

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СРЕДЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ОКСИДОВ АЗОТА В ПЫЛЕУГОЛЬНОМ ФАКЕЛЕ

В. Н. Макаров, Г. Я. Герасимов

Институт механики МГУ, 119899 Москва

Построена кинетическая модель среды (кинетический механизм минимальной сложности), описывающая образование топливных оксидов азота в пылеугольном факеле. Модель включает как кинетику выхода летучих из угля с образованием горючей газовой смеси, так и кинетику химических реакций в газовой фазе, описывающую переход азотсодержащих компонентов в NO в процессе горения летучих.

При исследовании сложного химического процесса в газовой среде, являющегося частью более общей газодинамической задачи, возникает проблема упрощения кинетического механизма процесса и построения кинетической модели среды, адекватно описывающей поведение химически реагирующей системы. Решение этой проблемы требует ответа на следующие вопросы: какие стадии анализируемого кинетического механизма определяют кинетику того или иного химического компонента системы; какие стадии избыточны для рассматриваемой кинетической схемы и поддается ли она упрощению; какой из альтернативных кинетических механизмов наиболее вероятен. В ряде случаев идеальным является сведение механизма сложной химической реакции к одной брутто-реакции, что позволяет, с одной стороны, достаточно строго описать кинетику процесса, а с другой — уделить основное внимание газодинамической части задачи.

Решение поставленных вопросов в автоматизированной системе научных исследований АВОГАДРО [1] реализуется с помощью генератора кинетических моделей среды. Генератор проводит решение пробной задачи с анализом чувствительности целевой функции и при заданном пороге чувствительности принимает решение о том, какие компоненты и процессы необходимо учесть в модели среды, а какими можно пренебречь. Тестовыми задачами могут быть: пространственно-однородная нестационарная задача; течение за фронтом ударной волны, в трубке тока, струе, вдоль плоской пластины, в полубесконечных перемешивающихся потоках; обтекание головной части сферы и т. д. В качестве целевых функций ре-

шаемой задачи могут выступать концентрации отдельных компонентов, скорость их наработки, температура системы и т. д.

В настоящей работе с помощью генератора системы АВОГАДРО построена кинетическая модель среды, описывающая эмиссию топливных оксидов азота в пылеугольном факеле. Модель включает как кинетику выхода летучих компонентов из угля с образованием горючей газовой смеси, так и кинетику химических реакций в газовой фазе, описывающую переход азотсодержащих компонентов в NO в процессе горения летучих.

Анализ механизма сложной химической реакции состоит в определении значимости отдельных стадий процесса (элементарных реакций) и в построении иерархии этих стадий по заранее заданным критериям. Последнее может быть выполнено на основе сопоставления скоростей элементарных реакций [2]. В этом случае в качестве веса j -й стадии принимается величина

$$r_j = g_j + a'g'_j + a''g''_j,$$

где

$$g_j = \int_{t_0}^{t_1} w_j dt / \sum_{k=1}^m \int_{t_0}^{t_1} w_k dt,$$

$$g'_j = \max w_j / \sum_{k=1}^m \max w_k, \quad t \in [t_0, t_1],$$

$$g''_j = w_j^0 / \sum_{k=1}^m w_k^0 \quad \text{или}$$

$$g''_j = \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} w_j dt / \sum_{k=1}^m \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} w_k dt,$$
(1)

где w_j — скорость j -й реакции; w_j^0 — скорость j -й реакции в начальной точке t_0 ; t_1 — конечная точка интегрирования по времени процесса; величина g_j характеризует интегральный вклад реакции j в суммарные химические превращения в системе, g_j' — максимальный вклад реакции на всем протяжении процесса, g_j'' — вклад реакции в начальной зоне ($\Delta t \ll |t_1 - t_0|$); m — полное количество учитываемых реакций; a', a'' — постоянные параметры.

