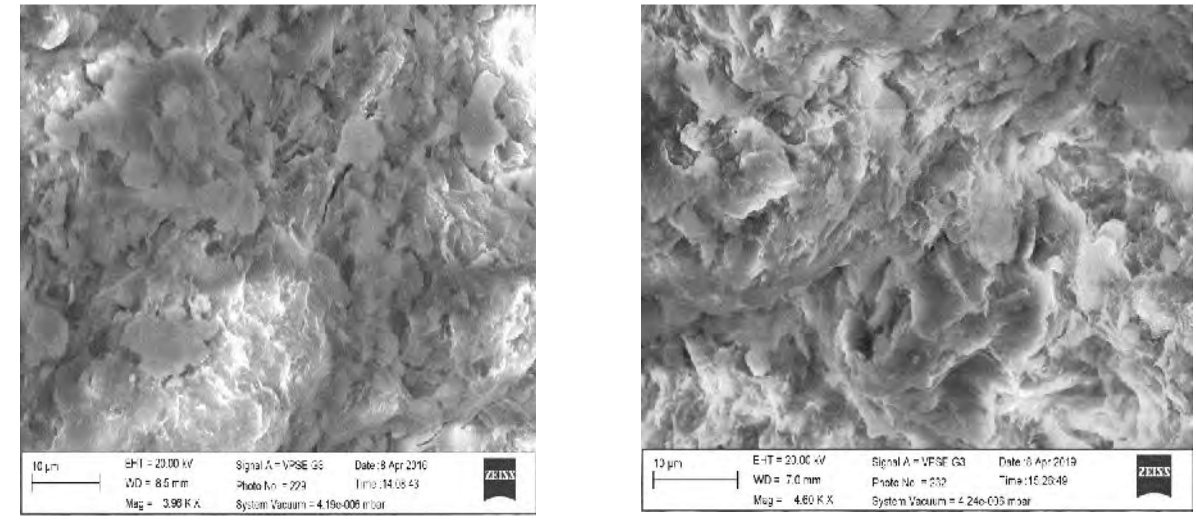
Рис. 2. Термічні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) природного сапоніту та модифікованого ПМС

Криві ДТА дають можливість визначити і ідентифікувати такі реакції, які протікають в глинах при термічній деструкції, як перегрупування та утворення поперечних зв'язків і виявити незначні зміни в складі сапонітової породи, або наявність замісників в основному ланцюгу, що може бути корисним для дослідження механізму модифікації. Дані ДТА свідчать про те, що за низьких температур (від 80–240 ºС) відбувається ендотермічний процес з вилученням вологи із зразка. Наступний екзотермічний процес пов'язаний з дегідратацією за рахунок видалення кристалізаційної води. Потім при 250 ºС починається процес кристалізації, який закінчується за різних температур: в природному зразку сапонітової породи – при температурах 250 та 600 ºС, а модифікованого ПМС – 250 і 550 ºС. Площа піка при деструкції природного зразка сапонітової глини, практично співпадає з площею зразка породи, модифікованої ПМС, що свідчить про те, що для утворення зв'язків в мінералі треба витратити дещо більше енергії. Максимальна швидкість перетворення і втрата маси в модифікованому зразку дещо менша, ніж у природному. Таким чином, результати проведених термічних досліджень показали, що модифікація природних сорбційних матеріалів поліметилсилоксановою емульсією не суттєво впливає на показники термостійкості і процеси деструкції в системі сапоніт–модифікатор.

