

УДК 544.452.2+662.61

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРОВОЗДУШНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНОГО ТОПЛИВА В ФИЛЬТРАЦИОННОМ РЕЖИМЕ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

© 2019 г. С. В. Глазов¹, *, Е. В. Полианчик¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: glazov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.06.2016 г.

После доработки 28.06.2018 г.

Принята к публикации 07.08.2018 г.

Представлены результаты расчетов стационарного режима фильтрационного горения смесей углерода с твердым негорючим материалом в противотоке газообразного окислителя (паровоздушная смесь) в предположении термодинамически равновесного состава газообразных продуктов и самосогласованной с ним температуре горения. Рассмотрено влияние давления в реакторе на температуру горения и состав газообразных продуктов. Показано, что повышение давления приводит к повышению температуры, уменьшению выхода водорода и снижению чувствительности режима горения к содержанию водяного пара в окислителе.

Ключевые слова: фильтрационное горение, моделирование, противоток, углеродное топливо, влияние давления

DOI: 10.1134/S0040357119020040

ВВЕДЕНИЕ

Технологии на основе так называемого прямого процесса газификации, в которых используются встречные потоки твердого горючего и газообразного окислителя, являются наиболее выгодными с точки зрения преобразования энергетического потенциала топлива в теплотворную способность газа [1]. В частности, “сверхадиабатические” режимы фильтрационного горения (ФГ) рассматриваются в качестве основы для создания перспективных методов переработки горючих отходов и получения энергии из низкосортных топлив [2, 3]. Промышленные процессы газификации часто реализуют при повышенном давлении, способствующем увеличению скорости и полноты химических превращений и, следовательно, позволяющем значительно уменьшить габариты реакторов [4]. Влияние повышенного давления на характеристики фильтрационного горения углеродного топлива неоднозначно. С одной стороны, как было упомянуто, повышение давления позволяет увеличить скорость протекания химических реакций, уменьшить линейные скорости газовых потоков и увеличить удельную производительность реакторов. Но, с другой стороны, целевым продуктом газификации углеродного топлива, как правило, является газ с максимально возможным количеством водорода и монооксида углерода, и повышение давления (в соответствии с принципом Ле-

Шателье) будет снижать их выход. Кроме того, неизбежно возрастает стоимость аппаратного оформления процесса. Следовательно, целесообразность повышения давления в процессах газификации не так очевидна. Отсюда следует важность учета давления при оптимизации подобных процессов.

При сравнительно малых скоростях подачи газа-окислителя (т.е. медленном распространении фронта горения) и при высоких температурах химические реакции можно считать быстрыми, и лимитирующим процессом становится поступление реагентов в зону химических реакций. При этом реализуются режимы с полным расходом реагентов, в которых кинетические параметры системы перестают входить в определяющие соотношения [5], что довольно часто реализуется в “сверхадиабатических” режимах ФГ [3, 6]. Известно, что в этом случае вместо кинетических данных можно использовать условие термодинамического равновесия в продуктах при температуре горения, что практикуется для оценок параметров газификации [4]. Модель фильтрационного горения углеродных систем в приближении термодинамически равновесного состава продуктов, самосогласованного с температурой горения, была представлена в наших предыдущих работах [7, 8]. В процитированных работах приведены результаты расчета режимов ФГ смесей уг-

лерода с твердым химически инертным материалом (инертном) при фильтрации кислородно-азотных смесей различной концентрации, рассмотрено влияние добавки эндотермических окислителей (диоксид углерода и водяной пар). В настоящей работе в общих рамках подхода, развитого в работах [7, 8], рассматривается влияние давления в реакторе на температуру и состав газообразных продуктов при фильтрационном горении углеродных топлив в “сверхадиабатических” режимах ФГ.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Предложенная в [7, 8] математическая модель позволяет рассчитать концентрации продуктов и температуру горения при газификации твердого топлива (смеси углерода с твердым инертным негорючим материалом) в режиме фильтрационного горения в противотоке кислородсодержащего газа для заданных состава твердого топлива (отношения углерод/инерт), давления и состава газообразного окислителя без использования данных о детальном кинетическом механизме реакций окисления. Модель базируется на следующих основных допущениях:

- реакция протекает в узкой зоне горения, ширина зон теплообмена много меньше размеров реактора;
- в зоне горения происходит полное расходование углерода и кислорода;
- состав продуктов горения отвечает химическому равновесию газов над поверхностью углерода при температуре горения;
- линейная скорость газового потока невелика, что позволяет пренебречь кинетической энергией газа по сравнению с тепловой и химической;
- теплотери через стенки реактора отсутствуют.

