

- А. В. Рибачук // Науковий вісник Національного медичного університету імені О. О. Богомольця. – 2010. – №1. – С. 169-179.
7. Гресь, О. В. Композити на основі акрилатних кополімерів і частинок срібла [Текст] / О. В. Гресь, Є. В. Лебедев, В. О. Климчук, В. Ф. Матюшов, С. В. Головань // Український хімічний журнал. – 2009. – Т.75, №5. – С. 55-59.
8. Семенюк, Н. Наповнені гідроксіапатитом композиційні полімерні матеріали для заміщення кісткової тканини [Текст] / Н. Семенюк, О. Сірий, О. Галишин, І. Солоха, В. Скорохода // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 452–455.
9. Селякова, В. Методи аналізу акрилатів і метакрилатів [Текст] / В. Селякова, Ю. Кашеварова. – М.: Хімія, 1982. – 170 с.
10. Дубяга, В. П. Полімерні мембрани [Текст] / В. П. Дубяга, Л. П. Перепечкин, Е. Е. Каталевский. – М.: Хімія, 1981. – 232 с.
11. Suberlyak, O. Complex PVP-Meⁿ⁺ – active catalyst of vinyl monomers polymerization [Text] / O. Suberlyak, V. Skorokhoda, O. Grytsenko // Mat. polimerowe i ich przetworstwo. – Wyd. politechniki Czestohowskiej, 2004. – P. 140-145.
12. Skorokhoda, V. Matrix polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate in the presence of polyvinylpyrrolidone in permanent magnetic field [Text] / V. Skorokhoda // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – V. 4, №3. – P. 191-196.
13. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия серебра [Текст] / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с.

В роботі показана ефективність використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для одержання нанодисперсних пігментів різної кольорової гами. Встановлено вплив початкового значення рН, часу обробки та електричних параметрів плазмохімічної установки на основні технологічні властивості пігментів. Досліджено кольорові характеристики одержаних продуктів. Визначено їх фазовий склад

Ключові слова: пігменти, магнетит, гетит, одержання, контактна нерівноважна низькотемпературна плазма

В работе показана эффективность использования контактной неравновесной низкотемпературной плазмы для получения нанодисперсных пигментов разной цветовой гаммы. Установлено влияние начального значения рН, времени обработки и электрических параметров плазмохимической установки на основные технологические свойства пигментов. Исследованы цветовые характеристики полученных продуктов. Определен их фазовый состав

Ключевые слова: пигменты, магнетит, гетит, получение, контактная неравновесная низкотемпературная плазма

УДК 666.291:533.9

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27705

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНТАКТНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ

А. А. Пивоваров

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: apivo@fm.ua

Л. А. Фролова

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: domosedi@i.ua

Е. Г. Цепич

Аспирант*

М. И. Воробьева

Ассистент*

*Кафедра технологии неорганических веществ и экологии

Украинский государственный химико-технологический университет

пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина, 49005

E-mail: Rita-vorobyova@yandex.ru

1. Введение

С развитием цивилизации спектр областей применения железоксидных пигментов значительно расширился. Сегодня синтетические оксиды являются

наибольшей группой цветных пигментов по объемам потребления. Оксиды и оксигидрооксиды железа одни из наиболее распространенных типов неорганических пигментов. Оксиды железа долговечны, экономичны, не оказывают влияние на окружающую среду,

безопасны для здоровья и широко доступны. Кроме минеральных оксидов железа широко используются синтетические.

Пигменты нашли свое применение в производстве как жидких (водоэмульсионных и органорастворимых), так и порошкообразных красок. Из-за отличной красящей способности железоксидные пигменты добавляются в декоративные краски для получения разных оттенков всей гаммы цветов, а благодаря прекрасным защитным свойствам и антикоррозионной стойкости, такие пигменты применяются при производстве красок для защиты поверхностей.

