

Термодинамическое моделирование процессов взаимовлияния и образования соединений азота и серы при сжигании углей Канско-Ачинского бассейна

В.К. Елсуков^a, С.В. Латушкина^b

Братский государственный университет, ул. Макаренко, 40, Братск, Россия

^a elswk@mail.ru, ^b latushkinasv@yandex.ru

^a <https://orcid.org/0000-0001-6178-1902>, ^b <https://orcid.org/0000-0001-8635-8959>

Статья поступила 13.11.2023, принята 17.11.2023

В работе исследуются процессы взаимовлияния соединений азота и серы при сжигании углей различных месторождений. Исследования проводились на основе модели экстремальных промежуточных состояний (МЭПС), созданной в Институте систем энергетики им. Л.А. Мелентьева. Модель конкретизировалась авторами применительно к теме и целям предлагаемых исследований. На первом этапе рассматривались состояния конечных равновесий (x_j^{eq}) в зависимости от вида канско-ачинских углей (КАУ) и возможных колебаний компонентов их минеральной части. При расчетах варьировались избытки воздуха и температуры горения. Возможное влияние компонентов друг на друга оценивалось как изменение указанных параметров (вектор y), так и состава образующихся веществ (вектор x). Так включение (исключение) из состава вектора x сульфата натрия меняло концентрации образующихся соединений и серы, и азота. По результатам расчета был сделан вывод о конкуренции соединений азота и серы между собой в процессах взаимодействия с щелочными металлами (Ca, Na, K). При рассмотрении состояний x^{eq} были получены другие важные результаты: 1) выбросы соединений азота представлены в заметных концентрациях не только известными оксидами азота (NO_x), но и ядовитыми нитритами натрия и калия; 2) для всех рассмотренных КАУ температурный интервал образования (разложения) гипса остается примерно постоянным. На следующем этапе исследований проверялась возможность образования оксидов азота (NO_x) при образовании сульфата кальция. При моделировании авторами задавались ограничения на образование такого количества гипса и оксидов азота, как и в известном промышленном эксперименте. При этом фиксировались изменения энтальпии системы (H). Поскольку H оставалась постоянной, был сделан вывод о термодинамической возможности увеличения генерации NO_x при снижении SO_2 (образовании гипса) за счет разнонаправленных энергетических потоков при образовании этих веществ.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование; оксиды азота; соединения серы; гипс; энтальпия; энтропия; энергия Гиббса; горение.

Thermodynamic modeling of processes of mutual influence and formation of nitrogen and sulfur compounds during the combustion of coals of the Kansk-Achinsk basin

V.K. Elsukov^a, S.V. Latushkina^b

Bratsk State University; 40, Makarenko St., Bratsk, Russia

^a elswk@mail.ru, ^b latushkinasv@yandex.ru

^a <https://orcid.org/0000-0001-6178-1902>, ^b <https://orcid.org/0000-0001-8635-8959>

Received 13.11.2023, accepted 17.11.2023

The work examines the processes of mutual influence of nitrogen and sulfur compounds during the combustion of coal from various deposits. The research is carried out on the basis of the model of extreme intermediate states (MEIS), created at the Institute of Energy Systems named after L.A. Melentyev. The model is specified in relation to the topic and goals of the proposed research. At the first stage, states of final equilibrium (x_j^{eq}) are considered depending on the type of Kansk-Achinsk coal (KAC) and possible fluctuations in the components of their mineral part. During the calculations, the excess air and combustion temperatures are varied. The possible influence of the components on each other is assessed both by changing the indicated parameters (vector y) and the composition of the resulting substances (vector x). Thus, the inclusion (exclusion) of sodium sulfate from the composition of vector x changes the concentrations of the resulting compounds, both sulfur and nitrogen. Based on the calculation results, it is concluded that nitrogen and sulfur compounds compete with each other in the processes of interaction with alkali metals (Ca, Na, K). When considering x^{eq} states, other important results are obtained: 1) emissions of nitrogen compounds are represented in noticeable concentrations not only by the known nitrogen oxides (NO_x), but also by toxic sodium and potassium nitrites; 2) for all considered KACs, the temperature range of gypsum formation (decomposition) remains approximately constant. At the next stage of research, the possibility of the formation of nitrogen oxides (NO_x) during the formation of calcium sulfate is tested. When modeling, the restrictions on the formation of the same amount of gypsum and nitrogen oxides as in the well-known industrial experiment are set. At the same time, changes in the enthalpy of the system (H) are recorded. Since H remains constant, it is concluded that it is thermodynamically possible to increase NO_x generation with a decrease in SO_2 (gypsum formation) due to multidirectional energy flows during the formation of these substances.

