

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОРОШКОВ С АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДОЙ ПРИ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

В. К. Смоляков, О. В. Лапшин, Ю. М. Максимов

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
maks@fisman.tomsk.ru

Применительно к проблемам синтеза в системах «твердое — газ» и безопасного измельчения порошков аналитическими и численными методами решена задача об измельчении твердого реагента в активном газе. Получены формулы, описывающие динамику температуры, глубины превращения, размера частиц и удельной межфазной поверхности. Определены условия взрывного и невзрывного режимов синтеза и безопасного измельчения.

Ключевые слова: измельчение, химическая реакция, тепловой взрыв, синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Измельчение веществ — этап многих технологических процессов. Наиболее распространено измельчение в мельницах — аппаратах различного типа, в камере которых находятся мелющие тела и измельчаемый материал. Интенсивное механическое воздействие мелющих тел на измельчаемый материал, стенки камеры, а также внутреннее движение порошковой среды приводят к разогреву мелющих тел, стенок камеры и измельчаемого вещества. Возможны дополнительный нагрев и изменение химического состава вещества в результате реагирования порошка с активным газом, находящимся в камере или поступающим в нее.

Неизотермическое химическое превращение в мельнице ранее рассматривалось для смесей конденсированных реагентов, один из которых полагался пластичным [1, 2]. Это позволяло пренебречь процессами измельчения и сосредоточиться на анализе механической активации химического превращения. В настоящем сообщении анализируется измельчение твердого реагента в активном газе. Целью работы является построение и исследование математической модели динамики химических превращений, определение оптимальных режимов синтеза и безопасных условий измельчения.

1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассматриваются безградиентные по температуре режимы химического реагирования

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 03-03-32979) и фонда CRDF (грант TO-016-02).

порошковой смеси с газом при измельчении. Математическое описание неизотермического химического превращения измельчаемой порошковой смеси заключается в совместном рассмотрении уравнений теплового баланса, химического превращения и измельчения с соответствующими начальными условиями.

Уравнение теплового баланса

Рассмотрим случай отсутствия распределения температуры в мелющих телах и стенках камеры, что имеет место, когда время тепловой релаксации в мелющих телах и стенках камеры меньше характерных времен химического и диссипативного тепловыделения. Изменение температуры порошковой смеси, мелющих тел и стенок камеры определяется следующим уравнением:

$$[V_0(m_1c_1\rho_1 + m_2c_2\rho_2) + n_mV_m c_3\rho_3 + V_c c_4\rho_4] \frac{dT}{dt} = V_0 Q J + W a_1 - \chi S_c (T - T_0). \quad (1)$$

Здесь V_0 — внутренний объем камеры; V_m , V_c — объемы мелющего тела и стенок камеры; S_c — площадь поверхности камеры; n_m — количество мелющих тел; c_i , ρ_i — теплоемкости и плотности газа ($i = 1$), порошковой смеси ($i = 2$), материала мелющих тел ($i = 3$) и стенок камеры ($i = 4$); m_1 , m_2 — объемные доли газа и порошковой смеси в камере ($m_1 + m_2 = 1$); Q — тепловой эффект реакции на единицу массы продукта; J — массовая скорость образования продукта в единице объема; W — мощность мельницы; a_1 — размерный коэффициент, характеризующий тепловую

диссипацию мощности; T — текущая температура; T_0 — температура окружающей среды; χ — коэффициент теплообмена камеры мельницы с окружающей средой; t — время. Плотность газа связана с давлением p уравнением состояния

$$p = \rho_1 \frac{RT}{M_g}, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная; M_g — молекулярная масса газа. Теплоемкость порошковой смеси определяется выражением $c_2 = c_s(1-\alpha) + c_{pr}\alpha$, где c_s , c_{pr} — теплоемкости исходного порошка и продукта реакции; α — глубина превращения, определенная как массовая доля продукта в конденсированной фазе. В дальнейшем будем полагать теплоемкости конденсированного реагента и продукта равными и обозначать c . Плотность порошка связана с плотностями исходного реагента ρ_s и продукта ρ_{pr} соотношением

$$\rho_2 = \frac{\rho_s \rho_{pr}}{\alpha \rho_s + \rho_{pr}(1-\alpha)}. \quad (3)$$

Из уравнений баланса массы конденсированного вещества

$$\frac{d}{dt}[m_2 \rho_2] = J \mu \quad (4)$$

и продукта реакции

$$\frac{d}{dt}[m_2 \rho_2 \alpha] = J \quad (5)$$

следуют соотношения для изменения объемной доли конденсированной фазы и массовой скорости образования продукта:

$$m_2 = \frac{m_{20}[\alpha \rho_s + (1-\alpha)\rho_{pr}]}{\rho_{pr}(1-\alpha\mu)}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} J &= m_{20} \rho_s \frac{d}{dt} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha\mu} \right) = \\ &= m_{20} \rho_s \frac{1}{(1-\alpha\mu)^2} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (7) \end{aligned}$$

где m_{20} — начальная объемная доля конденсированного реагента в камере; μ — массовая доля газа в продукте ($\mu > 0$).

Массовый баланс газа в герметичной камере описывается уравнением

$$\frac{d}{dt}[m_1 \rho_1] = -J \mu. \quad (8)$$

Как следует из (4), (8), в этом случае

$$m_1 \rho_1 + m_2 \rho_2 = (1 - m_{20}) \rho_{10} + m_{20} \rho_s \quad (9)$$

и плотность газа определяется выражением

$$\rho_1 = \frac{(1 - m_{20}) \rho_{10} - m_{20} \rho_s \alpha \mu / (1 - \alpha \mu)}{1 - m_2}, \quad (10)$$

где ρ_{10} — начальная плотность газа. Из (10) для $\rho_1 = 0$ следует максимальная глубина превращения в герметичной камере:

$$\alpha_f = \frac{(1 - m_{20}) \rho_{10}}{\mu [(1 - m_{20}) \rho_{10} + m_{20} \rho_s]}. \quad (11)$$

В случае свободного газообмена с окружающей средой давление внутри камеры равно внешнему p_0 , плотность газа определяется уравнением состояния (2), конечная глубина превращения $\alpha_f = 1$.

Относительно коэффициента диссипации механической энергии в тепловую (a_1) необходимо сделать следующее замечание. Превращение механической энергии в тепловую зависит от конструктивных особенностей мельницы, количеств порошковой смеси и мелющих тел, размеров частиц, реологических свойств веществ и изменяется при реагировании и измельчении [3]. Указанные обстоятельства затрудняют определение a_1 . В настоящей работе будем считать скорость диссипативного тепловыделения $W a_1$ постоянной в ходе процесса.

Уравнение (1) по виду не отличается от рассматривавшегося ранее в теории теплового взрыва уравнения теплового баланса с дополнительным источником тепловыделения нехимической природы [4, 5]. Основная специфика рассматриваемого процесса определяется кинетикой реагирования и измельчения.

