

Р.И. ЗАХАРОВ, асс. ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
А.Н.КАЛАШНИКОВА, канд. техн. наук, асс. ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск,
А.А. ПИВОВАРОВ, д-р техн. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск,
Н.В. НИКОЛЕНКО, д-р хим. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ НА ПРОЦЕСС ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Методом математического моделирования и экспериментально изучено влияние давления в плазмохимическом реакторе на процесс синтеза смесей H_2O_2 и ClO_2^- . В качестве параметров оптимизации рассматривали селективность процесса, его скорость и энергозатраты. Определено оптимальное давление и оптимальная продолжительность процесса плазменной обработки растворов NaCl. Для диапазона давлений от 0,1 до 1 атм экспериментально подтверждены рассчитанные величины оптимального времени, при которых достигается максимальная селективность процесса по хлорит-ионам.

Ключевые слова: плазма, давление, хлорит, реактор, пероксид водорода, хлорид натрия.

Введение. Достоверно установлено, что в процессе обработки водных растворов NaCl разрядом контактной неравновесной плазмы (КНП) протекает комплекс химических реакций с участием радикальных частиц и свободных электронов. Основными продуктами таких взаимодействий в конечном итоге являются кислород, водород, пероксид водорода, гипохлориты, хлориты и хлораты, которые придают растворам определенные окислительные и бактерицидные свойства [1 – 5]. Такие растворы востребованы, например, при отбеливании целлюлозы, дезинфицировании поверхностей аппаратов пищевых производств и т.п. [6].

Для промышленного использования плазмохимического способа синтеза окислителей необходимо проведение широкого ряда исследований, основной целью которых является определение оптимальной конструкции реактора и выбора оптимальных технологических параметров промышленной реализации плазмохимического процесса.

© Р.И.Захаров, А.Н.Калашникова, А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, 2014

Достоверно доказано, что оптимизирующими факторами плазмохимического способа синтеза окислителей являются сила и плотность тока плазменного разряда, давление в реакторе, продолжительность воздействия плазмы, концентрация растворов NaCl, температура и кислотность растворов.

В данной статье рассматриваются закономерности влияния давления в реакторе на состав растворов хлорида натрия после их обработки КНП.

Ранее нами было экспериментально показано, что с ростом давления в реакторе увеличивается содержание пероксида водорода и кислородных соединений хлора.

Также было установлено значимое влияние давления на константы скорости реакций окисления молекул воды и хлорид-ионов [3, 5].

Однако вопрос выбора оптимального давления в плазмохимическом реакторе остался нерешенным в связи с неопределенностью выбора доминирующего фактора оптимизации плазмохимического процесса.

Таким образом, целью настоящей работы являлось определение оптимального давления в реакторе и его влияния на составы получаемых смесей окислителей – пероксида водорода и кислородных соединений хлора.

На основании математической модели плазмохимического процесса рассчитаны кривые распределения содержания целевых продуктов синтеза и величины селективностей в зависимости от продолжительности воздействия КНП и давления в реакторе.

Обоснован выбор факторов оптимизации плазменной обработки растворов хлорида натрия и определены оптимальные величины давления и продолжительности процесса.

Результаты теоретических расчетов подтверждены экспериментальными исследованиями химического состава растворов.

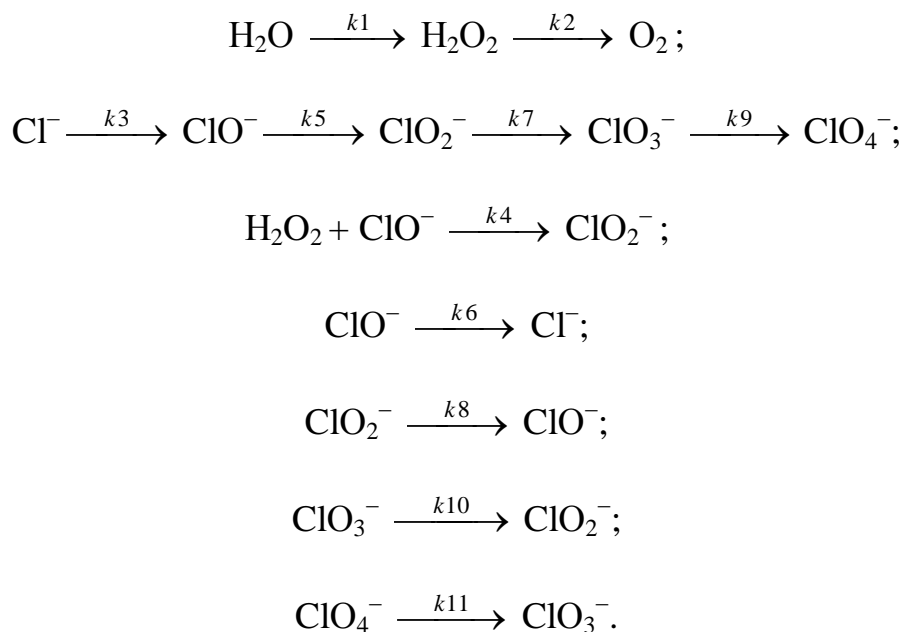
Показано, что полученные данные можно использовать для определения оптимальных технологических параметров промышленного синтеза окислителей способом плазменной обработки водных растворов хлорида натрия.

