

УДК 666.3-127.7

# МНОГОСЛОЙНЫЕ МИКРОФИЛЬТРУЮЩИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ИНИЦИИРУЕМОЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

© Н.Н. Гудилович, канд. техн. наук Ю.Г. Павлюкевич

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Разработаны микрофильтрующие многослойные материалы с каталитическим покрытием, полученным с применением метода инициируемой экзотермической реакции в системах  $Al_2O_3-MnO_2$ ,  $Al_2O_3-Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3-CuO$ ,  $Al_2O_3-ZnO$ . Выполнены термодинамические расчеты и анализ химических взаимодействий, происходящих при синтезе материала. Исследована структура, фазовый состав, проведен анализ изотерм адсорбции и десорбции азота полученных материалов. Выполнен термический анализ, определена открытая пористость, коэффициент проницаемости и механическая прочность многослойной микрофильтрующей керамики.

**Ключевые слова:** микрофилтрация, корундовая керамика, кремнийорганическая смола, экзотермический синтез, проницаемость, многослойная мембрана.

The microfiltration multilayer materials with a catalytic coating based on  $Al_2O_3-MnO_2$ ,  $Al_2O_3-Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3-CuO$ ,  $Al_2O_3-ZnO$  obtained by the method of initiated exothermic reaction were developed. Thermodynamic calculations and analysis of chemical interactions during the materials synthesis were carried out. The structure, phase composition, structure and isotherms of adsorption and desorption of the materials were investigated. Thermal analysis of synthesized materials was carried out, open porosity, permeability coefficient and mechanical strength of the materials were studied.

**Keywords:** microfiltration, corundum ceramics, organosilicon resin, exothermic synthesis, permeability, multilayer membrane.



Гудилович Н.Н.



Павлюкевич Ю.Г.

## 1. Введение

Пористые проницаемые керамические материалы широко используются во многих отраслях промышленности в качестве рабочих элементов фильтрующего оборудования периодического и непрерывного действия. Современные керамические мембраны представляют собой высокотехнологичные изделия с многослойной структурой, строго заданными характеристиками пористости и каталитической активностью [1].

В настоящее время в промышленности наибольший интерес представляют процессы микро- и ультрафилтрации, в том числе при водоподготовке. Актуальной задачей при очистке подземных вод является повышение эффективности процесса за счет объединения процессов филтрации, обезжелезивания, а также удаления клеточных микроорганизмов. Одним из перспективных материалов для создания микрофилт-

рующих изделий обладающих биоцидными свойствами является керамические материалы на основе систем  $Al_2O_3-CuO$ ,  $Al_2O_3-ZnO$ ; каталитической активностью окисления железа ( $\{Fe^{+2}\}_{aq} \rightarrow Fe^{+3}\downarrow$ ) — керамика, полученная на основе систем  $Al_2O_3-MnO_2$ ,  $Al_2O_3-Fe_2O_3$  [2]. Керамические материалы, полученные в системах  $Al_2O_3-R_xO_y$ , где  $R_xO_y - ZnO, CuO, Fe_2O_3, MnO_2$ , обладают высокой механической прочностью, химической устойчивостью, огнеупорностью и термостойкостью. Основным недостатком керамических материалов на основе оксида алюминия являются высокие температуры спекания, что обуславливает необходимость введения активных добавок и связующих, активизирующих процессы спекания.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения при сниженных температурах обжига пористых проницаемых микро- и ультрафильтрую-

щих материалов с каталитической активностью, а также изучение физико-химических свойств и процессов структурообразования в материале.

## 2. Материалы и методы исследования

Многослойные керамические мембраны состоят из подложки с крупными порами, одного или несколько промежуточных слоев (если необходимо) и мембранного слоя, определяющего размер отделяемых частиц. Пористые проницаемые подложки имеют значительную толщину для обеспечения механической прочности многослойным керамическим мембранам, однако благодаря крупнопористой структуре обладают высокой проницаемостью [3].

Создание многослойных керамических мембран включает в себя несколько этапов: получение макропористой подложки, синтез и нанесение мембранного покрытия.