Синтетические железоксидные пигменты обеспечивают красивую насыщенность и равномерность цвета и имеют такие основные цвета: желтый, красный, черный, коричневый, оранжевый [1]. Широкое применение обуславливает необходимость синтеза высокодисперсных пигментов с заданными свойствами.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В настоящее время используются различные технологии их получения: осаждения, соосаждения, керамическая, золь-гель, плазмохимическая, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [2–7]. Основным является высокотемпературный синтез, значительным недостатком которого является ухудшение технологических параметров при печной обработке. Перспективными технологиями, позволяющими получить пигменты с заданными составом и свойствами, являются методы, использующие контактную неравновесную плазму (КНП) [8–11]. Основой процесса является использование КНП, формирующейся между электродом в газовой фазе и поверхностью жидкости, в которую погружен другой электрод. В связи с этим, актуальным представляется всестороннее исследование возможности получения наноразмерных оксидных и гидроксидных соединений железа из водных растворов и суспензий с использованием КНП.

Анализ ряда публикаций и патентов по синтезу дисперсных пигментов на основе оксидов железа [3–14] показывает, что исследователи продолжают поиски новых способов получения, учитывая все возрастающие объемы их потребления. Так, в работе [2] разработана технология жидкофазного способа получения нанокомпозитов α -Fe₂O₃/ γ -Fe₂O₃, дающая возможность получить смесь маггемита и гематита, без использования высокотемпературной стадии. Один из самых перспективных – получение путем осаждения гидроксида с последующим его окислением. О сложности процесса окисления двухвалентного железа в водных растворах воздухом приведена информация в работе [3]. При окислении суспензии гидроксида железа (II) происходит образование кристаллического осадка оксигидроксида или оксида железа (III). Фазовый и дисперсный состав осадка в значительной степени зависит от режима ведения процесса окисления: природы используемого окислителя, скорости окисления, температуры, pH начала окисления, концентрации осаждающего агента и исходного раствора соли [8–12]. Большинство исследователей подробно

изучали условия получения черного железоксидного пигмента различными способами [4–6]. Условия получения желтого, красного, коричневого железоксидных пигментов по известным технологиям приведены в работах [8–13].

Авторы [14] приводят диаграмму зависимости фазового состава осадка от параметров синтеза в координатах $T=Inv$. В качестве окисляющего агента использовался воздух. Перспективным является использование в качестве окислителя перекиси водорода [15]. Однако, как выяснилось, скорость окисления как фактор, влияющий на фазовый состав осадка, можно изменять путем регулирования режимов проведения процессов. Например, возможно использование сонохимического синтеза [16]. Отсутствуют работы, изучающие влияние КНП на процесс окисления соединений железа. Задачей данного исследования является установление взаимосвязи основных параметров синтеза и фазового состава образующегося осадка (он определяет цветовые характеристики пигмента). Выявление основных закономерностей окисления с помощью КНП дает возможность выбрать оптимальные условия его осуществления и получать продукты с необходимыми свойствами.

3. Цель и задачи исследования

Целью исследований, результаты которых приведены в данной статье, было установление возможности использования КНП для получения железосодержащих пигментов различной цветовой гаммы, выбор оптимальных режимов проведения технологического процесса.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

- определение схемы реакций, протекающих под воздействием КНП;
- установление зависимости фазового состава в от условий проведения синтеза с использованием рентгенофазового и спектрального методов анализа и проведение сравнительного анализа.

4. Методика получения и исследования свойств железоксидных пигментов

С целью снижения энергозатрат, температуры и времени синтеза при получении пигментов разнообразной цветовой гаммы, в данной работе использован метод осаждения гидроксидов с последующей обработкой суспензии контактной неравновесной плазмой, промывкой, сушкой и, если необходимо, обжигом.

Для исследования готовились модельные растворы сульфата железа с концентрацией 0,01–0,5 моль/л. Золь гидроксида, полученный при осаждении щелочью, обрабатывали контактной низкотемпературной неравновесной плазмой в лабораторной плазмохимической установке, которая состоит из однополого плазменного реактора дискретного типа, повышающего трансформатора, трансформатора зажигания, вакуум-насоса. После обработки полученные осадки были промыты и высушены для дальнейшего исследования.

Плазмохимическую обработку суспензий проводили в газожидкостном плазмохимическом реакторе периодического действия. Реактор выполнен из стекла и оснащен внешней рубашкой для термостатирования обрабатываемой среды. Electroды из нержавеющей стали размещаются в нижней и верхней части реактора. В реактор заливали 40 см³ суспензии, регулировали положение анода таким образом, чтобы расстояние между его нижней основой и поверхностью жидкости составляло 10,0–50,0 мм. Образованный в результате пробоя столб плазмы являлся инструментом обработки. Для получения плазменного разряда давление в реакторе поддерживали 0,01–0,08 МПа. На электроды подавали постоянный ток с напряжением в диапазоне 500–600 В, величина которого варьировалась таким образом, чтобы сила тока в цепи составляла 100–150 мА.