Методика экспериментов. Исследования проводили в модельном плазмохимическом газожидкостном реакторе периодического действия. Реактор выполнен из стекла и оснащен наружной рубашкой для водяного охлаждения. Электроды выполнены из нержавеющей стали, один из которых ($d = 4$ мм) расположен в нижней части реактора, а другой ($d = 2,4$ мм) размещали над поверхностью раствора на расстоянии 10 мм. Объем раствора в реакторе составлял 50 мл. Габаритные размеры реактора: диаметр 0,045 м и вы-

сота 0,085 м. Для получения плазменного разряда на электроды подавали напряжение 1000 В, исследования проводили в гальваностатических условиях при этом плотность тока составляла 250 мА/см². Давление в реакторе понижали с помощью вакуум-насоса пластинчато-роторного НВР-1,25Д. Время обработки варьировали в диапазоне от 2 до 20 мин.

Растворы хлорида натрия готовили растворением в мерных колбах навесок NaCl квалификации ч.д.а. в дистиллированной воде. Содержание окислителей определяли фотометрически с индикатором N,N-диэтил-*n*-фенилендиамином [7]. Метод основан на мгновенной реакции пероксида водорода и соединений хлора в степени окисления 0, +1 и +3 в нейтральной среде (рН = 6,9, среда фосфатного буферного раствора) с образованием соединения красного цвета. Градировочный график готовили по стандартным растворам пероксида водорода.

Математическая модель плазмохимического процесса. Согласно данным наших исследований [3], схема химических превращений в плазменно-растворных системах в упрощенном виде может быть рассмотрена как совокупность следующих окислительно-восстановительных реакций:



В приближении кинетики псевдопервого порядка представленные химические превращения возможно описать системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} C_A = -k_1 C_A,$$

$$\frac{d}{dt}C_B = k_1C_A - k_2C_B - k_4C_B C_E,$$

$$\frac{d}{dt}C_C = k_2C_B,$$

$$\frac{d}{dt}C_D = k_6C_E - k_3C_D,$$

$$\frac{d}{dt}C_E = k_3C_D + k_8C_F - k_6C_E - k_5C_E - k_4C_B C_E,$$

$$\frac{d}{dt}C_F = k_5C_E + k_{10}C_G - k_8C_F - k_7C_F + k_4C_B C_E,$$

$$\frac{d}{dt}C_G = k_7C_F - k_9C_G - k_{10}C_G + k_{11}C_H,$$

$$\frac{d}{dt}C_H = k_9C_G - k_{11}C_H,$$

где $A - \text{H}_2\text{O}$, $B - \text{H}_2\text{O}_2$, $C - \text{O}_2$, $D - \text{Cl}^-$, $E - \text{ClO}^-$, $F - \text{ClO}_2^-$, $G - \text{ClO}_3^-$, $H - \text{ClO}_4^-$.

Граничные условия модели: $C_A^0 = 55,6$ моль/л, $C_D^0 = 0,051$ моль/л, $C_B^0 = C_C^0 = C_E^0 = C_F^0 = C_G^0 = C_H^0 = 0$. Решение системы дифференциальных уравнений проводили методом Рунге-Кутты с фиксированным шагом интегрирования.

Численные значения констант скорости рассматриваемых стадий химических превращений представлены в [3].

Они были определены на основании экспериментальных данных при $C(\text{NaCl}) = 0,05$ моль/л, $\text{pH} = 9 \div 11$, плотности тока – 250 mA/cm^2 , температуре 40°C и давлении в реакторе $19,6$ и $45,1$ кПа.

На рис.1 показаны результаты сопоставления констант скорости ряда стадий окисления пероксида водорода и кислородных соединений хлора с величинами давления в плазмохимическом реакторе.

Как следует из представленных данных, при условии аппроксимации зависимостей $k(p)$ линейной функцией все прямые проходят через начало ко-

ординат, т.е. $k = 0$ при $p = 0$. Этот результат хорошо объясняется тем, что при $p = 0$ (т.е. в условиях полного вакуума) в газовой фазе плазмохимического реактора не генерируются катион-радикальные частицы и поэтому невозможны процессы окисления, т.е. $k = 0$.