Уравнение химического превращения

Изменяющуюся в ходе механического и химического воздействия поверхность раздела «твердое — газ» в общем случае следует классифицировать по «качеству». Одну часть всей поверхности составляет исходная поверхность частиц, на которой образовался продукт реакции, другая часть — свежая поверхность разлома частиц, третья — поверхность «контактных пятен» (участков частицы, подвергшихся непосредственному механическому воздействию, в

связи с чем частицы имеют «возмущенную поверхность», отличную от исходной). В общем случае скорость химического реагирования на различной по «качеству» поверхности раздела «твердое — газ» неодинакова. В течение процесса меняются доли различных поверхностей и их свойства (происходит релаксация «качества» поверхности). Наряду с изменением общей поверхности, изменение «качества» является фактором изменения интенсивности химического превращения.

В данной работе анализируется только измельчение частиц без учета реакционных свойств различных участков поверхности. В этом случае для скорости образования продукта можно записать соотношение

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \left(\frac{p}{p_a} \right)^n f(\alpha) F(S), \quad (12)$$

где $k(T) = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0 , E — константа, предэкспонент и энергия активации химической реакции; $f(\alpha)$ — кинетический закон взаимодействия; n , p_a — показатель степени и нормальное давление в зависимости скорости реакции от давления газа; $F(S)$ — функция, характеризующая зависимость скорости химического превращения от площади поверхности частиц реагента, которую определяем как отношение текущей площади к ее начальному значению: $F(S) = S/S_0$. Функцию $F(S)$ можно представить в виде $F(S) \approx Nr^2/N_0r_0^2$, где r_0 , r — средние начальный и текущий размеры частиц; N , N_0 — текущее и начальное количество частиц.

Уравнение измельчения

Для описания изменения размера частиц и их поверхности в результате дробления будем использовать уравнение измельчения, полученное в [6] для осредненной по размерам частицы при допущении, что размер вновь образованных частиц и их суммарная поверхность определяются размером r разрушаемого тела и равны b_1r , b_2r^2 соответственно (b_1 и b_2 — постоянные, не зависящие от размеров частиц). С учетом предельного значения плотности энергии, передаваемой измельчаемому твердому телу в единичном акте разрушения, и с учетом непроизводительных затрат энергии на деформацию малых частиц уравнение измельчения имеет вид [6]

$$\frac{d\varepsilon}{ds} = \frac{A_1}{s(1-s/s_{\max})} + \frac{A_2}{1-s/s_{\max}} + \frac{A_3s}{1-s/s_{\max}}, \quad (13)$$

где $A_1 = 9b_V e/b_2$; $A_2 = \sigma + (3b_V \beta l_1 + \gamma)/b_2$; $A_3 = -b_V \beta l_1^2/4b_2$; $e = P_0/2E$; $l_1 = 2l/b_1$; b_V — объемный коэффициент формы; P_0 — предел прочности; E — модуль Юнга; σ — свободная энергия единицы поверхности; β — плотность энергии пластических деформаций, предшествующих хрупкому разрушению; l — толщина слоя частицы, в котором совершаются пластические деформации; γ — поверхностная плотность работы сил трения и энергия образования и разрушения агрегатов; s — удельная поверхность частицы; s_{\max} — максимально достижимая в данных условиях поверхность; ε — энергия, сообщаемая единице объема разрушаемого тела. Первый член в уравнении (13) представляет собой затраты энергии на объемное деформирование твердого тела, второй — затраты энергии на неупругие деформации, работу сил трения, образование и разрушение агломератов и создание новых поверхностей, третий определяет изменение объема области пластических деформаций по мере изменения размеров частиц. Так как $s \approx 3/r$ и $s_{\max} \approx 3/r_{\min}$, то (13) можно переписать в виде

$$\frac{d\varepsilon}{dr} \approx \frac{A_1}{r_{\min} - r} + \frac{3A_2}{r(r_{\min} - r)} + \frac{9A_3}{r^2(r_{\min} - r)}, \quad (14)$$

где r_{\min} — минимальный размер частиц, достигаемый в процессе измельчения.

Энергию, сообщаемую единице объема разрушаемого тела за время t , определим как

$$\varepsilon = \int_0^t \frac{a_2 W}{V_s} dt, \quad (15)$$

где a_2 — коэффициент, характеризующий затраты мощности мельницы (W) на измельчение; V_s — объем твердого тела.

Изменение размера частиц зависит как от интенсивности измельчения, так и от объемных изменений в ходе химического превращения:

$$r = r(\varepsilon, \alpha). \quad (16)$$

Разлагая полный дифференциал по частным производным, в приближении независимости

процессов измельчения и реагирования получим

$$dr = \frac{\partial r}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + \frac{\partial r}{\partial \alpha} d\alpha. \quad (17)$$

В (17) частная производная $\partial r/\partial \varepsilon$ определяет изменение размера частицы за счет измельчения в отсутствие химической реакции, $\partial r/\partial \alpha$ — за счет химической реакции в отсутствие измельчения. Из (17) следует, что для рассматриваемого случая скорость изменения размера частицы запишется в виде

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{\partial r}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (18)$$

где $\partial r/\partial \varepsilon$ и $d\varepsilon/dt$ определяются из (14) и (15):

$$\frac{\partial r}{\partial \varepsilon} = \left(\frac{A_1}{r_{\min} - r} + \frac{3A_2}{r(r_{\min} - r)} + \frac{9A_3}{r^2(r_{\min} - r)} \right)^{-1}, \quad (19)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{a_2 W}{V_s}. \quad (20)$$

Скорость химической реакции $d\alpha/dt$ задана выражением (12). Для вычисления динамики размера частицы по формуле (18) необходимо определить величину $\partial r/\partial \alpha$. Найти $\partial r/\partial \alpha$ удастся в двух предельных случаях: продукт реакции отслаивается от частицы реагента; продукт не отделяется от частицы. Анализ этих случаев позволяет вычислить предельные оценки реальной ситуации.