Keywords: thermodynamic modeling; nitrogen oxides; sulfur compounds; gypsum; enthalpy; entropy; Gibbs energy; combustion.

Введение. Известно, что при сжигании твердого топлива основными газообразными загрязнителями окружающей среды являются оксиды азота (NO) и серы (SO₂). В настоящее время недостаточно данных о механизмах возможного влияния этих загрязнителей. Возможность влияния процессов связывания серы на генерацию NO отмечалась, в частности, американскими специалистами [1].

Настоящее исследование проводилось с использованием термодинамической модели экстремальных промежуточных состояний (МЭПС), разработанной и развиваемой в Институте систем энергетики СО РАН (Иркутск) Б.М. Кагановичем с сотрудниками [2–5].

Описание модели и физико-химических показателей исследуемых углей. В [6] представлена модификация модели, которая включает ограничения на макроскопическую кинетику и записана авторами применительно к данным исследованиям в виде (для фиксированных давления, температуры и исходного состава реагентов).

Найти:

$$\max x_j = F(x^{ext}), \quad (1)$$

при условиях:

$$Ax = b, \quad (2)$$

$$D_i(y) = \{x : x \leq y\}, \quad (3)$$

$$G(x) = \sum_j G_j(x)x_j, \quad (4)$$

$$x_r \leq \varphi, r \in R, \quad (5)$$

$$x_j \geq 0, \quad (6)$$

где $x = (x_1, \dots, x_n)^T$ — вектор количеств молей компонентов реакционной смеси; $y = (y_1, \dots, y_b)^T$ — вектор количеств молей исходных реагентов, $y \subset X$; ext — индекс состояния равновесия, соответствующего экстремуму целевой функции; A — $m \times n$ — матрица содержаний элементов в компонентах системы; b — вектор количеств молей элементов; $D_i(y)$ — область (множество) термодинамической достижимости из y ; G — энергия Гиббса; $j \in J^{ext}$ — множество индексов компонентов, экстремальная концентрация набора которых должна быть определена; R — наборы индексов ограничений на макроскопическую кинетику; φ — постоянная.

Целевая функция (1) представляет искомую максимальную концентрацию вредного вещества, которое нас интересует. Матричное уравнение (2) представляет условие сохранения количеств молей элементов. Выражение (3) определяет область термодинамической достижимости. Знак « \leq » внутри фигурных скобок имеет термодинамическую трактовку: $x \leq y$, если из y можно перейти в x по непрерывной траектории, вдоль которой характеристическая функция (в данном случае G) монотонно не возрастает.

В блок ограничений МЭПС авторами включены условия (5). Ограничения (5) на максимальные концентрации отдельных веществ задавались с учетом экспериментальных данных и (или) результатов термодинамических расчетов на отдельных стадиях.

Энергия Гиббса j -го компонента смеси идеальных газов определялась по формуле:

$$G_j = \left(G_j^0 + RT \ln p \frac{x_j}{\sigma} \right) \cdot x_j, \quad (7)$$

где σ — суммарное число молей компонентов; $p \frac{x_j}{\sigma}$ — парциальное давление.

Энтальпия системы связана с энергией Гиббса фундаментальным уравнением:

$$H(x) = G(x) + TS(x), \quad (8)$$

где $S(x)$ — энтропия системы.

Термодинамические свойства большинства веществ приняты разработчиками модели по [7–10], для ряда органических соединений — на основании [11–14], для угля — по методике [15].

Использование модели для расчетов гетерогенных систем требует определения стандартных значений термодинамических функций.

Значения H^0 и S^0 вычисляются по формулам:

$$H^0 = \Delta_f H(0) + \int_0^T c_p(T) dT + \sum_k \Delta H_k, \quad (9)$$

$$S^0 = \int_0^T \frac{c_p(T)}{T} dT + \sum_k \frac{\Delta H_k}{T_k}, \quad (10)$$

где $\Delta_f H(0)$ — теплота образования вещества при 0 К; ΔH_k — теплота k -го фазового перехода.

В работе рассматривались Канско-Ачинские угли (КАУ) четырех месторождений, параметры которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные параметры КАУ рассматриваемых месторождений

Параметр	Канско-Ачинские угли следующих месторождений:			
	Ирша- Бородинское	Боготольское	Березовское	Ирбейское
Q_{HP} , кДж/кг	15 659	10 140	15 650	11 942
S^p , %	0,18	0,49	0,20	0,21
A^p , %	6,00	6,72	4,70	8,74
CaO, %	25,80	37,30	60,00	25,60
Na ₂ O, %	0,50	0,70	0,80	0,20
K ₂ O, %	0,50	0,30	1,20	0,20

Примечание. Процентное содержание оксидов щелочных металлов относится к содержанию золы (A^p).