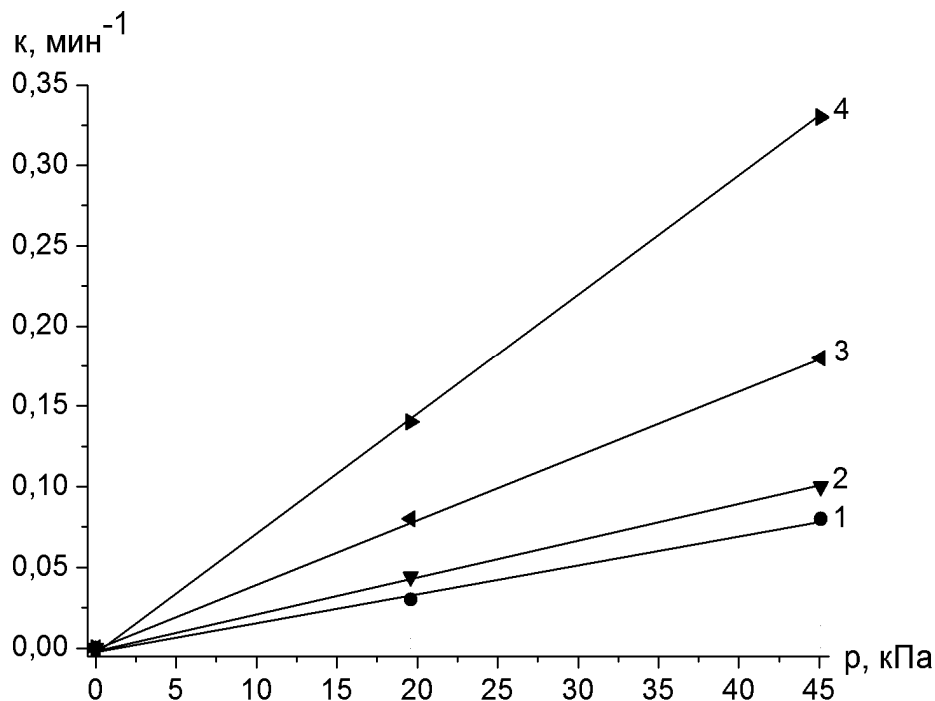


Рис. 1 – Сопоставление констант скорости стадий окисления: 1 – H_2O_2 , 2 – ClO^- , 3 – ClO_2^- и 4 – ClO_3^- при различных давлениях в плазмохимическом реакторе.

Линейные зависимости $k(p)$ использованы нами для аппроксимации значений констант скорости в широком диапазоне давлений для тех стадий плазмохимических превращений в солевом растворе, которые инициируются катион-радикальными частицами.

В таблице 1 представлены результаты таких аппроксимаций для давлений 0,1, 1, 1,5 и 2 атм.

Таблица 1 – Значения констант скорости стадий окисления в водных растворах NaCl при различных давлениях в реакторе

Давление в реакторе, кПа	Константы скорости, мин ⁻¹					
	k_1	k_2	k_3	k_5	k_7	k_9
10	$4,68 \times 10^{-6}$	0,016	0,003	0,024	0,041	0,080
101	$4,48 \times 10^{-5}$	0,173	0,032	0,225	0,397	0,736
152	$6,76 \times 10^{-5}$	0,250	0,047	0,335	0,593	1,108
203	$8,99 \times 10^{-5}$	0,348	0,063	0,447	0,792	1,469

Результаты и их обсуждение. Расчеты по предложенной математической модели проводили в широком интервале давлений в плазмохимическом реакторе – от 0,1 до 2 атм.

На рис. 2 представлен пример расчетных данных по содержанию суммы окислителей H_2O_2 и ClO_2^- в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе.