Рассмотрим произвольный функционал $\varphi = \varphi(t, C, G)$, зависящий (помимо времени) от концентраций компонентов $C = [c_i]$ и газодинамических переменных $G = [T, p, \rho, u]$, где T — температура, p — давление, ρ — плотность, u — скорость газа. Количество одновременно рассматриваемых функционалов может быть больше единицы, так что в качестве φ можно рассматривать вектор $\varphi = [\varphi_k]$. Понятие о компактном механизме реакций, адекватно описывающему систему с точки зрения определения значений φ , сформулируем следующим образом: необходимо определить подмножество исходного набора реакций и компонентов, которое удовлетворяет условию

$$|\varphi_0(t, C, G) - \varphi_*(t, C_*, G_*)| \leq \varepsilon |\varphi_0(t, C, G)|, \quad (2)$$

где φ_0 — значение φ при исходном полном наборе реакций, φ_* — на подмножестве реакций; ε — заданная точность. Считается, что кинетический механизм оптимален, если исключение из него любой реакций приводит к нарушению неравенства (2). Более подробно алгоритм выбора оптимального механизма описан в [2]. Ниже рассмотрено применение процедуры выбора оптимального механизма сложной химической реакции к процессу образования топливных оксидов азота в пылеугольном факеле.

Характерной особенностью кинетических процессов на начальном участке пылеугольного факела, где происходят выход и горение летучих компонентов, является образование топливных оксидов азота. Несмотря на большое количество работ, посвященных данной проблеме (см., например, [3, 4]), наиболее полный механизм эмиссии топливных оксидов азота с учетом кинетики выхода летучих компонентов из угля и кинетики газофазных химических реакций до сих пор не рассматривался.

Как показывают экспериментальные данные, четко выраженное пламенное горение летучих компонентов вблизи поверхности частиц угля наблюдается лишь при воспламенении крупных угольных частиц размером более

150 мкм. Для более мелких частиц пламенное горение летучих в воздушной среде не обнаружено [5]. Эту особенность можно объяснить тем, что при уменьшении размеров частиц и увеличении количества летучих компонентов, выгорающих на единице площади поверхности фронта пламени, горение летучих переходит из диффузионного в кинетический режим и их выгорание происходит не в узком фронте пламени, а в большом объеме газа. Поэтому в дальнейшем предполагается, что размеры угольных частиц достаточно малы, и горение летучих рассматривается в кинетическом режиме.

Процесс горения угольной пыли можно разделить на два периода: горение газовой фазы, образующейся вокруг частицы в результате выхода летучих компонентов, и горение коксового остатка. Как показывают экспериментальные данные, образование топливных оксидов азота в пылеугольном факеле завершается на участке выхода и горения летучих. Поэтому в настоящей работе горение коксового остатка не рассматривается.

Первой химической стадией преобразования угля в различных высокотемпературных процессах является процесс термической деструкции (пиролиза) его органической массы с выходом летучих компонентов. Современные модели пиролиза рассматривают органическую массу угля как ансамбль конденсированных ароматических, гидроароматических и гетероциклических структур (кластеров), содержащих в виде заместителей различные функциональные группы. При быстром нагреве частиц угля наблюдается разрыв связей, прикрепляющих функциональные группы к кольцевым кластерам, с образованием летучих газовых компонентов (CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , HCN , H_2S , алифатические углеводороды). Считается, что выход функциональных групп происходит независимо друг от друга, а кинетика выхода не зависит от сорта угля [6]. Одновременно с выходом легких газовых компонентов идет расщепление мостиковой структуры угля с выходом крупных молекулярных фрагментов (смолы).

Кинетика выхода функциональных групп из частицы в газовую фазу описывается системой дифференциальных уравнений первого порядка, которая имеет вид [7]:

$$\frac{dY_i}{dt} = -G_i(t), \quad Y_i(0) = Y_{i,0}, \quad (3)$$

Таблица 1

Кинетические параметры выхода функциональных групп
из угля при скоростном пиролизе углей

Функциональная группа	Весовой коэффициент	$\lg(A_i [c^{-1}])$	E_i, K	σ_i, K	Литература
CO ₂	1,0	13,22	27200	6300	[7]
CO	0,3	11,22	26000	2500	[6, 7]
	0,7	13,00	36100	6000	
H ₂ O	1,0	14,32	30000	1500	[6]
C _x H _y	1,0	13,22	30000	2400	[7]
H ₂	1,0	13,22	37300	4300	[7]
HCN	0,3	12,23	30000	1500	[6]
	0,7	14,00	47500	4700	
Смола	1,0	13,65	26400	1500	[6]

$$G_i(t) = Y_{i,0} \int_0^{\infty} A_i \exp \left\{ -\frac{E}{T_p(t)} - A_i \int_0^t \exp \left[-\frac{E}{T_p(t)} \right] dt \right\} f_i(E) dE,$$

$$f_i(E) = [(2\pi)^{1/2} \sigma_i]^{-1} \exp \left[-\frac{(E - E_i)^2}{2\sigma_i^2} \right].$$

Здесь Y_i — концентрация i -й функциональной группы, кг/кг исходной органической массы угля; $Y_{i,0}$ — начальное значение Y_i ; A_i , E_i , σ_i — кинетические параметры; T_p — температура угольной частицы. В табл. 1 приведены кинетические параметры выхода различных функциональных групп из органической массы угля, полученные сопоставлением расчетных и экспериментальных данных различных авторов по высокоскоростному пиролизу углей в кипящем слое, на нагретой решетке, в спутном потоке газа и в ударной волне.

