

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ПРИ КИСЛОРОДНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ

Г. Я. Герасимов, Т. М. Богачёва

Институт механики МГУ, 119899 Москва

Показано, что наличие больших количеств Са и Fe в минеральной части топлива при определенных условиях: содержание O_2 близко к стехиометрическому для газификации топлива, температура $\approx (1600 \div 1800)$ К, давление ≈ 10 атм и выше — позволяет значительно снизить содержание серы в газовой фазе и тем самым улучшить экологические показатели процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности использования твердого топлива в энергетике предполагает разработку новых и модернизацию действующих технологий получения, преобразования и потребления энергии при одновременном решении вопросов защиты окружающей среды. Одним из основных направлений современных угольных технологий является газификация топлива с получением синтез-газа высокой теплотворной способности. Последние разработки в этой области связаны с использованием кислородного дутья, пылевидного топлива, повышенного давления, высокотемпературного режима и т. д. [1]. Использование высоких температур снимает ограничения по качеству топлива, так как в области температур ≈ 1800 К в парокислородной среде все углеводороды топлива превращаются в оксиды углерода, водород и водяной пар.

Кислородная газификация твердого топлива представляет собой комплекс сложных взаимосвязанных физико-химических процессов. Наиболее действенным подходом к решению проблем, возникающих при исследовании этих процессов, является разработка прямых методов их численного моделирования. Анализ работ по моделированию высокотемпературного преобразования топлива показывает, что все работы можно разделить на три группы.

К первой группе относятся работы, основанные на использовании законов термодинамики [2]. Данный подход позволяет лишь оценить принципиальную схему организации процесса, но не может отразить и учесть многие конструктивные и режимные параметры установок.

Вторая группа работ основана на хорошо развитых кинетических моделях, замкну-

тых одномерными газодинамическими уравнениями [3]. Основным преимуществом данного подхода является использование простых численных схем и большого числа элементарных химических реакций. Однако привлечение этих моделей для расчета энергетических установок затруднено невозможностью учета турбулентного характера течения и пространственной структуры потока.

К третьей группе относятся работы, посвященные анализу турбулентных газодисперсных течений в двух- и трехмерной постановке с использованием упрощенных кинетических схем, моделирующих химические реакции в системе [4]. Данный подход позволяет получить пространственное распределение основных характеристик течения (поля концентраций основных компонентов, температурные профили и т. д.) и проследить поведение дисперсной фазы.

В настоящей работе все три подхода используются для исследования трансформации соединений серы при высокотемпературной кислородной газификации угольной пыли.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА

В твердых топливах сера содержится в виде сульфатов, сульфидов, а также в виде органической серы. Сульфатная сера представлена в основном гипсом ($CaSO_4 \cdot H_2O$). Сульфидная сера находится в виде железного колчедана — дисульфида железа, FeS_2 . В природе дисульфид железа имеет две формы кристаллической структуры. Из них чаще встречается пирит (кубическая структура). При температурах $T > 900$ К пирит разлагается на FeS и S, а при повышении температуры до 1100 К FeS разлагается на Fe и S. В окислительной

среде Fe и S окисляются до Fe_2O_3 и SO_2 . При недостатке кислорода пиритная сера реагирует с водородом и парами воды с образованием H_2S . Органическая сера в процессе термической деструкции органической массы топлива и выхода летучих практически полностью переходит в газовую фазу в виде H_2S [5].

Процессы превращения топливной серы после ее выхода в газовую фазу достаточно сложны и состоят из гомогенного и гетерогенного реагирования газовых компонентов, содержащих атомы серы. При этом значительная часть летучей серы может связываться щелочными компонентами золы, что является мощным средством снижения выбросов соединений серы в атмосферу [6]. Особенно велик уровень связывания серы золой для Канско-Ачинских углей, у которых количество соединений кальция и магния в четыре раза превышает стехиометрическое соотношение [7], необходимое для связывания серы. Среди методов математического моделирования таких процессов важную роль играют методы термодинамического анализа, которые позволяют качественно оценить эффективность перераспределения серы между газовой и конденсированной фазами при различных условиях проведения процесса.