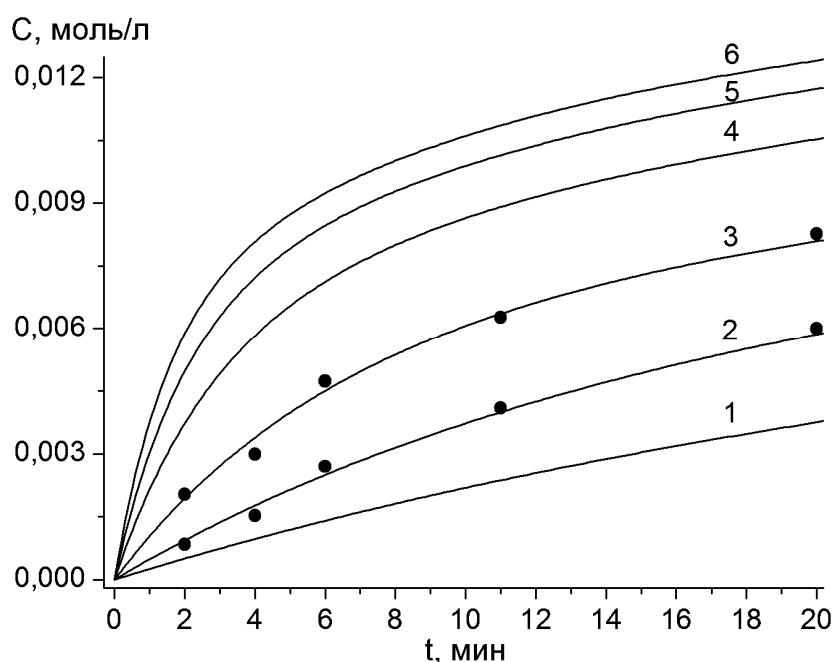


Рис. 2 – Содержание суммы H_2O_2 и ClO_2^- в жидкой фазе плазмохимического реактора в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 45, 4 – 101, 5 – 152, 6 – 203 кПа. (Точками показаны экспериментальные данные).

Перекись водорода и хлорит-ионы в рассматриваемых плазменно-растворных системах на основе растворов хлорида натрия являются целевыми продуктами синтеза, так как они характеризуются наиболее высокой окислительной способностью по сравнению с другими продуктами¹ плазмохимического процесса – хлоратами и перхлоратами [3].

Согласно данным рис. 2, содержание окислителей в растворе в процессе его плазменной обработки непрерывно возрастает как при увеличении продолжительности процесса, так и с ростом давления в реакторе. Наблюдаемые закономерности объясняются тем, что концентрация катион-радикальных частиц (C_{R+}) в плазменно-растворной системе прямо пропорциональна давлению газовой фазы [3]:

¹ Гипохлориты в исследуемых растворах практически отсутствуют по причине относительно быстрого взаимодействия с пероксидом водорода.

$$C_{R^+} = \frac{k_i k_p S}{k_m} p,$$

где k_i – константа скорости ионизации молекул газовой фазы под действием плазменного разряда; k_p – константа плазмохимического реактора, определяемая межэлектродным расстоянием и объемом раствора в реакторе; S – площадь катодного «пятна» плазмы на поверхности раствора; k_m – константа скорости миграции катион-радикальных частиц из газа в раствор.

В приближении кинетики псевдопервого порядка для реакции с участием катион-радикальных частиц ($A + R^+ \rightarrow B$) уравнение скорости для реагента A имеет вид:

$$\frac{d}{dt} C_A = -k C_{R^+} C_A = -k \frac{k_i k_p S}{k_m} p C_A = -k_1 p C_A.$$

где k – константа скорости реакции; k_1 – наблюдаемая константа скорости.

Очевидно, что с ростом давления должны увеличиваться скорости всех реакций, протекающих с участием катион-радикальных частиц. Справедливость этого уравнения хорошо подтверждается данными рис. 1.

Как известно, оптимальные условия для сложных реакций должны обеспечивать достижение заданной степени превращения реагентов с максимальной селективностью по целевому продукту при обязательном условии сохранения относительно высокой скорости процесса.

На рис. 3 и рис. 4 показаны расчеты величин селективности для пероксида водорода и хлорит-ионов в зависимости от продолжительности процесса и давления в реакторе.

Установлено, что зависимости $S(t)$ как для пероксида водорода, так и хлорит-ионов имеют экстремальный характер. Рост содержания пероксида водорода и хлоритов через небольшой промежуток времени сопровождается быстрым снижением величин селективностей, что обусловлено непрерывным расходом H_2O_2 и хлоритов в ряде последующих реакций [3].

На рис.3 максимумы на кривых $S(t)$ для пероксида водорода не видны по причине очень малых величин времени их достижения. Например, максимум селективности при давлении 10 кПа достигается уже через 0,19 сек с момента

начала процесса плазменного воздействия на растворы.

