

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ ПОСТОЯННОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

УДК 541.124

И. Г. Намятов, В. И. Бабушок

Институт химической кинетики и горения СО РАН,
630090 Новосибирск

Исследованы критические условия самовоспламенения под действием света постоянной интенсивности на примере реакции взрывного разложения озона. Получены $P - T$ -диаграммы самовоспламенения при различной интенсивности света. Для взрывного разложения озона характерна двустадийность процесса. Первая стадия отвечает фотохимической реакции, и ее протекание поддерживается действием света, вторая стадия — «темновому» протеканию реакции. При фотохимическом воспламенении наблюдаются высокие предвзрывные разогревы, превышающие характеристический интервал RT_0^2/E .

В последние годы наблюдается интерес к изучению влияния различных источников света на процессы горения, которое можно рассматривать как фактор управления процессом. Исследовались различные явления горения под действием излучения, например самовоспламенение [1], зажигание [2], безударное инициирование детонации (свазер-эффект) [3] и др. Имеется и практический интерес к изучению воспламенения под действием света. В последнее время разрабатываются фотохимические методы получения ряда химических продуктов в более мягких условиях (пониженные давления и температуры). Однако при воздействии света на реакционные системы возникает опасность воспламенения, которое может произойти даже при низких температурах [4].

При действии света на реакционную систему выделяют термохимическое и фотохимическое влияния. Термохимическое обусловлено дополнительным термическим разогревом за счет поглощения энергии излучения реакционной средой или сенсibiliзирующими добавками [5]. Фотохимическое действие вызвано распадом молекул при действии света и появлением новых активных частиц.

В настоящей работе исследуются особенности фотохимического теплового воспламенения на примере реакции распада озона под действием УФ-излучения постоянной интенсивности. Анализируется влияние интенсивности облучения на критические условия воспламенения.

Модель. Численное исследование фотовоспламенения проводилось в рамках нестационарной теории теплового взрыва [6]. Система уравнений включала дифференциальные уравнения химической кинетики и уравнение теплового баланса

$$\frac{dC}{dt} = A^+\omega, \quad c_v^+ C \frac{dT}{dt} = Q^+\omega - \frac{\chi S}{V}(T - T_0).$$

Здесь A — стехиометрическая матрица, ω — вектор скоростей стадий, T — температура

Кинетическая модель разложения озона

Реакция	A (моль см с)	n	E, К	ΔH, кДж/моль	Ссылка, примечание
1. $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2(^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$				101	[7]*
2. $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2(^1\Delta_g) + O(^3P)$				196	[7]*
3. $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2(^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$				258	[7]*
4. $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2(^3\Sigma_g^-) + O(^1D)$				291	[7]*
5. $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2(^1\Delta_g) + O(^1D)$				386	[7]*
6. $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2(^1\Sigma_g^+) + O(^1D)$				448	[7]*
7. $O_3 + M \rightarrow O_2 + O + M$	$4,4 \cdot 10^{14}$	0	11435	106,3	[8]**
8. $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$	$2,0 \cdot 10^{19}$	-2	0	-106,3	[8]**
9. $O_3 + O \rightarrow 2O_2$	$4,8 \cdot 10^{12}$	0	2060	-391,87	[9]
10. $O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + 2O(^3P)$	$7,2 \cdot 10^{13}$	0	0	-83,5	[9]
11. $O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2(^1\Sigma_g^-)$	$7,2 \cdot 10^{13}$	0	0	-581,6	[9]
12. $O(^3P) + M \rightarrow O(^1D) + O_2$	$8,64 \cdot 10^{14}$	0	22900	190	***
13. $O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(^1\Sigma_g^+)$	$1,5 \cdot 10^{13}$	0	67	-32,8	[7]
14. $O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(^1\Delta_g)$	$9,6 \cdot 10^{11}$	0	67	-95,4	[7]
15. $O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(^1\Sigma_g^-)$	$3,2 \cdot 10^{12}$	0	67	-189,7	[7]
16. $O_2(^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow O + 2O_2$	$1,3 \cdot 10^{13}$	0	0	-50,4	[10]
17. $O_2(^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_3$	$1,3 \cdot 10^{13}$	0	0	-62,6	[10]
18. $O_2(^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow O_2(^1\Sigma_g^-) + O_3$	$1,3 \cdot 10^{13}$	0	0	-156,9	[10]
19. $O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2 \rightarrow O_2(^1\Sigma_g^-) + O_2$	$2,4 \cdot 10^7$	0	0	-156,9	[10]
20. $O_2(^1\Sigma_g^+) + O \rightarrow O_2(^1\Sigma_g^-) + O$	$4,8 \cdot 10^{10}$	0	0	-156,9	[10]
21. $O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow O(^3P) + 2O_2(^1\Sigma_g^-)$	$3,1 \cdot 10^{13}$	0	2840	12,1	[9]
22. $O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow O_2(^1\Sigma_g^-) + O_3$	$2,6 \cdot 10^9$	0	0	-94,3	[7]
23. $O_2(^1\Delta_g) + O_2 \rightarrow O_2(^1\Sigma_g^-) + O_2$	$1,8 \cdot 10^6$	0	0	-94,3	[7]
24. $O_2(^1\Delta_g) + O \rightarrow O_2(^1\Sigma_g^-) + O$	$1,2 \cdot 10^8$	0	0	-94,3	[7]
25. $2O + M \rightarrow O_2 + M$	$1,9 \cdot 10^{13}$	0	-900	-498,42	[11]
26. $O_2 + M \rightarrow 2O + M$	$1,8 \cdot 10^{18}$	-1	59380	498,42	[11]

