

生物质碳烟颗粒物生成机理研究进展

田红,廖正祝

(广东石油化工学院机电工程学院,广东茂名 525000)

摘要:介绍了生物质燃烧过程中碳烟颗粒物的生成机理,主要包括生物质碳烟的各种生成路径,生物质碳烟生成的中间产物多环芳烃,以及中间产物多环芳烃生成碳烟,多环芳烃、反应气氛、反应压力及反应温度等对碳烟颗粒物生成的影响,生物质金属离子对碳烟生成及碳烟的成长过程等影响。总结了现有生物质碳烟生成机理研究的不足,并对碳烟中间产物,碳烟一次、二次生成机理以及影响碳烟生成量的各种因素等进行系统研究;采用量子化学理论、矩方法以及激光检测试验等方法来研究生物质碳烟的生成机理,并可借鉴燃煤碳烟生成机理及柴油碳烟生成机理的研究方法及试验等;从生物质碳烟生成的热力学及动力学机制、成核演变理论、影响机制及试验方面等,并从化学反应和工程热物理的角度,深入研究生物质燃烧过程中碳烟颗粒物的生成机理与碳烟核成长演变行为,得到合理的生物质碳烟生成机理,为控制并减少雾霾环境影响的实际工程应用提供理论与实践指导。

关键词:生物质;碳烟;生成机理;研究进展

中图分类号:TK16;X513

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)03-0007-09

Progress on the formation mechanism of biomass soot particles

Tian Hong, Liao Zhengzhu

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: The formation mechanism of soot particles in biomass combustion was introduced. It mainly included the various formation routes of biomass soot particles, the intermediate product polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of biomass soot particles, and the intermediate products polycyclic aromatic hydrocarbons to produce biomass soot particles. The influence of polycyclic aromatic hydrocarbons, reaction atmosphere, and reaction pressure and reaction temperature on the formation of soot, and the effect of metal ions on the formation of soot and soot growth process were analyzed. The shortcomings of the existing research on the formation mechanism of soot particles were summarized. The research of the intermediate products of biomass soot and the first and two formation mechanism of biomass soot, as well as the various factors of generation quantity of biomass soot should be systematically studied. formation mechanism of biomass soot was analyzed by using quantum chemical theory, moment and laser detection experiments, and it can learn from the formation mechanism of coal-fired soot and diesel soot formation mechanism and experiment research method. The formation mechanism of biomass soot should be discussed by the thermodynamics, dynamics theory, the evolution of nucleation, and the influencing mechanism. From the perspective of chemical reaction and engineering thermophysics, the evolution behavior of formation mechanism of soot particles and the growth behavior process of biomass soot nuclei can be deeply studied, and reasonable formation mechanism of biomass soot can be obtained. the. This study provides the theoretical and practical guidance for the practical engineering application of reducing the environmental impact of smog.

Key words: biomass; soot; formation mechanism; research progress

0 引 言

生物质是仅次于煤炭、石油和天然气的第四大

能源,在世界能源总消费量中占14%^[1]。燃烧是生物质能最主要且被证实为最容易实现商业化应用的转化方式,目前绝大部分的生物质能源是通过燃烧

收稿日期:2017-01-11;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.002

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(S2012010010448);广东省科技计划资助项目(2011B030900011)

作者简介:田红(1969—),男,四川自贡人,副教授,工学博士,从事燃料燃烧及生物质能源化利用研究。E-mail:honger8008@126.com

引用格式:田红,廖正祝.生物质碳烟颗粒物生成机理研究进展[J].洁净煤技术,2017,23(3):7-15.

Tian Hong, Liao Zhengzhu. Progress on the formation mechanism of biomass soot particles[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 7-15.