В настоящей работе для определения равновесного состава продуктов высокотемпературного преобразования угля при его кислородной газификации использован программный комплекс TETRAN [8]. Его отличительной чертой является прямой расчет гетерогенных систем без предварительного анализа возможности появления конденсирующихся веществ. В качестве примера для расчета выбран Березовский уголь марки Б2-Р Канско-Ачинского бассейна. Исходный состав угля в расчете на рабочую массу принят следующим: влажность $W = 12,00$; зольность $A = 10,56$; $C = 54,98$; $H = 3,79$; $O = 17,90$; $S = 0,23$; $N = 0,54$. Состав минеральной части: $\text{SiO}_2 = 30,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,0$; $\text{CaO} = 42,0$; $\text{MgO} = 6,0$; $\text{K}_2\text{O} = 1,2$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,8$. Расчет проводился в двухфазном приближении, когда все конденсированные вещества представлены в виде идеального раствора компонентов, находящегося в равновесии с идеальным газом.

При расчете учитывалось 307 компонентов, из них 107 конденсированных. Соединения серы в газовой фазе представлены компонентами S, S_2 , S_3 , SO, SO_2 , SO_3 , S_2O , COS, CS, CS_2 , H_2S . Конденсированная фаза содержит CaSO_4 ,

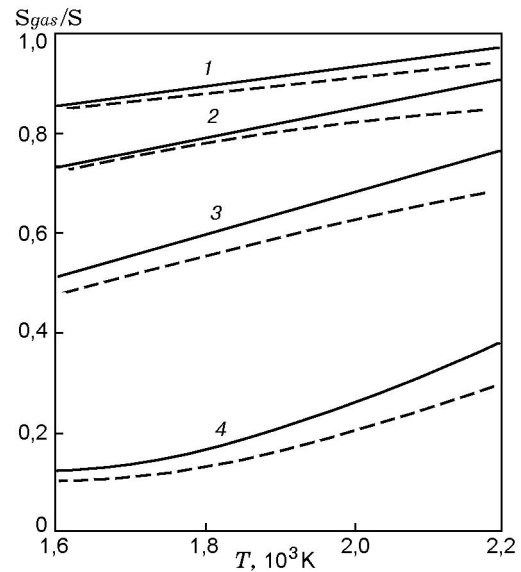


Рис. 1. Содержание серы в газовой фазе при кислородной газификации Березовского угля Б2-Р: массовое отношение $\text{O}_2/\text{Coal} = 0,80$ (1), $0,60$ (2), $0,50$ (3), $0,45$ (4); $p = 1$ атм (сплошные линии) и 10 атм (штриховые линии), $\text{N}_2/\text{Coal} = 0,2$

MgSO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaS, MgS, SiS, SiS_2 , FeS, FeS_2 . Численное решение системы уравнений химического равновесия выполнялось методом Ньютона при ориентации системы на линейно независимый базис из максимальных по содержанию компонентов с использованием матричного представления состава компонентов.

Результаты расчета распределения серы между газовой и конденсированной фазами при различных температурах и массовых отношениях O_2/Coal приведены на рис. 1, где S_{gas} — содержание серы в газовой фазе, S — полное содержание серы в системе. Видно, что с увеличением температуры T и параметра O_2/Coal степень конверсии серы топлива в газовую фазу растет. При $\text{O}_2/\text{Coal} \approx 1$ практически вся сера переходит в газовую фазу. С другой стороны, снижение этого параметра до стехиометрического значения $0,447$ для газификации данного угля приводит к связыванию 90 % серы конденсированными компонентами. Повышение давления в системе увеличивает степень связывания.