Примечание. A — предэкспонент, E — энергия активации.

* Для стадий 1–6 пороговая длина волны равна 1180, 611, 463, 411, 310, 267 нм соответственно.

** Эффективности третьего тела $E(O_3)/E(O_2) = 2,3/1$.

*** Константа вычислена из константы равновесия и константы обратной стадии.

смеси в реакторе, T_0 — температура стенок реактора, c_v — вектор теплоемкостей реагентов, Q — вектор удельных теплот стадий, C — вектор концентраций, χ — коэффициент теплоотдачи, S и V — соответственно площадь и объем реактора, индекс + означает транспонирование.

Кинетическая модель реакции разложения озона, представленная в статье в виде таблицы, включала 26 стадий с частицами: O_3 , $O_2(^1\Sigma_g^+)$, $O_2(^1\Delta_g)$, $O_2(^3\Sigma_g^-)$, $O(^3P)$, $O(^1D)$. В таблице использованы данные работ [7–11]. При моделировании принималось, что O_2 соответствует $O_2(^3\Sigma_g^-)$ и O — атому кислорода в основном состоянии $O(^3P)$. Исследование данной модели проводилось с целью анализа влияния различных процессов, в том числе и появляющихся при облучении. Численный анализ и сравнение скоростей стадий показали, что при аналитическом рассмотрении достаточно ограничиться схемой реакций, включающей стадии 1, 5, 7–12, 21, 22 (см. таблицу). «Темновому» случаю — протеканию реакции без освещения — соответствует модель из стадий 7–9. Рассматривалось действие постоянного потока УФ-излучения с длиной волны $\lambda = 310$ нм. Сечение поглощения $\sigma = 10^{-19}$ см² [7]. Квантовый выход по реакциям 1 и 5 принимался в соответствии с [7]: $\varphi = 0,5$. В этом случае суммарный квантовый выход по озону $\varphi(O_3) = 3,5$. С уменьшением длины волны

квантовый выход стадии 5 увеличивается и при $\lambda = 248\text{--}300$ нм составляет 0,9 [7]. Если принять, что квантовый выход стадии первичного фотораспада $\varphi_5 = 1$ и весь синглетный кислород расходуется только в стадии 21, суммарный квантовый выход $\varphi(\text{O}_3) = 5$. Для фотохимических реакций при слабом поглощении средняя скорость в единице объема $w = \sigma I \varphi(\text{O}_3)[\text{O}_3]/h\nu$, где I — интенсивность падающего света. Теплота фотохимических реакций равнялась энергии поглощенного кванта за вычетом энергии разрыва связи.

Расчеты проводились для сферического реактора диаметром $d = 5,6$ см, чтобы можно было сопоставить с экспериментальными данными, полученными в [12] с использованием аналогичного реактора. Моделирование проводилось в диапазоне температур $T_0 = 200\text{--}500$ К и давлений $p = 10\text{--}100$ Торр. Исходная смесь представляла собой чистый озон. Выбранный диапазон давлений позволял работать в приближении оптически тонкого слоя и не учитывать зависимость числа Нуссельта от числа Грасгофа. В расчетах учитывались температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности реакционной смеси. Численное моделирование проводилось с использованием программного комплекса [13].