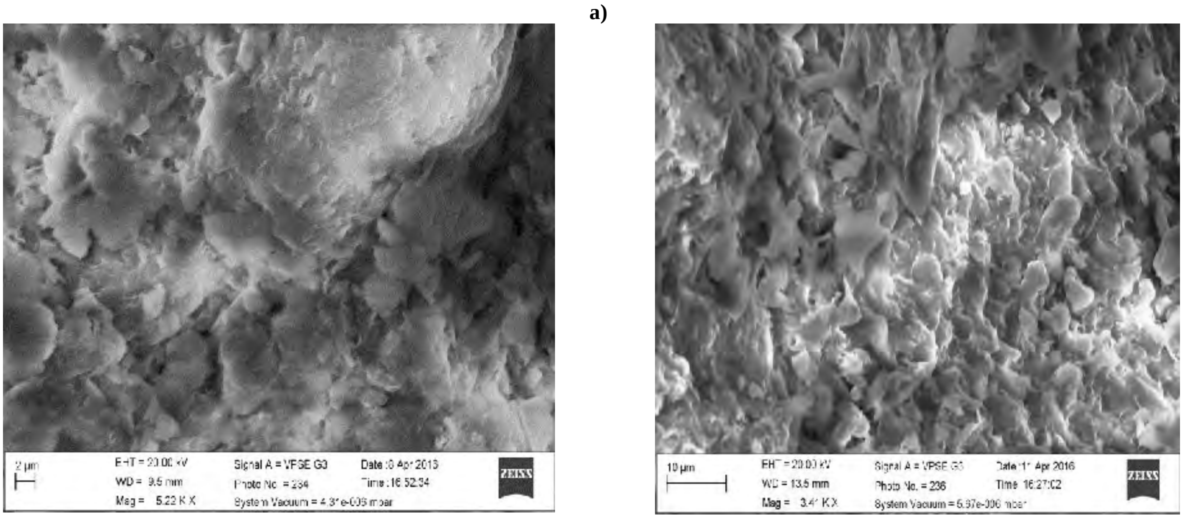
На електронно-мікроскопічних знімках (рис. 3) зображено морфологію [10] для даного глинистого мінералу та його модифікованих форм, яка представлена структурою у вигляді пластинчастих шарів.

Елементний склад модифікованих смектитових глин досліджували на аналізаторі EXPERT 3L (НВП Інститут аналітичних методів контролю, Київ, Україна). До хімічного складу модифікованої поліорганосилоксанами сапонітової породи Ташківського родовища входять, мас. %: SiO_2 – від 59,50 до 62,45; Fe_2O_3 – від 15,04 до 16,68; Al_2O_3 – від 12,72 до 13,01 ; MgO – від 4,94 до 6,65; TiO_2 – від 1,64 до 1,91; MnO_2 – від 0,29 до 0,36; V_2O_5 – 0,1117.

Результати ртутної порометрії показали, що загальний об'єм пор змінюється від 0,5222 у природного сапоніту до 0,5180 мл/г для модифікованого ПДМС, загальна площа пор зменшується від 26, 925 до 13,207 $м^2/г$, пористість зростає від 47,0422 до 54,1814%, а об'єм, який використовується, знаходиться в межах 65–84%. Використання мінералів не призводить до зниження його сорбційної здатності, оскільки рівномірний розподіл полімеру на мінеральній основі у вигляді плівки, обсяг якої практично повністю доступний для дифузії в неї вуглеводневого сорбата, в поєднанні з дією органічного пластифікатора дозволяє збільшити ємність сорбції через відсутність дифузійних утруднень при взаємодії сорбенту з вуглеводнем [4–9]. Рівномірний розподіл модифікованого шару на поверхні мінеральних часток досягається одночасним введенням в реактор модифікатора і пластифікатора в вигляді рідкої суміші (розчину або розплаву).