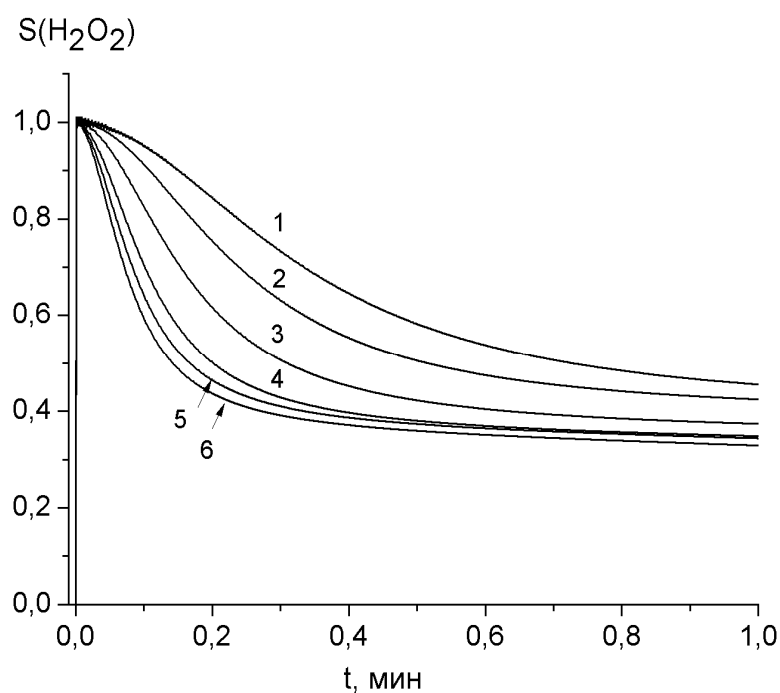


Рис. 3 – Изменение селективности образования H_2O_2 в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 45, 4 – 101, 5 – 152, 6 – 203 кПа.

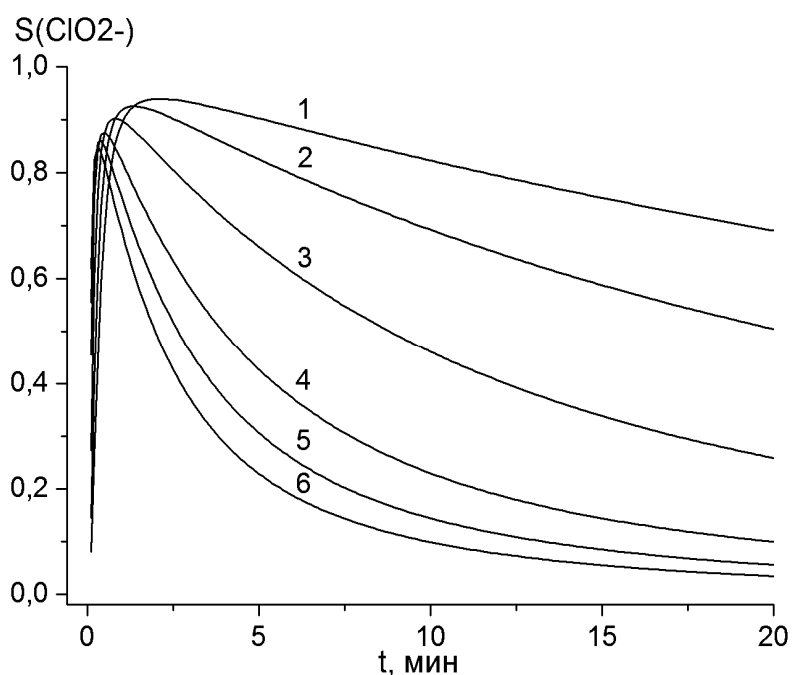


Рис. 4 – Изменение селективности образования ClO_2^- в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 45, 4 – 101, 5 – 152, 6 – 203 кПа.

Согласно данным рис. 3, в интервале 0,2 – 0,5 мин величины селективности быстро уменьшаются, но затем эта закономерность нарушается – на

кривых $S(t)$ наблюдаются линейные участки и величины селективности в течение длительного времени остаются на уровне 40 – 50 %.

Увеличение давления в реакторе ускоряет выход $S(t)$ -зависимостей на линейный участок, что можно объяснить интенсификацией процесса разложения пероксида водорода по мере роста концентрации катион-радикальных частиц: $H_2O_2 + R^+ \rightarrow O_2$.

В отличие от данных для пероксида водорода, максимальные значения величин селективностей для хлоритов достигаются в течение 0,5 – 2 мин.

Изменение давления в реакторе влияет как на положение максимумов на кривых $S(t)$, так и на их величины: чем ниже давление, тем больше величина селективности образования ионов ClO_2^- . Однако увеличение селективности в этом случае относительно невелико – с 85 до 95 %.

Подробный анализ данных рис. 3 и 4 показывает, что оптимизировать процесс плазмохимического синтеза окислителей на основе растворов хлорида натрия следует, прежде всего, по хлоритам. Дело в том, что если процесс проводить при условии достижения максимальной селективности по пероксиду водорода, то получаемые растворы будут содержать столь незначительное количество хлоритов, что их можно будет рассматривать только как примесь, поскольку они практически не будут влиять на окислительные свойства получаемых растворов.