Проводился анализ возможности цепного воспламенения под действием света за счет стадии $\text{O}(^1D) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{O}(^3P)$. Считая концентрацию озона постоянной, а концентрации $\text{O}(^1D)$ и $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ квазистационарными, можно получить следующее выражение для фактора разветвления φ :

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = w_0 + \varphi[\text{O}],$$

$$\varphi = [\text{O}_3] \left(\frac{2k_{10}k_{12}}{k_{10} + k_{11}} - k_9 - k_{12} \right) = \frac{[\text{O}_3]}{k_{10} + k_{11}} (k_{12}(k_{10} - k_{11}) - k_9(k_{10} + k_{11})).$$

Согласно данным [7] $k_{10} = k_{11}$ с точностью $\approx 30\%$. При $k_{10} < k_{11}$ разветвление отсутствует. Укажем на важность стадии 12 для возможности разветвленного процесса. Экспериментальные данные по величине данной константы отсутствуют. Ее значение было оценено из константы обратной стадии и константы равновесия. Если стадию 11 исключить из рассмотрения, то вследствие высокой энергии активации стадии 12 разветвленный процесс имеет место при $T > 1000$ К, т. е. в области теплового воспламенения.

Фактически отсутствие стадии продолжения цепи приводит как в «темновом», так и «световом» случаях к тому, что реакция распада озона не является цепной. Ее скорость полностью определяется зарождением активных центров. Продолжение цепи через образование колебательно-возбужденного атома кислорода O_2^* в реакции $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2^*$ (и далее $\text{O}_2^* + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$) мало. Вторая стадия протекает значительно медленнее релаксации O_2^* [14].

Результаты численного моделирования и обсуждение. На рис. 1 в виде $P - T$ -диаграммы представлены результаты численных расчетов самовоспламенения озона. Сравнение с экспериментальными данными [12] для «темнового» случая ($I = 0$) показывает хорошее согласие. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными [15] по кинетике медленного разложения озона в темноте тоже показывает удовлетворительное соответствие. Как видно из рис. 1, увеличение интенсивности света приводит к расширению области самовоспламенения. Например, при $I = 2 \cdot 10^{17}$ квант/(см² · с) и $p = 40$ Торр наблюдается снижение температуры самовоспламенения приблизительно на 130 К.

Анализ численных результатов показывает, что под действием света протекание процесса имеет двустадийный характер (рис. 2). Первая стадия — это фотохимическая ре-

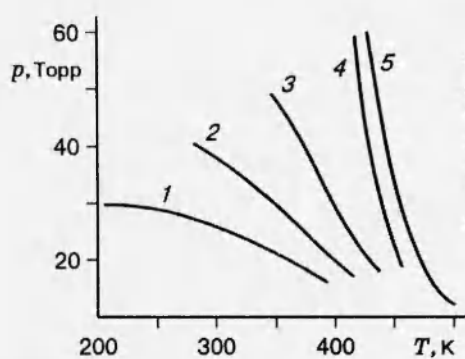


Рис. 1. $P - T$ -диаграмма самовоспламенения озона:
1-4 — расчет, 5 — эксперимент [12]; $I \cdot 10^{17}$ квант/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$):
1 — 3,2, 2 — 2,0, 3 — 1,0, 4, 5 — 0

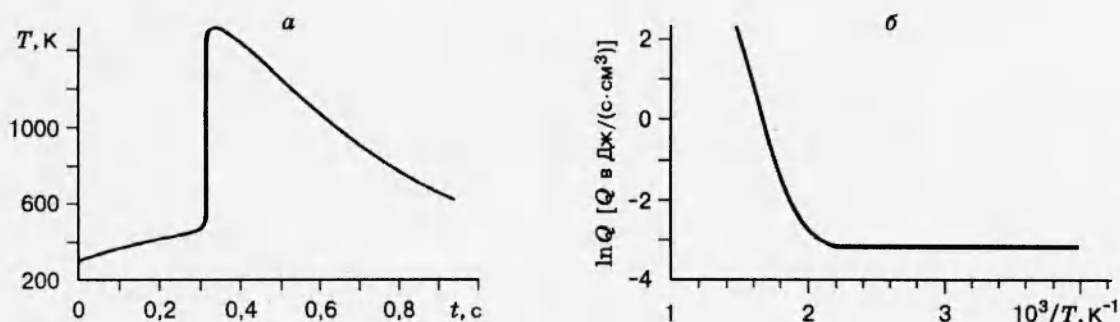


Рис. 2. Двустадийный характер фотохимического воспламенения озона при $T_0 = 250$ К, $p_0 = 30$ Торр и $I = 3,2 \cdot 10^{17}$ квант/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$):

a — временная зависимость температуры процесса разложения; *б* — температурная зависимость скорости тепловыделения