Распределение серы между компонентами системы представлено на рис. 2. Видно, что основными компонентами в газовой фазе являются H_2S и COS, а в конденсированной фазе — CaS и FeS, причем роль последнего соединения увеличивается при уменьшении температуры. Следует отметить, что в условиях недостатка

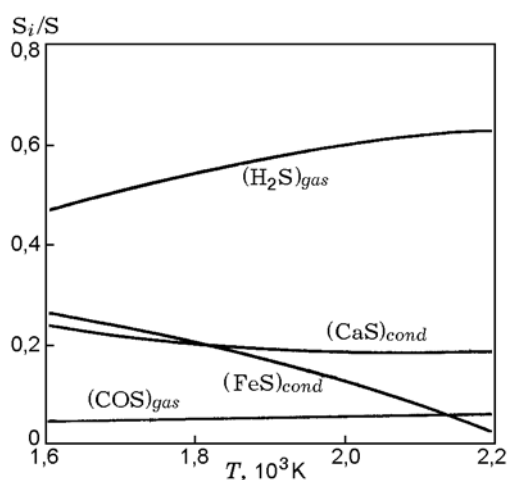


Рис. 2. Распределение серы между газовыми и конденсированными компонентами при кислородной газификации Березовского угля Б2-Р: $O_2/Coal = 0,5$, $N_2/Coal = 0,2$, $p = 1$ атм

кислорода, когда практически весь он идет на газификацию коксового остатка, оксиды серы в газовой фазе не образуются. С увеличением отношения $O_2/Coal$ до значений порядка единицы основным компонентом, содержащим серу, становится SO_2 .

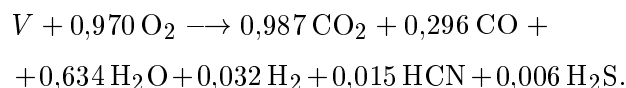
Таким образом, результаты термодинамического анализа показывают, что для эффективного связывания серы минеральной частью топлива необходимо проводить процесс при минимально возможном значении отношения $O_2/Coal$ в диапазоне температур $T \simeq 1600 \div 1800$ К. При выполнении других необходимых условий (достаточно высокая скорость связывания, полная конверсия углерода коксового остатка и т. д.) эти условия позволяют значительно снизить содержание соединений серы в газовой фазе.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА

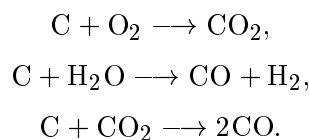
Для выбора оптимального режима процесса важное значение имеет информация о внутренней структуре течения в конкретной установке. Методы моделирования таких течений подробно описаны в [4]. Принятая в настоящей работе модель расчета кислородной газификации угольной пыли в осесимметричном газификаторе поточного типа базируется на процедуре $\psi-\omega$ решения системы гидродинамических уравнений, подходе Эйлера для описания угольных частиц, четырехпоточковой моде-

ли радиационного теплопереноса и $k-\epsilon$ -модели турбулентности [9]. Основная трудность при численном решении системы гидродинамических уравнений состоит в том, что помимо производных от составляющих вектора скорости u_i эти уравнения содержат производные от давления p , распределение которого заранее неизвестно. Отсутствие явного уравнения для определения давления привело к появлению методов решения, основанных на исключении p из системы гидродинамических уравнений и переходе от физических переменных (u_i, p) к новым переменным. Для двумерных осесимметричных течений подобная замена сводится к введению функции тока ψ и напряженности вихря ω , через которые определяются компоненты вектора скорости и давления (процедура $\psi-\omega$). Переменные ψ, ω удобны для исследования течений с заданным расходом, так как функция тока пропорциональна расходу газодисперсной смеси на входе в установку.