При определении исходных концентраций $Y_{i,0}$ предполагается, что весь кислород в органической массе угля находится в группах COOH, CO и OH. В качестве основного параметра, определяющего степень метаморфизма угля, принято содержание углерода в сухой беззольной массе угля (daf) — C^{daf} . Распределение кислорода по группам для различных марок углей в зависимости от C^{daf} проведено на основе экспериментальных данных [8] и может быть аппроксимировано следующими зависимостями (daf, %):

$$O^{daf} = (38,0z^2 + 132,0)^{1/2} - 10,0,$$

$$z = -0,2C^{daf} + 19,0, \quad 65 \leq C^{daf} \leq 95;$$

$$O^{COOH} = \begin{cases} O^{daf} - 3,75z + 0,5, & z \geq 2,1744, \\ 0, & z < 2,1744; \end{cases}$$

$$O^{CO} = \begin{cases} 1,53z + 0,79, & z \geq 2,1744, \\ 0,5379O^{daf}, & z < 2,1744; \end{cases}$$

$$O^{OH} = \begin{cases} 2,22z - 1,29, & z \geq 2,1744, \\ 0,4621O^{daf}, & z < 2,1744. \end{cases}$$

В процессе пиролиза угля ароматический водород H^{ar} выходит в газовую фазу в виде H_2 , а алифатический водород H^{al} — в виде C_xH_y . Данные по составу функциональных групп для различных углей [6] показывают, что содержание H^{ar} в угле практически не зависит от сорта угля и в среднем равно 1,5 daf. Содержание алифатического водорода можно вычислить по формуле

$$H^{al} = H^{daf} - H^{ar} -$$

$$-0,125O^{OH} - 0,0714N^{daf} - 0,0625S^{daf}.$$

При этом предполагается, что выход азота топлива в газовую фазу происходит в виде HCN, а органической серы — в виде H_2S . Распределение максимального выхода алифатических углеводородов по компонентам может быть проведено на основе данных [7].

Важным параметром процесса является максимальный выход смолы Tar . Как показывают результаты экспериментальных исследований, основное влияние на значение Tar в

условиях быстрого нагрева ($\gtrsim 100$ К/с) оказывают тип угля и давление окружающего газа p_a . В [9] сделана попытка определить эмпирическую зависимость Tar от элементного состава угля и давления p_a на основе анализа многочисленных экспериментальных данных. В настоящей работе эти данные аппроксимированы более простой зависимостью:

$$\text{Tar} = 0,106z^2 \exp(-0,16z^2) \times \\ \times [1 - 0,357 \arctg(0,5 \lg p_a)],$$

где Tar измеряется в массовых долях сухой беззольной массы угля (daf), p_a — в атм.

Смола состоит из минимально нарушенных фрагментов исходного угля. Поэтому можно считать, что соотношение функциональных групп в смоле примерно такое же, как в исходном угле [6]. В этом случае начальные значения концентраций функциональных групп $Y_{i,0}$ (массовые доли daf) определяются зависимостями

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 : \quad Y_0 &= 0,01375(1 - \text{Tar})\text{O}^{\text{COOH}}, \\ \text{CO} : \quad Y_0 &= 0,01750(1 - \text{Tar})\text{O}^{\text{CO}}, \\ \text{H}_2\text{O} : \quad Y_0 &= 0,01125(1 - \text{Tar})\text{O}^{\text{OH}}, \\ \text{C}_x\text{H}_y : \quad Y_0 &= 0,01000(1 - \text{Tar})\text{H}^{\text{al}}(1 + 12x/y), \\ \text{H}_2 : \quad Y_0 &= 0,01000(1 - \text{Tar})\text{H}^{\text{ar}}, \\ \text{HCN} : \quad Y_0 &= 0,01930(1 - \text{Tar})\text{N}^{\text{daf}}, \\ \text{Смола} : \quad Y_0 &= \text{Tar}. \end{aligned}$$