Результаты исследований. На первом этапе исследований рассматривалось влияние различных компонентов минеральной части топлив на генерацию рассматриваемых загрязнителей (NO_x и SO₂). В работе [16] отмечалось, что щелочные металлы, содержащиеся в минеральной части угля (Ca, Na, K), могут взаимодействовать при горении и (или) с серой и с азотом, меняя концентрации вышеуказанных загрязнителей.

На рис. 1, 2 представлены результаты расчетов по (2)–(4), (6) сжигания березовского угля в двух вариантах. В этих вариантах варьировался состав вектора x , включал (в первом варианте на рис. 1) 137 компонентов, образованных 15-ю химическими элементами.

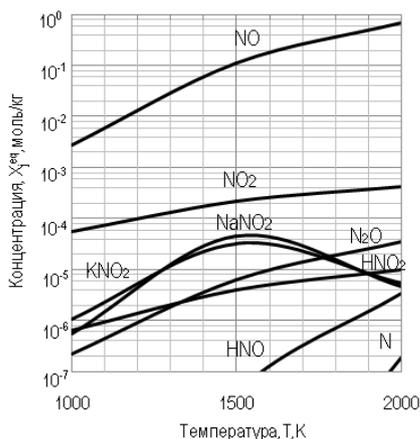


Рис. 1. Равновесные концентрации соединений азота в продуктах сгорания КАУ Березовского месторождения при $\alpha = 1,2$ (с включением в вектор x компонента $\text{Na}_2\text{SO}_4/c$)

Характеристики, представленные на рис. 1, 2, близки с аналогичными зависимостями, построенными по результатам термодинамических расчетов сжигания КАУ Ирша-Бородинского месторождения в работах [16; 17]. На рис. 1, 2 видно, что при температурах факельного сжигания КАУ (≥ 1500 К) в топках образуется, главным образом, оксид азота (NO). В температурном интервале $1400 \div 1700$ К, наряду с NO, в дымовых газах содержатся в заметных концентрациях NO_2 , NaNO_2 , KNO_2 , N_2O , HNO_2 . Причем концентрации NaNO_2 и KNO_2 , в отличие от других соединений азота, максимальны при температуре ≈ 1500 К. Отметим, что, в соответствии с гигиеническими нормативами [18], нитриты натрия и калия ядовиты и в ≈ 20 раз опаснее, чем диоксид азота (NO_2). Предельно допустимые концентрации (ПДК) в воздухе рабочей зоны, соответственно, составляют $0,1$ и 2 мг/м^3 . Из изложенного следует, что при сжигании КАУ, наряду с различными оксидами азота (NO_x), необходимо контролировать и выбросы NaNO_2 и KNO_2 .

Во втором варианте (рис. 2) из вектора x был исключен конденсированный сульфат кальция ($\text{Na}_2\text{SO}_4/c$). Березовский уголь был выбран для данного расчетного эксперимента как наиболее богатый по содержанию щелочных металлов ($\text{Na}_2\text{O} = 0,8\%$ от $A^c = 4\%$). В обоих вариантах рассчитывались равновесные значения соединений азота (x_j^{eq}).

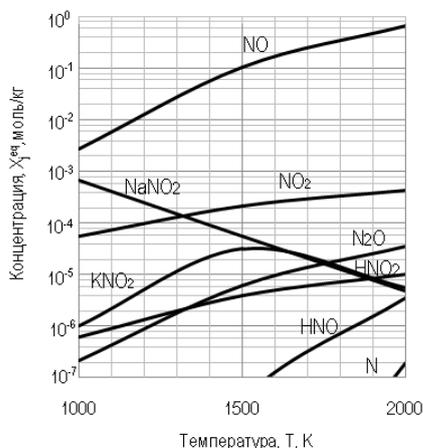


Рис. 2. Равновесные концентрации соединений азота в продуктах сгорания КАУ Березовского месторождения при $\alpha = 1,2$ (без включения в вектор x компонента $\text{Na}_2\text{SO}_4/c$)

Исключение $\text{Na}_2\text{SO}_4/c$ из вектора x привело к увеличению концентрации NaNO_2 (рис. 2) и незначительному снижению NO_2 . Такое исключение $\text{Na}_2\text{SO}_4/c$ возможно, например, если вся сера топлива будет связана в CaSO_4/c при сжигании в кипящем слое. Отметим, что концентрация кальция в смеси в три и более раз превышает значения, необходимые для стехиометрического связывания серы топлива. Колебания в концентрациях выбросов нитритов натрия и калия возможны и при изменениях содержания Na и K в топливе, что имеет место на практике.

Таким образом, величина и вид выбросов соединений азота зависят от условий взаимодействия щелочных металлов (Ca, Na, K) и с оксидами азота и с соединениями серы.