Рентгенограммы пигментов получали на приборе ДРОН – 2.0 в монохроматизованном медном излучении с никелевым фильтром. Определение цветовых характеристик и чистоты цвета проводили с помощью спектрофотометра "Спектротон". За изменением среды раствора наблюдали через равные промежутки времени при помощи рН-метра – рН-150МИ.

5. Экспериментальные данные по выбору оптимальных режимов получения пигментов на основе оксигидроксидов и оксидов железа

Авторами работ [17, 18] было установлено изменение основных физико-химических характеристик растворов под воздействием КНП.

При наложении электрического поля или влияния излучения в газовой смеси образуются пары разрядов – электрон и первичный положительный ион. При облучении воды ионизированным излучением возможные следующие реакции, приведенные в табл. 1.

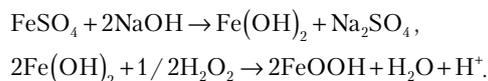
Таблица 1

Схема протекающих реакций

№ п/п	Реакция	Константа скорости, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹
1	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_1 = 8 \cdot 10^9$
2	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_2 = 2,0 \cdot 10^{10}$
3	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$k_3 = 3,6 \cdot 10^{-2}$
4	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k_4 = 1,4 \cdot 10^{11}$
5	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$k_5 = 2,6 \cdot 10^{-5}$
6	$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k_6 = 2,0 \cdot 10^{10}$
7	$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	$k_7 = 1,0 \cdot 10^{10}$
8	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^-$	$k_8 = 3,0 \cdot 10^9$
9	$\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_9 = 1,6 \cdot 10^6$
10	$\text{O}_3^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$k_{10} = 8,9 \cdot 10^5$
11	$\text{O}_3^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H} + \text{OH}^-$	$k_{11} = 2,5 \cdot 10^5$

Фиксирующееся в процессе обработки КНП снижение значений рН дает основание предположить, что основной реакцией при повышенных значениях рН в схеме является первая реакция.

Т.е. именно формирование пероксида водорода H_2O_2 , является основным в механизме синтеза соединений железа (III) по реакциям:



По данным зависимости фазового состава продуктов, образующихся при окислении гидроксида железа (II), от параметров синтеза построена диаграмма системы (рис. 1), на которой в координатах рН–время плазменной обработки отображены области преобладающего образования каждой из фаз.

В ходе исследования установлены основные тенденции изменения фазового состава твердой фазы от условий синтеза.

Выяснено, что конечным продуктом окисления гидроксида железа (II) в зависимости от параметров синтеза могут быть оксигидроксид железа (III) α – модификации, магнетит, или гидроксид железа (II).

Фазовый состав получаемого продукта в значительной мере зависит от рН раствора. С увеличением рН от 6 до 10 при одинаковых параметрах синтеза регистрируется такая последовательность фазообразования: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – α - FeOOH – Fe_3O_4 . При дальнейшем увеличении рН раствора образуется Fe_3O_4 .

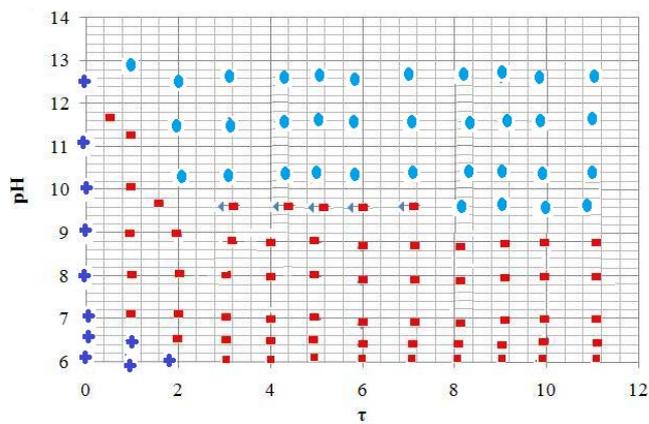


Рис. 1. Зависимость фазового состава осадка, получаемого в системе FeSO_4 – NaOH – H_2O , от времени обработки КНП и рН: \blacksquare – $\text{Fe}(\text{OH})_2$; \blacksquare – α - FeOOH ; \bullet – Fe_3O_4

При изучении влияния электрических параметров плазмохимической установки на процесс формирования пигментов (рис. 2) было установлено, что с увеличением давления в плазмохимическом реакторе и увеличении межэлектродного расстояния наблюдается уменьшение степени превращения железа (II) в железо (III).