Указанное приближение позволяет выявить качественные закономерности процесса и провести

оценку влияния на режимы газификации от состава твердого топлива, состава газообразного окислителя и давления.

Область применимости модели ограничивается стехиометрическими режимами [5, 7], в которых скорость химических реакций достаточно высока, а скорости подачи компонентов достаточно малы для того, чтобы химическое превращение реагентов успевало завершиться, и термодинамически равновесный состав продуктов успевал установиться в сравнительно узкой зоне реакции. Границы области применимости подробно рассмотрены в опубликованной ранее работе [7]. В дальнейшем рассматривается состав газообразных продуктов ограничивается набором следующих компонентов: азот, монооксид и диоксид углерода, водород, метан и водяной пар. Будем считать, что остальные компоненты присутствуют в столь незначительных количествах, что не могут оказать существенного влияния на результаты. Как было показано ранее [8], в рассматриваемых условиях равновесная концентрация других возможных продуктов пренебрежимо мала. Как следует из рассмотрения в [7, 8], общее давление в реакторе является независимым управляющим параметром, однако расчеты влияния давления на режимы процесса выполнены не были. В настоящей работе мы рассматриваем это влияние.

В замкнутую систему уравнений [8] входит уравнение сохранения энергии, которое в сделанных предположениях имеет вид сохранения энтальпии во фронте горения для нормальной структуры зоны горения

$$\begin{aligned} x_0 H_x(T_b) + n_0 H_n(T_b) + w_0 H_w(T_b) + \\ + a H_a(T_0) + c_0 H_c(T_0) = n H_n(T_0) + \\ + m H_m(T_0) + d H_d(T_0) + e H_e(T_0) + \\ + h H_h(T_0) + w H_w(T_0) + a H_a(T_b), \end{aligned} \quad (1)$$

а для инверсной

$$\begin{aligned} x_0 H_x(T_0) + n_0 H_n(T_0) + w_0 H_w(T_0) + a H_a(T_b) + c_0 H_c(T_b) = n H_n(T_b) + \\ + m H_m(T_b) + d H_d(T_b) + e H_e(T_b) + h H_h(T_b) + w H_w(T_b) + a H_a(T_0). \end{aligned} \quad (1')$$

В систему уравнений также входят условия поэлементного сохранения в зоне реакции:

$$\text{кислорода} \quad 2x_0 + w_0 = w + m + 2d, \quad (2)$$

$$\text{углерода} \quad c_0 = m + d + e, \quad (3)$$

$$\text{водорода} \quad 2w_0 = 2w + 4e + 2h, \quad (4)$$

$$\text{азота} \quad n_0 = n, \quad (5)$$

$$\text{инерта} \quad a_0 = a. \quad (6)$$

Использованное в модели приближение идеального газа предполагает, что заданное полное давление является суммой парциальных давлений компонентов. Условие термодинамического равновесия в продуктах горения, записанное через константы диссоциации и давление насыщенных паров углерода [8], дает три независимых замыкающих уравнения, которые можно привести к виду

$$dh = mwk_1(T_b), \quad (7)$$

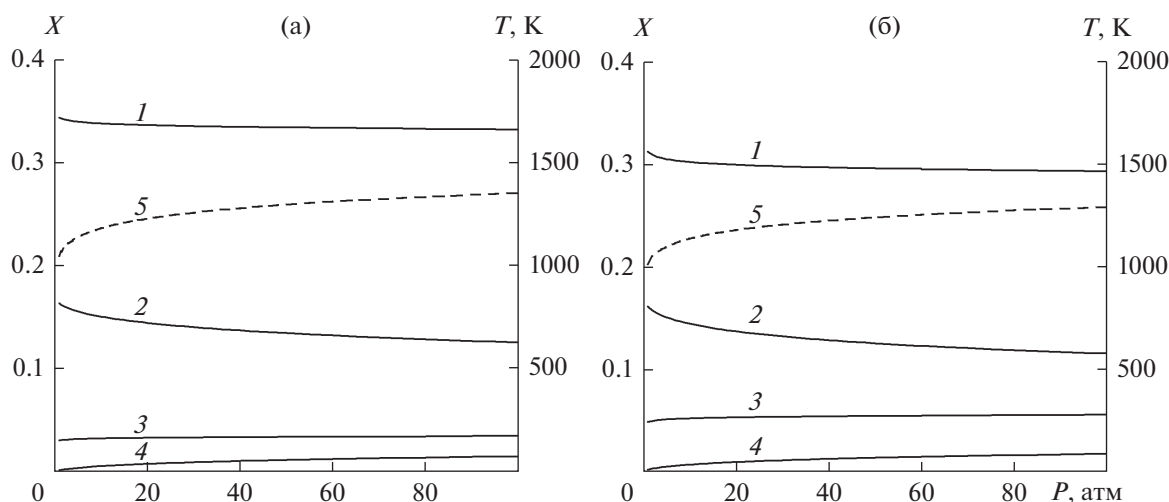


Рис. 1. Зависимость объемных долей газообразных продуктов (сплошные линии, 1 – CO, 2 – H₂, 3 – CO₂, 4 – CH₄) и температуры горения (пунктирная линия 5) от давления при отношении пар/кислород $R = 1.5$ и содержании углерода 40 (а) и 12 мас. % (б).