Поэтому нами были изучены условия оптимизации процесса плазмохимического синтеза по максимальной величине селективности процесса по хлоритам.

На рис. 5 показан фрагмент данных рис. 2 в координатах $C(t)$ для суммарного содержания хлоритов и пероксида водорода, на котором также показаны расчетные данные для содержания суммы окислителей при условии проведения процесса плазменной обработки растворов хлорида натрия в течение времени t^* – времени, при котором выполняется условие $S = S_{max}$ для хлорит-ионов. Совокупность таких точек для разных давлений в реакторе представляет собой линию оптимального времени (ЛОВ) воздействия КНП на растворы $NaCl$ при максимальной селективности процесса по ClO_2^- .

Для экспериментального подтверждения установленной закономерности были измерены суммарные концентрации пероксида водорода и хлорит-ионов, образуемых в плазмохимическом модельном реакторе при условии $t = t^*$ и постоянном давлении в реакторе. Эксперименты проводили с растворами хлорида натрия с концентрацией 3 г/л при плотности тока плазменного

разряда 250 mA/cm^2 и давлениях от 10 до 101 кПа. Каждую пробу раствора анализировали трижды с применением фотометрического метода. Доверительные интервалы и относительные стандартные отклонения экспериментальных измерений рассчитывали при $n = 3$ и $P = 90 \%$.

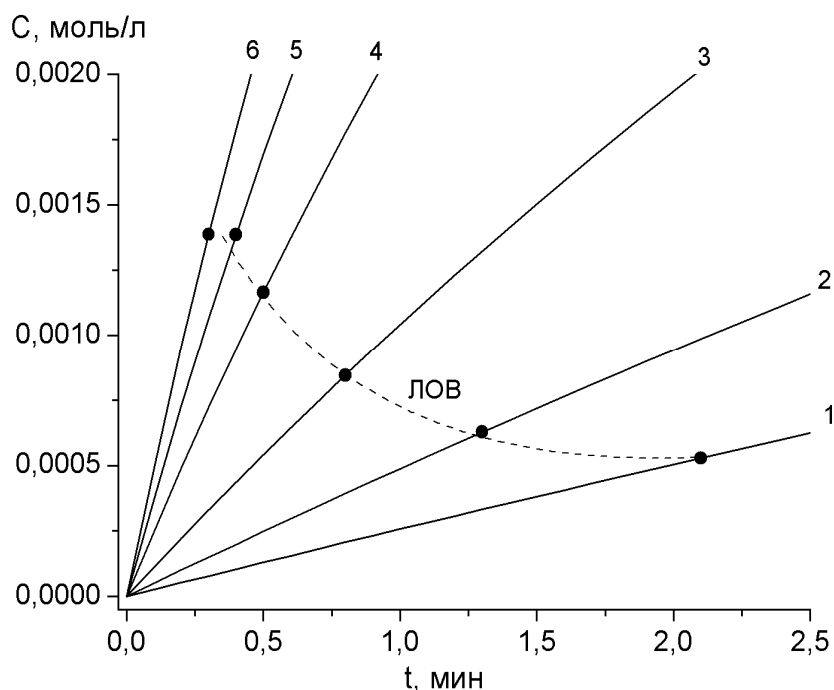


Рис. 5 – Содержание суммы H_2O_2 и ClO_2^- в жидкой фазе плазмохимического реактора в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе 1 – 10, 2 – 20, 3 – 45, 4 – 101, 5 – 152, 6 – 203 кПа. (ЛОВ – линия оптимального времени воздействия КНП на растворы NaCl при условии достижения максимума селективности образования хлоритов.).

Результаты расчетов по математической модели концентрации H_2O_2 и ClO_2^- и данные экспериментального определения их суммы представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по содержанию H_2O_2 и ClO_2^- , генерируемых в процессе обработки КНП растворов NaCl с концентрацией 3 г/л при различном давлении в реакторе за время t^*

Давление, кПа	t^* , мин	Содержание окислителей, ммоль/л				
		H_2O_2	ClO_2^-	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ClO}_2^-$		
		Теор.	Теор.	Теор.	Эксп.	S_r
10	2,1	0,22	0,31	0,53	$0,53 \pm 0,12$	0,13
20	1,3	0,27	0,36	0,63	$0,63 \pm 0,12$	0,11
45	0,8	0,34	0,50	0,84	$0,84 \pm 0,14$	0,10
101	0,5	0,47	0,69	1,16	$1,16 \pm 0,19$	0,09

Установлено, что теоретические и экспериментальные данные практически полностью совпадают в пределах погрешности проведенных измерений.