В качестве материала подложек для получения микро- и ультрафильтрующих изделий выбрана корундовая керамика, которая обладает набором высоких физико-химических свойств: химическая устойчивость, высокая механическая прочность, термостойкость и широкий диапазон температур эксплуатации. Для синтеза корундовых подложек как наполнитель применялся электрокорунд белый марки 25А ГОСТ 28818, фракция наполнителя — 63—100, 100—250 и 250—500 мкм. В качестве связующего использовалась кремнийорганическая смола.

Кремнийорганическая смола в количестве 2,5—12,5 % смешивалась с наполнителем до образования однородного пресс-порошка. Прессование осуществлялось на гидравлических прессах при давлении 60 МПа. Образцы подвергались обжигу в лабораторной электрической печи фирмы «Nabertherm» (Германия) при температурах 1100—1350 °С, с выдержкой при максимальной температуре в течение 1—3 ч.

Тонкодисперсные порошки для получения мембранных покрытий были синтезированы методом инициируемой экзотермической реакции (Solution combustion synthesis). Реакционная смесь состояла из гомогенно распределенных солей металлов, взятых в стехиометриче-

ском соотношении, и органического вещества. Нитраты металлов использованы в качестве окислителя, а органическое соединение (мочевина) — в качестве восстановителя (топлива). Реакционную смесь упаривали до образования прекурсора, который затем подвергали термообработке, в процессе которой происходила экзотермическая реакция, сопровождаемая выделением большого количества газа и тепла.

Для получения тонкодисперсных материалов в системах  $Al_2O_3-R_xO_y$  использовались соли  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и мочевина ( $CH_4N_2O$ ). Все реактивы были марки «ч.д.а.». Добавка вводилась в количестве, мол. %: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0.

Приготовленные растворы подвергались термообработке при 500 °С в течение 10 мин в лабораторной электрической печи фирмы «Nabertherm», при которой инициировалась экзотермическая реакция с образованием тонкодисперсных порошков. Порошки применялись для приготовления водных суспензий влажностью 40—45 %, из которых методом пленочного литья наносились мембранные покрытия на поверхность обожженных подложек. Образец с нанесенным покрытием подвергался сушке в сушилке SNOL (Литва) при температуре 95 °С в течении 3 ч, затем поступал на обжиг. Обжиг производился в лабораторной электрической печи фирмы «Nabertherm» при температурах 1200—1300 °С, с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

Определение механической прочности при сжатии проводилось на прессе гидравлическом марки Walter + baiag серии LFM 100 (Швейцария). Для испытаний готовили цилиндрические образцы высотой 45—50 мм и диаметром 20 мм. Нагружали образцы до полного разрушения со скоростью 2 МПа/мин.

Определение кажущейся пористости, плотности, водопоглощения синтезированных материалов выполняли по ГОСТ 2409 методом насыщения и гидростатического взвешивания.

Изучение изотерм адсорбции и десорбции азота, определение удельной поверхности материалов, исследование типа и характера пористости осуществлялось на приборе NOVA 2200 (Quantachrome Corp., США).



Термический анализ исследуемых образцов проводился на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F3 Pegasus (NETZSCH, Германия) в интервале температур 30–1350 °С, среда — аргон (Ar).

Инфракрасный спектроскопический анализ выполнялся на ИК-Фурье спектрометре NEXUS E.S.P. (Thermo Scientific, США), оснащенный алмазной кюветой и приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения для анализа твердых и жидких проб. Спектральный диапазон: 200–4000 см<sup>-1</sup>.

Исследование структуры проводилось с применением метода электронной микроскопии, которая осуществлялась на сканирующем электронном микроскопе JEOL 7600F (Япония) с системой химического анализа EDXJED — 2201 JEOL.

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре D8 ADVANCED фирмы Bruker с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения при комнатной температуре в диапазоне углов 2Θ = 20–80°. Расшифровка дифрактограмм проводилась по рентгенометрической картотеке. Определялись углы отражения (Θ) и межплоскостные расстояния *d*, соответствующие дифракционным максимумам.

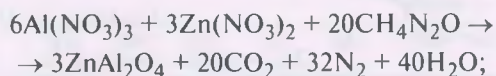
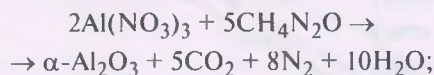
### 3. Результаты и их обсуждения

Метод инициируемой экзотермической реакции позволяет получать однородные тонкодисперсные материалы при сниженных температурах обжига за счет энергии экзотермического окислительно-восстановительного процесса типа горения [4]. Процесс сопровождается выделением большого количества тепла, в результате чего температура и состояние системы непрерывно меняется, что обуславливает сложности при описании взаимодействия между компонентами.