$$wh = em\kappa_2(T_b), \quad (8)$$

$$e(d + m + h + w + e + n) = h^2 P \kappa_3(T_b), \quad (9)$$

где $\kappa_1(T)$, $\kappa_2(T)$ и $\kappa_3(T)$ – функции только температуры, выражающиеся через константы диссоциации как

$$\kappa_1(T) = \frac{K_m(T)K_w(T)}{K_d(T)K_h(T)}, \quad (10)$$

$$\kappa_2(T) = \frac{K_m(T)K_e(T)}{K_w(T)K_h(T)P_c^2(T)}, \quad (11)$$

$$\kappa_3(T) = \frac{[K_h(T)]^2 P_c(T)}{K_e(T)}. \quad (12)$$

Получение аналитического решения системы уравнений (1)–(9) для температуры и состава продуктов при заданном составе реагентов затруднительно, но расчет для каждого конкретного значения управляющих параметров можно провести с помощью стандартных численных методов. Проведенное в [8] сопоставление результатов расчетов равновесного состава газообразных продуктов по вышеописанной модели с результатами расчетов по стандартной программе термодинамических равновесий показало, что приближение (7)–(9) позволяет с достаточной точностью рассчитать равновесный состав газообразных продуктов.

Представленные ниже расчеты проведены для случаев, когда твердое топливо представляет собой смесь углерода с инертном. В расчетах использовались значения термодинамических функций (энтальпии, константы диссоциации), опубликованные в [9]. Термодинамические свойства углерода полагали соответствующими свойствам графита, а для инерта использованы характеристики

Al₂O₃. В качестве газообразного окислителя рассматривается смесь воздуха (21 об. % O₂, 79 об. % N₂) с водяным паром. Доля углерода в топливе и доля пара в газообразном окислителе, а также давление – управляющие параметры, значения которых варьировали в ходе расчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 1а представлены зависимости температуры горения и объемных долей газообразных продуктов от давления при мольном отношении пар/кислород в газообразном окислителе $R = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 1.5$ и при содержании углерода в топливе 40 мас. % (при этом реализуется инверсная структура фронта горения). Аналогичные зависимости для состава с нормальной тепловой структурой фронта (содержание углерода 12 мас. %) представлены на рис. 1б. При определенном составе реагентов (т.е. при заданных содержании углерода в топливе и отношении пар/кислород в газообразном окислителе) повышение давления в реакторе приводит к увеличению температуры горения, а также к снижению концентрации водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах.

Общую картину влияния давления на температуру наглядно показывает изменение положения изолиний на диаграмме исходных составов (рис. 2), где по оси абсцисс – состав твердого топлива (массовая доля углерода в смеси), а по оси ординат – состав газа-окислителя (мольное отношение пар/кислород $R = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2]$ при фиксированном объемном отношении кислород/азот = 21/79). Характеристики, рассчитанные для конкретного исходного состава реагентов, соответствуют определенной точке на этой диаграмме. Характе-