Согласно данным рис. 5, увеличение давления в плазмохимическом реакторе будет одновременно обеспечивать уменьшение величины оптимального времени t^* для хлоритов и увеличение выхода целевых продуктов синтеза – H_2O_2 и ClO_2^- . При этом, величина давления в реакторе практически не влияет на селективность процесса по пероксиду водорода, которая выдерживается в данном случае на уровне 40 – 50 %.

График зависимости между оптимальным временем проведения синтеза окислителей (для $t = t^*$ при условии $S = S_{\max}$) и давлением в реакторе показана на рис. 6 (кривая 1). Согласно этим данным, с ростом давления в реакторе величина t^* быстро уменьшается.

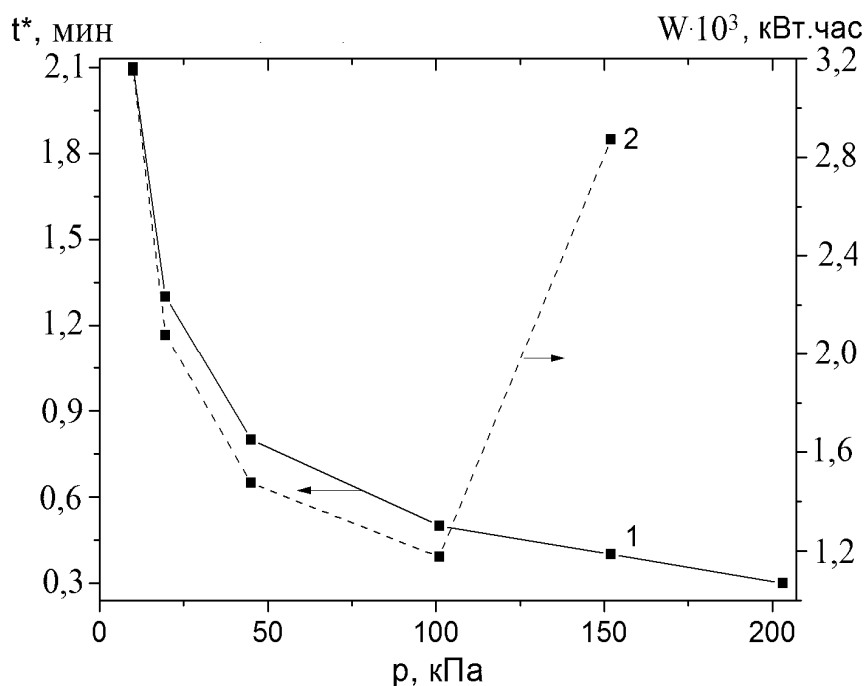


Рис. 6 – Зависимость времени t^* : 1 – количества потребляемой электроэнергии, 2 – давления в реакторе.

Следует отметить, что выбор любого оптимального параметра технологического процесса требует достижения определенного компромисса между его техническими и экономическими показателями. В нашем случае себестоимость целевых продуктов плазмохимического синтеза будет во многом определяться затратами электроэнергии.

На рис. 6 (кривая 2) показаны расчетные данные по затратам электроэнергии, которая необходима для создания плазменного разряда в течение

времени t^* , а также для работы электродвигателя насоса, используемого для поддержания требуемого давления в модельном реакторе. Как следует из этих данных, наименьшие затраты электроэнергии возможны при использовании атмосферного давления. Увеличение давления в реакторе, например, выше атмосферного в 2, 3 раза увеличивает затраты электроэнергии и, тем самым, повышает себестоимость производимого целевого продукта.

Таким образом, оптимизация процесса по его скорости также требует увеличения давления в плазмохимическом реакторе. Однако с учетом роста энергозатрат (рис. 6, кривая 2) и тех фактов, что при давлении выше 1 атм селективность процесса по хлоритам уменьшается, а время t^* практически остается тем же, следует сделать вывод, что оптимальным для плазмохимической обработки растворов NaCl является атмосферное давление.

Выводы.

Установлено, что давление в плазмохимическом реакторе является значимым фактором процесса синтеза смесей окислителей способом плазменной обработки растворов хлорида натрия.

Впервые определена функциональная зависимость оптимального времени плазменного воздействия на растворы от давления в реакторе по такому параметру, как селективность процесса по хлоритам.

Показано, что процесс синтеза окислителей оптимально проводить при атмосферном давлении, так как обеспечивается относительно высокий выход суммарной концентрации окислителей при наибольшей селективности процесса по хлориту натрия, как наиболее ценного продукта синтеза. При этом сохраняется относительно высокая скорость процесса при минимальных затратах электроэнергии.

