

## ДЕТАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ИЗОПЕНТАНА И ИЗОГЕКСАНА

В. Я. Басевич<sup>1</sup>, А. А. Беляев<sup>2</sup>, С. Н. Медведев<sup>3</sup>, В. С. Посвянский<sup>4</sup>, С. М. Фролов<sup>5</sup>

**Аннотация:** Целью работы являлось построение детального кинетического механизма (ДКМ) окисления и горения изопентана (2-метилбутана) и изогексана (2-метилпентана), описывающего как высокотемпературные реакции, так и многостадийный процесс в области низких температур. Эти углеводороды выбраны потому, что они являются, вместе с изобутаном, первыми в гомологическом ряду изомеризованных алканов, для более высокого члена которого — изооктана (2,2,4-триметилпентана) — в экспериментах наблюдалось многостадийное самовоспламенение. Предположительно они являются важными промежуточными продуктами при окислении изооктана. При определенных условиях процесс многостадийного самовоспламенения названных углеводородов обнаруживает, как это характерно для нормальных алканов, три последовательные стадии — холодное, голубое и горячее пламена. По предложенному механизму выполнены расчеты самовоспламенения и распространения пламени, проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными. Получено удовлетворительное качественное и количественное согласие.

**Ключевые слова:** изопентан; изогексан; кинетические механизмы; самовоспламенение; многостадийность; распространение пламени

В монографии [1] на основе большого экспериментального материала сделано обобщение и вводится понятие многостадийного самовоспламенения углеводородов с разделенными стадиями «холодного», «голубого» и горячего пламени. Многостадийность обнаруживается в экспериментах при окислении многих углеводородов [1, 2]. В литературе предлагаются ДКМ окисления и горения достаточно

---

\*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту № 14.609.21.0001 (идентификатор контракта RFMEFI57914X0038) «Разработка технологии создания гидрореактивной тяги в водометных двигателях высокоскоростных водных транспортных средств и создание стендового демонстрационного образца гидрореактивного импульсно-детонационного двигателя» в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», а также при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-08-00782) и Российского научного фонда (проект 14-13-00082). Файл с данными кинетического механизма будет размещен на сайте [www.combex.ru](http://www.combex.ru).

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, [basevich@chph.ras.ru](mailto:basevich@chph.ras.ru)

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, [belyaevINF@yandex.ru](mailto:belyaevINF@yandex.ru)

<sup>3</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, [medvedevs@chph.ras.ru](mailto:medvedevs@chph.ras.ru)

<sup>4</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, [vsposv@chph.ras.ru](mailto:vsposv@chph.ras.ru)

<sup>5</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, [smfrol@chph.ras.ru](mailto:smfrol@chph.ras.ru)

большого числа различных углеводородов, нормальных и изомеризованных, в том числе рассматриваемых здесь (см., например, [3, 4]). Однако ни в одной из известных работ не показано, что эти механизмы адекватно описывают многостадийность с тремя названными стадиями. Исключение составляет работа [5]. Авторы этой работы, рассматривая феноменологию самовоспламенения эталонных топлив (н-гептана и изооктана), дают голубому пламени новое название — «предвоспламенение» (preignition) — и предлагают для него сложное кинетическое объяснение (через реакции с ароматическими структурами), которое не может быть применено к индивидуальным углеводородам нормального строения и их изомерам.

Нами ранее предложено кинетическое объяснение возникновения голубого пламени, которое применимо к алканам нормального строения вплоть до цетана [6], а также для изобутана [7]. Цель настоящей работы — получение ДКМ изопентана  $iC_5H_{12}$  (2-метилбутана) и изогексана  $iC_6H_{14}$  (2-метилпентана), адекватно, насколько это возможно, описывающего не только высокотемпературные реакции, но и реакции многостадийного окисления и горения в области низких температур, как это ранее было сделано для изобутана. Предположительно они являются промежуточными продуктами при окислении изооктана.