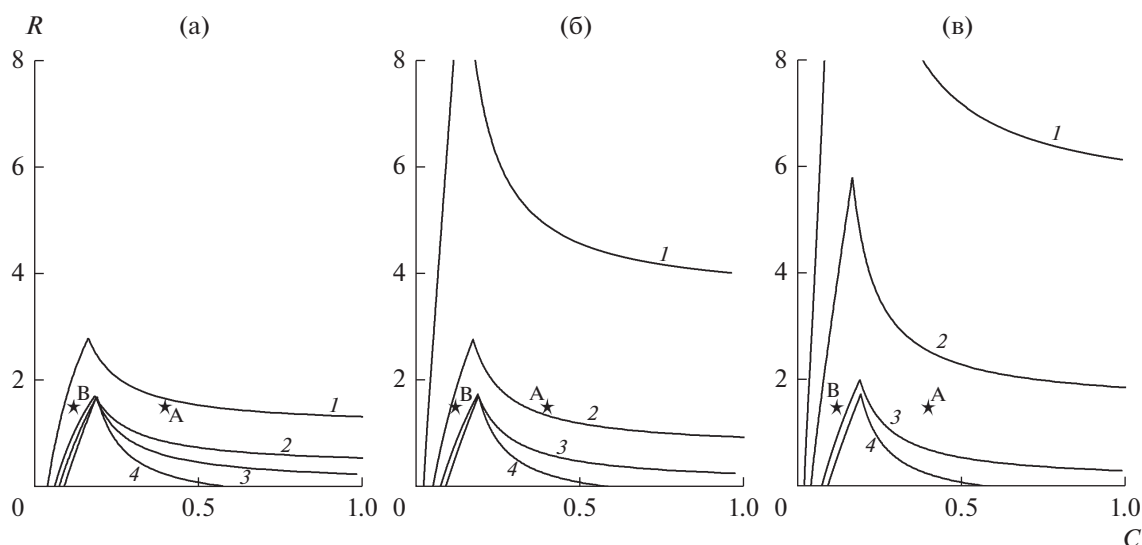


Рис. 2. Расчетные изолинии температуры горения (1 – 1000 К; 2 – 1200; 3 – 1500; 4 – 2000 К) на диаграмме составов для различных значений давления: (а) – 1, (б) – 20, (в) – 100 атм.

ристики, представленные на рис. 1а и 1б, соответствуют точкам А и В на рис. 2.

На диаграмме видно, что при повышении давления происходит увеличение температуры горения, причем существенно более сильное для параметрической области, где температуры горения невысоки. Изолинии высокой температуры почти не реагируют на повышение давления: сдвиг изолиний $T_b = 2000$ К (кривые 4) при повышении давления от 1 до 100 атм незаметен в масштабе рис. 2, в то время как изолинии для $T_b = 1000$ К (кривые 1) сдвигаются значительно. Такой сдвиг изолиний вверх в практическом смысле означает, что увеличение количества пара в газе-окислителе будет существенно слабее влиять на температуру горения.

Что касается состава продукт-газа, в первую очередь рассмотрим изменение содержания монооксида углерода и водорода, поскольку это два основных компонента целевого продукта (синтез-газа). Результаты расчетов показывают, что при повышении общего давления содержание водорода в продукт-газе довольно резко уменьшается, причем особенно резко в области невысоких (меньше 1200 К) температур. На рис. 3 представлены изолинии 15 (а), 12 (б) и 10% (в) объемного содержания водорода в продукт-газе для различных давлений. Состав продукт-газа рассматриваем за вычетом содержащейся в нем воды (сухой газ). Затемненный треугольник в нижней части диаграммы составов соответствует режимам со слишком высокой температурой горения (выше 2300 К), которые не могут быть реализованы даже с использованием в качестве инерта такого огнеупорного материала, как окись алюминия. Пунк-

тиром соответствующие изолинии показаны в области составов, для которых расчетная температура ниже 1000 К (ср. с рис. 2). В этой параметрической области достижение термодинамического равновесия в продуктах труднодостижимо в реальных практических применениях. Конкретное значение граничной температуры выбрано нами произвольно.

На рис. 3а видно, что при атмосферном давлении область высокого (15 об. % и более) содержания водорода охватывает весьма широкое поле составов (область содержания углерода, ограниченная слева и справа двумя ветвями линии 1), а при 100 атм эта область значительно сужается (область, ограниченная линиями б). Это свидетельствует о том, что такой концентрации водорода можно достичь лишь в узком диапазоне содержания углерода. Похожая картина наблюдается и для изолиний, соответствующих другим значениям содержания водорода. На рис. 3б представлены изолинии 12% содержания водорода. В этом случае область тоже сужается, но не столь значительно и 12% содержание водорода можно получить при более широком варьировании содержания углерода в топливе. Еще шире параметрическая область, в которой достижимо 10% содержание водорода (рис. 3в).

Содержание монооксида углерода в продуктах изменяется не столь значительно и не однозначно. На рис. 4 приведены расчетные изолинии 15, 25 и 35 об. % содержания СО для давлений 1, 10 и 100 атм. Как и на предыдущем рисунке, затемненный треугольник в нижней части соответствует режимам со слишком высокой температурой (выше 2300 К), а в областях низкой температуры (ни-