акция распада озона. Ее скорость определяется скоростью первичного акта фотораспада и зависит от интенсивности излучения. В зависимости от начальных условий (состав, давление, температура) и интенсивности возможен переход во вторую (взрывную) стадию. Скорость второй стадии определяется кинетикой «темновой» реакции. Таким образом, критические условия теплового взрыва под действием света определяются тем, насколько далеки начальные условия от предела воспламенения в «темновом» случае и от возможности его достижения за счет тепловыделения по ходу фотохимической реакции.

При действии непрерывного источника света образуются активные центры за счет первичного акта фотораспада, протекающего без энергии активации. Это говорит о том, что эффективная энергия активации первой (фотохимической) стадии близка к нулю. Вследствие небольшой энергии активации существенно увеличивается максимальный предвзрывной разогрев (рис. 3), который не ограничен величиной RT_0^2/E , как в случае «темновой» реакции, и определяется смещением предела самовоспламенения за счет действия света. Здесь E — эффективная энергия активации «темновой» реакции. На рис. 3 приведена зависимость максимального разогрева смеси ΔT_{max} от начальной температуры при разных интенсивностях. Разогревы при фотохимическом воспламенении значительно превышают характеристический температурный интервал для «темновой» реакции (~ 20 К). Для $I = 1 \cdot 10^{17}$ квант/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) максимальный разогрев составляет около 70 К. Температура самовоспламенения в «темновом» случае $T_* \approx 465$ К. Видно, что при $T_0 = T_* - \Delta T_{\text{max}} \approx 395$ К по ходу реакции достигается T_* и наблюдается переход в само-

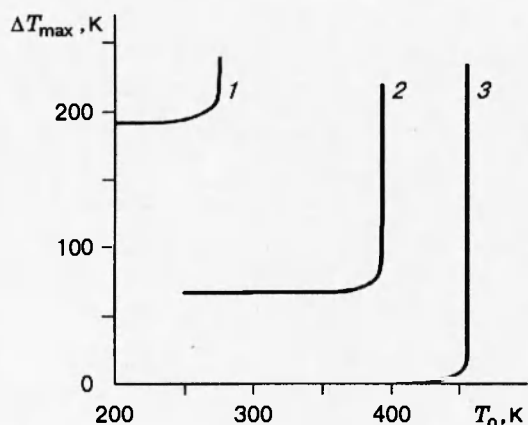


Рис. 3. Зависимость максимального разогрева от начальной температуры: $p_0 = 30$ Торр; $I \cdot 10^{17}$ квант/(см² · с): 1 — 3,2, 2 — 1,0, 3 — 0

воспламенение (см. рис. 3).

Критические условия. Квазистационарный анализ. Кинетическая модель разложения озона относительно проста. Это позволяет провести приближенное аналитическое рассмотрение. Считая концентрации атомов $O(^3P)$, $O(^1D)$ и $O_2(^1\Delta_g)$ квазистационарными, можно получить уравнение для брутто-кинетики распада озона:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = - \left(2K_1 + 3K_5 + \frac{2K_5K_{10}}{K_{10} + K_{11}} + \frac{K_5K_{21}}{K_{21} + K_{22}} \right) [O_3] - 2K_7[O_3][M].$$

С учетом уравнения теплового баланса система уравнений теплового взрыва в нестационарной постановке в безразмерном виде выглядит следующим образом:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -i\eta - \eta \frac{0,8\eta + 1,5}{2,3} \exp(\theta/(1 + \beta\theta)), \quad \gamma \frac{d\theta}{d\tau} = g\eta + \eta \frac{0,8\eta + 1,5}{2,3} \exp(\theta/(1 + \beta\theta)) - \alpha\theta, \quad (1)$$