Продукт реакции отслаивается от поверхности частиц. В экспериментальной практике рассматриваемому случаю отвечает образование продукта в виде хрупкой пленки, легко разрушаемой в результате механических воздействий. Для объема измельчаемого твердого реагента в соответствии с (3), (6) можно записать

$$V_s = (1 - \alpha) \frac{m_2 V_0 \rho_2}{\rho_s} = \frac{(1 - \alpha) m_2 V_0}{1 - \alpha \mu}. \quad (21)$$

Изменение массы прореагировавшего твердого компонента в результате химической реакции в отсутствие измельчения определяется следующим образом:

$$\partial \left(\frac{\rho_s N}{1 - \mu} \frac{4}{3} \pi r^3 \right) = -\partial(m_2 \rho_2 V_0), \quad (22)$$

где

$$N = \frac{V_s}{(4/3)\pi r^3} = \frac{3(1 - \alpha)m_2 V_0}{4(1 - \alpha\mu)\pi r^3}. \quad (23)$$

Воспользовавшись зависимостями (3) и (6), равенство (22) запишем в виде

$$\frac{\rho_s N}{1 - \mu} 4\pi r^2 \partial r = -\frac{\rho_s m_2 \mu V_0}{(1 - \alpha\mu)^2} \partial \alpha. \quad (24)$$

Подставляя формулу (23) в (24), получим

$$\frac{\partial r}{\partial \alpha} = -\frac{r(1 - \mu)}{3(1 - \alpha\mu)(1 - \alpha)}. \quad (25)$$

Зависимость скорости изменения размера частиц в результате измельчения и химической реакции (18) в случае отслаивающегося продукта принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} = & \left(\frac{A_1}{r_{\min} - r} + \frac{3A_2}{r(r_{\min} - r)} + \frac{9A_3}{r^2(r_{\min} - r)} \right)^{-1} \frac{(1 - \alpha\mu)a_2 W}{(1 - \alpha)m_2 V_0} - \\ & - \frac{r(1 - \mu)\mu}{3(1 - \alpha\mu)(1 - \alpha)} \frac{d\alpha}{dt}. \end{aligned} \quad (26)$$

Продукт реакции не отслаивается от поверхности частиц. Этому случаю отвечает примерное равенство прочностных характеристик реагента и продукта (например, при образовании твердого раствора в результате взаимодействия газа с конденсированным реагентом). Объем конденсированной фазы в рассматриваемом случае

$$V_s = m_2 V_0 = m_2 V_0 \frac{1 + b\alpha}{1 - \alpha\mu}, \quad (27)$$

где $b = (\rho_s - \rho_{pr})/\rho_{pr}$. Количество частиц

$$N = \frac{V_s}{(4/3)\pi r^3} = \frac{3m_2 V_0 (1 + b\alpha)}{4(1 - \alpha\mu)\pi r^3}. \quad (28)$$

Изменение массы твердого компонента в отсутствие измельчения частиц

$$\partial \left(N \rho_2 \frac{4}{3} \pi r^3 \right) = \partial(m_2 \rho_2 V_0). \quad (29)$$

С учетом (3), (27) уравнение (29) перепишем следующим образом:

$$N \frac{4}{3} \pi r^3 \partial \rho_2 + N 4\pi r^2 \rho_2 \partial r = \frac{m_2 \rho_s \mu V_0}{(1 - \alpha\mu)^2} \partial \alpha. \quad (30)$$

Используя (3), (28) и соотношение $\partial\rho_2 = -\rho_s b/(1+b\alpha)^2 \partial\alpha$, зависимость (30) приведем к виду

$$\frac{\partial r}{\partial \alpha} = \frac{r}{3} \left(\frac{1+b\alpha+b(1-\alpha\mu)}{(1-\alpha\mu)(1-\alpha)} \right).$$

Итак, изменение размера частиц в результате действия измельчения и химической реакции (18) в случае неотслаивающегося продукта запишется в виде

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} = & \left(\frac{A_1}{r_{\min} - r} + \frac{3A_2}{r(r_{\min} - r)} + \right. \\ & \left. + \frac{9A_3}{r^2(r_{\min} - r)} \right)^{-1} \frac{(1-\alpha\mu)a_2 W}{(1+b\alpha)m_{20}V_0} + \\ & + \frac{r(b+\mu)}{3(1-\alpha\mu)(1+b\alpha)} \frac{d\alpha}{dt}. \quad (31) \end{aligned}$$

Таким образом, задача исследования неизотермического химического взаимодействия измельчаемого в энергонапряженной мельнице порошкового реагента с газом сводится к рассмотрению уравнений теплового баланса системы (1), химического превращения (12) и изменения размера частиц (26) или (31) с учетом приведенных определений параметров. Начальные условия имеют следующий вид:

$$t = 0: \quad r = r_0, \quad T = T_0, \quad \alpha = 0, \quad p = p_0. \quad (32)$$

2. БЕЗРАЗМЕРНЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ И ПАРАМЕТРЫ

Для уменьшения числа параметров, выделения основных из них и удобства вычислений введем безразмерные переменные и параметры: число Тодеса $Td = cRT_0^2/EQ$, число Аррениуса $Ar = RT_0/E$, число Семенова $Se = QEV_0m_{20}\rho_s k(T_0)/\chi S_c RT_0^2$; $\pi = p/p_a$; $\psi = Wa_1/\rho_s QV_0m_{20}k(T_0)$; $Y = r/r_0$; $Y_{\min} = r_{\min}/r_0$; $\Omega_1 = A_1V_0m_{20}k(T_0)/a_2W\rho_s Q$; $\tau = tk(T_0)$; $\Omega_2 = 3A_2V_0m_{20}k(T_0)/a_2Wr_{\min}$; $\Omega_3 = 9A_3V_0m_{20}k(T_0)/a_2Wr_{\min}^2$; $K \approx 1 + (n_m V_m c_3 \rho_3 + V_c c_4 \rho_4)/V_0 m_{20} c \rho_s$ (в пренебрежении теплосодержанием газа по сравнению с теплосодержанием конденсированных веществ); $\theta = E(T - T_0)/RT_0^2$.

В принятых безразмерных величинах задача (1), (12), (26), (31), (32) имеет вид

$$TdK \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha\mu} \right) + \psi - \frac{\theta}{Se}, \quad (33)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \exp \left(\frac{\theta}{1+Ar\theta} \right) \pi^n \frac{f(\alpha)}{Y^2} F(S), \quad (34)$$

где в случае отслаивающегося продукта

$$F(S) \approx \frac{1-\alpha}{Y(1-\alpha\mu)},$$

$$\begin{aligned} \frac{dY}{d\tau} = & \left(\frac{\Omega_1}{Y_{\min} - Y} + \right. \\ & \left. + \frac{\Omega_2 Y_{\min}}{Y(Y_{\min} - Y)} + \frac{\Omega_3 Y_{\min}^2}{Y^2(Y_{\min} - Y)} \right)^{-1} \frac{1-\alpha\mu}{1-\alpha} - \\ & - \frac{Y(1-\mu)\mu}{3(1-\alpha\mu)(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{d\tau}, \end{aligned}$$

а в случае неотслаивающегося продукта

$$F(S) \approx \frac{1+b\alpha}{Y(1-\alpha\mu)},$$

$$\begin{aligned} \frac{dY}{d\tau} = & \left(\frac{\Omega_1}{Y_{\min} - Y} + \right. \\ & \left. + \frac{\Omega_2 Y_{\min}}{Y(Y_{\min} - Y)} + \frac{\Omega_3 Y_{\min}^2}{Y^2(Y_{\min} - Y)} \right)^{-1} \frac{(1-\alpha\mu)}{1+b\alpha} + \\ & + \frac{Y(b+\mu)}{3(1-\alpha\mu)(1+b\alpha)} \frac{d\alpha}{d\tau}; \end{aligned}$$

начальные условия:

$$\tau = 0: \quad Y = 1, \quad \theta = 0, \quad \alpha = 0. \quad (35)$$

При свободном газообмене с внешней средой $\pi = \pi_0$, а в случае герметичной камеры $\pi = \bar{\rho}(1+Ar\theta)$, $\bar{\rho} = \rho_1 RT_0/p_a M_g$.