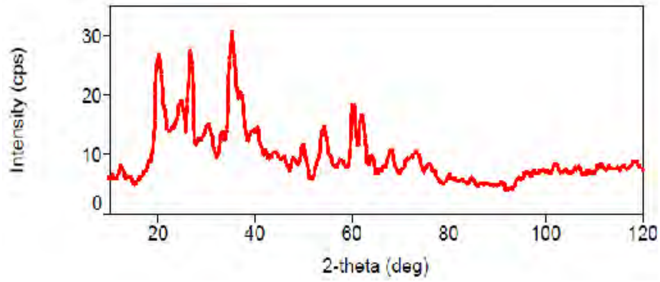


a)

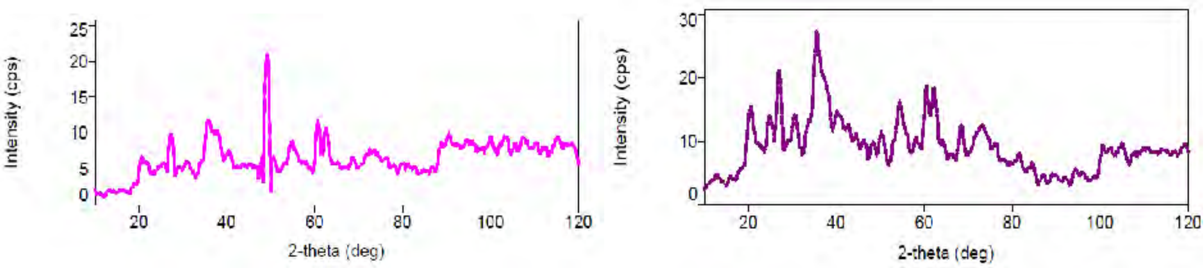


b)

Рис. 3. Мікрофотографії СЕМ зразка сапоніту: a) природний, модифікований ПМС і ПДМС; b) кислотно активований, модифікований ПМС і ПДМС



a) природний сапоніт



b) сапоніт, модифікований ПМС **c) сапоніт, модифікований ПДМС**

Рис. 4. Дифрактограми природного сапоніту і модифікованого ПМС і ПДМС

Метод дифракції рентгенівських променів дозволяє якісно та кількісно визначати фазовий склад кристалічних зразків. Його проводили за допомогою дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku, Японія) з використанням монохроматичного $Cu_{K\alpha}$ випромінювання (λ=1,5418 Å). Рентгенівська трубка працювала в такому режимі: напруга – 40 кВ, струм – 15 мА. Швидкість сканування 1-4°/хв, а діапазон кутів сканування 2θ від 10 до 120°. Інтерпретацію фазового складу проводили з використанням аналітичного програмного забезпечення PDXL-2. Результати досліджень наведено на рисунку 4., що підтверджують напіваморфність отриманих органоглин.

При отриманні високого гідрофобного ефекту важливо не понизити адсорбційні характеристики мінералу. Так як за допомогою сорбційних властивостей сапонітів можна зменшити токсичні викиди автомобілів [11–13], тому перспективний шлях отримання моторних палив високої якості і з пониженою токсичністю полягає у видаленні низько октанових олефінових вуглеводнів. Даний мінерал адсорбує парафіни з критичним діаметром молекул 0,49 нм, не поглинаючи при цьому ароматичних, і, частково, нафтенових та ізопарафінових вуглеводнів [8]. Дослідження проведено за допомогою газового хроматографа «Кристал – 2000М» з використанням програми «Gazolin». Результати показників октанового числа, вагового вмісту вуглеводнів (у %), тиску насиченої пари, відносної густини у контрольній та очищених пробах бензину марки А-92 (компанії «Укрнафта»), наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Результати показників октанового числа, вагового вмісту (у %) вуглеводнів у контрольній та очищених пробах бензину марки А-92 (компанії «Укрнафта»), тиску насиченої пари та відносної густини