Процесс газификации угольной пыли можно разделить на два периода: горение газовой фазы, образующейся вокруг угольной частицы в результате выхода летучих, и взаимодействие коксового остатка с газовыми компонентами. Выход и горение летучих представляют собой быструю стадию процесса, описание которой в рамках двумерной численной реализации достаточно затруднено. Поэтому предполагается, что в процессе выхода летучих компонентов ($CO, CO_2, H_2O, H_2, CH_x, HCN, H_2S$, смола) углеводородные компоненты мгновенно сгорают в кислороде с образованием CO_2 и H_2O . Кинетические параметры выхода летучих компонентов и методика определения их исходных концентраций приведены в [10]. Для рассмотренного выше Березовского угля с содержанием летучих $V = 37,17$ в рабочей массе топлива первая стадия процесса описывается балансовым уравнением (кг/кг летучих):



При описании взаимодействия частиц коксового остатка с газовыми компонентами учитываются следующие гетерогенные химические реакции [11]:



Особенностью этих реакций является то, что на их скорость большое влияние оказывают диффузия реагентов к внешней реагирующей поверхности через пограничный слой, окружающей частицы, и внутренняя диффузия через поры. Обычно скорость реагирования определяется по отношению к внешней поверхности частицы. Если предположить, что реакции протекают в соответствии с первым порядком относительно концентрации газового реагента [12], то изменение массовой доли Y_i компонента i в смеси для стационарного течения описывается уравнением

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\rho \mathbf{u} Y_i - \mu_{eff} \sigma_i^{-1} \operatorname{grad} Y_i) = \\ = R_{i,g} + \sum_j \nu_{ij} k_{j,eff} S \rho Y_j, \end{aligned} \quad (1)$$

которое решается в общей процедуре определения гидродинамических характеристик течения. Здесь ρ — плотность смеси, \mathbf{u} — скорость течения, μ_{eff} — эффективная вязкость, σ_i — турбулентное число Прандтля, $R_{i,g}$ — скорость изменения массовой доли Y_i за счет газофазных реакций, ν_{ij} — стехиометрические коэффициенты гетерогенных реакций (отрицательные для исходных веществ и положительные для продуктов реакции), S — внешняя поверхность реагирующих частиц в единице объема газа, $\text{м}^2/\text{м}^3$. Эффективная константа скорости $k_{i,eff}$ гетерогенного реагирования газового компонента i с коксовым остатком определяется выражением

$$k_{i,eff} = [\alpha_i^{-1} + d/(D_i \text{Nu}_D)]^{-1},$$

где α_i — коэффициент реакционного газообмена, $\text{м}/\text{с}$; d — диаметр коксовой частицы, м ; D_i — коэффициент диффузии компонента i к частице, $\text{м}^2/\text{с}$; Nu_D — диффузионное число Нуссельта. При вычислении величины $R_{i,g}$ учитывается газофазная химическая реакция $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Коэффициент реакционного газообмена α_i в случае поверхностного реагирования совпадает с константой скорости K_i чисто кинетического протекания соответствующей гетерогенной химической реакции. При наличии химического реагирования во внутривидовом пространстве частицы имеют [12]:

$$\alpha_i = K_i + \lambda_i D_{i,int} [\operatorname{cth}(\lambda_i d/2) - (\lambda_i d/2)^{-1}],$$

$$\lambda_i = (K_i S_{int}/D_{i,int})^{0,5}.$$

Здесь $D_{i,int}$ — коэффициент диффузии компонента i в порах частицы, $\text{м}^2/\text{с}$; S_{int} — внутренняя реакционная поверхность частицы в единице объема частицы, $\text{м}^2/\text{м}^3$. Внутренняя удельная поверхность углеродных частиц, измеренная методом ВЕТ (Брунауэра, Эммета, Теллера), составляет $\approx 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$, реакционная поверхность равна $\approx (3 \div 5) \%$ этой величины [13]. Текущий диаметр коксовой частицы и внешняя поверхность реагирующих частиц определяются с помощью соотношений $d = [6\rho Y_C/(\pi\rho_{coke}n)]^{1/3}$, $S = \pi d^2 n$, где Y_C — массовая доля связанного углерода, ρ_{coke} — плотность коксовых частиц, n — концентрация коксовых частиц в потоке. В случае, когда можно пренебречь дроблением коксовых частиц по мере протекания процесса, переменная n является консервативной величиной и для определения ее численных значений решается соответствующее уравнение сохранения типа (1) с нулевой правой частью.