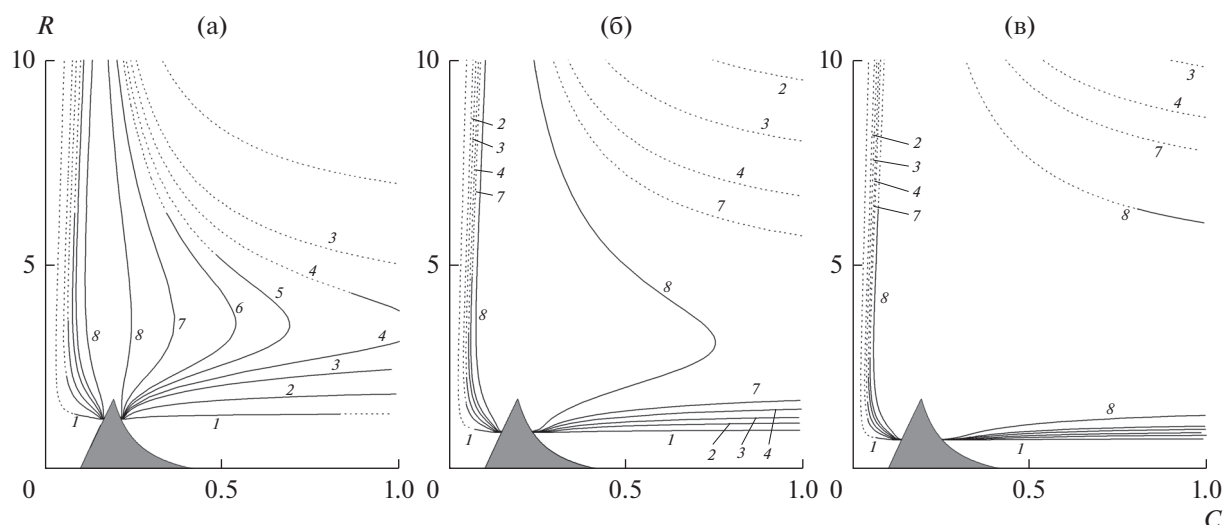


Рис. 3. Расчетные изолинии 15 (а), 12 (б) и 10 об. % (в) содержания водорода в продуктах для различных значений давления: 1 – 1, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 25, 5 – 30, 6 – 35, 7 – 50, 8 – 100 атм.

же 1000 К) расчетные изолинии показаны пунктиром. Линии, соответствующие определенному содержанию CO, группируются в пучок. В центральных областях поля составов (области, близкие к “линии инверсии”, где температура горения максимальна) увеличение давления приводит к увеличению концентрации CO в продуктах, а в краевых областях (далеко от линии инверсии) – наоборот.

Как отмечалось в работе [8], при низком давлении (1 атм) водород и монооксид углерода являются основными горючими компонентами продукт-газа, определяющими его теплотворную способность. Однако при увеличении давления

содержание метана становится достаточно высоким, чтобы стал значимым его вклад в теплоту сгорания продукт-газа. На рис. 5 представлены изолинии 10 и 5 об. % содержания метана в продуктах для давления 100 атм. При 5% содержании метана его вклад в общую теплоту сгорания газа составляет уже не менее 25–30%. Для давлений 1 и 10 атм равновесное содержание метана в продуктах выше 5 об. % достигается лишь в области температур горения ниже 1000 К.

Если дальнейшее использование газообразных продуктов подразумевает сжигание с получением тепловой энергии, то увеличение содержания метана можно считать положительным фактором, а

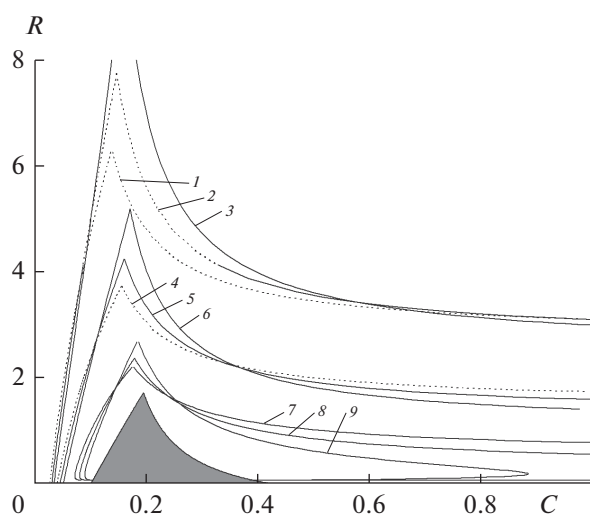


Рис. 4. Расчетные изолинии 15 (1, 2 и 3), 25 (4, 5 и 6) и 35 об. % (7, 8 и 9) содержания CO в продуктах для различных значений давления: 1, 4 и 7 – 1; 2, 5 и 8 – 10; 3, 6 и 9 – 100 атм.