В соответствии с принятым предположением о кинетическом режиме горения летучих считаем, что выходящие в процессе пиролиза угольной пыли летучие компоненты быстро перемешиваются с окислителем (воздухом) и затем вступают в химическое реагирование. В рассматриваемом случае система уравнений, описывающих кинетику газофазных химических реакций, имеет вид

$$\frac{dy_i}{dt} = m^{-1} \left(G_i - y_i \sum_k G_k \right) (1 - A^c)(1 - W^a) + R_i, \quad (4)$$

$$\frac{dm}{dt} = \sum_k G_k (1 - A^c)(1 - W^a), \quad (5)$$

$$R_i = \frac{\mu_i}{\rho} \sum_j (\nu_{i,j}^- - \nu_{i,j}^+) \left[K_{f,j} \prod_k \left(\frac{\rho y_k}{\mu_k} \right)^{\nu_{k,j}^+} - K_{b,j} \prod_k \left(\frac{\rho y_k}{\mu_k} \right)^{\nu_{k,j}^-} \right].$$

Здесь y_i — массовая доля i -го газового компонента; m — масса газа (на единицу массы исходного топлива); A^c — содержание золы в сухой массе топлива; W^a — содержание влаги в аналитической массе топлива; R_i — член, описывающий кинетику химических реакций в газовой фазе; μ_i — молекулярная масса i -го компонента, г/моль; $K_{f,j}$, $K_{b,j}$ — константы скорости j -й элементарной реакции, текущей в прямом и обратном направлениях соответственно; $\nu_{i,j}^+$, $\nu_{i,j}^-$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Термическое преобразование вышедших из угля летучих при высокой температуре является сложным химическим процессом. В настоящее время имеются достаточно полные кинетические схемы горения углеводородов с учетом преобразования азотсодержащих компонентов. Эти схемы с большой точностью 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 [10–12], описывающих горение углеводородов до n -бутана включительно, горение бензола и кинетику образования NO в процессе горения. Схема содержит 62 газовых компонента и 570 элементарных химических реакций.

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. Как показывает анализ приведенной в [13] кинетической схемы распада основных компонентов смолы, конечным продуктом такого распада является ацетилен. 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 [14].

Оптимальный кинетический механизм превращения азота топлива в NO в процессе сжигания пылевидного топлива определялся на примере кузнецкого угля марки ГЖ. Предполагалось, что температура газовой среды постоянна и равна средней температуре факела, измеренной в эксперименте: $T = 1750$ К [15]. Скорость нагрева частиц угля оценивалась в зависимости от темпера-

Таблица 2

Кинетическая схема образования топливных оксидов азота
при горении летучих компонентов

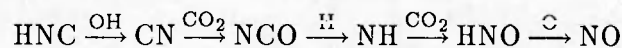
Реакция	lg A	n	E, ккал/моль
$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$	15,71	—	107,89
$C_6H_6 + O \rightarrow C_6H_5 + OH$	14,51	—	6,00
$C_6H_5 + O_2 \rightarrow H + C_4H_4 + CO + CO$	12,00	—	2,01
$C_4H_4 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	14,51	—	34,99
$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	12,68	—	1,23
$C_2H_3 + M \rightarrow C_2H_2 + H + M$	14,90	—	31,50
$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	12,78	—	7,00
$C_2H + O_2 \rightarrow HCO + CO$	13,00	—	7,00
$HCO + OH \rightarrow CO + H_2O$	14,00	—	—
$HCO + M \rightarrow H + CO + M$	14,16	—	19,00
$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	7,11	1,30	-0,77
$CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	9,15	1,30	21,58
$H + O_2 \rightarrow O + OH$	14,27	—	16,79
$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	15,22	—	-1,00
$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	23,15	-2,00	—
$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	13,70	—	1,00
$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	15,67	-0,28	—
$O + OH \rightarrow H + O_2$	13,70	—	0,68
$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	13,55	—	18,35
$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	12,50	—	1,10
$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	13,34	—	5,15
$HCN + OH \rightarrow CN + H_2O$	11,30	0,60	5,00
$CN + H_2O \rightarrow HCN + OH$	11,34	0,60	1,32
$CN + CO_2 \rightarrow NCO + CO$	12,57	—	—
$NCO + CO \rightarrow CN + CO_2$	11,74	—	-1,99
$NCO + H \rightarrow NH + CO$	11,70	0,50	6,87
$NH + CO_2 \rightarrow HNO + CO$	11,94	0,50	8,56
$HNO + M \rightarrow NO + H + M$	19,54	-1,00	50,56
$HNO + O \rightarrow NO + OH$	11,70	0,50	—
$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	21,15	-1,82	—
$NO_2 + H \rightarrow NO + OH$	14,50	—	1,50
$NCO + NCO \rightarrow N_2 + CO + CO$	13,26	—	—