На втором этапе исследований рассматривались условия образования сернистых соединений при сжигании КАУ четырех вышеуказанных месторождений. Варьировались значения температур (Т) и избытков воздуха (α). Результаты расчетов на основе (2)–(4), (6) представлены на рис. 3, 4. На рис. 3 показаны равновесные (x^{eq}) и экстремальные (x^{ext}) значения при $\alpha = 1,2$ и температурах в интервале $1000 \div 1600$ К. На этих рисунках видно, что для всех КАУ температурный

интервал перехода $x_{\text{CaSO}_4/c}^{eq}$ в $x_{\text{SO}_2}^{eq}$ остается примерно постоянным и составляет $\approx 1400 \div 1500$ К. В этом же температурном интервале осуществляется переход сульфатов натрия и калия в диоксид серы и соединения азота. Значения серы в топливе (вектор y) определяют равновесные концентрации образующихся компонентов $x_{\text{CaSO}_4/c}^{eq}$ и $x_{\text{SO}_2}^{eq}$, которые наиболее велики при сжигании КАУ Боготольского месторождения. Экстремальные значения $x_{\text{CaSO}_4/c}^{ext}$ и $x_{\text{SO}_2}^{ext}$ не зависят от температуры и определяются только материальным балансом (2).

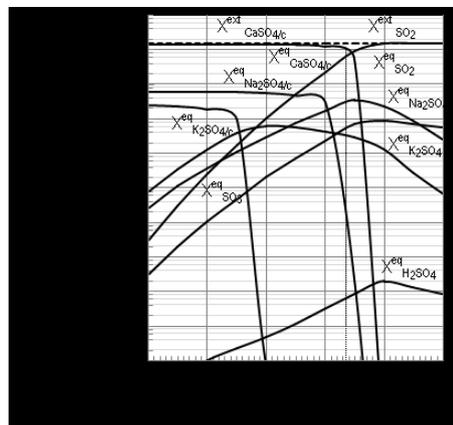


Рис. 3. Экстремальные и равновесные концентрации соединений серы в продуктах сгорания КАУ Боготольского месторождения ($\alpha = 1,2$; $p = 0,1$ МПа)

На рис. 5, 6 показано влияние избытков воздуха (α) на выбросы NO и SO_2 и температурные переходы $x_{\text{CaSO}_4/c}^{eq}$ в $x_{\text{SO}_2}^{eq}$ для КАУ Ирша-Бородинского и Березовского месторождений. Расчеты выполнены при двух значениях α , соответственно, $1,1$ и $1,2$. На рисунках видно, что при указанных значениях α рассматриваемые соединения серы несколько меняются лишь в температурном интервале ($1400 \div 1500$ К), а вне него их концентрации примерно постоянны (эти соединения только разбавляются избыточным воздухом). Большим значениям α соответствуют большие концентрации CaSO_4/c и NO (причем для оксидов азота — при всех расчетных температурах).

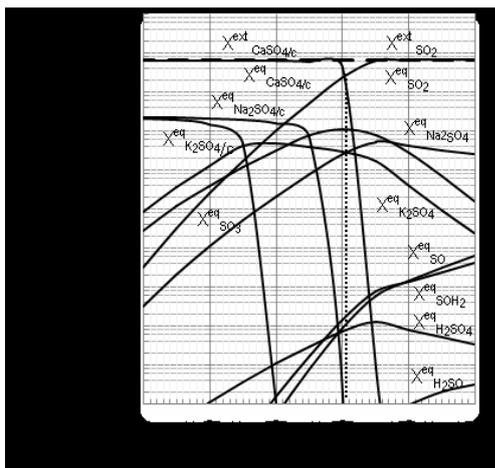


Рис. 4. Экстремальные и равновесные концентрации соединений серы в продуктах сгорания КАУ Ирбейского месторождения ($\alpha = 1,2$; $p = 0,1$ МПа)

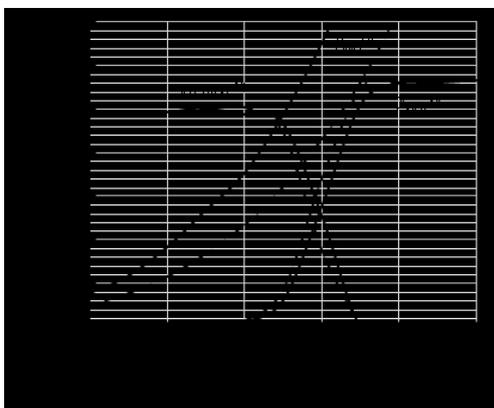


Рис. 5. Влияние избытков воздуха на выбросы NO и SO₂ при сжигании КАУ Ирша-Бородинского месторождения (— $\alpha=1,2$; - - $\alpha=1,1$)