利用。在生物质燃烧过程中,木质素、纤维素和半纤维素不完全分解,释放出各类有毒有害物质,其中,含碳物中包括碳烟、有机碳、甲烷等在全球的辐射平衡中起着重要的作用^[2]。生物质燃烧排放的碳质颗粒物碳烟及有机颗粒物,其组分含量可以高达73%,主要由有机碳和元素碳组成,其中有机碳占碳质颗粒的60%~90%^[3]。然而,生物质燃烧过程中产生大量颗粒物主要是灰、碳烟、有机颗粒物,对全球大气环境、全球气候系统及生态系统产生重要影响。大气污染物来源解析结果表明,生物质燃烧释放的细微颗粒物碳烟对区域灰霾有着显著贡献^[4],同时,碳烟也是大气细颗粒物的重要组成部分,对环境和人体将产生重要危害^[5]。可见,碳烟是含碳有机物未完全燃烧产生的主要有机细微颗粒物,作为一种含有多种有毒物质的可吸入细微颗粒物,它的排放对人体健康和生态环境将产生严重危害。因此,为了从源头控制生物质碳烟颗粒物的生成及排放,需要对生物质碳烟的生成机理及碳烟核成长机制进行研究。

近年来,国外研究者针对生物质碳烟颗粒物的形成机理、排放特性、理化性质等做了一定的工作,且这些研究的重点、对象及方法也有差异,但研究报道相对较少。国内有关生物质碳烟颗粒物生成机理的研究报道很少,很有必要对现今生物质碳烟生成机理的研究现状进行分析。因此,本文对生物质碳烟颗粒物生成机理的研究现状进行了综述,指出了现今的研究不足并为今后的生物质碳烟颗粒物生成机理指明了研究方向和研究方法。

1 生物质碳烟颗粒物生成机理

1.1 生物质碳烟颗粒物的生成机理

碳烟(Soot)又称为碳黑(carbon black),是在空气不足的情况下燃烧碳氢化合物时,在富燃料区域的火焰内部经历复杂的反应机制形成的极细微颗粒物,主要由非晶质碳及有机物组成的混合物。生物质碳烟的形成过程十分复杂,需要经历从气态到固态的相变及后续颗粒物的成核生长等过程,现今还没有公认的理论及相关模型对其进行界定。

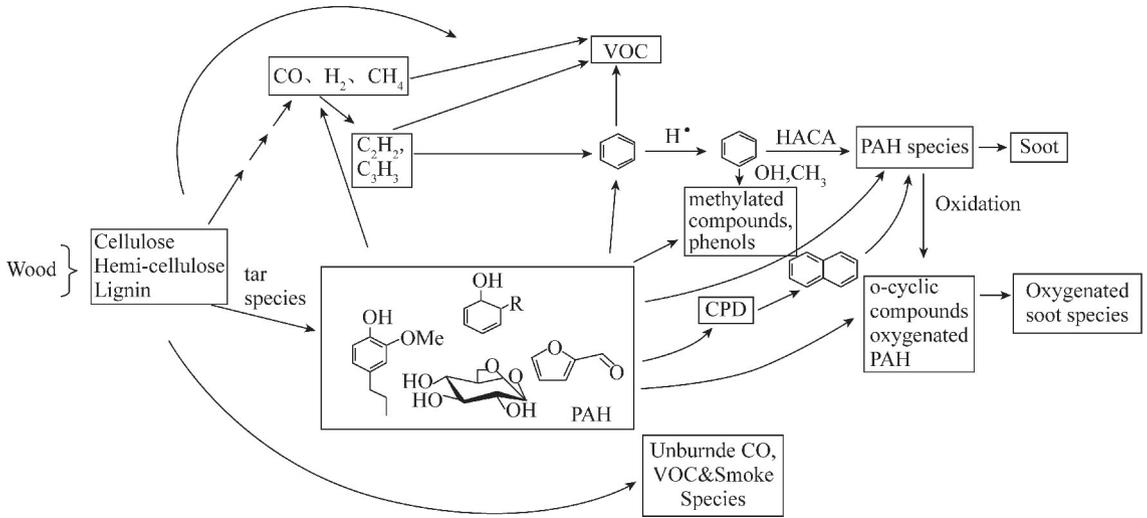
Andreae等^[6]指出生物质燃烧过程中,木质素、纤维素和半纤维素不完全分解,将会释放出包括碳烟、有机碳、甲烷等含碳物质。在热化学反应过程中,生物质中的碳氢物质也会通过分子键断裂、异构化和小分子聚合等化学反应而释放出大量的含碳物