Важным аспектом исследования изомеризованных углеводородов является их причастность к проблеме антидетонационной стойкости топлив в поршневых двигателях внутреннего сгорания: в бензинах может содержаться до трети изопарафинов.

## Построение механизма

Известна большая общность в феноменологии окисления и горения углеводородов [1]. Для построения многостадийного ДКМ  $iC_5H_{12}$  и  $iC_6H_{14}$  применили методику аналогий в избрании важных для многостадийности реакций, оправдавшую себя при разработке ДКМ нормальных алканов и изобутана. За основу взяли ДКМ нормального гексана (включает в себя механизм нормального пентана) и изобутана. В его алгоритм заложен принцип неэкстенсивного построения механизма, предполагающего, что низкотемпературное разветвление обязано группе реакций с одним присоединением кислорода (к линейной части молекулы) и ограниченное число дополнительных частиц (по одной главной изомеризованной частице, соответствующей каждой частице нормального строения и представляющей всю группу частиц разного строения, но с данной брутто-формулой).

Для получения нового механизма к названным ДКМ добавлены 18 изомеризованных частиц ( $iC_5H_{12}$ ,  $iC_5H_{11}$ ,  $iC_5H_{11}O_2$ ,  $iC_5H_{11}O_2H$ ,  $iC_5H_{11}O$ ,  $iC_4H_9CHO$ ,  $iC_4H_9CO$ ,  $iC_5H_{10}$ ,  $iC_5H_9$ ,  $iC_6H_{14}$ ,  $iC_6H_{13}$ ,  $iC_6H_{13}O_2$ ,  $iC_6H_{13}O_2H$ ,  $iC_6H_{13}O$ ,  $iC_5H_{11}CHO$ ,  $iC_5H_{11}CO$ ,  $iC_6H_{12}$  и  $iC_6H_{11}$ ) и 575 реакций, аналогичных изобутановым. Термодимические параметры частиц — энтальпию образования  $H_{f298}^0$ , энтропию  $S_{298}^0$  и коэффициенты  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  и  $c_4$  в формуле теплоемкости при посто-

янном давлении  $c_p = C_0 + c_1T/10^3 + c_2T^2/10^6 + c_3T^3/10^9 + c_4T^4/10^{12}$  — вычисляли на основе известных рекомендаций и правил аддитивности [8] для двух — низко- и высокотемпературного — интервалов. Всего же механизм содержит 127 частиц и 1581 пар реакций (каждая реакция — в прямом и обратном направлении).

Выбор Аррениусовских параметров констант скоростей реакций достаточно затруднителен вследствие недостаточности экспериментальных данных. Поэтому воспользовались правилом Семёнова—Поляны для определения энергий активации  $E$  и приближенными зависимостями, вытекающими из теории абсолютных скоростей реакций, для оценки предэкспоненциальных множителей  $A$ , определяющих двухпараметрическую форму константы скорости реакции. Указанные кинетические параметры рассчитывали по нижеприведенным формулам [7] на основании массива констант реакций частиц нормального строения согласно выражениям ( $A_{i(i)}$  — предэкспоненциальный множитель скорости  $i$ -й реакции с участием изомеризованных частиц ( $i$ );  $A_{i(n)}$  — предэкспоненциальный множитель скорости  $i$ -й реакции с участием только частиц нормального строения ( $n$ );  $E_{i(i)}$  — энергия активации  $i$ -й реакции с участием изомеризованных частиц ( $i$ );  $E_{i(n)}$  — энергия активации  $i$ -й реакции с участием частиц только нормального строения ( $n$ );  $T$  — температура;  $R$  — газовая постоянная):

$$(1) A_{i(i)} = A_{i(n)} \exp \left[ \frac{\Delta S_{i(i)} - \Delta S_{i(n)}}{R} \right],$$

где  $\Delta S_{i(i)}$  и  $\Delta S_{i(n)}$  — соответствующие изменения энтропии реакций;

$$(2) E_{i(i)} = \begin{cases} E_{i(n)} - 0,25 [\Delta H_{i(i)} - \Delta H_{i(n)}] & \text{для экзотермических реакций;} \\ E_{i(n)} + 0,75 [\Delta H_{i(i)} - \Delta H_{i(n)}] & \text{для эндотермических реакций,} \end{cases}$$

где  $\Delta H_{i(i)}$  и  $\Delta H_{i(n)}$  — соответствующие изменения энтальпии реакций.