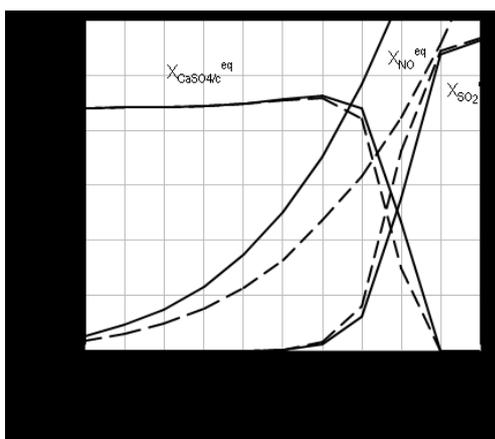


Рис. 6. Влияние избытков воздуха на выбросы NO и SO₂ при сжигании КАУ Березовского месторождения (— $\alpha = 1,2$; - - $\alpha = 1,1$)

В работе [19; 20] авторами представляемого исследования выполнен анализ промышленных испытаний котлов с факельным сжиганием КАУ Ирша-Бородинского месторождения. Были сделаны выводы о соответствии экспериментальных данных расчетному температурному интервалу образования сульфата кальция ($1400 \div 1500$ К) и

влиянии значений α на его величину. Авторы объяснили это тем обстоятельством, что с ростом α уменьшалась время нахождения продуктов горения в области с $T = 1400 \div 1500$ К, и уменьшалась доля перехода SO₂ в CaSO_{4/c} по реакции:



Таким образом, для рассмотренных КАУ температурный интервал перехода CaSO_{4/c} в SO₂ определяется конечным равновесием системы (продуктов горения) в соответствии с (1)–(6) и составляет $1400 \div 1500$ К, а величина доли перехода — не термодинамическими факторами (кинетика, диффузия и др.).

На последнем этапе исследований проверялись возможность и условия одновременного увеличения концентраций NO и снижения SO₂ при значениях, близких к замеренным японскими специалистами в промышленных экспериментах с кипящим слоем [21].

В указанных экспериментах исследователи последовательно увеличивали в слое мольное отношение Ca/S (0; 2 и 4) при содержании серы $S^c = 0,62$ % и фиксировали одновременное увеличение NO_x примерно с 30 до 75 ppm и снижение SO₂ с 140 до 17 ppm. Полученные зависимости исследователями не объясняются.

Авторы представляемой работы предположили, что такие зависимости могут быть объяснены разнонаправленными энергетическими потоками реакций образования CaSO_{4/c} и NO. Из (7) видно, что при образовании моля CaSO_{4/c} выделяется 500 кДж, а для NO — наоборот поглощается 90 кДж. Понятно, что увеличение [21] мольного отношения Ca/S и снижение концентрации SO₂ приведет к образованию CaSO_{4/c} и, соответственно, выделению энергии, необходимой для генерации NO. Для проверки этого предположения авторами смоделированы условия вышеуказанных экспериментов применительно к КАУ Боготольского месторождения (наиболее близкого к [21]). Целями моделирования являются определение энтальпий (их изменений) системы при вышеуказанных экспериментах. В качестве целевой функции (1) был выбран Na₂SO_{4/c}, поскольку условия его образования близки к CaSO_{4/c} (что видно на рис. 3–6), но его влияние на концентрации других серосодержащих компонентов незначительно (из-за небольшого содержания Na).

Концентрации NO задавались из экспериментов [21] с учетом перевода NO_x в NO ($\text{NO} = 0,13 \cdot \text{NO}_x$) формулой (5) в виде:

$$x_{\text{NO}} = \psi, \quad (12)$$

где ψ — число молей NO, которое последовательно увеличивалось в трех расчетных экспериментах (0; 2; 4) (состояниях). Нумерация совпадает с мольными отношениями Ca/S в [20] (для удобства сопоставления).

Концентрация SO₂ также задавалась из экспериментов [21] формулой (5) в виде:

$$x_{\text{SO}_2} = \varphi, \quad (13)$$

где φ — число молей SO₂, которое последовательно уменьшалось в расчетных экспериментах в соответствии с [21].

Согласно (7), изменение числа молей SO₂ равно изменению числа молей CaSO_{4/c}, что учитывалось при задании ограничений (13). По результатам расчета составлена табл. 2, в которой представлено 7 состояний системы (от 0 до 6): 1 — характеризует исходный состав (y); 0, 2, 4 — моделирующие систему с ограничениями на образование NO и SO₂; 3 — без ограничений; 5 — близкое к состоянию 2, но с изменением ψ ; 6 — состояние конечного равновесия.