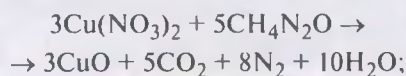
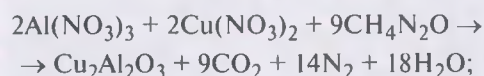
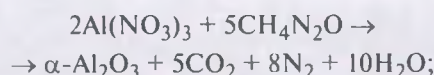
Для прогнозирования продуктов экзотермических реакций выполнены термодинамические расчеты и анализ химических взаимодействий в системах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—R<sub>x</sub>O<sub>y</sub> при температурах 1000–1400 °С в атмосфере воздуха при давлении 101 325 Па. Термодинамический анализ выполнен с использованием программного комплекса THERMO, разработанного специально для исследования экзотермических процессов в Институте структурной макрокинетики и проб-

лем материаловедения РАН (ИСМАН) в Черноголовке (Россия). Результаты анализа позволили установить термодинамически возможные процессы:

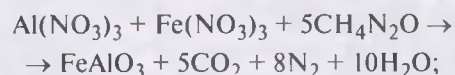
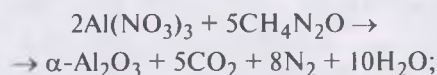
1) система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZnO:



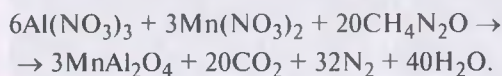
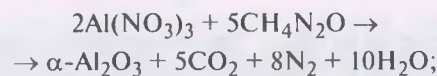
2) система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CuO:



3) система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



4) система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MnO<sub>2</sub>:

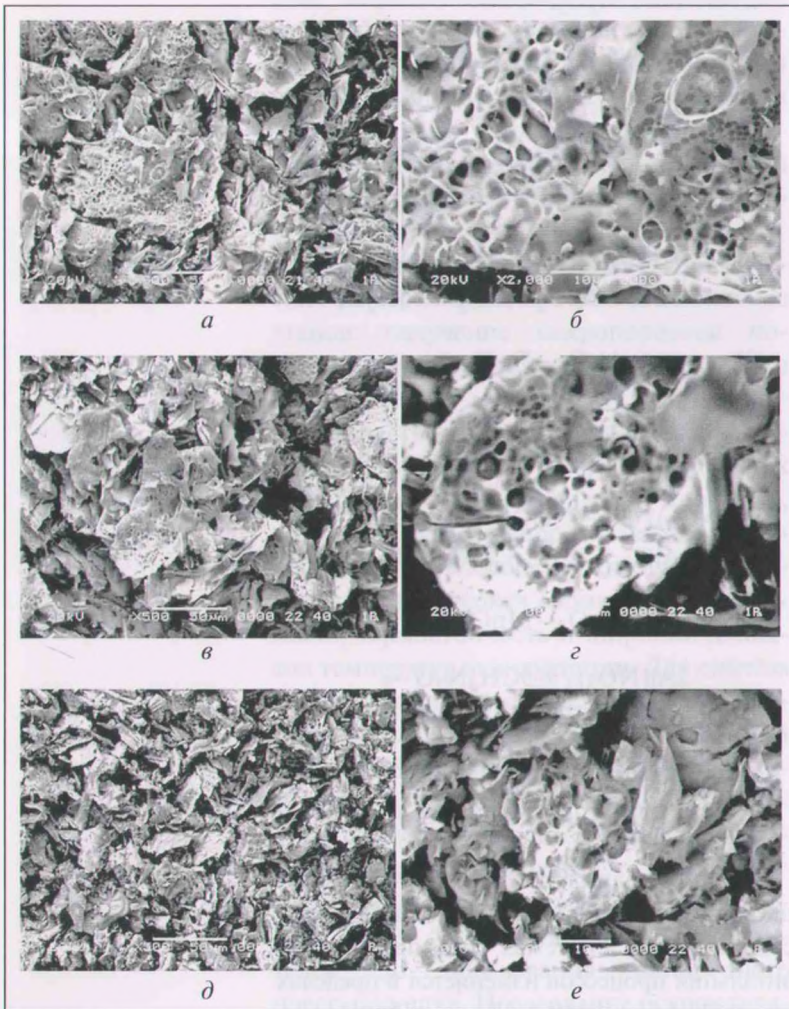
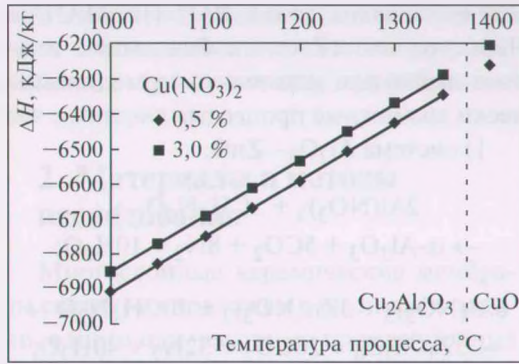