Энтальпии компонентов смеси h_i вычисляются в предположении, что теплоемкости компонентов c_i не зависят от температуры среды: $h_i = c_i T + h_{i,0}$. Для определения величин c_i и $h_{i,0}$ используются данные JANAF [14]. Полная энтальпия смеси h в каждой точке потока находится из решения соответствующего уравнения сохранения для h с правой частью, учитывающей термическую радиацию в общем балансе энергии. Для описания термической радиации используется четырехпоточная модель. По найденным значениям h и Y_i в каждой точке расчетной сетки определяются значения температуры среды: $T = (h - u^2/2 - \sum h_{i,0} Y_i) / \sum c_i Y_i$.

Расчет процесса кислородной газификации угольной пыли в спутном газовом потоке проводился применительно к газификатору циклонного типа с жидким шлакоудалением производительностью 250 кг угля в час. Схематизированная двумерная модель газификатора представляет собой цилиндр с внутренним диаметром 0,410 м и высотой 0,750 м. Граничные условия на входе (две коаксиальные щели) задаются в виде массового расхода топлива и объемного расхода несущего газа (азот) и окислителя (кислород). Начальная температура потока $T_0 = 500 \text{ К}$. Кинетические данные для расчета гетерогенных химических реакций: $K_{\text{O}_2} = 1,3 \cdot 10^4 \exp(-12330/T) \text{ [м/с]}$ [12], $K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{CO}_2} = 6,07 \cdot 10^7 \exp(-32360/T) \text{ [м/с]}$ [15]. Для

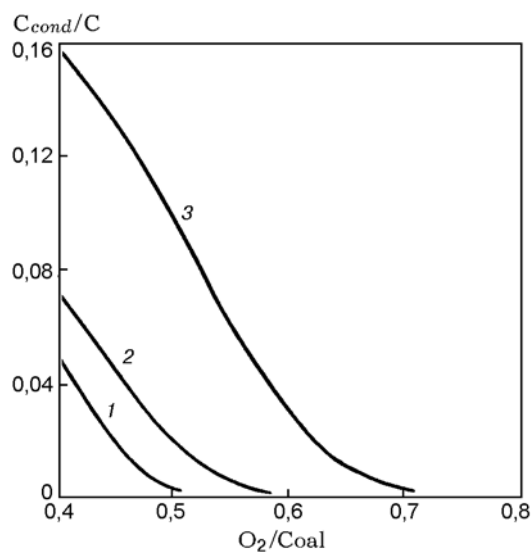


Рис. 3. Зависимость содержания конденсированного углерода на выходе из газификатора от отношения $O_2/Coal$ для Березовского угля Б2-Р:

$N_2/Coal = 0,2$, $p = 5$ (1), 2 (2), 1 атм (3)

выяснения основных закономерностей процесса расчет проведен при различных значениях давления и массового отношения $O_2/Coal$.

Результаты расчета по концентрации конденсированного углерода на выходе из реакционной камеры в зависимости от массового отношения $O_2/Coal$ приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что при $p = 1$ атм и $O_2/Coal = 0,45$ (наиболее благоприятные условия для связывания соединений серы минеральной частью топлива) содержание конденсированного углерода C_{cond} в коксозольном остатке составляет $\approx 14\%$ общей массы углерода в системе. С увеличением давления эта величина уменьшается и при $p = 5$ атм равняется 2%. Таким образом, расчет показывает, что для сохранения эффективности основного процесса и получения максимальной степени связывания серы минеральной частью при значении $O_2/Coal$, близком к стехиометрическому, для полной газификации угля необходимо проводить процесс при повышенном давлении.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА

Результаты расчета полей скоростей и температуры позволяют определить зависимость $T(t)$ для выделенного элементарного объема среды при его движении вдоль линии тока. Использование этой зависимости в кинетической модели среды дает возможность до-

статочно детально рассмотреть кинетику процесса и, в частности, проследить поведение соединений серы.