В отличие от известных в теории теплового взрыва [7, 8] параметров рассматриваемая задача имеет четыре новых безразмерных числа: ψ , Ω_1 , Ω_2 , Ω_3 . Первое представляет собой отношение скоростей диссипативного (Wa_1) и химического ($V_0 m_{20} \rho_s Q k(T_0)$) тепловыделений. Второе, третье и четвертое числа — отношение характерных времен измельчения за счет объемного деформирования $t_{m1} = V_0 m_{20} A_1 / Wa_2$, создания новых поверхностей $t_{m2} = 3V_0 m_{20} A_2 / r_{\min} Wa_2$, пластических деформаций $t_{m3} = 9V_0 m_{20} A_3 / r_{\min}^2 Wa_2$ к характерному времени химической реакции $t_k = 1/k(T_0)$. Согласно [6], за исключением

случая грубого помола, наиболее значимым является второй член в (19), определяющий затраты энергии на неупругое деформирование, работу сил трения и образование новых поверхностей. В таком случае из рассмотрения исключаются параметры Ω_1 , Ω_3 и уравнения измельчения для отслаивающегося и неотслаивающегося продуктов принимают следующий вид:

$$\frac{dY}{d\tau} \approx \frac{Y(Y_{\min} - Y)}{\Omega_2 Y_{\min}} \frac{1 - \alpha\mu}{1 - \alpha} - \frac{Y(1 - \mu)\mu}{3(1 - \alpha\mu)(1 - \alpha)} \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (36)$$

$$\frac{dY}{d\tau} \approx \frac{Y(Y_{\min} - Y)}{\Omega_2 Y_{\min}} \frac{1 - \alpha\mu}{1 + b\alpha} + \frac{Y(b + \mu)}{3(1 - \alpha\mu)(1 + b\alpha)} \frac{d\alpha}{d\tau}.$$

В общем случае задача неизотермического реагирования измельчаемого порошка с газом не имеет аналитического решения.

3. МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА СИНТЕЗА В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Для получения аналитических оценок рассмотрим адиабатический случай ($1/Se = 0$). Такая ситуация имеет место, когда скорость тепловыделения существенно превышает скорость теплопотерь. Примем следующие упрощения: $\alpha\mu \ll 1$, $\alpha b \ll 1$, $Ar = 0$, $f(\alpha) = 1$, $\pi = \pi_0$, которые, не умаляя общности задачи, позволяют выявить характерные особенности процесса.

Продукт реакции не отслаивается от поверхности частиц. С учетом принятых упрощений уравнение теплового баланса принимает вид

$$TdK \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{\pi_0^n}{Y^3} \exp \theta + \psi. \quad (37)$$

После подстановки $P = 1/\exp \theta$ оно преобразуется в линейное дифференциальное уравнение

$$\frac{dP}{d\tau} + \frac{\psi}{TdK} P = -\frac{\pi_0^n}{TdKY^3}. \quad (38)$$

Решение уравнения (38) имеет вид

$$\theta(\tau) \approx \frac{\psi}{TdK} \tau -$$

$$- \ln \left(1 - \frac{\pi_0^n}{TdK} \int_0^\tau \frac{\exp(\psi\tau/TdK)}{Y^3} d\tau \right). \quad (39)$$

Проинтегрировав второе из уравнений (36), находим размер частиц

$$Y = \frac{Y_{\min} \exp(\tau/\Omega_2)}{Y_{\min} - 1 + \exp(\tau/\Omega_2)}. \quad (40)$$

Подставляя (40) в (39), записываем следующее выражение:

$$\theta(\tau) = \frac{\psi}{TdK} \tau - \ln \left(1 - \frac{\pi_0^n}{\psi Y_{\min}^3} I(\tau) \right), \quad (41)$$

где

$$I(\tau) = \exp \left(\frac{\psi}{TdK} \tau \right) - 1 + \sum_{i=1}^3 \frac{[3 - (i-1)(i-2)](Y_{\min} - 1)^i \Omega_2 \psi}{\Omega_2 \psi - iTdK} \times \times \left[\exp \left(\frac{\Omega_2 \psi - iTdK}{TdK \Omega_2} \tau \right) - 1 \right].$$

Интегрируя уравнение (33) при $1/Se = 0$, имеем

$$\alpha(\tau) = TdK \theta(\tau) - \psi \tau. \quad (42)$$

Время адиабатического разогрева τ_{ad} (при $\alpha(\tau_{ad}) = 1$), как это следует из (39), (42), можно вычислить из выражения

$$\frac{TdK}{\pi_0^n} Z = \int_0^{\tau_{ad}} \frac{\exp(\psi\tau/TdK)}{Y^3} d\tau, \quad (43)$$

которое с учетом (40) преобразуется к виду

$$\frac{\psi Y_{\min}^3}{\pi_0^n} Z = I(\tau_{ad}), \quad (44)$$

где $Z = 1 - \exp(-1/TdK)$; $I(\tau_{ad})$ — значение функции $I(\tau)$ при $\tau = \tau_{ad}$.

Если измельчения нет ($Y_{\min} \approx 1$), то из (44) получим

$$\tau_{ad} \approx \frac{TdK}{\psi} \ln \left(Z \frac{\psi}{\pi_0^n} + 1 \right). \quad (45)$$

Соотношение (45) определяет величину τ_{ad} в случае дополнительного тепловыделения. Если мощность диссипативного тепловыделения

пренебрежимо мала ($\psi \approx 0$), то из (44) следует

$$\tau_{ad} \approx \tau_{ad,0} = Z \frac{TdK}{\pi_0^n}. \quad (46)$$

Выражения (45) и (46) подобны известным формулам для оценки времен адиабатического разогрева.

Проведем некоторые оценки τ_{ad} . Для этого в (43), воспользовавшись формулой (40), подынтегральное выражение $\exp(\psi\tau/TdK)/Y^3$ приведем к виду

$$\{\exp(\psi\tau/3TdK) + (Y_{\min} - 1) \times \\ \times \exp[(\psi/3TdK - 1/\Omega_2)\tau]\}^3.$$

Разложив экспоненциальные члены в ряд Тейлора до первого порядка точности включительно и проинтегрировав, получим формулу, разрешенную относительно τ_{ad} в явном виде:

$$\tau_{ad} \approx M^{-1} \left\{ \left[\frac{4TdK}{\pi_0^n} ZM + 1 \right]^{1/4} - 1 \right\}, \quad (47)$$

где $M = \psi/3TdK + (1 - Y_{\min})/Y_{\min}\Omega_2$ — параметр, характеризующий влияние мощности мельницы, выраженное через энергию диссипации (первый член) и измельчение (второй член), на величину τ_{ad} . При достаточно больших или малых значениях M выражение (47) можно заменить следующей зависимостью:

$$\tau_{ad} \approx \frac{\tau_{ad,0}}{(4\tau_{ad,0}M + 1)^{3/4}}. \quad (48)$$

Из (47) и (48) следует, что процесс измельчения способствует снижению адиабатического времени разогрева за счет параметра M . При малых мощностях мельницы ($M \rightarrow 0$) $\tau_{ad} \rightarrow \tau_{ad,0}$, при больших мощностях ($M \rightarrow \infty$) $\tau_{ad} \rightarrow 0$.