Список литературы: 1. *Николенко Н.В.* Химические превращения в водных растворах хлорида натрия под действием контактной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда / [Н.В. Николенко, А.А. Пивоваров, Р.И. Захаров, А.Н. Калашиникова] // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47, № 5. – С. 394 – 399. 2. *Пивоваров А.А.* Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние силы тока на состав жидкой фазы / А.А. Пивоваров, Р.И. Захаров, Н.В. Николенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С. 174 – 178. 3. *Николенко Н.В.* Кинетический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / [Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.Н. Калашиникова, А.А. Пивоваров] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С. 138 – 146. 4. *Пивоваров А.А.* Термодинамический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / [А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, Р.И. Захаров и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 127 – 133. 5. *Захаров Р.И.* Оптимизация условий обработки раство-

ров хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние давления в плазмохимическом реакторе на состав и свойства жидкой фазы / [P.I. Zakharov, A.A. Pivovarov, N.V. Nikolenko, G.V. Moleva] // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 6. – С. 104 – 108. **6.** Zakharov A. G. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений / A.G. Zakharov, A.I. Maksimov, Yu.V. Titova // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 76. – № 3. – С. 260 – 278. **7.** Фрумина Н. С. Хлор (Аналитическая химия элементов) / Н.С. Фрумина, Н.Ф. Лисенко, М.А. Чернова. – М.: Наука, 1982. – 200 с.

Bibliography (transliterated): **1.** Nikolenko N.V. Chemical transformations in aqueous solutions of sodium chloride by the action of the contact temperature plasma glow discharge / [N.V. Nikolenko, A.A. Pivovarov, R.I. Zakharov, A.N. Kalashnikova] // *High Energy Chemistry.* – 2013. – Vol. 47, № 5. – P. 394 – 399. **2.** Pivovarov A. A. Optimizacija uslovij obrabotki rastvorov hlorida natrija tlejushhim razrjadom: vlijanie sily toka na sostav zhidkoj fazy [Optimization of processing sodium chloride solutions glow discharge: effects of current strength on the composition of the liquid phase] / A.A. Pivovarov, R.I. Zakharov, N.V. Nikolenko // *Voprosi himii i himicheskoi tehnologii.* – 2013. – № 3. – P. 174 – 178 (in Russian). **3.** Nikolenko N.V. Kineticheskij analiz himicheskikh prevrashhenij v «aktivirovannyh» plazmoj vodnyh rastvorah hlorida natrija [Kinetic analysis of chemical reactions in the "activated" plasma aqueous solutions of sodium chloride] / [N.V. Nikolenko, R.I. Zakharov, A.N. Kalashnikova, A.A. Pivovarov] // *Voprosi himii i himicheskoi tehnologii.* – 2012. – № 5. – P. 138 – 146 (in Russian). **4.** Pivovarov A.A. Termodinamicheskij analiz himicheskikh prevrashhenij v «aktivirovannyh» plazmoj vodnyh rastvorah hlorida natrija [Thermodynamic analysis of chemical reactions in the "activation" of plasma, aqueous solutions of sodium chloride] / [A.A. Pivovarov, N.V. Nikolenko, R.I. Zakharov et al.] // *Voprosi himii i himicheskoi tehnologii.* – 2012. – № 3. – P. 127 – 133 (in Russian). **5.** Zakharov R.I. Optimizacija uslovij obrabotki rastvorov hlorida natrija tlejushhim razrjadom: vlijanie davlenija v plazmo-himicheskom reaktore na sostav i svoystva zhidkoj fazy [Optimization of the processing conditions of sodium chloride solutions glow discharge: the effect of pressure in the plasma-chemical reactor on the composition and properties of the liquid phase] / [R.I. Zakharov, A.A. Pivovarov, N.V. Nikolenko, G.V. Moleva] // *Voprosi himii i himicheskoi tehnologii.* – 2012. – № 6. – P. 104 – 108 (in Russian). **6.** Zakharov A.G. Physico-chemical properties of plasma-solution systems and their possible technological applications / A.G. Zakharov, A.I. Maksimov, Ju.V. Titova // [Russian Chemical Reviews](#). – 2007. – Vol. 76. – № 3. – P. 260 – 278. **7.** Frumina N.S. Hlor (Analiticheskaja himija jelementov) [Chlorine (Analytical chemistry of elements)] / N.S. Frumina, N.F. Lisenko, M.A. Chernova. – Moscow: Nauka, 1982. – 200 p. (in Russian).

Поступила (received) 08.09.14