Кинетический подход к моделированию кислородной газификации пылеугольного топлива основан на решении системы кинетических уравнений, описывающих поведение химических компонентов системы:

$$\frac{dy_i}{dt} = R_{i,g} + \sum_j \nu_{ij} k_j y_j y_C, \quad k_j = \frac{k_{j,eff} S}{y_C}, \quad (2)$$

где $y_i = \rho Y_i / \mu_i$ — мольно-массовая концентрация компонента i ; μ_i — молекулярная масса. Второй член в правой части (2), описывающий кинетику гетерогенных химических реакций в системе, записан в обычной для уравнений химической кинетики форме с константой скорости k_j ($j = O_2, H_2O, CO_2$) второго порядка по концентрациям.

В упрощенной постановке при заданной зависимости $T(t)$ можно предположить, что исходная химически реагирующая система состоит из несущего газа, вышедших летучих и коксового остатка. Следует отметить, что при моделировании кинетики горения летучих большую роль играет правильное описание превращений высокомолекулярных соединений, входящих в состав смолы. Полный состав смолы неизвестен, и учет всех реакций, протекающих с участием этих соединений, невозможен. В простейшем случае для моделирования кинетики распада и горения компонентов смолы можно ограничиться бензолом, что подтверждается экспериментальными данными по составу жидких продуктов скоростного пиролиза некоторых бурых углей и сланцев [16].

В настоящее время имеются достаточно полные кинетические схемы газофазных химических реакций в системе C–H–O. Эти схемы с большой степенью точности отражают то, что происходит на молекулярном уровне, и согласуются с обширным экспериментальным материалом, накопленным за последние годы. Принятая в настоящей работе кинетическая схема основана на данных [17, 18], описывающих горение углеводородов алифатического ряда и бензола. Кинетическая схема преобразования соединений серы построена на основе анализа данных [19, 20] с использованием генератора кинетических моделей среды системы АВОГАДРО [10] и приведена в таблице. Для расчета констант скорости гетерогенных хими-

Кинетическая схема преобразования соединений серы в газовой фазе

Номер реакции	Реакция	lg A	E, ккал/моль
1	$\text{H}_2\text{S} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HS}$	13,27	2,03
2	$\text{HS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{H}$	12,74	17,10
3	$\text{HS} + \text{HS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{S}$	13,08	—
4	$\text{H}_2\text{S} + \text{S} \rightarrow \text{HS} + \text{HS}$	14,08	5,80
5	$\text{HS} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$	13,18	—
6	$\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{HS} + \text{H}$	13,18	—
7	$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$	12,53	0,53
8	$\text{SO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$	11,15	4,70
9	$\text{SO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SO} + \text{OH}$	15,46	27,80
10	$\text{SO} + \text{SO} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S}$	11,52	2,25
11	$\text{COS} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{S}$	14,08	11,00
12	$\text{CO}_2 + \text{S} \rightarrow \text{COS} + \text{O}$	14,85	66,30
13	$\text{COS} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{SO}$	13,20	4,50
14	$\text{CO} + \text{SO} \rightarrow \text{COS} + \text{O}$	12,40	58,70
15	$\text{COS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}$	12,78	34,00
16	$\text{CO}_2 + \text{SO} \rightarrow \text{COS} + \text{O}_2$	12,98	94,80
17	$\text{COS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{SO}_2$	12,78	34,00
18	$\text{CO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{O}_2$	12,59	99,80

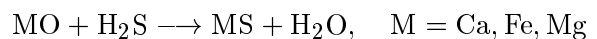
Примечание. Константа скорости $k = A \exp(-E/RT)$ измеряется в $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

ческих процессов использованы данные, приведенные выше.