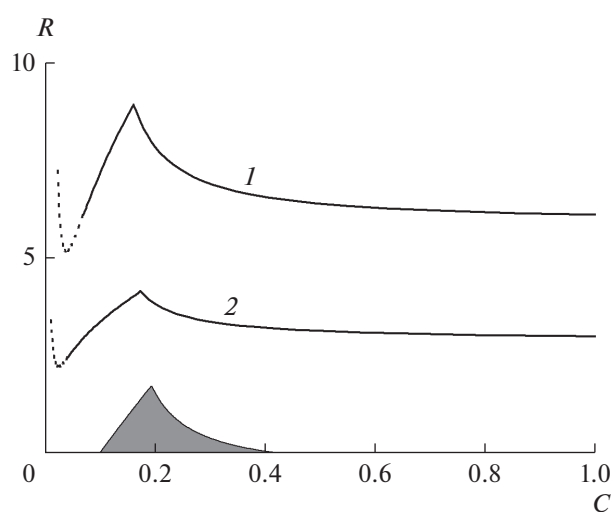


Рис. 5. Расчетные изолинии 10 (1) и 5 об. % (2) содержания метана в продуктах при давлении 100 атм.

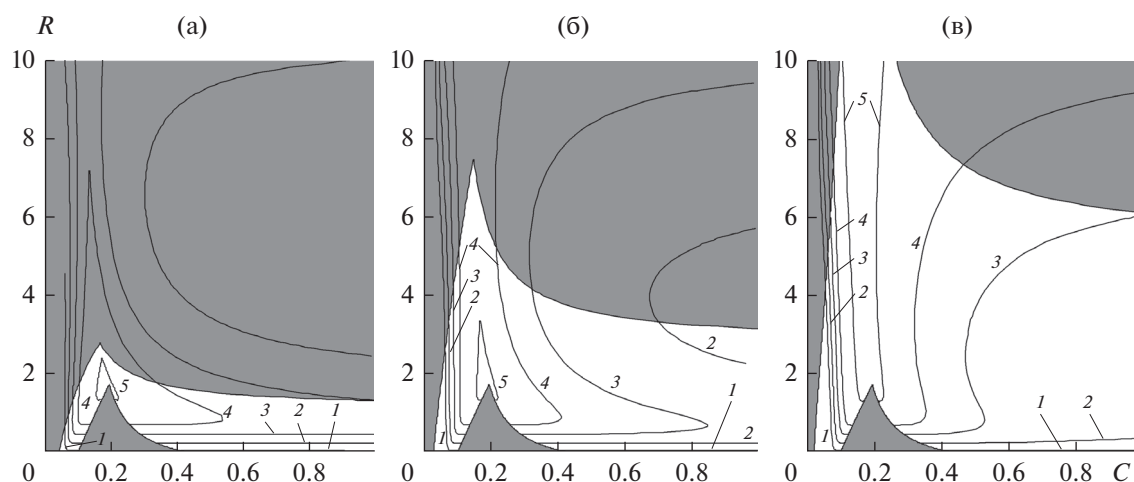


Рис. 6. Расчетные изолинии теплоты сгорания продукт-газа для давления 1 (а), 10 (б) и 100 (в) атм: 1 – 100, 2 – 110, 3 – 120, 4 – 130, 5 – 150 кДж/моль.