Примечание. Константа скорости $k = AT^n \exp(-E/RT)$ в единицах измерения $(\text{см}^3/\text{моль})^{s-1} \text{с}^{-1}$, s — порядок реакции.

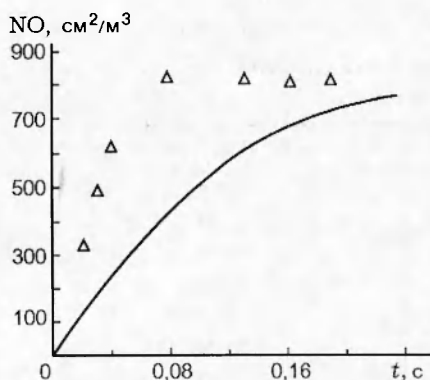
туры газа и характерной крупности частиц угля по эмпирической формуле, приведенной в [15]. В качестве пробной задачи использована пространственно-однородная нестационарная задача. Из кинетической схемы исключали реакции с порогом чувствительности $\epsilon = 10\%$ (см. критерий (2)) по концентрации NO в интервале интегрирования по времени $0 \div 0,2$ с, что позволило сократить общее число реакций до 32 и число компонентов химически реагирующей системы до 25. Полученная кинетическая схема уточнена на основе последних данных

по константам скоростей реакций с участием азотсодержащих компонентов [16, 17], частично упрощена и в окончательном виде приведена в табл. 2. Как видно из схемы, группа реакций, описывающая образование NO, достаточно проста и может быть представлена цепочкой:

Топливный N \rightarrow



Эта цепочка отражает следующие особенности процесса.



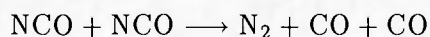
Динамика образования NO при горении кузнечного угля марки ГЖ в пылеугольном факеле:

сплошная линия — расчет по представленной кинетической схеме, точки — экспериментальные данные [15]

1. Горение летучих компонентов представляет собой горение смеси $C_6H_6 + C_2H_4$ с небольшой добавкой H_2 и CO , основным промежуточным продуктом которого является C_2H_2 .

2. В результате выхода и последующего горения летучих в системе образуется значительное количество CO_2 , что несколько меняет последовательность превращения топливного N в NO по сравнению с имеющимися кинетическими схемами (см., например, [4]). В частности, превращение NH \rightarrow NO происходит через образование промежуточного компонента HNO.

3. Отсутствие в упрощенной кинетической схеме атомов N свидетельствует о том, что в данных условиях превращение топливного N в N_2 через взаимодействие атомов N с NO и NH несущественно. Основной путь преобразования топливного N в N_2 в условиях выхода и горения летучих завершается на стадии образования NCO в результате реакции



с константой скорости

$$k = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) [17].$$

На рисунке приведено сравнение результатов расчета концентрации NO в зависимости от времени с экспериментальными данными [15]. Анализ рисунка показывает, что полученную кинетическую схему можно рассматривать как кинетический механизм минимальной сложности, дающий хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Небольшое число реакций и компонентов позволяет, с

одной стороны, проанализировать влияние отдельных стадий на динамику брутто-процесса, а с другой — использовать этот механизм при расчете реальных течений в камерах сгорания.

Следует отметить, что из-за большой размерности и ярко выраженной жесткости системы кинетических уравнений даже упрощенный кинетический механизм рассматриваемого процесса можно реализовать, как правило, только в рамках одномерной схемы расчета. Подробные кинетические схемы в рамках двумерной или трехмерной схемы расчета турбулентного течения в камере сгорания широкого распространения не получили вследствие больших вычислительных трудностей [18]. С другой стороны, существенное влияние на выход оксидов азота в реальных условиях может оказывать аэродинамика факела. В связи с этим значительный интерес представляет разработка упрощенных кинетических моделей образования NO, основанных на глобальных (обобщенных) кинетических схемах (см., например, [19, 20]). Эти модели хорошо сопрягаются с общей схемой математического моделирования пылеугольного факела и могут быть эффективно использованы при проведении двумерных и трехмерных расчетов камер сгорания.