质,即碳烟^[7]。Burak等^[8]通过改变生物质颗粒物的载体气体和预混火焰的流动速度比,进而控制生物质颗粒的分散性,然后通过生物质气化试验结果发现,生物质颗粒之间的距离明显地影响着碳烟颗粒物的生成量。Torvela等^[9]研究发现,生物质燃烧生成的颗粒物组成主要是灰、碳烟和有机物颗粒,在燃烧不充分条件下形成高浓度的碳烟和气态烃,而木材燃烧产生的颗粒物灰粒子和碳烟颗粒物的形成过程在很大程度上是相互独立的。

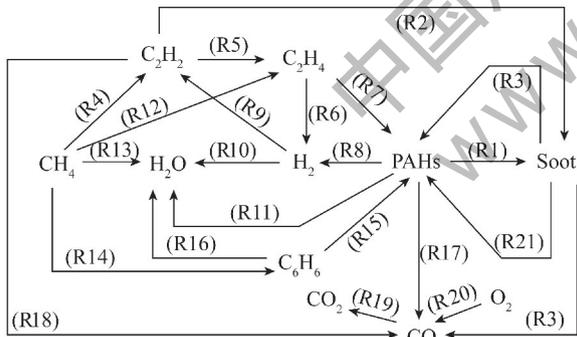
生物质脱挥发分并开始着火燃烧时,将有碳氢化合物从生物质颗粒析出并分解成更小的碎片,这些碎片与周围环境的气氛反应生成多环芳烃(poly-cyclic aromatic hydrocarbon, PAH)^[10],多环芳烃分子经过化学反应、聚团等作用,当其质量增加至一定值时便形成凝结基核,此后基核将再次经历一个明显的增大过程^[11]。此后,多环芳烃颗粒将经过2种演变途径:在温度较低时,芳香烃将直接成长为石墨结构,或是在缺氧的条件下经历二次凝结成为碳烟颗粒物;在温度较高时,芳香烃和脂肪烃将会再次分解为碎片,随后这些碎片之间将发生聚合反应而形成更大的分子,进而形成碳烟颗粒^[12]。Glassman^[13]研究发现,当燃烧温度大于1 100 K时,部分碳烟颗粒会在火焰的内部进一步氧化,导致这些颗粒的粒径逐渐减小,故碳烟颗粒物的形成将受到燃烧条件等因素影响。

Septien等^[14]在1 073 K和1 673 K的落管试验中,研究了毫米粒径的木材颗粒在落管反应器中因热解产生焦炭和碳烟颗粒物的特性,指出焦炭及碳烟的生成随着试验温度的改变而变化,并影响碳基质及矿物质的生成,且焦炭及碳烟的生成是在很短的时间内完成的。Williams等^[15]指出生物质燃烧产生的烟雾成分主要是碳烟、无机物、有机物及气溶胶、CO以及具有挥发性的有机化合物和多环芳烃,还有被携带的小颗粒焦炭等,木材燃烧产生的烟雾及燃烧的挥发分等物质的转变过程如图1所示。

Wijayanta等^[16]通过改变O₂和CO₂的浓度来优化生物质挥发物的燃烧,并对碳烟生成机理进行了模拟研究指出,O₂/CO₂的输入对产物浓度有影响,温度对多环芳香烃(PAH)的影响大于压力的影响;在低温段,O₂浓度对减少多环芳香烃(PAH)生成量有很大影响;在1 473 K温度以下,增加O₂的浓度可减少多环芳香烃(PAH)和碳烟的生成量,并指出了生物质挥发分燃烧过程中碳烟形成的主要反