где $\theta = (T - T_0)E_7/RT_0^2$; $\gamma = (RT_0^2/E_7)(c_v/Q) = 1/B$; $\beta = RT_0/E_7$; $\tau = 4,6K_7(T_0)[O_3]_0$; $\alpha = 1/Se = (\chi SRT_0^2)/(VE_7Q \cdot 4,6K_7(T_0)[O_3]_0^2)$; $\eta = [O_3]/[O_3]_0$; $i = (2K_1 + 5K_5)/(4,6K_7T_0[O_3]_0)$; $g = Q_i/Q$. Здесь B — безразмерный адиабатический разогрев, Se — параметр Семенова, i — приведенная интенсивность, g — отношение теплот «световой» и «темновой» стадий, Q и Q_i — теплоты соответственно «темновой» и «световой» реакций.

Параметры β и γ малы: $\beta \approx 3,5 \cdot 10^{-2}$ и $\gamma \approx 1,6 \cdot 10^{-3}$ при $T_0 = 400$ К. В случае $\beta \rightarrow 0$ и $\gamma \rightarrow 0$, не учитывая медленное выгорание исходного вещества, можно получить, что на пределе самовоспламенения критические значения параметра α связаны с приведенной интенсивностью уравнением

$$gi = \alpha_*(\ln \alpha_* - 1), \quad (2)$$

где α_* — критическое значение α . Видно, что увеличение интенсивности приводит к возрастанию α_* . При больших отклонениях от «темнового» предела при выводе соотношения (2) необходимо учитывать параметр β . Это связано с ростом безразмерного разогрева с увеличением отклонения. При учете β критическое условие имеет вид

$$gi = \frac{\alpha_*(\ln \alpha_* - 1)}{1 - \beta \ln \alpha_*}.$$

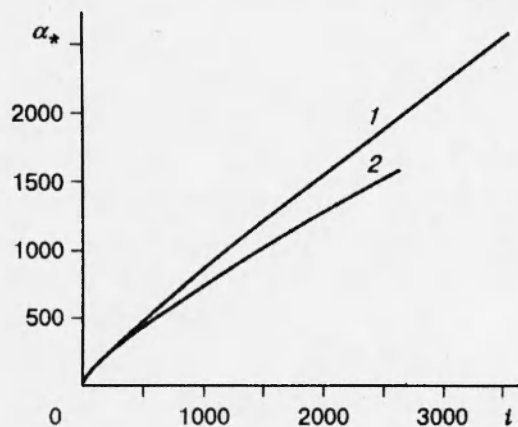


Рис. 4. Зависимость α_* от приведенной интенсивности:

1 — зависимость (2); 2 — численный расчет

Анализ уравнения медленной кривой $d\theta/d\tau = 0$,

$$\eta = \frac{\sqrt{(2,3gi + 1,5\exp(\theta/(1 + \beta\theta)))^2 + 7,36\alpha\theta\exp(\theta/(1 + \beta\theta)) - 2,3gi - 1,5\exp(\theta/(1 + \beta\theta))}}{1,6\exp(\theta/(1 + \beta\theta))},$$

показывает также, что рост интенсивности увеличивает α_* и максимальный предвзрывной разогрев.

Численный анализ системы (1) проводился на фазовой плоскости (θ, η) . В связи с тем, что в окрестности α_* решение системы имеет крайне сильную параметрическую чувствительность и неустойчивый характер траекторий, использовался метод, предложенный в [16]. В соответствии с [16], задача Коши (1) преобразовывалась к решению краевой задачи

$$\frac{d\theta}{d\eta} = \frac{g(\eta, \theta, \alpha)}{f(\eta, \theta)}.$$

В качестве краевых условий выбирались начальные условия $\theta = 0$ при $\eta = 1$ и условия, соответствующие максимальной температуре процесса $\theta = \theta_{\max}$ при $\eta = \eta_{\max}$. В силу непрерывной зависимости решения от параметра α всякому $\alpha > 0$ соответствует определенная траектория, содержащая точку $(\theta_{\max}, \eta_{\max})$, и заданному θ_{\max} соответствует единственное значение α . Значение η_{\max} легко определяется из условия экстремума температуры. При решении краевой задачи интервал разбивался на N частей, что приводило к системе N интегральных уравнений. Данная система с использованием формулы Симпсона 4-го порядка сводилась к системе нелинейных уравнений. Ее решение проводилось методом Ньютона — Канторовича. В качестве критического значения параметра α принималось такое значение, при котором траектория системы содержала в качестве своей части неустойчивое интегральное многообразие [17].