Для установления особенностей изменения окраски при изменении технологии получения пигментов, а также их прокаливании, реализовывали серию экспериментов. Условия проведения опытов и результаты

измерений цветовых характеристик пигментов приведены в табл. 2.

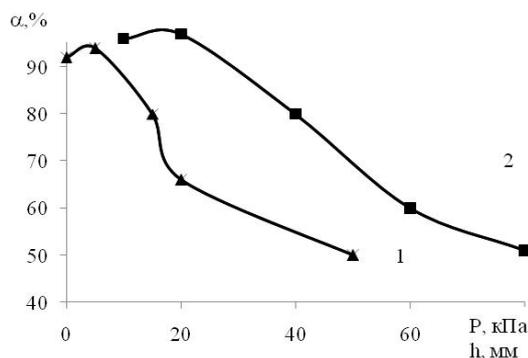


Рис. 2. Зависимость степени превращения от давления (2) и расстояния между катодом и анодом (1) в плазмохимическом реакторе (время обработки 5 мин)

Таблица 2

Цветовые характеристики пигментов при разных условиях синтеза

№ образца	Условия синтеза	КЗО, %	λ, нм	Р, %	цвет (визуальная оценка)
1	pH=8, время обработки 10 мин, сушка при 160 °С	36,49	588	69	желтая
2	pH=9, время обработки 10 мин, сушка при 160 °С	33,24	596	41	желто-зеленая
3	pH=11, сушка при 160 °С	26,15	591	16	черная
4	pH=12, обжиг 900 °С	25,23	595	34	красно-коричневая

6. Результаты исследования особенностей изменения окраски при изменении технологии получения пигментов и их обсуждение

Анализируя полученные данные (табл. 2), можно сказать, что цвет пигментов обусловлен фазовым составом образующихся гидроксидов и оксигидроксидов и оксидов железа. Желтый цвет образца № 1 отвечает образованию оксигидроксида железа α-модификации. Изменение насыщенности желтого цвета связано со значением pH исходного раствора. Причем, цветообразование происходит прямо пропорционально значению кислотности среды.

Чистота цвета Р (степень приближения данного цвета к чистому спектральному, выраженному в частях единицы) – одна из важных цветовых характеристик. Наибольшей чистотой обладают цвета спектра. Поэтому чистота всех спектральных цветов принимается за единицу, несмотря на их разную насыщенность. Наиболее насыщенный синий цвет, наименее – желтый. Особенно насыщенные цвета наблюдаются в спектре, который не содержит примесей белого или черного. Было установлено, что уменьшение начального значения pH, увеличивает чистоту цвета приблизительно на 20–25%.

При повышении температуры конечной термообработки до 900 °С образуется гематит, имеющий выраженный красно-коричневый оттенок.

Наиболее характерные рентгенограммы пигментов приведены на рис. 3.

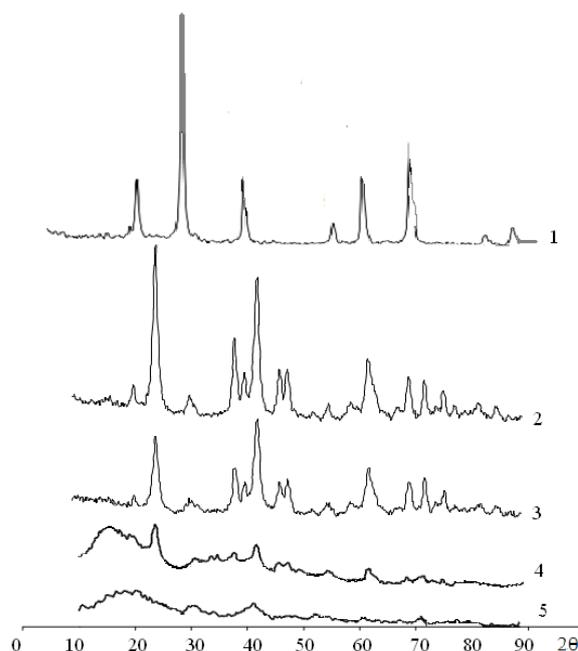


Рис. 3. Рентгенограммы порошков железосодержащих пигментов 1 – pH=11; 2 – pH=9; 3 – pH=8; 4 – pH=7; 5 – pH=6