图1 烟雾和未燃烧挥发分的生成路径示意^[15]Fig. 1 Pathways leading to smoke and unburned volatiles^[15]

应途径如图2所示。Ergut等^[17]指出挥发分燃烧过程中碳烟形成模型的重要反应途径,并建立了一个大气压力下非常详细的碳烟反应机理模型;给出了基于该模型的PAH/碳烟形成的主要反应及路径;在这个碳烟生成模型里面,芳香族化合物含有160个以上碳原子的就是微粒碳烟颗粒物,其余剩余的芳烃被认为是多环芳烃,并定义碳烟为一个重烃(多个PAH组成)。

图2 生物质挥发分燃烧过程中碳烟形成的主要反应途径^[16]Fig. 2 Important reaction pathways in the soot formation model during combustion of biomass volatiles^[16]

不同生物质在不同的燃烧条件下生成的碳烟成分也有所不同,但碳烟的主要组成物包括有糠醛类、酚类、醛类、呋喃、烷烃及烯烃等。Teresa等^[18]指出生物质的热解产物如左旋聚葡萄糖、糠醛、丁子香酚等在燃烧过程中对碳烟的生成发挥着重要作用。生物质碳烟颗粒的形成过程中检测到醛类、酮类及酚类物质的存在,表明其经历了表面氧化过程^[19]。生物

质聚合体主链上醚键断裂可能产生酚类物质,且因生物质的结构复杂,故生成的酚类物烷基和甲氧基含有较多官能团^[20]。吕建焱等^[21]对生物质碳烟生成机理研究后推测指出,生物质碳烟颗粒物主要来自生物质燃烧过程纤维素的热裂解,纤维素经过化学键断裂及重排,产生CO、CO₂以及残炭分子碎片等物质,残余的碳基再经过重整、脱水、碳化、断键等各种反应生成醛类、酮类等物质,且醛类、酮类之间再经过缩聚、环化的反应生成苯环结构,进而再转化为甲苯、苯酚等物质,生物质碳烟颗粒物生成机理如图3所示。

吕建焱等^[21]研究指出,生物质燃烧碳烟颗粒物的形状及粒径大小的形成与生物质燃烧温度和空气流量有关,空气流量的增大可减少碳烟颗粒物的生成,同时,较高的温度有利于生物质的燃烧并形成较小粒径的碳烟颗粒物。生物质碳烟颗粒物的生成及逐渐增大过程中,经历了碳烟粒子的成核、表面增大、凝结和氧化等过程,以及近似球状碳烟粒子的不断长大和碰撞聚合,进而形成更大的碳烟颗粒物^[22]。

1.2 多环芳烃对生物质碳烟颗粒物的生成影响

多环芳烃(PAH)是生物质一次热解的主要产物,同时也是二次热解碳烟颗粒产物的前驱体,如果减少多环芳烃(PAH)的生成以及多消耗PAH,可以减少重烃和碳烟的排放^[23]。改变燃烧气氛中O₂/CO₂比例对碳烟的生成影响显著,O₂和CO₂比例将影响颗粒温度的变化过程,进而改变反应器中碳烟的生成量^[24]。Williams等^[15]利用煤燃烧模型建立

了生物质燃烧建模,预测生物质燃烧过程中的气相流量和挥发分燃烧,包括计算多环芳烃和碳烟颗粒污染物详细的化学机理。Fitzpatrick 等^[25]研究指出煤与生物质混烧过程中污染物的形成为 3

条主要路线如图 4 所示,指出了碳烟前驱体 PAH 生成量与脱氢加碳(HACA)反应的贡献量是一致的,同时,碳烟的生成量也受到脱氢加碳(HACA)反应机制的影响。