Таблица 2. Результаты моделирования процесса горения КАУ Боготольского месторождения при термодинамических и кинетических ограничениях ($T = 1073 \text{ K}$, $\alpha = 1,2$)

Параметры смеси	Состояния системы						
	y	$X_{\text{Na}_2\text{SO}_4/c}^{\text{ext}}$					X^{eq}
	Номера состояний						
	1	0	2	4	3	5	6
	Вид ограничений						
	(1)-(6), (8), (9) при			(1)-(4), (6)	(1)-(6), (8), (9) при		(2)-(4), (6)
		$\psi = 0,00082$ $\varphi = 29,3$	$\psi = 0,0012$; $\varphi = 0,0115$	$\psi = 0,0024$ $\varphi = 0,0036$	$\psi = 0$; $\varphi = 0$	$\psi = 0,0016$; $\varphi = 0,0115$	
Энергия Гиббса G(x), энтальпия H(x), энтропия S(x), кДж/кг; концентрации, моль/кг							
1	2	3	4	5	6	7	8
G(x)	$-8,506 \cdot 10^3$	$-9,107 \cdot 10^3$	$-1,126 \cdot 10^4$	$-9,103 \cdot 10^3$	$-1,156 \cdot 10^4$	$-9,103 \cdot 10^3$	$-1,162 \cdot 10^4$
H(x)	$2,279 \cdot 10^2$	$-2,053 \cdot 10^2$	$-2,166 \cdot 10^3$	$-2,078 \cdot 10^2$	$-2,425 \cdot 10^3$	$-2,078 \cdot 10^2$	$-2,525 \cdot 10^3$
S(x)	$8,140 \cdot 10^0$	$8,296 \cdot 10^0$	$8,477 \cdot 10^0$	$8,290 \cdot 10^0$	$8,290 \cdot 10^0$	$8,289 \cdot 10^0$	$8,479 \cdot 10^0$
CO		$1,982 \cdot 10^1$	$5,636 \cdot 10^0$	$1,978 \cdot 10^1$	$2,067 \cdot 10^0$	$1,978 \cdot 10^1$	$1,060 \cdot 10^{-7}$
CO ₂	$5,148 \cdot 10^{-3}$	$8,418 \cdot 10^0$	$2,260 \cdot 10^1$	$8,426 \cdot 10^0$	$2,617 \cdot 10^1$	$8,426 \cdot 10^0$	$2,824 \cdot 10^1$
O ₂	$3,595 \cdot 10^1$	$2,092 \cdot 10^{-2}$	$3,949 \cdot 10^0$	$2,174 \cdot 10^{-2}$	$6,065 \cdot 10^0$	$2,174 \cdot 10^{-2}$	$5,495 \cdot 10^0$
SO ₂		$2,930 \cdot 10^{-2}$	$1,150 \cdot 10^{-2}$	$3,600 \cdot 10^{-3}$	$8,227 \cdot 10^{-3}$	$3,600 \cdot 10^{-3}$	$8,249 \cdot 10^{-8}$
CaSO _{4/c}		$1,166 \cdot 10^{-1}$	$1,334 \cdot 10^{-1}$	$1,344 \cdot 10^{-1}$	$1,367 \cdot 10^{-1}$	$1,344 \cdot 10^{-1}$	$1,448 \cdot 10^{-1}$
Na ₂ SO _{4/c}		$6,233 \cdot 10^{-3}$	$6,233 \cdot 10^{-3}$	$6,233 \cdot 10^{-3}$	$6,233 \cdot 10^{-3}$	$6,233 \cdot 10^{-3}$	$6,224 \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6	7	8
K ₂ SO _{4/c}		$1,474 \cdot 10^{-3}$	$2,578 \cdot 10^{-3}$	$7,586 \cdot 10^{-4}$	$2,541 \cdot 10^{-3}$	$7,586 \cdot 10^{-4}$	$2,608 \cdot 10^{-3}$
NO		$8,200 \cdot 10^{-4}$	$1,200 \cdot 10^{-3}$	$2,400 \cdot 10^{-3}$	$5,064 \cdot 10^{-3}$	$1,600 \cdot 10^{-3}$	$8,200 \cdot 10^{-4}$
NO ₂		$2,309 \cdot 10^{-5}$	$1,343 \cdot 10^{-3}$	$2,397 \cdot 10^{-5}$	$7,976 \cdot 10^{-4}$	$2,397 \cdot 10^{-5}$	$5,339 \cdot 10^{-5}$
NaNO ₂		$1,709 \cdot 10^{-11}$	$1,711 \cdot 10^{-11}$	$1,704 \cdot 10^{-11}$	$1,695 \cdot 10^{-11}$	$1,704 \cdot 10^{-11}$	$1,493 \cdot 10^{-6}$
KNO ₂		$3,756 \cdot 10^{-5}$	$2,914 \cdot 10^{-5}$	$1,700 \cdot 10^{-7}$	$1,679 \cdot 10^{-4}$	$1,700 \cdot 10^{-7}$	$2,882 \cdot 10^{-6}$