Общим для всех рентгенограмм является элементный состав. Однако, различия в фазовом составе, а также степени кристалличности образцов определяют различия основных технологических свойств конечного продукта.

Низкие значения pH приводят к образованию аморфных осадков (кривые 4 и 5 рис. 3). Повышение pH ускоряет процесс окисления Fe(II) до трехвалентного и приводит к образованию гетита при pH=8 и pH=9 (кривые 3 и 2) и магнетита при pH=11 (кривая 1). Скорость процесса окисления определяется pH раствора при прочих равных условиях. Дополнительно изучали влияние концентрации исходных растворов на ход процесса окисления. Использование разбавленных исходных растворов приводит к образованию гетита и лепидокрокита. Концентрированные растворы сульфата железа и щелочного агента дают возможность получать маггемит и магнетит.

Условиями получения черного железоксидного пигмента являются высокие значения pH (11–12), желтого pH=9. Давление в реакторе во всех случаях необходимо поддерживать равным 10–20 кПа, межэлектродное расстояние 20 мм.

7. Выводы

Исследования показали, что контактная низкотемпературная неравновесная плазма обладает мощными окислитель-продуцирующими свойствами. При этом, варьируя исходное значение pH, концентрации солей и щелочи, и время обработки КНП, можно получать продукты, обладающие различными технологическими характеристиками.

С увеличением начального значения pH и времени обработки КНП уменьшается время окисления и образуются последовательно Fe(OH)₂ – α-FeOOH –

Fe₃O₄. По данным рентгеновского исследования при увеличении исходного значения pH суспензии степень кристалличности конечного продукта увеличивается. Использование разбавленных исходных растворов приводит к образованию оксигидроксидов. Концентрированные растворы сульфата железа щелочного агента дают возможность получать оксиды железа.

Для получения желтого пигмента на основе α-FeOOH необходимо использовать суспензию с исходным значением pH=8–9, время обработки НКП 5–10 мин. Образование магнетита (пигмента черного цвета) происходит при исходном pH -10–12,

время обработки 2–10 мин. Чем выше исходное pH, тем меньше время обработки НКП для получения магнетита. Высокотемпературная обработка (900 °C) приводит к образованию красного железоксидного пигмента на основе α-Fe₂O₃.

Фазовый и дисперсный состав оксидных соединений железа, полученных путем воздействия НКП, зависят от электрических параметров плазмохимической установки. Чем меньше давление в плазменном реакторе и расстояние от плоскости электрода до обрабатываемой жидкости, тем больше скорость окислительных реакций.