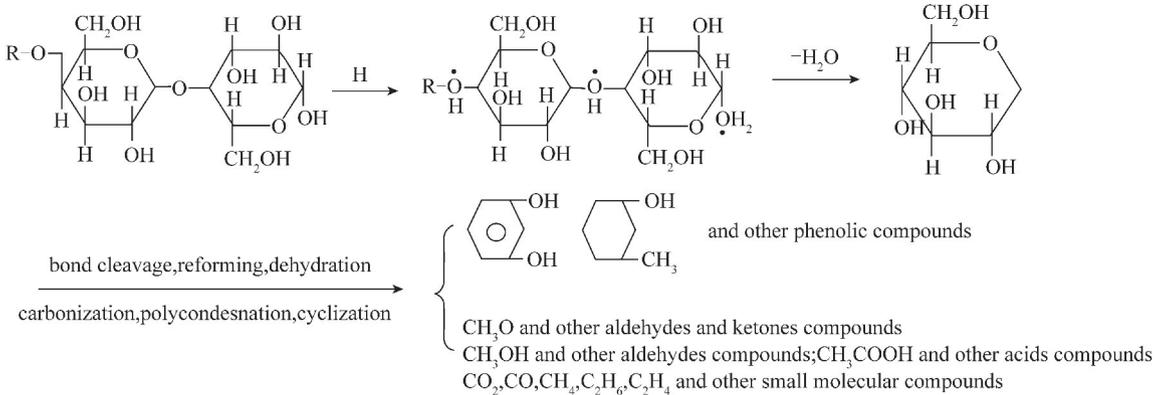


图3 生物质燃烧碳烟生成机理示意^[21]

Fig. 3 Schematic diagram of soot formation mechanism in biomass combustion^[21]

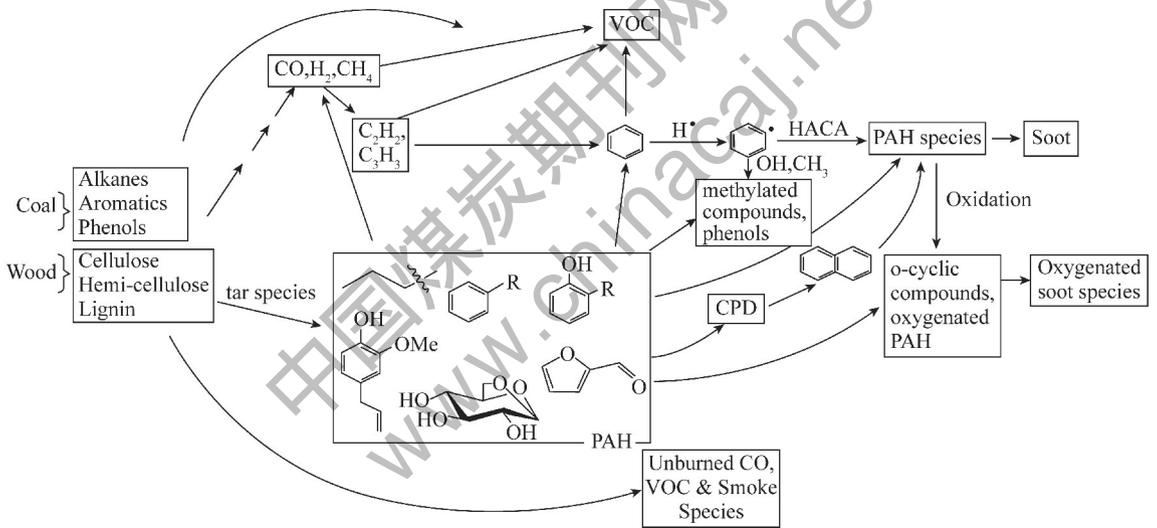
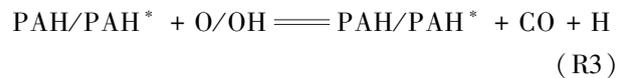
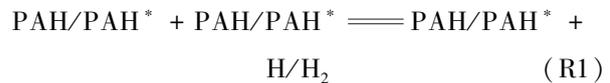


图4 煤与生物质混烧的污染物形成路径示意^[25]