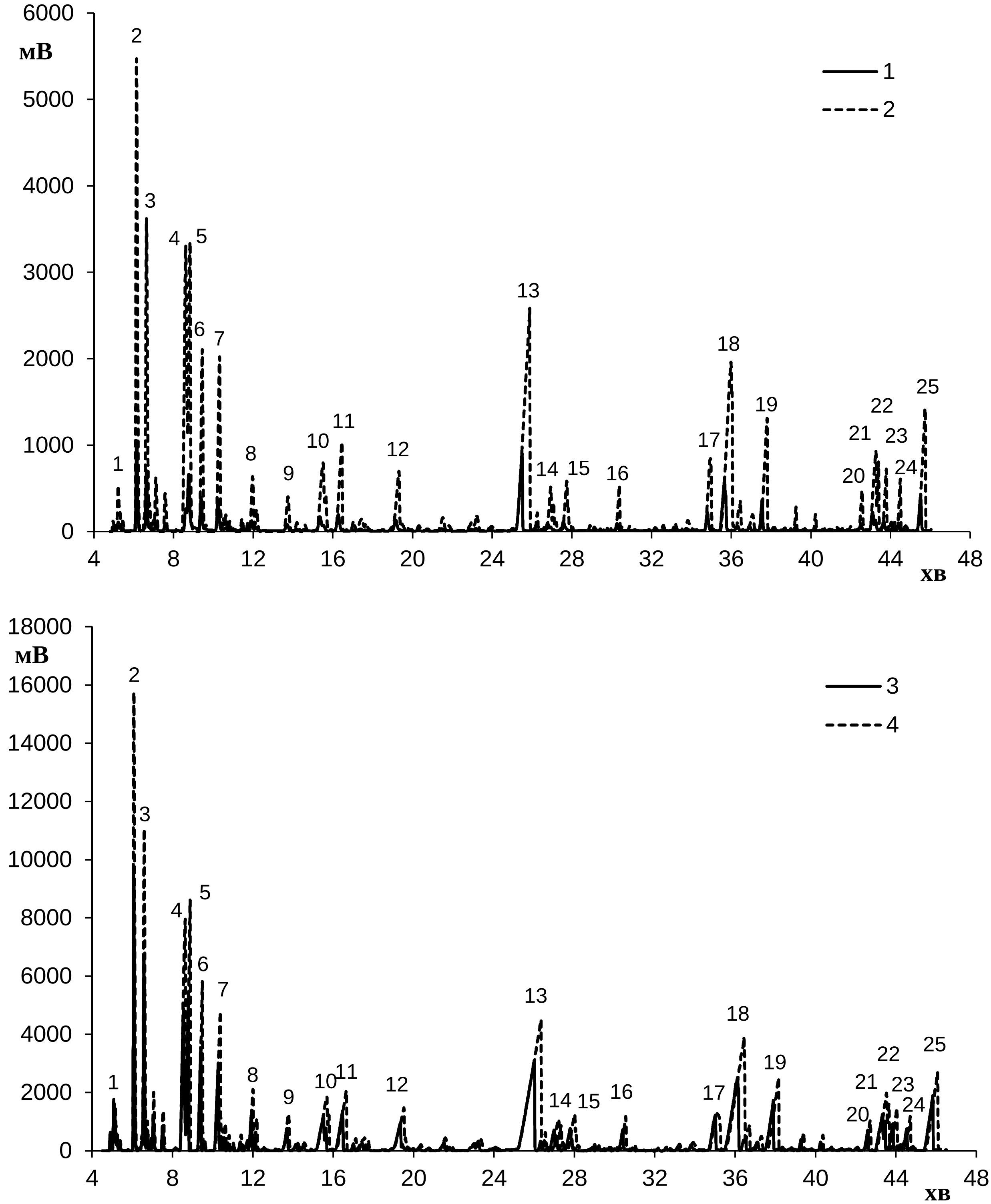
Вид модифікованого сапоніту	Октанове число дослідницький / моторний методи	Вміст ароматичних фракцій %	Парафіни %	Олефіни %	Ізопарафіни %	Нафтени %	Тиск насиченої пари, кПа	Відносна густина, г/см^3
Контрольна проба А-92	91,47 /81,81	30,80	10,68	9,55	32,19	12,72	40,58	0,743
А-92, очищений природним та модифікованим ПМС 30%	99,49 /79,36	36,04	13,30	4,76	33,30	7,82	42,45	0,74
А-92, очищений природним та модифікованим ПДМС 30%	102,42/ 80,35	31,86	12,83	5,56	32,98	13,09	49,69	0.73
А-92, очищений кислотно активованим та модифікованим ПМС 30%	96,48 / 78,70	34,20	13,51	5,03	34.02	8,46	45,59	0,74
А-92, очищений кислотно активованим та модифікованим ПДМС 30%	101, 27/ 80,71	33,76	13,24	5.03	30,18	14,19	46,67	0,74