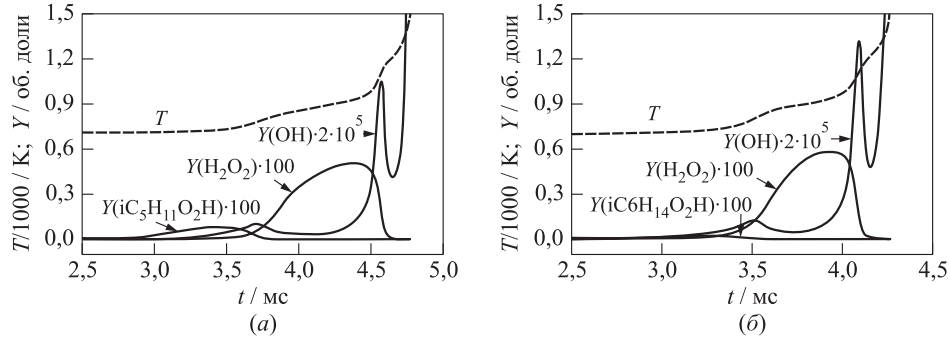
Корректировка полученных таким образом Аррениусовских параметров производилась только для ограниченного числа реакций (менее десяти).

## Проверка механизма

### Самовоспламенение газовых смесей

Проверка механизма осуществлялась сравнением расчетных параметров процессов самовоспламенения  $iC_5H_{12}$  и  $iC_6H_{14}$  с опытными данными. Для расчетов применялась стандартная 0-мерная кинетическая программа «КИНЕТ», разработанная в ИХФ РАН М. Г. Нейгауз. Диапазон начальных температур  $T_0 = 550$ – $1850$  К, давлений  $P = 1$ – $36$  ата, составов — от бедных до богатых с разбавлением аргоном и азотом.

При высоких температурах ( $> 1000$  К) самовоспламенение протекает как одностадийное. При низкой температуре самовоспламенение воспринимается как двухстадийное, хотя фактически при этой и более низких температурах самовоспламенение является многостадийным (рис. 1).



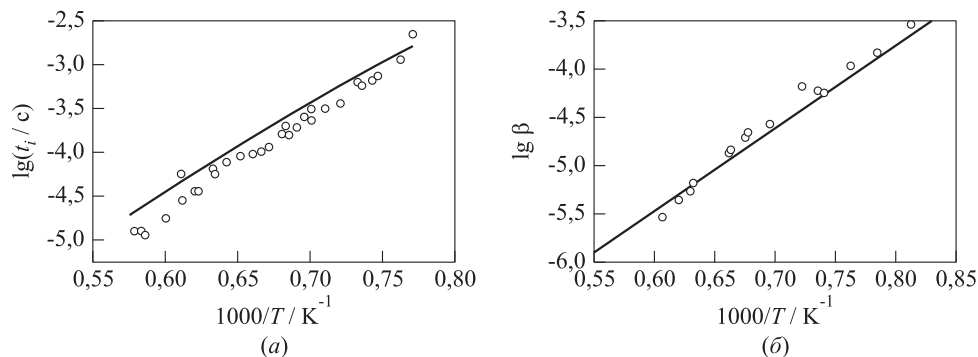
**Рис. 1** Расчеты самовоспламенения воздушных стехиометрических смесей  $iC_5H_{12}$  (а) и  $iC_6H_{14}$  (б): зависимость от времени температуры, концентраций гидроксила, алкилгидроперекиси и перекиси водорода. Начальное давление  $P_0 = 36$  ата, начальная температура  $T_0 = 714$  К