Продукт реакции отслаивается от поверхности частиц. В этом случае, даже при введенных упрощениях, уравнение измельчения (36) не имеет аналитического решения. Для оценок будем полагать, что измельчение происходит в период, когда $\alpha \ll 1$. Тогда изменение размера частиц описывается формулой (40), а после того, как достигается минимальный размер частиц, определяется только химическим превращением. В этом случае из (36) получаем зависимость

$$Y = Y_{\min} \left(\frac{1 - \alpha}{1 - \alpha_{\min}} \right)^{(1-\mu)\mu/3},$$

где α_{\min} — глубина превращения в момент $Y = Y_{\min}$. Если принять также, что $\alpha_{\min} \ll 1$, то при $Y < Y_{\min}$ запишем

$$Y = Y_{\min}(1 - \alpha)^{(1-\mu)\mu/3}. \quad (49)$$

Для оценок температуры, глубины превращения и времени адиабатического разогрева воспользуемся зависимостями, полученными выше. Различие в динамике параметров будет возникать только на завершающих стадиях процесса, когда $\alpha \approx 1$, что обусловлено резким уменьшением площади поверхности в случае отслаивающегося продукта.

Таким образом, определена динамика всех искомых величин: температуры порошка, глубины превращения и размера частиц.

4. КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

При нахождении безопасных (невзрывных) условий измельчения и синтеза продуктов необходимо определить критические условия воспламенения измельчаемой порошковой смеси и на их основе выделить область параметров, в которой не происходит теплового взрыва.

В рамках принятых допущений система уравнений теплового баланса с учетом теплопотерь, химического превращения и измельчения имеет вид

$$TdK \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{\exp\theta}{Y^3} \pi_0^n + \psi - \frac{\theta}{Se}, \quad (50)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{\exp\theta}{Y^3} \pi_0^n, \quad (51)$$

$$Y = \frac{Y_{\min} \exp(\tau/\Omega_2)}{Y_{\min} - 1 + \exp(\tau/\Omega_2)}. \quad (52)$$

Как известно [7], основная часть периода индукции при околкритических параметрах приходится на температуру, близкую к температуре воспламенения. При $TdK \ll 1$ имеет место квазистационарный режим, в котором скорость теплоприхода лишь незначительно превышает скорость теплоотвода и разогрев вещества медленно увеличивается во времени вплоть до срыва с теплового равновесия. Положив в уравнении (50) $TdK = 0$, получим, что в период индукции выполняется равенство

$$Y^3 \approx f(\theta), \quad (53)$$

где $f(\theta) = \pi_0^n \exp \theta / (\theta / Se - \psi)$. С течением времени, а значит, и с ростом температуры значение функции Y^3 уменьшается. Согласно (53) с ростом температуры значение функции $f(\theta)$ также уменьшается. Под пределом воспламенения выполняется неравенство $df(\theta)/d\theta < 0$. Над пределом воспламенения с ростом температуры уменьшаются значения функции Y^3 и увеличиваются значения функции $f(\theta)$, поэтому $df(\theta)/d\theta > 0$, а критическое условие воспламенения имеет вид $df(\theta)/d\theta = 0$. Критическое условие выполняется при температуре

$$\theta^* = 1 + \psi Se, \quad (54)$$

размере частиц

$$Y^* = [Se \exp(1 + \psi Se) \pi_0^n]^{1/3}. \quad (55)$$

Период индукции, как следует из уравнения (52),

$$\tau^* = \Omega_2 \ln \left[\frac{Y^*(Y_{\min} - 1)}{Y_{\min} - Y^*} \right]. \quad (56)$$

Безопасные (невзрывные) условия измельчения оценим, принимая, что воспламенение не происходит ни при каких $\alpha \leq 1$. Так как основная часть периода индукции около предела воспламенения приходится на температуру, близкую к θ^* , из уравнения (51) следует

$$\alpha \approx \pi_0^n \exp \theta^* \int_0^{\tau} \frac{d\tau}{Y^3}. \quad (57)$$

Искомое условие безопасного измельчения с учетом (57) имеет вид

$$\pi_0^n \exp \theta^* \int_0^{\tau^*} \frac{d\tau}{Y^3} > 1. \quad (58)$$

Оно показывает, что в интервале $0 \leq \alpha \leq 1$ нет такого значения глубины превращения, при котором происходит воспламенение. Разрешая неравенство (58) относительно параметра измельчения, получаем

$$\Omega_2 > \frac{1}{I(Y^*, Y_{\min}) \pi_0^n \exp(1 + \psi Se)}, \quad (59)$$

где

$$\begin{aligned} I(Y^*, Y_{\min}) = & \frac{(1 - Y_{\min})^3}{3Y_{\min}^3} \times \\ & \times \left\{ \left[\frac{Y_{\min} - Y^*}{Y^*(Y_{\min} - 1)} \right]^3 - 1 \right\} - \\ & - \frac{3(1 - Y_{\min})^2}{2Y_{\min}^3} \left\{ \left[\frac{Y_{\min} - Y^*}{Y^*(Y_{\min} - 1)} \right]^2 - 1 \right\} + \\ & + 3 \frac{1 - Y_{\min}}{Y_{\min}^2} \left\{ \left[\frac{Y_{\min} - Y^*}{Y^*(Y_{\min} - 1)} \right] - 1 \right\} + \\ & + \frac{1}{Y_{\min}^3} \ln \left[\frac{Y^*(Y_{\min} - 1)}{Y_{\min} - Y^*} \right]. \end{aligned}$$

Если $\Omega_2 \gg 1$, то, как следует из (40), измельчение мало и $Y^* \approx 1$. При $\Omega_2 \ll 1$, наоборот, измельчение максимально: $Y^* \approx Y_{\min}$. Последнее означает, что скорость измельчения намного больше скорости химической реакции и за период индукции частицы достигают минимального размера. Эти два предельных случая соответствуют критическим условиям воспламенения при постоянном, не изменяющемся во времени размере порошковых частиц. В первом случае размер частиц равен исходному r_0 , во втором — минимальному r_{\min} .