Досягненню технічного результату сприяє те, що поліорганосилоксани володіють хорошою адгезією до природного мінералу, рівномірно розподіляються і повністю покривають його поверхню і, при цьому, не розчиняються у нафтопродукті. Крім цього, виключається додаткове введення активних речовин у сорбент, що забезпечують збільшення нафтоємності отриманого матеріалу. В табл. 2 наведено порівняльний аналіз існуючої та удосконаленої технології гідрофобізації глинистих матеріалів

Таблиця 2

Порівняльний аналіз існуючої та удосконаленої технології гідрофобізації алюмосилікатів

Існуюча технологія гідрофобізації	Удосконалена технологія гідрофобізації
1. Термічна обробка:	
від 700 до 900 °С	100 ° С – 2 год
2. Середовище:	
органічне (гептан 1:40)	неорганічне (вода)
3. Температура обробки гідрофобізації:	
100 ° С	до 40 ° С
4. Час обробки:	
8 год	4 год
5. Сушіння:	
- при 150 ° С – 4 год	- при 50 ° С – 2 год
- в потоці ІЧ випромінювання при t = 40–100° С	-



1-2. Сапоніт природний, модифікований ПМС і ПДМС.
3-4. Кислотно-активований сапоніт, модифікований ПМС і ПДМС.
Рис. 5. Фрагменти хроматограм бензинів марки А-92, очищених природними і кислотно активованими сапонітами, модифікованими поліорганосилоксанами

Таким чином, отримано органо-мінеральні гідрофобні матеріали на основі глин смектитової групи, вивчено структурно-адсорбційні характеристики та проведено порівняльний аналіз існуючої та удосконаленої технології гідрофобізації природних глинистих матеріалів. Отриманий за запропонованою технологією органо-мінеральний сорбційний матеріал на основі сапонітової глини не змінює свого гранулометричного складу, насипної маси, густини, пористості та показників міцності, робочий діапазон pH=6,5-7, екологічно-безпечний, характеризується високою селективністю та плавучістю. Поглинаюча здатність отриманого адсорбенту по нафтопродуктах становить від 14,4 до 16,6 г/г, сорбційна ємність по розчиненим і емульгованим нафтопродуктам від 292 до 315 мг/г. Технологія отримання гідрофобного сорбційного матеріалу на основі сапонітової глини характеризується при цьому низькою енерго- і трудомісткістю. Пропонований спосіб надає одержуваному пластифікованому полімерному покриттю гомогенність, що забезпечує його високу сорбційну ємність відносно вуглеводнів, а також відтворюваність споживчих і технологічних властивостей сорбенту. За допомогою сорбційних властивостей модифікованих алюмосилікатів можна зменшити токсичні викиди автомобілів. Дослідження викидів CO, CO_2 та вуглеводнів проводили на газоаналізаторі «Інфракар» в двох режимах- холостому і активному (швидкість розгону - 90 км/год.). Вміст CO (%) зменшується при холостому режимі для неочищеного бензину марки А-92 від 4,89 до 0,17, вміст CO_2 – від 11,19 до 8,67, а вміст вуглеводнів (ppm) від 0,584 до 0,474. В активному режимі двигуна вміст CO змінюється в межах від 2,25 до 1,40, CO_2 від 2.25 до 1,40, а вуглеводнів в межах 0,333-0,289.