Первый ступенчатый подъем температуры у  $iC_5H_{12}$  (рис. 1, а) при начальной температуре  $T_0 = 714$  К возникает при  $t \sim 3,6$  мс и обязан возникновению холодного пламени. По истечению  $\sim 4,5$  мс возникает голубое, а затем — при  $\sim 4,8$  мс — горячее пламя. Так проявляется многостадийность самовоспламенения — последовательное появление холодного, голубого и горячего пламен. Ускорение реакции в холодном пламени является следствием разветвления при распаде алкилгидроперекиси  $iC_5H_{11}O_2H$  с образованием гидроксила и оксирадикала. Возникновение голубого пламени обязано разветвлению при распаде перекиси водорода  $H_2O_2$ . Это отчетливо фиксируется поведением расчетных кривых перекисей и двумя пиками концентрации гидроксила.

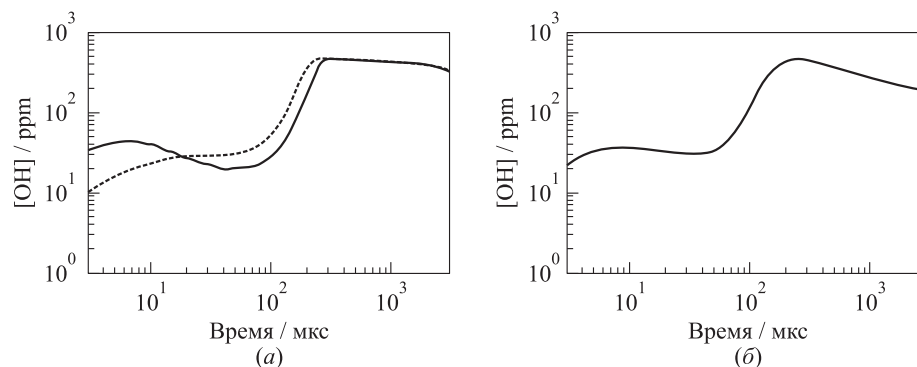
В экспериментах такое четкое разделение стадий из-за возможной неоднородности по температуре не всегда может проявиться, но в действительности локально реализуется. Аналогично протекает и процесс самовоспламенения в этой области температур и у  $iC_6H_{14}$  (рис. 1, б).

Сравнение механизма с данными эксперимента может быть сделано для процессов самовоспламенения  $iC_5H_{12}$  и  $iC_6H_{14}$ , описанных в литературе. На рис. 2, а представлены задержки самовоспламенения  $iC_5H_{12}$  при различных температурах. Состав смеси стехиометрический, концентрация кислорода 21%, газ-разбавитель Ar, давление  $P_0 = 1$  ата. Точки — опытные данные согласно [4], линии — расчет.

Линия на рис. 2, б представляет осредненные опытные данные [3] по параметру  $\beta$ , составленному авторами для описания задержек самовоспламенения  $t_i$  изогексана  $iC_6H_{14}$  ( $\lg \beta = \lg \{t_i / ([2MP]^{0.69} [O_2]^{-1.27} [Ar]^{0.38})\}$ ), где  $[2MP]$ ,  $[O_2]$  и  $[Ar]$  — концентрации изогексана, кислорода и аргона соответственно). Эксперименты проведены с различными смесями, при разных давлениях и температурах. Значками представлен расчетный параметр  $\beta$  для точно таких, как в опытах, условий.