При термодинамических расчетах процессов взаимодействия компонентов в рассматриваемых системах установлено, что энтальпия процессов изменяется в пределах от –6202,2 до –6910,2 кДж/кг и определяется температурой, при которой происходит экзотермическая реакция, составом, а также природой исходных веществ. Высокое содержание нитрата алюминия в исходных смесях обусловило близость значений энтальпии химических процессов, происходящих в рассматриваемых системах при соответствующих температурах процесса и содержания добавки.

Зависимость энтальпии реакции от температуры процесса в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CuO представлена на рис. 1.

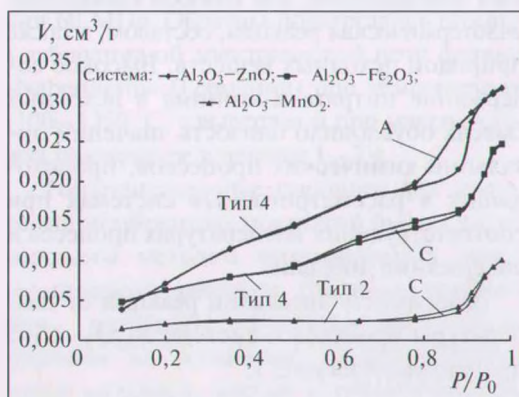


**Рис. 1.**  
Зависимость энтальпии реакции в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$  от температуры процесса



**Рис. 2.**  
Структура порошков, синтезированных в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$  (а),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$  (б),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$  (в)

**Рис. 3.**  
Изотермы сорбции и десорбции азота порошками, синтезированными в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—R}_x\text{O}_y$



В ходе термодинамического анализа установлено, что в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$  температура оказывает решающее влияние на ход реакции между  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ . При температурах до  $1400^\circ\text{C}$  образуется алюминат меди  $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ , а при более высоких температурах —  $\text{CuO}$  (см. рис. 1).

Структура порошков, синтезированных в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—R}_x\text{O}_y$ , представлена пористыми агрегатами чешуйчатой формы. Средний диаметр агрегатов составляет  $10\text{—}40\ \mu\text{m}$  при толщине  $0,1\ \mu\text{m}$ , пористость —  $40\text{—}50\%$ , средний эквивалентный диаметр поровых каналов —  $1\text{—}4\ \mu\text{m}$ . На рис. 2 а, б, в представлена структура порошков, синтезированных в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$  соответственно.

Высокая плотность теплового потока в процессе термообработки прекурсора при температуре  $500^\circ\text{C}$  обуславливает протекание процесса кипения раствора в пленочном режиме, который характеризуется образованием тонких многослойных пленок по всему объему смеси. Многослойная пленочная структура смеси сохраняется до достижения температуры инициирования, при которой происходит экзотермическое взаимодействие компонентов, сопровождающееся разрушением пленок при интенсивном газовыделении с образованием пористых чешуйчатых агрегатов. Совокупность рассмотренных физико-химических процессов, происходящих при проведении инициируемого экзотермического синтеза, обуславливает структуру полученных порошков (рис. 2).

Для характеристики пористости синтезированных порошков выполнен анализ изотерм сорбции и десорбции азота образцами (рис. 3).

Анализ изотерм сорбции и десорбции азота, представленных на рис. 3, позволил установить, что частицы, полученные в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , имеют поры в широком непрерывном диапазоне от мезо- до макропор. Характер кривых для порошков, синтезированных в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$ , свидетельствует о макропористой структуре материала. Известно, что введение в корундовую керамику иона  $\text{Mn}^{4+}$ , ионный радиус которого  $0,052\ \text{nm}$ , приводит к образованию твердого раствора внедрения и снижению температуры спекания до  $1450\text{—}1550^\circ\text{C}$  [5].