Сравнение состояний 0, 2, 4 показывает, что с уменьшением SO₂ возрастает CaSO_{4/c} и снижается содержание O₂. Из сопоставления результатов видно, что энтальпия (H) в состояниях 0, 4, 5 остается примерно постоянной, а в состоянии 2 заметно снижается. Близкие значения H говорят о том, что увеличение NO компенсируется уменьшением SO₂ (увеличением CaSO_{4/c}). Исключение из этого ряда состояния 2 может объясняться разными причинами: неточность измерений, колебания материальных и энергетических балансов зоны горения и др. Даже небольшие изменения концентраций либо NO, либо SO₂ (CaSO_{4/c}) могут сильно изменить энтальпию системы (сравним состояния 2 и 5). Состояние 5 является условным, поскольку в нем задано значение φ на 25 % больше, чем в состоянии 2.

Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение авторов о том, что обратные зависимости NO и SO₂ от мольного отношения Ca/S [21] объясняются разнонаправленными энергетическими потоками реакций образования CaSO_{4/c} и NO.

Литература

1. Pagne R., Folsom B., Simmer T. Natural gas reburning applied to three coal - fired utility boilers, in Proceedings of the International gas - reburn technology workshop (7-9 February 1995 ye.), Malmö, Sweden, 1995.
2. Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П. Термодинамические равновесия и экстремумы: Анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-

Выводы

1. Получено, что щелочные металлы минеральной части топлива (Ca, Na, K) могут взаимодействовать и с азотом, и с серой, влияя на генерацию и NO, и SO₂.
2. Показано, при сжигании КАУ необходимо дальнейшее изучение и контроль выбросов не только NO_x, но и нитритов натрия и калия.
3. Уточнено, что для всех рассмотренных КАУ (независимо от содержания серы и щелочных металлов) температурный интервал перехода конденсированного сульфата кальция в диоксид серы остается примерно постоянным (1400–1500 K), а процесс перехода термодинамически несущественно зависит от α.
4. Сделан вывод о термодинамической возможности одновременного увеличения генерации NO_x и снижения SO₂, которая обусловлена разнонаправленными энергетическими потоками при генерации CaSO_{4/c} и NO.

Полученные выводы, конечно, требуют дополнительной проверки.

химических и технических системах. Новосибирск: Наука, 2001. 296 с.

3. Gorban A.N., Kaganovich B.M., Filippov S.P., Keiko A.V., Shamansky V.A., Shirkalin I.A. Thermodynamic Equilibria and Extrema Analysis of Attainability Regions and Partial Equilibria. Springer, 2006. 282 p.
4. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А., Ширкалин И.А., Загороднюк М.С. Технология термодинамического