**Рис. 2** Зависимость от температуры задержек самовоспламенения  $t_i$  для  $iC_5H_{12}$  (а) (состав смеси стехиометрический, концентрация  $O_2$  — 21%, давление  $P_0 = 1$  ата, точки — опытные данные [4], линия — расчет) и параметра  $lg \beta$  для  $iC_6H_{14}$  (б) (концентрация  $iC_6H_{14}$  — 0,5%–2,0%, концентрация  $O_2$  — 4,75%–19,3%, остальное — Ar, давление  $P_0 = 2,82$ –4,069 ата, линия — осредненные опытные данные [3], точки — расчет)

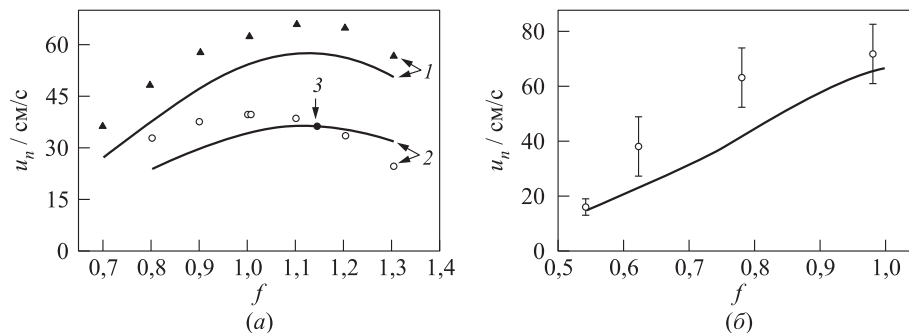


**Рис. 3** Изменение концентрации гидроксила по времени при самовоспламенении  $iC_5H_{12}$  с кислородом; смесь — 0,1%  $iC_5H_{12}$ , 0,8%  $O_2$ , остальное Ar;  $T_0 = 1606$  К;  $P = 1,68$  ата: (а) опытные данные (сплошная линия; пунктирная линия взята из оригинальной работы и здесь не рассматривается) [4]; (б) расчет

На рис. 3, а представлены опытные данные (сплошная линия) по концентрации гидроксила [4] для смеси, содержащей 0,1%  $iC_5H_{12}$  и 0,8%  $O_2$  в Ar при  $T_0 = 1606$  К и давлении  $P = 1,68$  ата, а на рис. 3, б — расчетные значения.

### Распространение ламинарного пламени

Дополнительно провели расчеты по определению скорости распространения ламинарного пламени  $u_n$  в смесях  $iC_5H_{12}$  и  $iC_6H_{14}$  с воздухом в зависимости от коэффициента избытка горючего  $f$ . Использовали методику расчета, описанную в [9].



**Рис. 4** Зависимость ламинарной скорости распространения пламени  $u_n$  от состава  $f$   $iC_5H_{12}$  (а): 1 — смесь  $iC_5H_{12}$  с воздухом, давление  $P = 3,04$  ата, начальная температура  $T_0 = 450$  К, точки — эксперименты [12], 2 — смесь  $iC_5H_{12}$  с воздухом, давление атмосферное, начальная температура  $T_0 = 298$  К, белые кружки — эксперименты [11], 3 — зачерненная точка — эксперименты [10], кривые — расчет;  $iC_6H_{14}$  (б): смесь  $iC_6H_{14}$  с воздухом, давление  $P = 18,5$  ата, начальная температура  $T_0 = 680$  К, точки — эксперименты [13], кривая — расчет

Сопоставление расчетных значений  $u_n$  и опытных данных для  $iC_5H_{12}$  [10 (одна точка), 11, 12] для разных давлений и температур представлено на рис. 4, а. Опытное значение  $u_n$  для  $iC_6H_{14}$  для нормальных начальных условий и  $f = 1,15$  с равно  $36,8$  см/с, расчетное —  $32,5$  см/с. Зависимость  $u_n$  от  $f$  при высоких начальных температуре и давлении представлена на рис. 4, б. Соответствующие опытные значения взяты из [13].

Из приведенных выше данных можно, по-видимому, сделать вывод о том, что кинетика реакций окисления и горения изопентана и изогексана передается в общем правильно. Исследовался также аспект антидетонационной стойкости углеводородов, проявляющейся при самовоспламенении от сжатия в условиях ДВС (из-за краткости сообщения здесь не представлен).