Висновки

Таким чином, економічна доцільність використання сапонітів в різних технологічних процесах зумовлена існуванням ефективних методів регулювання їхньої геометричної структури та хімічної природи поверхні, наявністю в Україні великих родовищ (промислові запаси сапоніту оцінюються приблизно в 40 млн. тон.) і невисокою вартістю глинистих мінералів. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти можуть вилучати з водних розчинів різні речовини, а їхня екологічна безпечність робить можливим використання цих реагентів для потреб різних галузей промисловості. Тобто, отримані органомодифіковані алюмосилікати призначені для використання в якості фільтруючою і сорбційної загрузки, здатної замінити активоване вугілля, аніонно-катіонні смоли, зворотно-осмотичні мембрани, і можуть бути використані для одержання моторних палив високої якості і з пониженою токсичністю. Це дозволить скоротити втрати бензину, поліпшити пожежну безпеку та екологічну обстановку.

Подяки

Дослідження виконані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (проект 0115U000227) і за сприяння Інституту нафтохімії НАН України, Інституту хімії поверхні НАН України, Інституту сорбції та проблем ендо-екології НАН України, Хмельницького науково-дослідного експертно-криміналістичного центру МВС України, лабораторії з досліджень природних мінералів Хмельницького національного університету.

Література

1. Запорожець О. І. Транспортна екологія: навчальний посібник / О. І. Запорожець, С. В. Бойченко, О. Л. Матвєєва, С. Й. Шаманський, Т. І. Дмитруха, С. М. Маджд ; за заг. редакцією С. В. Бойченка. – К. : «Центр учбової літератури», 2017. – 508 с.

2. Франчук Г. М. Урбоекологія і технологія : підруч. / Г. М. Франчук, О. І Запорожець, Г. І. Архіпова. – К. : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2011.– 496 с.

3. Аренс В. Ж. Проблема нефтяных разливов и роль сорбентов в ее решении / В. Ж. Аренс, О. М. Гридин.– Нефть, газ и бизнес. – 2000. – № 5. – С. 27–30.

4. Ruiz-Hitzky E. Clay Mineral– and Organoclay–Polymer Nanocomposite / E. Ruiz-Hitzky and A. Van Meerbeek // Developments in Clay Science, edited by F. Bergaya and L. Gerhard – Elsevier, 2006. – Vol. 1. – P. 583–621.

5. Lewicki J.P. The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites / J. P. Lewicki, J. J. Liggat, M. Patel // Surface and Coatings Technology. – 2009.– № 94(9). – P. 1548–1557.

6. Yeh J.M. Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach / J. M. Yeh, H. Y. Huang, C. L. Chen, W.F. Su, Y. H. Yu // Surface and Coatings Technology.– 2006. – № 200 (8). – P. 2753–2763.

7. Xi Y. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide / Y. Xi, Q. Zhou, R. L. Frost, H. He // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – № 311 (2). – P. 347–353.

8. He H. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA and surfactant loading / H. He, R. L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J. T. Kloprogge // Applied Clay Science. – 2006. – № 31 (3). – P. 262–271.

9. Сокол Г. М. Структурна модифікація сапонітових глин кислотною обробкою / Г. М. Сокол // Міжвузівський збірник наукових праць "Наукові нотатки" Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2017. – № 56 – С. 149–153.

10. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии / Градус Л. Я. – М. : Химия, 1979. – 232 с.

11. Каменщиков Ф. А. Нефтяные сорбенты / Ф. А. Каменщиков, Е. И. Богомольный // Регулярная и хаотическая динамика. – Москва–Ижевск : НИЦ, 2005. – 268 с

12. Чукаєва І.О. Формування українського ринку нафти і нафтопродуктів / І.О. Чукаєва. Економіка України. – 2001. – № 2. – С. 84–86.

13. Постанова кабінету міністрів України. Про затвердження Програми поетапного припинення використання етильованого бензину в Україні : постанова № 1825 : [прийнято Верховною Радою 1 жовтня 1999 року]. – К. : Леонорм, 2002. – 24 с.