5. СИНТЕЗ В СИСТЕМАХ С НИЗКОЙ ТЕПЛОТОЙ РЕАКЦИИ

Рассмотрим измельчение порошка, когда тепловыделением химической реакции можно пренебречь. В этом случае запись уравнений химического превращения и измельчения остается без изменения, а уравнение теплового баланса не содержит химического источника тепловыделения. Количество безразмерных параметров уменьшается на единицу, так как исчезает число Тодеса. В связи с этим меняется запись тех безразмерных параметров, в которые ранее входил тепловой эффект реакции, — мощности диссипативного тепловыделения и коэффициента теплоотвода. Для данной задачи безразмерная мощность диссипации энергии становится равной $\psi = Wa_1 E / \rho_s V_0 m_{20} k(T_0) c R T_0^2 K$, а коэффициент теплоотвода — $\omega = \chi S_c / c V_0 m_{20} \rho_s k(T_0) K$. Уравнение теплового баланса в этом случае записывается в виде

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \psi - \omega\theta. \quad (60)$$

Уравнения химического превращения и измельчения имеют такой же вид, как и для систем с химическим источником тепловыделения, т. е. (34), (36). Решение (60) имеет вид

$$\theta = \frac{\psi}{\omega} [1 - \exp(-\omega\tau)]. \quad (61)$$

Продукт реакции не отслаивается от поверхности частиц. При тех же допущениях, что и ранее ($\alpha\mu \ll 1$, $\alpha b \ll 1$, $Ag = 0$, $f(\alpha) = 1$, $\pi = \pi_0$), решение уравнения химического превращения (34) с учетом (40) в квадратурах записывается в виде

$$\alpha = \frac{\pi_0^n}{Y_{\min}^3} \int_0^\tau \exp \left\{ \frac{\psi}{\omega} [1 - \exp(-\omega\tau)] \right\} \times \\ \times \left[1 + (Y_{\min} - 1) \exp \left(-\frac{\tau}{\Omega_2} \right) \right]^3 d\tau. \quad (62)$$

Для приближенных оценок по формуле (62) рассмотрим адиабатический случай ($\omega = 0$). Вычисляя интеграл в (62), получаем

$$\alpha = \frac{\pi_0^n}{\psi Y_{\min}^3} J(\tau), \quad (63)$$

где

$$J(\tau) = \exp(\psi\tau) - 1 + \\ + \sum_{i=1}^3 \frac{[3 - (i-1)(i-2)](Y_{\min} - 1)^i \Omega_2 \psi}{\Omega_2 \psi - i} \times \\ \times \left[\exp \left(\frac{\Omega_2 \psi - i}{\Omega_2} \tau \right) - 1 \right].$$

Из (62) можно оценить время химической реакции в адиабатическом приближении, аналогично тому, как это сделано ранее. Разложив в (62) подынтегральное выражение в ряд Тейлора, после преобразований для времени реакции в адиабатическом приближении запишем

$$\tau_{ad} \approx M^{-1} \left\{ \left[\frac{4M}{\pi_0^n} + 1 \right]^{1/4} - 1 \right\}, \quad (64)$$

здесь $M = \psi/3 + (1 - Y_{\min})/Y_{\min}\Omega_2$.

Рассмотрим условия измельчения в случае нежелательного реагирования порошка с газом. Пусть α_0 — допустимая степень химического превращения порошка во время измельчения, Y_f — заданный конечный размер частиц.

Тогда время измельчения до заданного размера определяется из уравнения (40):

$$\tau_f \approx \Omega_2 \ln \left[\frac{Y_f(Y_{\min} - 1)}{Y_{\min} - Y_f} \right]. \quad (65)$$

Согласно (63) степень превращения порошка за время измельчения не будет превышать допустимого значения, если

$$\alpha_0 \geq \frac{\pi_0^n}{\psi Y_{\min}^3} J(\tau_f). \quad (66)$$

Из (66) можно оценить мощность мельницы для обеспечения заданных условий измельчения:

$$W > \frac{\pi_0^n \rho_s V_0 m_{20} k(T_0) c R T_0^2 K}{Y_{\min}^3 a_1 E \alpha_0} \left\{ H^g - 1 + \sum_{i=1}^3 [3 - (i-1)(i-2)] (Y_{\min} - 1)^i \frac{g}{g-i} (H^{g-i} - 1) \right\}, \quad (67)$$

где $H = Y_f(Y_{\min} - 1)/(Y_{\min} - Y_f)$, $g = 3A_2 a_1 E / a_2 r_{\min} \rho_s K c R T_0^2$.

Воспользовавшись в (62) разложением в ряд Тейлора и полагая $Y_f \ll 1$, $Y_{\min} \ll 1$, условие измельчения с глубиной превращения $\alpha \leq \alpha_0$ представим в более простом виде:

$$W > \frac{3A_2 V_0 m_{20} k(T_0) \pi_0^n}{4a_2 r_0 \alpha_0 (3 + g Y_{\min})} \left[\left(\frac{g Y_{\min} + 3}{3 Y_f} \right)^4 - 1 \right]. \quad (68)$$

6. ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проверки точности полученных формул, определения границ их применимости и установления закономерностей процесса исходная математическая модель исследовалась численно при следующих параметрах: $Ag = 0,025$, $K = 5,2$, $\mu = 0,3$, $b = -\mu$, $\psi = 130$.

Как показывают аналитические исследования и проведенные расчеты, все многообразие поведения определяющих процесс параметров можно свести к двум режимам. Первый — монотонный — характеризуется плавным и медленным изменением температуры и глубины превращения на протяжении всего процесса (рис. 1). Синтез в монотонном режиме свойственен системам с низким тепловым

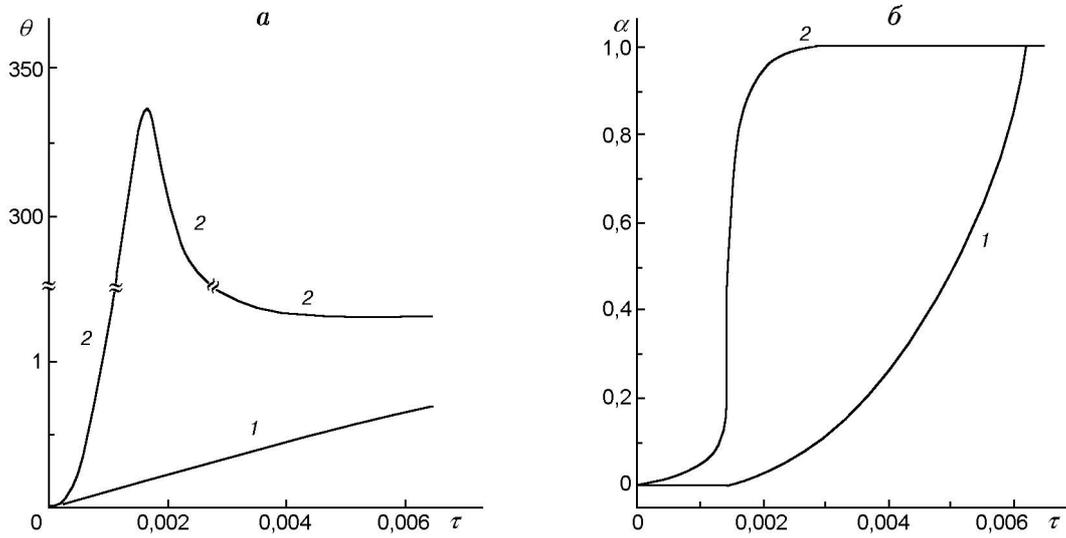


Рис. 1. Динамика температуры (а) и глубины превращения (б) при $\Omega_2 = 10$, $Se = 10^{-2}$, $Td = 0,05$ (1), $0,5 \cdot 10^{-3}$ (2):