- моделирования. Редукция моделей движения к моделям покоя. Новосибирск: Наука, 2010. 236 с.
5. Kaganovich B.M., Filippov S.P., Antsiferov E.G. Studies of the environmental pollution using thermodynamic models // Int. J. of Energy, Environment, Economics. 1992. V. 2, № 1. P. 7-13.
 6. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А. Равновесное термодинамическое моделирование диссипативных макроскопических систем. Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2007. 76 с.
 7. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 708 с.
 8. Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородосодержащих органических соединений: справ. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. 240 с.
 9. Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ.: в 4-х т. М.: Наука, 1978. Т. 1. 495 с.
 10. Rossini F.D., Pitzer K.S., Arnett R.L. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. Pittsburg: Amer. Petrol. Inst., 1953. 1050 p.
 11. Викторов М.М. Методы вычислений физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. 360 с.
 12. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 536 с.
 13. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справ. пособие. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1982. 592 с.
 14. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 944 с.
 15. Ikumi S., Luo C.D., Wen C.Y. A method of estimating entropies of coals and coal liquids // Can. J. Chem. Engr. 1982. V. 60, № 6. P. 551-555.
 16. Елсуков В.К. Комплексные исследования эффективности источников энергии в системах централизованного теплоснабжения: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Иркутск, 2012. 40 с.
 17. Каганович Б.М., Филиппов С.П. Равновесная термодинамика и математическое программирование. Новосибирск: Наука, 1995. 236 с.
 18. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности факторов среды обитания для человека: постановление Главного гос. санитарного врача РФ от 28 янв. 2021 г. № 2. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202102030022?ysclid=lp3cfn014s540129019> (дата обращения: 18.11.2023).
 19. Elsukov V., Latushkina S. Features of formation and reduction of sulfur dioxide emissions when burning brown coal in boilers with liquid slag removal // E3S Web of Conferences. 2020. V. 209. P. 03012.
 20. Elsukov V.K. Interaction of components of the mineral part of Kansko-Achinsk coals in chamber combustion technologies with regard to thermodynamic and kinetic factors // Journal of Physics: Conference Series. 2022. V. 2233. P. 0120132.
 21. Basu P., Hozio M., Hasatani M. Circulating Fluidized Bed Technology III, Ed. Pergamon Press, 1990.
 2. Gorban' A.N., Kaganovich B.M., Filippov S.P. Thermodynamic equilibria and extrema: Analysis of regions of achievability and partial equilibria in physical, chemical and technical systems. Novosibirsk: Nauka, 2001. 296 p.
 3. Gorban A.N., Kaganovich B.M., Filippov S.P., Keiko A.V., Shamansky V.A., Shirkalin I.A. Termodinamic Equilibria and Extrema Analysis of Attainability Regions and Partial Equilibria. Springer, 2006. 282 p.
 4. Kaganovich B.M., Kejko A.V., SHamanskij V.A., SHirkalin I.A., Zagorodnyuk M.S. Thermodynamic modeling technology. Reduction of movement models to models of rest. Novosibirsk: Nauka, 2010. 236 p.
 5. Kaganovich B.M., Filippov S.P., Antsiferov E.G. Studies of the environmental pollution using thermodynamic models // Int. J. of Energy, Environment, Economics. 1992. V. 2, № 1. P. 7-13.
 6. Kaganovich B.M., Kejko A.V., SHamanskij V.A. Equilibrium thermodynamic modeling of dissipative macroscopic systems. Irkutsk: ISEM SO RAN, 2007. 76 p.
 7. Vargaftik N.B. Handbook on the thermophysical properties of gases and liquids. M.: Fizmatgiz, 1963. 708 p.
 8. Vasil'ev I.A., Petrov V.M. Thermodynamic properties of oxygen-containing organic compounds: sprav. L.: Himiya. Leningr. otd-nie, 1984. 240 p.
 9. Gurvich L.V., Bergman G.A., Vejc I.V. Thermodynamic properties of individual substances: sprav.: v 4-h t. M.: Nauka, 1978. V. 1. 495 p.
 10. Rossini F.D., Pitzer K.S., Arnett R.L. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. Pittsburg: Amer. Petrol. Inst., 1953. 1050 p.
 11. Viktorov M.M. Methods for calculating physical and chemical quantities and applied calculations. L.: Himiya. Leningr. otd-nie, 1977. 360 p.
 12. Kireev V.A. Methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions. M.: Himiya, 1975. 536 p.
 13. Rid R., Prausnic Dzh., SHervud T. Properties of gases and liquids: sprav. posobie. L.: Himiya. Leningr. otd-nie, 1982. 592 p.
 14. Stall D., Vestram E., Zinke G. Chemical thermodynamics of organic compounds. M.: Mir, 1971. 944 p.
 15. Ikumi S., Luo C.D., Wen C.Y. A method of estimating entropies of coals and coal liquids // Can. J. Chem. Engr. 1982. V. 60, № 6. P. 551-555.
 16. Elsukov V.K. Complex researches of power sources efficiency in systems of centralized heat supply: avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk. Irkutsk, 2012. 40 p.
 17. Kaganovich B.M., Filippov S.P. Equilibrium thermodynamics and mathematical programming. Novosibirsk: Nauka, 1995. 236 p.
 18. SanPiN 1.2.3685-21. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans: postanovlenie Glavnogo gos. sanitarnogo vracha RF ot 28 yanv. 2021 g. № 2. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202102030022?ysclid=lp3cfn014s540129019> (data obrashcheniya: 18.11.2023).
 19. Elsukov V., Latushkina S. Features of formation and reduction of sulfur dioxide emissions when burning brown coal in boilers with liquid slag removal // E3S Web of Conferences. 2020. V. 209. P. 03012.
 20. Elsukov V.K. Interaction of components of the mineral part of Kansko-Achinsk coals in chamber combustion technologies with regard to thermodynamic and kinetic factors // Journal of Physics: Conference Series. 2022. V. 2233. P. 0120132.
 21. Basu P., Hozio M., Hasatani M. Circulating Fluidized Bed Technology III, Ed. Pergamon Press, 1990.

References

1. Pagne R., Folsom B., Simmer T. Natural gas reburning applied to three coal - fired utility boilers, in Proceedings of the International gas - reburn technology workshop (7-9 February 1995 ye.), Malmö, Sweden, 1995.