Результаты расчета поведения соединений серы в процессе газификации приведены на рис. 4. На рисунке показана также зависимость $T(t)$ вдоль осевой линии схематизированной двумерной модели газификатора, полу-

ченная с помощью газодинамического расчета (см. выше) и использованная в кинетических расчетах. Видно, что сера топлива, вышедшая в газовую фазу в виде H_2S , быстро окисляется до SO и SO_2 в процессе горения летучих, а затем медленно восстанавливается до H_2S . Этим, по-видимому, объясняются большие концентрации SO_2 в некоторых экспериментах по газификации углей [5], что свидетельствует о незавершенности процесса. Концентрация COS в газе на выходе из газификатора невелика (≈ 10 ppm).

Наличие в минеральной части топлива оксидов Ca, Fe и Mg приводит к связыванию H_2S коксозольным остатком [6]. Гетерогенная реакция



включает в себя следующие физико-химические механизмы: а) диффузию H_2S из газового объема внутрь зольной частицы через поры; б) диффузию H_2S через слой продукта MS , образующегося на поверхности MO внутри частицы; в) химическое реагирование H_2S и MO на поверхности раздела MO и MS . Как показывают результаты экспериментов, лимитирующей стадией аналогичного гетерогенного процесса для SO_2 является диффузия газового реагента через слой твердого продукта с константой скорости k_d и характерным временем процесса τ , определяемыми по формулам [21]:

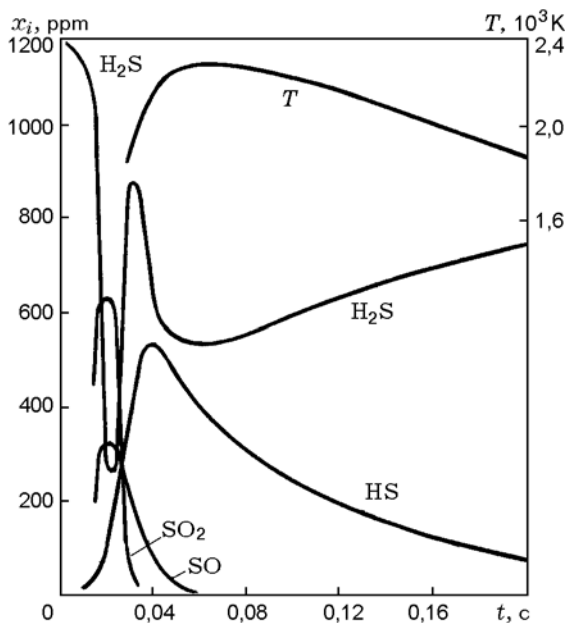


Рис. 4. Концентрации основных соединений серы в газовой фазе (мольные доли x_i) при $\text{O}_2/\text{Coal} = 0,5$, $\text{N}_2/\text{Coal} = 0,2$, $p = 1$ атм, $T_0 = 500$ К

$$k_d = 2,65 S_r^2 p_i^{0,62} \exp(-18420/T),$$

$$1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) = k_d \tau, \quad (3)$$

где S_r — внутренняя реакционная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$; p_i — парциальное давление газового реагента, Па; x — мольное отношение S/Ca. Аналогичное предположение делается для H_2S [22]. Использование формул (3) для оценки скорости гетерогенного связывания H_2S минеральной частью при газификации Березовского угля показывает, что при $S_r \approx 30 \text{ м}^2/\text{г}$ [21] характерное время процесса τ при температурах $T = 1600 \div 1800 \text{ К}$ порядка 0,01 с, что на порядок меньше характерного времени основного процесса (см. рис. 4).