## Литература

1. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. 427 с.
2. Downs D., Street J. S., Wheeler R. W. Cool flame formation in a motored engine // Fuel, 1953. Vol. 32. P. 279–295.
3. Burcat A., Olchanski E., Sokolinski C. 2-Methyl-pentane ignition kinetics in a shock tube // Combust. Sci. Technol., 1999. Vol. 147. P. 1–37.
4. Oehlschlaeger M. A., Davidson D. F., Herbon J. T., Hanson R. K. Shock tube measurements of branched alkane ignition times and OH concentration time histories // Int. J. Chem. Kin., 2004. Vol. 36. No. 2. P. 67–78.

5. *Machrafi H., Cavadias S.* Three-stage autoignition of gasoline in an HCCI engine: An experimental and chemical kinetic modeling investigation // *Combust. Flame*, 2008. Vol. 155. No. 4. P. 557–570.
6. *Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Фролов С. М.* Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от  $C_1$ – $C_{10}$  к  $C_{11}$ – $C_{16}$  // *Хим. физика*, 2013. Vol. 32. No. 4. P. 87–96.
7. *Басевич В. Я., Беляев А. А., Медведев С. Н., Посвянский В. С., Фролов С. М.* Детальный кинетический механизм многостадийного окисления и горения изобутана // *Хим. физика*, 2015. Т. 34. № 4. С. 47–54.
8. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. — Л.: Изд-во Химия, 1982. 592 с.
9. *Беляев А. А., Посвянский В. С.* Нормальная скорость распространения ламинарного пламени // *Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. Гос. фонда алгоритмов и программ СССР*, 1985. Т. 3. № 66. С. 35.
10. *Gerstein M., Levine O., Wong E. L.* Flame propagation. II. The determination of fundamental burning velocities of hydrocarbons by a revised tube method // *J. Am. Chem. Soc.*, 1951. Vol. 73. No. 1. P. 418–422.
11. *Gibbs G. I., Calcote H. F.* Effect of molecular structure on burning velocity // *J. Chem. Eng. Data*, 1959. Vol. 4. No. 3. P. 226–237.
12. *Farrell J. T., Johnston R. J., Androulakis I. P.* Molecular structure effects on laminar burning velocities at elevated temperature and pressure. SAE Paper No. 2004-01-2936, 2004. 22 p.
13. *Halsted M. P., Pye D. B., Quinn C. P.* Laminar burning velocities and weak flammability limits under engine-like conditions // *Combust. Flame*, 1974. Vol. 22. No. 1. P. 89–97.

*Поступила в редакцию 01.11.14*

---

---

## DETAILED KINETIC MECHANISM OF OXIDATION AND COMBUSTION OF ISO-PENTANE AND ISO-HEXANE

B. Ya. Basevich, A. A. Belyaev, S. N. Medvedev, V. S. Posvyanskii, and S. M. Frolov

N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

**Abstract:** A detailed kinetic mechanism of oxidation and combustion of iso-pentane and iso-hexane has been developed and validated. The mechanism is shown to describe satisfactorily both high- and low-temperature (multistage) spontaneous ignition and laminar flame propagation in mixtures of iso-pentane and iso-hexane with air of different composition. The mechanism comprises 127 chemical species and 1581 reversible reactions.

**Keywords:** iso-pentane; iso-hexane; kinetic mechanisms; spontaneous ignition; multi-stage oxidation; flame propagation



## Acknowledgments

The work was partially supported by the Russian Ministry of Education and Science under the State Contract No. 14.609.21.0001 (Contract ID RFMEFI57914X0038) “Development of technology for the creation of hydrojet thrust for high-speed water vehicles and the creation of stand demonstrator of the hydrojet pulsed detonation engine” under the Federal target program “Research and development on priority directions of scientific-technological complex of Russia for 2014–2020,” by the Russian Foundation for Basic Research (grant 15-08-00782), and by the Russian Science Foundation (project 14-13-00082). The data file with the kinetic mechanism will be posted on the website [www.combex.ru](http://www.combex.ru).