Важно также отметить, что кинетическая модель среды вообще (без связи с решаемой задачей) не имеет конкретного смысла, так как математическое моделирование не всегда может обеспечить полную адекватность модели реальным процессам, происходящим в среде [1].

Работа выполнена в рамках программы «Экологические проблемы теплоэнергетики» системы АВОГАДРО при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-01-00757) и Фонда Джона Д. и Кэтрин Т. МакАртуров (грант 96-41100A-FSU).

ЛИТЕРАТУРА

1. Левицкий А. А., Лосев С. А., Макаров В. Н. Задачи химической кинетики в автоматизированной системе научных исследований АВОГАДРО // Математические методы в химической кинетике. Новосибирск: Наука, 1990. С. 7–38.
2. Герасимов Г. Я., Макаров В. Н. Анализ механизма сложной химической реакции на примере радиационно-химической очистки газов от вредных примесей // Хим. физика. 1997. Т. 16, № 1. С. 89–99.

3. Росляков П. В. Расчет образования топливных оксидов азота при сжигании азотсодержащих топлив // Теплоэнергетика. 1986. № 1. С. 37-41.
4. Song Y. H., Blair D. W., Siminski V. J., Bartok W. Conversion of fixed nitrogen to N_2 in rich combustion // Proc. 18th Symp. (Intern.) Combustion. The Combustion Inst., 1981. P. 53-63.
5. Бабий В. И., Куваев Ю. Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. М.: Энергоатомиздат, 1986.
6. Solomon P. H., Hamblen D. G. Pyrolysis // Chemistry of Coal Conversion/ R. H. Schlosberg (Ed.). New York: Plenum Press, 1985. P. 121-252.
7. Agarwal P. K., Agnew J. B., Ravindran N., Weimann R. Distributed kinetic parameters for evolution of gaseous species in the pyrolysis of coal // Fuel. 1987. V. 66. P. 1097-1106.
8. Attar A., Hendrickson G. G. Functional groups and heteroatoms in coal // Coal Structure / R. A. Meyers (Ed.). New York, 1982. P. 131-198.
9. Ko G. H., Peters W. A., Howard J. B. Correlation of tar yields from rapid pyrolysis with coal type and pressure // Fuel. 1987. V. 66. P. 1118-1122.
10. 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.
11. Hsu D. S. Y., Lin C. Y., Lin M. C. CO formation in the early stage of high temperature benzene oxidation under fuel lean conditions: kinetics of the initiation reaction, $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ // Ibid. P. 623-630.
12. Hahn W. A., Wendt J. O. L. NO_x formation in flat, laminar, opposed jet methane diffusion flames // Proc. 18th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1981. P. 121-131.
13. Жуков М. Ф., Калинин Р. А., Левицкий А. А., Полак Л. С. Плазмохимическая переработка угля. М.: Наука, 1990.
14. Каширский В. Г. Получение бензольных углеводородов и тиофена путем скоростного пиролиза твердого топлива // Химия твердого тела. 1986. № 4. С. 70-72.
15. Титов С. П., Бабий В. И., Барабаш В. М. Исследование образования NO из азота топлива при горении пыли каменных углей // Теплоэнергетика. 1980. № 3. С. 64-67.
16. Tsang W., Herron J. T. Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving NO, NO_2 , HNO, HNO_2 , HCN and N_2O // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. P. 609-663.
17. Tsang W. Chemical kinetic data base for propellant combustion. II. Reactions involving CN, NCO and HNCO // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 21. P. 752-791.
18. Волков Э. П., Зайчик Л. И., Першуков В. А. Моделирование горения твердого топлива М.: Наука, 1994.
19. Smith P. J., Hill S. C., Smoot L. D. Theory for NO formation in turbulent coal flames // Proc. 19th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1982. P. 1263-1270.
20. Герасимов Г. Я., Лосев С. А., Макаров В. Н. Программа АВОГАДРО: Экологические проблемы теплоэнергетики // Инж.-физ. журн. 1996. Т. 69, № 6. С. 921-926.

Поступила в редакцию 2/XII 1997 г.