Предположительно, материал в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$  при экзотермическом синтезе достигает температур спекания, что сопровождается снижением пористости, которое происходит в первую очередь за счет исчезновения мелких пор. Гистерезис типа С на изотермах порошков, полученных в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , характеризует наличие пор клиновидной формы в материалах; гистерезис типа А — пор цилиндрической формы для порошков, синтезированных в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$  [6]. Удельная поверхность порошков, полученных в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$  составляет  $42 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$  —  $33 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$  —  $27 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$  —  $12 \text{ м}^2/\text{г}$ .

С целью изучения процессов протекающих при нагревании синтезированных материалов проведен термический анализ. Результаты дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК) синтезированных порошков, содержащих 3 % добавки, приведены на рис. 4.

Анализ порошков, полученных в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ , позволил выявить наличие экзо- и эндотермических эффектов: в интервале температур  $850\text{—}940 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдаются термические эффекты, предположительно обусловленные процессами образования алюминатов меди; эндотермический эффект при  $1190\text{—}1210 \text{ }^\circ\text{C}$  связан с разложением оксида  $\text{CuO}$  с формированием  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; эндотермический эффект выше  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , можно объяснить протеканием процессов образования жидкой фазы в областях эвтектических составов (см. рис. 4) [7]. При исследовании порошков, полученных в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ , не наблюдаются термические эффекты в интервале температур  $20\text{—}1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о завершении процессов химического взаимодействия и фазовых превращений при экзотермическом синтезе.

Рентгенофазовый анализ порошков, синтезированных в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—R}_x\text{O}_y$ , позволил установить преобладающую фазу корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также алюминаты  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAlO}_3$ ,  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  в соответствующих системах. Для образцов, полученных в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ , помимо кристаллических фаз  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружен тенорит  $\text{CuO}$ , что подтверждает результаты термодинамических расчетов. Исследование материалов

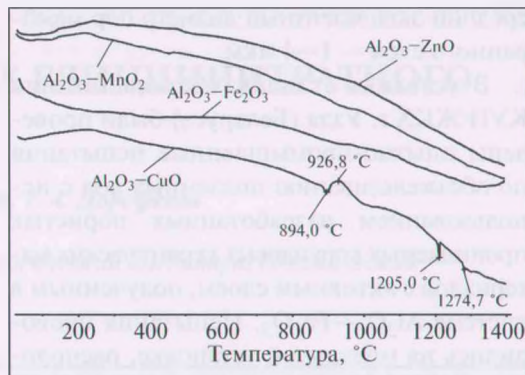


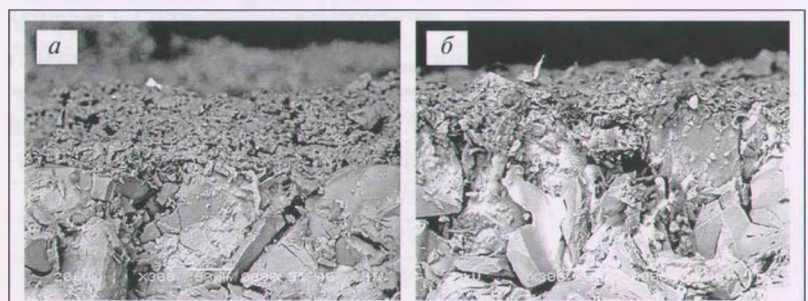
Рис. 4. Кривые ДСК порошков, синтезированных в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—R}_x\text{O}_y$

методом ИК-спектроскопии позволило зафиксировать сильные полосы поглощения характерные для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что свидетельствует о полном протекании полиморфных превращений оксида алюминия в течение короткого промежутка времени благодаря достижению температурам выше  $1300\text{—}1400 \text{ }^\circ\text{C}$  при экзотермической реакции.