продукт реакции не отслаивается от поверхности частиц

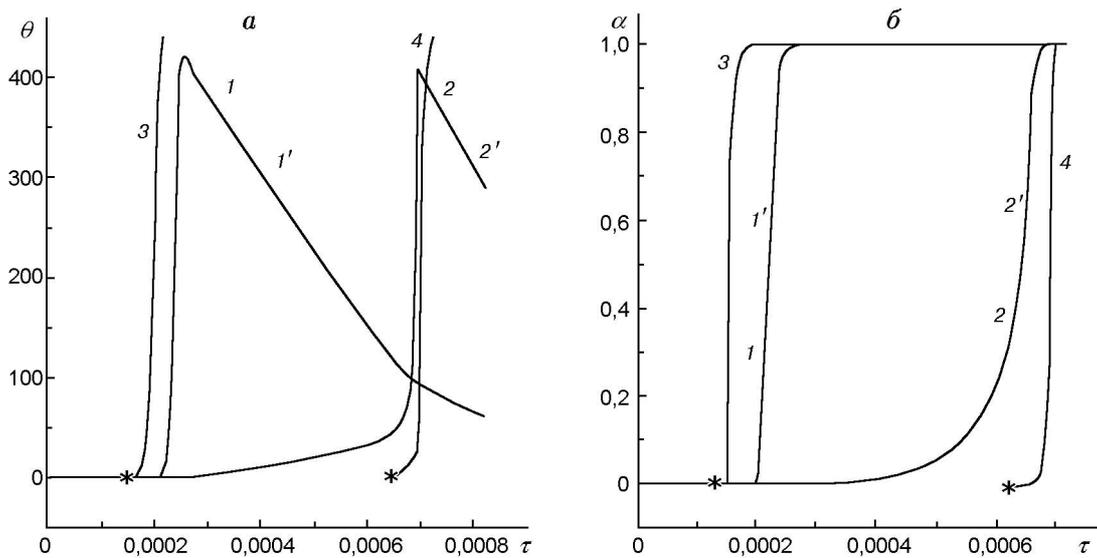


Рис. 2. Термограмма (а) и динамика глубины превращения (б) взрывного режима синтеза: $Td = 0,5 \cdot 10^{-3}$, $Se = 10^{-2}$, $\Omega_2 = 1$ (1, 1', 3), 5 (2, 2', 4); 1-4 — продукт реакции не отслаивается от поверхности частиц, 1', 2' — отслаивается; 3, 4 — аналитический расчет; звездочкой отмечены критические условия теплового взрыва

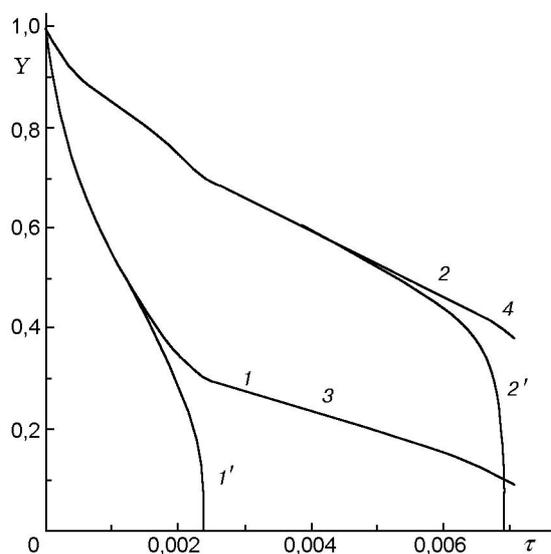


Рис. 3. Изменение среднего размера частиц во взрывном режиме синтеза:

$Td = 0,5 \cdot 10^{-3}$, $Se = 10^{-2}$, $\Omega_2 = 1$ (1, 1', 3), 5 (2, 2', 4); 1-4 — продукт реакции не отслаивается от поверхности частиц, 1', 2' — отслаивается; 3, 4 — аналитический расчет

эффектом и малой энергией активации химической реакции, в которых увеличение температуры происходит в основном за счет тепловой диссипации механической энергии.

В системах с высоким тепловым эффектом и большой энергией активации химической реакции рост температуры, обусловленный диссипацией механической энергии, существенен только на начальной стадии процесса. С увеличением температуры быстро возрастает доля химического источника тепловыделения. В этот период резко повышаются температура (рис. 1, а) и глубина химического превращения (рис. 1, б). В таком — взрывном — режиме реагирование происходит существенно быстрее, чем в монотонном, а затраты механической энергии значительно меньше.

Сопоставление численных расчетов с аналитическими оценками показало их удовлетворительное соответствие (рис. 2-4). Аналитические зависимости температуры и глубины превращения строились следующим образом. По формулам (54), (56) определялись предвзрывной разогрев и период индукции (на рис. 2 критические условия теплового взрыва отмечены звездочкой). После этого динамика искомых величин вычислялась в адиабатическом приближении по формулам (41), (42). Вре-

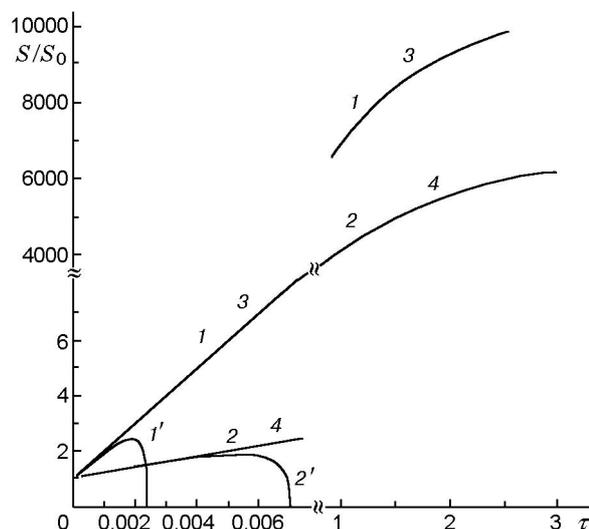


Рис. 4. Изменение относительной площади межфазной поверхности во взрывном режиме синтеза:

пояснения и значения параметров те же, что и в подписи к рис. 3

мя адиабатического разогрева соответствовало (44). В силу принятых допущений изменение размера частиц и площади реакционной поверхности практически совпадает с аналитическими оценками (см. рис. 3, 4).