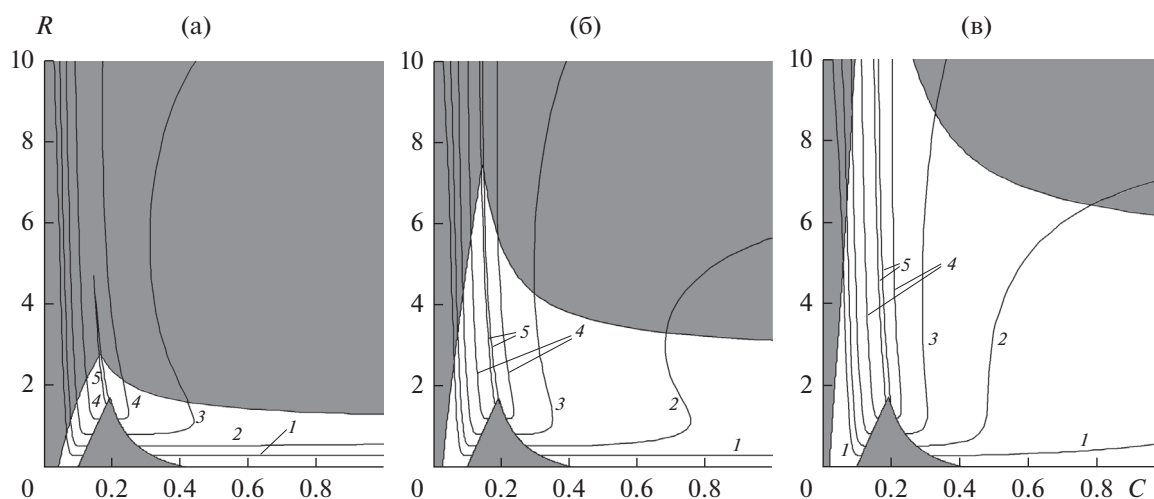


Рис. 7. Расчетные изолинии КПД газификации для давления 1 (а), 10 (б) и 100 (в) атм: 1 – 80, 2 – 85, 3 – 90, 4 – 95, 5 – 99%.

в случае использования продуктов для химического синтеза (синтез-газ) увеличение содержания метана является нежелательным.

Расчетные значения теплоты сгорания продукт-газа представлены на рис. 6. Сходный характер имеют изолинии химического КПД газификации, определяемого как отношение энтальпии окисления газообразных продуктов к энтальпии окисления исходного углерода (рис. 7). На рис. 6 и 7, кроме высокотемпературной области (затемненный треугольник в нижней части рисунков, соответствующий температуре выше 2300 К), затемнены области низких температур (ниже 1000 К). Как видно из сравнения диаграмм, с повышением давления эти низкотемпературные области

сдвигаются в сторону большего количества пара в газообразном окислителе.

Максимальная теплота сгорания газа (и высокий КПД газификации) достигаются в области небольших содержаний углерода (15–30 мас. %) и при умеренной концентрации пара в подаваемой паровоздушной смеси. При повышении давления эта область немного сужается по доле углерода, но расширяется в сторону высокого содержания пара за счет увеличения количества метана в продуктах.

В том случае, когда газообразные продукты планируется использовать в качестве химического сырья для синтеза, например, углеводородов по методу Фишера–Тропша, важна такая характеристика, как отношение $[H_2]/[CO]$ в продуктах.

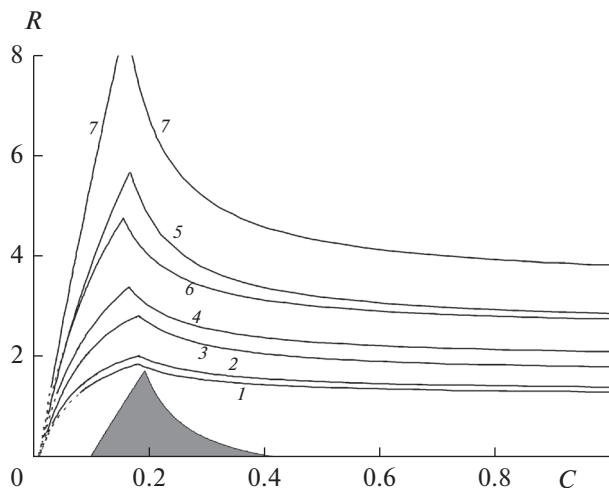


Рис. 8. Расчетные изолинии отношения $[H_2]/[CO]$ при различном давлении: 1 – $[H_2]/[CO] = 0.5$, $P = 1$; 2 – $[H_2]/[CO] = 0.5$, $P = 10$ атм; 3 – $[H_2]/[CO] = 0.5$, $P = 100$ атм; 4 – $[H_2]/[CO] = 0.75$, $P = 10$ атм; 5 – $[H_2]/[CO] = 0.75$, $P = 100$ атм; 6 – $[H_2]/[CO] = 1.0$, $P = 10$ атм; 7 – $[H_2]/[CO] = 1.0$, $P = 100$ атм.

Расчетные значения этой характеристики продукт-газа представлены на рис. 8. Видно, что чем выше давление, тем больше пара требуется для достижения того же значения этого отношения в продуктах. Практически важные значения отношения ($[H_2]/[CO] = 1$ и $[H_2]/[CO] = 2$) при атмосферном давлении оказываются недостижимыми во всей параметрической области режимов с температурой горения от 1000 до 2300 К. Достижимые значения отношения $[H_2]/[CO]$ растут с ростом давления. При давлении 10 атм значение этого отношения может достигать единицы, но для получения газа с характерным отношением $[H_2]/[CO] = 2$ даже повышения давления до 100 атм будет недостаточно. При этом увеличение содержания метана в составе продукт-газа делает его малопригодным сырьем для синтеза углеводов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты показывают, что повышение давления при газификации углеродных систем в режиме фильтрационного горения существенно сказывается на температуре и составе продуктов. Повышение давления приводит к возрастанию температуры горения и значительному снижению содержания водорода в продуктах газификации. При использовании продуктов газификации в энергетических целях снижение содержания водорода при повышении давления в некоторой степени компенсируется увеличением содержания метана. Показано, что в отличие от газификации, проводимой при низком (атмосферном)

давлении, когда содержание пара в газообразном окислителе является хорошим управляющим параметром для контроля температуры, при повышенном давлении этот параметр управления теряет свою эффективность.