Литература

- Jolivet, J.-P. Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility [Text] / J.-P. Jolivet, E. Tronc, C. Chanéac // *Comptes Rendus Geoscience*. – 2006. – Vol. 338, № 6-7. – P. 488-497. doi:10.1016/j.crte.2006.04.014.
- Kotsyubynsky, V. O. Nanocomposite Materials α-Fe₂O₃ / γ-Fe₂O₃: Synthesis, Crystal and Magnetic Microstructure, Morphology [Text] / V. O. Kotsyubynsky, V. V. Mokliak, A. B. Grubiak, P. I. Kolkovsky, Al-Saedi Abdul Halek Zamil // *Journal Of Nano and Electronic Physics*. – 2013. – Vol. 5, No 1. – 01024 (8p).
- Gilbert, F. Synthesis of goethite from Fe(OH)₂ precipitates: Influence of Fe(II) concentration and stirring speed [Text] / F. Gilbert, P. Refait, F. Lévêque, C. Remazeilles, E. Conforto // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – Vol. 69, № 8. – P. 2124–2130. doi:10.1016/j.jpcs.2008.03.010.
- Спосіб отримання магнетиту [Текст] : пат. України № 54284, МПК С 01 G 49/08 / Ілюха М. Г., Барсова З. В., Цихановська І. В., Тимофеева В. П., Ведернікова І. О.; Українська інженерно-педагогічна академія. – № u 201002474; заявл. 05.03.2010; опубл. 10.11.2010, Бюл. № 21. – 3 с.
- Ілюха, М. Г. Нанохімічна технологія магнетиту [Текст] / М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. О. Ведернікова, І. В. Цихановська, В. П. Тимофеева // *Хімічна промисловість України*. – 2009. – № 5. – С. 37-41.
- Ілюха, Н. Г. Технологія виробництва і показателі якості харчової добавки на основі магнетиту [Текст] / Н. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. В. Цихановська, В. А. Коваленко // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2010. – №6/10(48). – С. 32-35. – Режим доступа: \www/URL: http://journals.uran.ua/ejet/article/view/5847
- Hosseini-Zoria, M. Effect of synthesis parameters on a hematite–silica red pigment obtained using a coprecipitation route [Text] / M. Hosseini-Zoria, F. Bondiolib, T. Manfredinib, E. Taheri-Nassaja // *Dyes and Pigments*. – 2008. – Vol. 77, № 1. – P. 53–58. doi:10.1016/j.dyepig.2007.03.006.
- Legodi, M. A. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste [Text] / M. A. Legodi, D. de Waal // *Dyes and Pigments*. – 2007. – Vol. 74, № 1. – P. 161–168. doi:10.1016/j.dyepig.2006.01.038.
- Mohapatra, M. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review [Text] / M. Mohapatra, S. Anand // *International Journal of Engineering, Science and Technology*. – 2011. – Vol. 2, № 8. – P. 127-146. doi:10.4314/ijest.v2i8.63846.
- Christensen, A. N. Nano size crystals of goethite, -FeOOH: Synthesis and thermal transformation [Text] / A. N. Christensen, T. R. Jensen, C. R. H. Bahl, E. DiMasi // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – Vol. 180, № 4. – P. 1431–1435. doi:10.1016/j.jssc.2007.01.032.
- Babes, L. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents: A Parametric Study [Text] / L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J. J. Le Jeune, P. Jallet // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – Vol. 212, № 2. – P. 474–482. doi:10.1006/jcis.1998.6053.
- Babincova, M. High-gradient magnetic capture of ferrofluids: implications for drug targeting and tumor embolization [Text] / M. Babincova, P. Babinec, C. Bergmann // *Naturforsch (Sect C)*. – 2001. – Vol. 56(9-10). – P. 909-911.
- Baker, A. S. J. A structural study of haematite samples prepared from sulfated goethite precursors: the generation of axial mesoporous voids [Text] / A. S. J. Baker, A. S. C. Brown, M. A. Edwards, J. S. J. Hargreaves, C. J. Kiely, A. Meagher, Q. A. Pankhurst // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – Vol. 10, № 3. – P. 761–766. doi:10.1039/a908346d.
- Фролова, Л. А. Условия получения черного железоксидного пигмента из отработанных травильных растворов [Текст] / Л. А. Фролова // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2012. – №4. – С. 125-127.
- Baldrian, P. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides [Text] / P. Baldrian, V. Merhautová, J. Gabriel, F. Nerud, P. Stopka, M. Hrubý, M. J. Beneš // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – Vol. 66, № 3-4. – P. 258–264. doi:10.1016/j.apcatb.2006.04.001.
- Bang, J. H. Sonochemical Synthesis of Nanosized Hollow Hematite [Text] / J. H. Bang, K. S. Suslick // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129, № 8. – P. 2242–2243. doi:10.1021/ja0676657.
- Пивоваров, А. А. Контактная неравновесная плазма как инструмент для обработки воды и водных растворов. Теория и практика [Текст] / А. А. Пивоваров, А. В. Кравченко, А. П. Тищенко, Н. В. Николенко и др. // *Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева*. – 2013. – Т. LVII, № 3-4. – С. 134–145.
- Кравченко, А. В. Низкотемпературный электролиз: теория и практика [Текст] / А. В. Кравченко, В. С. Кублановский, А. А. Пивоваров, В. П. Пустовойтенко. – Днепропетровск: «Акцент ПП», 2013. – 229 с.