Некоторое отличие численных и аналитических расчетов размера частиц и площади межфазной поверхности наблюдается для отслаивающегося продукта реакции, когда к моменту завершения химического превращения размер частиц и площадь реакционной поверхности уменьшаются практически до нуля, тогда как при неотслаивающемся продукте измельчение происходит как во время химической реакции, так и после ее завершения.

Различие в динамике температуры и глубины превращения для отслаивающихся и неотслаивающихся продуктов незначительно. Более заметна эта разница во взрывном режиме.

Оценки критических условий воспламенения для реакции нулевого порядка по формулам (54)–(56) тем лучше совпадают с расчетными значениями, чем больше период индукции.

Основным определяющим параметром синтеза является мощность мельницы. С ее увеличением (уменьшением параметра Ω_2) повышаются интенсивность измельчения и

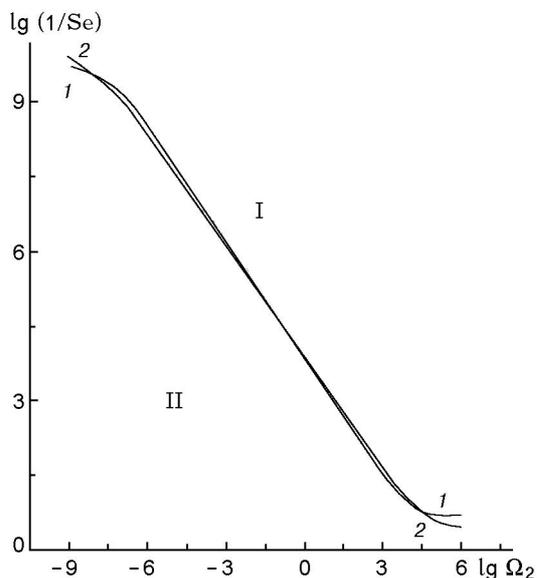


Рис. 5. Области существования невзрывных (I) и взрывных (II) режимов синтеза при $T_d = 0,5 \cdot 10^{-3}$ в зависимости от параметра измельчения Ω_2 и числа Se :

1 — численный расчет; 2 — аналитическая оценка

диссипативное тепловыделение, что приводит к росту площади реакционной поверхности порошковой смеси и температуры. В свою очередь, возрастание реакционной поверхности увеличивает скорость тепловыделения, температуру и глубину превращения. Следует отметить, что увеличение диссипативного тепловыделения с ростом мощности мельницы (параметр ψ) приводит к росту предвзрывного разогрева (см. (54)), что обусловлено увеличением вклада линейного источника тепловыделения.

Соотношение (59), что подтверждается сопоставлением с численным счетом (рис. 5), позволяет выбрать режим синтеза или определить безопасные условия измельчения.

Проблема измельчения порошков в активной газовой среде в практическом отношении имеет два прямо противоположных направления: «синтетическое», ставящее целью получение продуктов химического взаимодействия порошка с газом, и безопасное измельчение порошков при минимальном изменении их химического состава. Поскольку механическая энергия дорога, выгоднее проводить синтез во взрывном режиме, при котором максимально используются собственные энергетические возможности реагирующей системы. Для увели-

чения глубины превращения необходимо, чтобы давление газа в реакторе было изначально велико либо был обеспечен свободный доступ реагирующего газа.

Для измельчения химически активных порошков существует тривиальное решение: проводить измельчение в среде инертного газа или при низких давлениях газа в герметичной камере, чтобы максимальная степень превращения (11) была меньше заданной. В экономическом и техническом плане это решение не всегда реализуется эффективно и просто, так как требует дополнительных затрат и специального оборудования. Поэтому во многих случаях незначительное химическое превращение измельчаемого материала при достижении заданной дисперсности может компенсироваться снижением издержек. Для оценки параметров измельчения в этом случае можно использовать формулу (68).

ВЫВОДЫ

Построена и исследована математическая модель макроскопической кинетики взаимодействия порошков с активной газовой средой при измельчении, позволяющая вычислять изменение основных характеристик процесса: температуру, глубину превращения, размер частиц, площадь межфазной поверхности. Подробно рассмотрены два предельных случая: продукт реакции отслаивается от частицы, продукт реакции не отслаивается от поверхности частиц.

Измельчение оказывает существенное влияние на скорость химического превращения: с увеличением интенсивности измельчения повышаются скорость роста температуры, глубина превращения и площадь реакционной поверхности при заметном уменьшении размера частиц.

В зависимости от значений определяющих параметров возможны два режима измельчения порошка в реагирующем газе: монотонный и взрывной. Исследована динамика синтеза в этих режимах.

Получены аналитические зависимости изменения основных характеристик процесса и критические условия воспламенения порошковой смеси при измельчении. Показано, что аналитические оценки удовлетворительно согласуются с численными расчетами.

В построенной и исследованной модели учитывается механическое воздействие на из-

менение площади удельной поверхности реакции и средней температуры порошковой смеси в мельнице для необратимой химической реакции, описываемой уравнением (12). Полученные результаты пригодны для анализа механо-синтеза в приближении осредненной кинетики превращения. Для этого в качестве эффективных кинетических констант (k_0 , E , n) в уравнении (12) следует задать величины, известные из экспериментов или оцененные на основе рассмотрения процессов на отдельных частицах и участках частиц. При этом если использовать в вычислениях крайние оценки кинетических констант, то можно определить диапазон изменения искомых величин в реальном процессе.

Модель может быть преобразована для исследования других типов химических реакций, в том числе разложения, обратимых, стадийных и др., а также для учета различия реакционных свойств поверхности и влияния механической активации на скорость реакции. Развитый подход к описанию синтеза и полученные формулы предполагается использовать при решении обратной задачи: определение эффективных кинетических параметров процесса по экспериментальным данным.

Авторы благодарят академика В. В. Болдырева, привлечшего их внимание к рассматриваемой проблеме и давшего ряд ценных советов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уракаев Ф. Х., Такач Л., Сойка В. и др. Феноменологическое описание реакций горения термитных составов в механохимических реакторах на примере синтеза сульфидов металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10, № 1–2. С. 255–259.
2. Уракаев Ф. Х., Такач Л., Шевченко В. С. и др. Моделирование горения термитных составов в механохимических реакторах на примере системы Zn–Sn–S // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, № 6. С. 2174–2179.
3. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
4. Марголин А. Д. Тепловой взрыв при постоянном распределенном источнике тепла // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37, № 4. С. 887–888.
5. Князык В. А., Штейнберг А. С. Закономерности теплового взрыва в системе с дополнительным (нехимическим) источником тепла // Докл. АН. 1993. Т. 328, № 5. С. 580–584.
6. Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
8. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г. Теория теплового взрыва: от Н. Н. Семенова до наших дней // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 6. С. 3–44.

*Поступила в редакцию 12/XI 2002 г.,
в окончательном варианте — 11/III 2003 г.*