Следует помнить, что представленная расчетная модель подразумевает высокую скорость химических реакций и быстрое установление термодинамического равновесия в продуктах сгорания, что является довольно строгим ограничением области ее применимости. Тем не менее представленные результаты могут быть полезными для предварительной оценки режимов газификации углеродных систем и направления оптимизации режимов ФГ для конкретных практических задач.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 01201361842 и при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 “Фундаментальные аспекты химии углеродной энергетики” и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 31п “Фундаментальные исследования процессов горения и взрыва”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$a, c, d, e, h,$ n, m, w, x	удельные мольные расходы инертного материала, углерода, диоксида углерода, метана, водорода, азота, монооксида углерода, водяного пара и кислорода соответственно, моль/(с м ²)
C	массовая доля углерода в смеси углерода с твердым негорючим материалом
$H_i = H_i(T)$	энтальпия i -го компонента, кДж/моль
$K_i = K_i(T)$	константы диссоциации i -го компонента, Па, Па ² , Па ⁴
P	абсолютное значение давления, Па
$P_C = P_C(T)$	равновесное давление паров над поверхностью углерода, Па;
P_i	парциальное давление i -го газового компонента, Па
Q	суммарный тепловой эффект химических реакций, кДж/(с м ²)
R	мольное отношение пар/кислород в газообразном окислителе
T_0	температура окружающей среды, К
T_b	температура горения, К
X	объемная доля компонента в смеси газов
$\kappa_1(T), \kappa_2(T),$ $\kappa_3(T)$	безразмерные функции равновесия

ИНДЕКСЫ

- 0 значение на входе в реактор
 i номер компонента; $i = a, c, d, e, h, n, m, w, x$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: АН СССР, 1958.
2. Manelis G.B., Glazov S.V., Lempert D.B., Salgansky E.A. Filtration combustion of solid fuel in countercurrent reactors // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. № 7. P. 1301. [Манелис Г.Б., Глазов С.В., Лемперт Д.Б., Салганский Е.А. Фильтрационное горение твердого топлива в противоточных реакторах // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 21.]
3. Zaichenko A.Y., Zhirnov A.A., Manelis G.B., Polianchik E.V., Zholudev A.F. Filtration combustion of carbon in a non-one-dimensional solid flow // Theor. Found. Chem. Eng. V. 44. № 1. P. 30. [Зайченко А.Ю., Жирнов А.А., Манелис Г.Б., Полианчик Е.В., Жолудев А.Ф. Фильтрационное горение углерода при неоднородном течении твердой фазы // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 1. С. 31.]
4. Higman C., van der Burgt M. Gasification. Amsterdam: Elsevier, 2003.
5. Schult D.A., Matkowsky B.J., Volpert V.A., Fernandez-Pello A.C. Forced forward smolder combustion // Combust. Flame. 1996. V. 104. P. 1.
6. Salgansky E.A., Kislov V.M., Glazov S.V., Zholudev A.F., Manelis G.B. Filtration combustion of a carbon-inert material system in the regime with superadiabatic heating // Combust., Explos., Shock Waves. 2008. V. 44. № 3. P. 273. [Салганский Е.А., Кислов В.М., Глазов С.В., Жолудев А.Ф., Манелис Г.Б. Фильтрационное горение смеси углерод–инертный материал в режиме со сверхадиабатическим разогревом // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 3. С. 30.]
7. Polianczyk E.V., Glazov S.V. Model for filtration combustion of carbon: Approximation of a thermodynamically equilibrium composition of combustion products // Combust., Explos., Shock Waves. 2014. V. 50. № 3. P. 251. [Полианчик Е.В., Глазов С.В. Модель горения углерода в фильтрационном режиме в приближении термодинамически равновесного состава продуктов // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С. 9.]
8. Glazov S.V., Polianczyk E.V. Filtration combustion of carbon in the presence of endothermic oxidizers // Combust., Explos., Shock Waves. 2015. V. 51. № 5. P. 540. [Глазов С.В., Полианчик Е.В. Фильтрационное горение углерода в присутствии эндотермических окислителей // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 5. С. 34.]
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в четырех томах / Под ред. Глушко В.П., Гуревич Л.В. 3-е изд. М.: Наука, 1981.