Структура изготовленных многослойных микрофильтрующих материалов с покрытиями, синтезированными в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—R}_x\text{O}_y$ , изображена на рис. 5. Керамические мембраны представлены двухслойным пористым проницаемым материалом. Толщина мембранного покрытия составляет  $30\text{—}60 \text{ мкм}$ , наблюдается проникновение частиц мембранного слоя в поры подложки на глубину  $10\text{—}20 \text{ мкм}$ . Мембранное покрытие имеет однородную бездефектную структуру, которая повторяет морфологию применяемого порошка. Поровая структура покрытия представлена развитой сетью открытых каналообразующих макропор щелевидной формы, средний эквивалентный диаметр которых составляет  $1\text{—}4 \text{ мкм}$ .

Разработанные двухслойные микрофильтрующие материалы обладают следующими характеристиками: температура обжига —  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , механическая прочность при сжатии —  $17,59\text{—}22,31 \text{ МПа}$ , коэффициент проницаемости —  $(1,573\text{—}1,669) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ ,

Рис. 5. Структура синтезированных двухслойных микрофильтрующих керамических мембран при увеличении  $\times 300$ : а — покрытие, полученное в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$ ; б —  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$





средний эквивалентный диаметр пор мембранного слоя — 1–4 мкм.

В условиях станции обезжелезивания КУП ЖКХ г. Узды (Беларусь) были проведены опытно-промышленные испытания по обезжелезиванию подземных вод с использованием разработанных пористых проницаемых корундовых керамических материалов с активным слоем, полученным в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ . Испытания проводились на модельной установке, расположенной в здании фильтров обезжелезивания, которая представляет собой колонки диаметром 20 мм и высотой 1,7 м. Высота загрузки составляла: 0,5 м верхний каталитический слой и 1,0 м нижний фильтрующий слой. Полученные результаты свидетельствуют о том, что эффективность очистки подземных вод с использованием разработанных материалов составляет от 41,4 до 80,0 %. На основании полученных результатов можно сделать заключение о возможности использования многослойных керамических фильтрующих материалов с активным слоем, полученным в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ , для обезжелезивания подземных вод.

На базе лаборатории клеточных технологий Института физиологии НАН Беларуси проводятся исследования биоцидной активности двухслойных микрофильтрующих материалов с мембранным покрытием, полученным в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$ .

#### 4. Заключение

Метод инициируемой экзотермической реакции позволяет получать тонкодисперсные (удельная поверхность 12–42 м<sup>2</sup>) пористые корундовые материалы при сниженных температурах обжига (температура инициирования процесса 500 °С) в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$ .

Структура порошков, синтезированных в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—R}_x\text{O}_y$ , представлена пористыми агрегатами чешуйчатой формы. Средний диаметр агрегатов составляет 10–40 мкм при толщине 0,1 мкм, пористость — 40–50 %, средний эквивалентный диаметр поровых каналов — 1–4 мкм. Вы-

сокая плотность теплового потока в процессе термообработки прекурсора при температуре 500 °С обуславливает протекание процесса кипения раствора в пленочном режиме, который характеризуется образованием тонких многослойных пленок по всему объему смеси. Многослойная пленочная структура смеси сохраняется до достижения температуры инициирования, при которой происходит экзотермическое взаимодействие компонентов, сопровождающееся разрушением пленок при интенсивном газовыделении с образованием пористых чешуйчатых агрегатов.

Разработанные двухслойные микрофильтрующие материалы обладают следующими характеристиками: температура обжига — 1300 °С; механическая прочность при сжатии — 17,59–22,31 МПа; коэффициент проницаемости —  $(1,573\text{—}1,669) \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>; средний эквивалентный диаметр пор мембранного слоя — 1–4 мкм.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Burggraaf A.J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Elsevier science, 1996. 709 p.
2. Horst Angela K. Antimicrobial Effects of Metal Oxide Nanoparticles. The 2009 NNIN REU Research Accomplishments, 2009. P. 1–8.
3. Biesheuvel P.M., Henk V. Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress. Journal of Membrane Science, 1999. P. 141–152.
4. Patil K.C. Chemistry of nanocrystalline oxide materials combustion synthesis, properties and applications. World Scientific Publishing, 2008. 362 p.
5. Евтеев А.А., Макаров Н.А. Закономерности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками. Успехи в химии и химической технологии, № 7, 2009. С. 53–58.
6. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
7. Ching-Yao Hu., Kaimin S., James O.L. Formation of copper aluminate spinel and cuprous aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge. Journal of Hazardous Materials, 2010. P. 399–404.