Таким образом, результаты численного моделирования процесса кислородной газификации угольной пыли показывают, что проведение процесса при минимально возможном значении массового отношения O_2/Coal при $T \approx 1600 \div 1800 \text{ К}$ и $p \approx 10 \text{ атм}$ позволяет связать значительную долю серы топлива минеральной частью. Данные экспериментальных исследований по захвату серы топлива коксозольным остатком [5] указывают на аналогичную тенденцию: с уменьшением отношения O_2/Coal и увеличением давления степень конверсии серы топлива в газовую фазу уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Справочник** по химии и технологии твердых горючих ископаемых / Под ред. А. Н. Чистякова. СПб: Синтез, 1996.
2. **Smith W. R., Missen R. W.** Chemical Reaction. Equilibrium Analysis. Theory and Algorithms. New York: John Wiley, 1982.
3. **Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А.** Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.
4. **Волков Э. П., Зайчик Л. И., Першуков В. А.** Моделирование горения твердого топлива. М.: Наука, 1994.
5. **Nicols K. M., Hedman P. O., Smoot L. D., Blackham A. U.** Fate of coal-sulfur in laboratory-scale coal gasifier // Fuel. 1989. V. 68, N 2. P. 243–248.
6. **Attar A.** Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulfur in coal-gas reactions: a review // Fuel. 1978. V. 57, N 4. P. 201–212.
7. **Внуков А. К.** Защита атмосферы от выбросов энергообъектов: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1992.
8. **Герасимов Г. Я., Жегульская Н. А., Рождественский И. Б. и др.** Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания и конверсии органических топлив // Мат. моделирование. 1998. Т. 10, № 8. С. 3–16.
9. **Герасимов Г. Я.** Экологические проблемы теплоэнергетики: моделирование процессов образования и преобразования вредных веществ. М.: Изд-во МГУ, 1998.
10. **Макаров В. Н., Герасимов Г. Я.** Кинетическая модель среды для процесса образования топливных оксидов азота в пылеугольном факеле // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 2. С. 23–29.
11. **Жуков М. Ф., Калинин Р. А., Левицкий А. А., Полак Л. С.** Плазмохимическая переработка угля. М.: Наука, 1990.
12. **Виленский Т. В., Хзмалян Д. М.** Динамика горения пылевидного топлива. М.: Энергия, 1978.
13. **Головина Е. С.** Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат, 1983.
14. **JANAF Thermochemical Tables.** 2nd ed. W: NBS-37, 1971.
15. **Chelliah H. K.** The influence of heterogeneous kinetics and thermal radiation on oxidation of graphite particles // Combust. Flame. 1996. V. 104. P. 81–94.
16. **Каширский В. Г.** Получение бензольных углеводородов и тиофена путем скоростного пиролиза твердого топлива // Химия твердого топлива. 1986. № 4. С. 70–72.
17. **Pitz N. J., Westbrook C. K.** A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of *n*-butane // Proc. 20th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1984. P. 831–843.
18. **Hsu D. S. Y., Lin C. Y., Lin M. C.** CO formation in early stage high temperature benzene oxidation under fuel lean conditions: kinetics of the initiation reaction, $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$ // Ibid. P. 623–630.
19. **Zacharian M. R., Smith O. I.** Experimental and numerical studies of sulfur chemistry in $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2$ flames // Combust. Flame. 1987. V. 69. P. 125–139.
20. **Басевич В. Я., Веденев В. И., Арутюнов В. С.** Моделирование ламинарных пламен сероводорода и сероуглерода // Хим. физика. 1994. Т. 13, № 8, 9. С. 137–145.
21. **Borgwardt R. H., Bruce K. R.** Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO_2 // AIChE Journal. 1986. V. 32. P. 239–246.
22. **Boardman R., Smoot L. D.** Pollutant formation and control // Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use / L. D. Smoot (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 1993. P. 433–509.

Поступила в редакцию 29/XII 1999 г.