На рис. 4 представлены результаты расчетов критического значения α в зависимости от интенсивности света. Для сравнения приведена зависимость, рассчитанная по формуле (2). Видно, что выгорание исходного вещества за счет фотохимической реакции начинает сказываться при $i > 200$, а в диапазоне $i < 200$ выгорание исходного вещества практически не оказывает влияния в силу малости параметра γ .

Дополнительно отметим, что за счет поглощения света в систему дополнительно вводится тепло, и максимальный адиабатический разогрев при больших интенсивностях может заметно отличаться от $1/\gamma = B$. Увеличение теплового эффекта реакции описывается параметром g .

Заключение. В настоящей работе на примере реакции взрывного разложения озона исследовались закономерности фотохимического воспламенения под действием света постоянной интенсивности. Получена $P - T$ -диаграмма самовоспламенения для различных интенсивностей света. Увеличение интенсивности приводит к расширению области воспламенения и значительному росту максимальных предвзрывных разогревов. При фотохимическом воспламенении протекание реакции имеет двустадийный характер. Первая стадия является стадией медленного разогрева за счет фотохимического разложения озона, вторая отвечает термической реакции разложения. Критические условия определяются возможностью достижения предела для «темновой» реакции за счет тепловыделения фотохимической реакции при данной интенсивности света. Получена зависимость критического параметра Семенова от интенсивности облучения.

Авторы признательны за полезные обсуждения В. С. Бабкину и В. Н. Панфилову.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-10528).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бегишев И. Р., Смирнов С. Ю.** Воспламенение газовых смесей гексафторпропилена и кислорода при воздействии УФ-света // Журн. физ. химии. 1991. Т. 5, № 5. С. 1381–1883.
2. **Lavid M., Nachshou Y., Gulat S. K., Steveus J. G.** Photochemical ignition of premixed hydrogen/oxygen mixtures with ArF laser // Combust. Sci. Technol. 1994. V. 96. P. 231–245.
3. **Lee J. H., Knystautas R., Yoshikawa N.** Photochemical initiation of gaseous detonation // Acta Astronautica. 1978. V. 5. P. 971–982.
4. **Бегишев И. Р.** Воспламенение и распространение горения в кислород- и хлорсодержащих системах при действии света. Научные аспекты пожарной безопасности фотохимических процессов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: ВИПТШ МВД РФ, 1995. С. 44.
5. **Карлов Н. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С.** Лазерная термохимия. М.: Наука, 1992.
6. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
7. **Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., et al.** Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement IV // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21, N 6. P. 1148–1157.
8. **Steinfeld J. I., Adler-Golden S. M., Gallagher J. W.** Critical survey of data on the spectroscopy and kinetics of ozone in the mesosphere and thermosphere // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16, N 4. P. 911–951.
9. **De More W. B., Sander S. P., Golden D.M., et al.** Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling // Ev. N 11. JPL Publication 94-26. 1994. P. 273.
10. **Atkinson R., Baulch D. L., Cox R.A., et al.** Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement III // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18, N 2. P. 881–1097.

11. Baulch D. L., Drysdall D. D., Duxbury J., Grant S. J. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Butterworths, 1976. V. 3.
12. Ткаченко С. Н., Попович М. П., Филиппов Ю. В. Механизм взрывного взаимодействия озона и его смесей с водородом в газовой фазе // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № 1. С. 40-44.
13. Новиков Е. А., Шитов Ю. А., Бабушок В. И., Марьин Д. В. Комплекс программ для моделирования кинетики сложных химических реакций // Прямые и обратные задачи в химической кинетике. Новосибирск: Наука, 1993. С. 22-38.
14. Егорова Г. В., Попович М. П., Житнев Ю. Н. и др. Пиролиз концентрированного озона // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56, № 10. С. 2532-2537.
15. Strong A. G., Grosse A. V. The ozone to oxygen flame // 6th Symp. (Int.) on Combustion. 1957. P. 264-273.
16. Фадеев С. И. Численное исследование модели теплового взрыва. Новосибирск, 1990. (Препр./ СО РАН. Ин-т математики; № 22).
17. Babushok V. I., Gol'dshtein V. M. Structure of the thermal explosion limit // Combust. Flame. 1988. V. 72. P. 221-224.

Поступила в редакцию 18/X 1995 г.