## References

1. Sokolik, A. S. 1960. *Samovosplamnenie, plamya i detonatsiya v gazakh* [Autoignition, flame and detonation in gases]. Moscow: Pubs. AN SSSR. 427 p.
2. Downs, D., J. S. Street, and R. W. Wheeler. 1953. Cool flame formation in a motored engine. *Fuel* 32:279–295.
3. Burcat, A., E. Olchanski, and C. Sokolinski. 1999. 2-Methyl-pentane ignition kinetics in a shock tube. *Combust. Sci. Technol.* 147:1–37.
4. Oehlschlaeger, M. A., D. F. Davidson, J. T. Herbon, and R. K. Hanson. 2004. Shock tube measurements of branched alkane ignition times and OH concentration time histories. *Int. J. Chem. Kin.* 36(2):67–78.
5. Machrafi, H., and S. Cavadias. 2008. Three-stage autoignition of gasoline in an HCCI engine: An experimental and chemical kinetic modeling investigation. *Combust. Flame* 155(4):557–570.
6. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, V. S. Posvyanskii, and S. M. Frolov. 2013. Mechanisms of the oxidation and combustion of normal paraffin hydrocarbons: transition from C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> to C<sub>11</sub>–C<sub>16</sub>. *Rus. J. Phys. Chem. B* 7(2):161–169. doi: 10.1134/S1990793113020103.
7. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, S. N. Medvedev, V. S. Posvyanskii, and S. M. Frolov. 2015. Detailed kinetic mechanism of the multistage oxidation and combustion of isobutene. *Rus. J. Phys. Chem. B* 9(2):268–274.
8. Reid, R., J. Prausnitz, and T. Sherwood. 1977. *The properties of gases and liquids*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Book Company. 688 p.
9. Belyaev, A. A., and V. S. Posvyanskii. 1985. Normal'naya skorost' rasprostraneniya laminarnogo plameni [Speed of laminar flame propagation]. *Algoritmy i programmy. Inform. byull. Gos. fonda algoritmov i program SSSR* [Algorithms and programs. Newsletter of the State Fund of Algorithms and Programs the USSR] 3(66):35.
10. Gerstein, M., O. Levine, and E. L. Wong. 1951. Flame propagation. II. The determination of fundamental burning velocities of hydrocarbons by a revised tube method. *J. Am. Chem. Soc.* 73(1):418–422.
11. Gibbs, G. I., and H. F. Calcote. 1959. Effect of molecular structure on burning velocity. *J. Chem. Eng. Data* 4 (3):226–237.
12. Farrell, J. T., R. J. Johnston, and I. P. Androulakis. 2004. Molecular structure effects on laminar burning velocities at elevated temperature and pressure. SAE Paper No. 2004-01-2936. 22 p.



13. Halstead, M. P., D. B. Pye, and C. P. Quinn. 1974. Laminar burning velocities and weak flammability limits under engine-like conditions. *Combust. Flame* 22(1):89–97.

*Received November 1, 2014*

## **Contributors**

**Basevich Valentin Ya.** (b. 1926) — Doctor of Science in technology, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; basevich@chph.ras.ru

**Belyaev Andrey A.** (b. 1954) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; belyaevIHF@yandex.ru

**Medvedev Sergey N.** (b. 1985) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; engineer, Noncommercial Partnership Center of Pulse Detonation Combustion, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; medvedevs@chph.ras.ru

**Posvyanskii Vladimir S.** (b. 1940) — Candidate of Science in physics and mathematics, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; vsposv@chph.ras.ru

**Frolov Sergey M.** (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of department, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; scientific head, Noncommercial Partnership Center of Pulse Detonation Combustion, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; smfrol@chph.ras.ru