References

1. Zaporozhecz‘ O. I. Transportna ekologiya: navchal‘ny‘j posibny‘k / O. I. Zaporozhecz‘, S. V. Bojchenko, O. L. Matvyeyeva, S. J. Shamans‘ky‘j, T. I. Dmy‘truxa, S. M. Madzhd; za zag. redakciyeyu S. V. Bojchenka. – K. : «Centr uchbovoyi literatury‘», 2017. – 508 s.

2. Franchuk G. M.,Urboekologiya i texnologiya: pidruch. / G. M. Franchuk, O. I Zaporozhecz‘, G. I. Arxipova. K.: V-vo Nacz. aviacz. un-tu «NAU-druk», 2011.- 496 s.

3. Arens V. Zh., Problema neftyanyx razly‘vov y‘ rol‘ sorbentov v ee resheny‘y‘ / V. Zh. Arens, O. M. Gry‘dy‘n. Neft‘, gaz y‘ by‘znes. – 2000. –№ 5. – S. 27–30.

4. Ruiz-Hitzky E. Clay Mineral– and Organoclay–Polymer Nanocomposite / E. Ruiz-Hitzky and A. Van Meerbeek // Developments in Clay Science, edited by F. Bergaya and L. Gerhard Elsevier, 2006. Vol. 1. R. 583-621.

5. Lewicki, J.P. The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites / J. P. Lewicki, J. J. Liggat, M. Patel // Surface and Coatings Technology. – 2009. №94(9). P. 1548-1557.

6. Yeh, J.M. Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach / J. M. Yeh, H. Y. Huang, C. L. Chen, W.F. Su, Y. H. Yu // Surface and Coatings Technology. 2006. №200 (8). R. 2753-2763.

7. Xi Y. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide / Y. Xi, Q. Zhou, R. L. Frost, H. He // Journal of Colloid and Interface Science. 2007. № 311 (2). R. 347-353.

8. He, H., et al., Changes in the morphology of organoclays with HDTMA and surfactant loading / H. He, R. L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J. T. Kloprogge // Applied Clay Science. 2006. №31 (3). R.262-271.

9. Sokol G. M. Strukturna mody‘fikaciya saponitovy‘x gly‘n ky‘slotnoyu obrobkoyu / Mizhvuzivs‘ky‘j zbirny‘k naukovy‘x pracz‘ "Naukovi notatky‘" Lucz‘ky‘j nacional‘ny‘j texnichny‘j universy‘tet. – Lucz‘k, 2017. –№ 56 – S. 149–153.

10. Gradus L. Ya. Rukovodstvo po dy‘spersy‘onnomu analy‘zu metodom my‘kroskopy‘y‘. — M.: Xy‘my‘ya, 1979 g. — 232 s.

11. Kamenshhy‘kov F. A. Neftyanыe sorbenty / F. A. Kamenshhy‘kov, E. Y‘. Bogomol‘nyj «Regulyarnaya y‘ xaoty‘cheskaya dy‘namy‘ka» Moskva-Y‘zhevsk: NY‘Cz, 2005. 268 c

12. Chukayeva I.O. Formuvannya ukrayins‘kogo ry‘nku nafty‘ i naftoproduktiv / I.O. Chukayeva. Ekonomika Ukrayiny‘. – 2001. - № 2. – 84-86 s.

13. Postanova kabinetu ministriv Ukrayiny‘. Pro zatverdzhennya Programy‘ poetapnogo pry‘py‘nennya vy‘kory‘stannya ety‘l‘ovanogo benzy‘nu v Ukrayini: postanova № 1825 [pry‘jnyato Verxovnoyu Radoyu 1 zhovtnya 1999 roku]. – K.: Leonorm, 2002. – 24 s.

Отримана/Received : 4.2.2018 р. Надрукована/Printed :24.3.2018 р.
Стаття рецензована редакційною колегією