Fig. 4 Proposed routes for the co-combustion of coal and biomass^[25]

Wijayanta 等^[26]采用碳挥发分燃烧模型模拟碳烟的形成,该模型用于分析沿着反应器轴线的 PAH 及碳烟的生成,指出了 PAH 及碳烟生成的主要反应路径如下 R1、R2 及 R3 不同路径所示;其中 PAH* 是 PAH 的一个基本单元体;反应路径 R1,包括多环芳香烃基元体 PAH* 与 PAH* 及其他多环芳香烃 PAH 之间的反应,是碳烟核的主要形成途径;反应路径 R2 包括乙炔加入基元体 PAH*,是多环芳香烃 PAH 的组成部分,进而形成一个较大的多环芳香烃 PAH 和氢,重复这一过程,将产生更大的多环芳香烃 PAH,最终形成重芳烃和碳烟颗粒物;相反,从路径 R3 可知,由氧及羟基自由基发生的氧化反应将

消耗多环芳烃 PAH 和碳烟。



Janusz 等^[27]提出了燃料燃烧的碳烟颗粒物生成机理,及多环芳香族化合物(Polynuclear aromatic compounds, PACs)生成的路径如图 5 所示,作为燃料的碳氢化合物在热解和燃烧过程中,大量火焰中气体成分包括 CO₂、H₂O、CO 等,以及轻烃基和稳

定的碎片物,轻烃基可以参与二次反应生成单环芳香族物。多环芳香族化合物(PACs)可以通过含有 C_1 、 C_2 、 C_3 碳氢的单体芳香物反应生成,进而通过乙炔加环反应生成高分子量的芳香族化合物;这些具

有高活性的PACs通过与聚乙炔反应生成碳烟,然后逐渐生成小的碳烟颗粒物,或是通过去除附着的烃基团的分子间重组形成活性相对较弱的多环芳香烃,或是经历相互间的转化反应形成其他PACs。

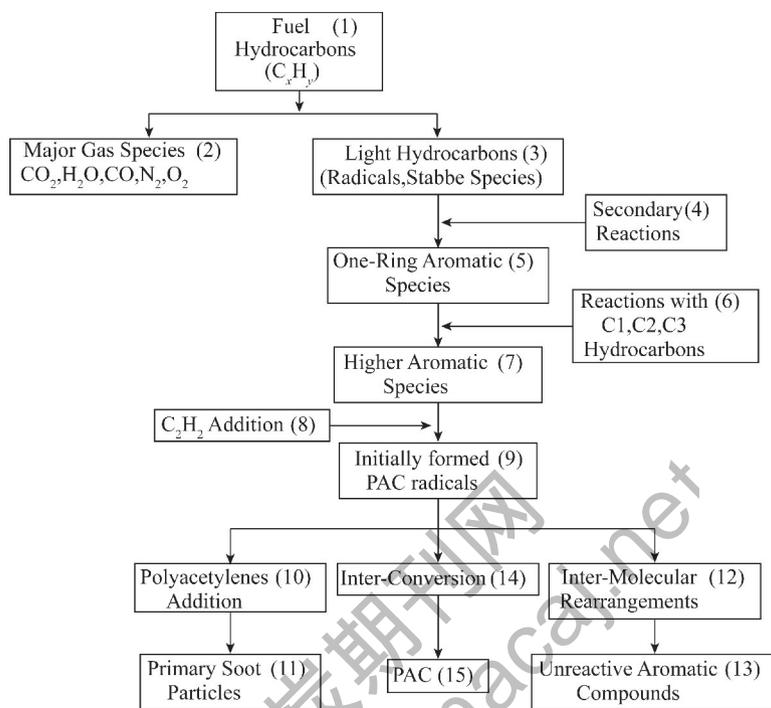


图5 多环芳香族化合物的生成路径示意^[27]

Fig. 5 Schematic illustrating sequence of PAC formation events^[27]

Han等^[28]指出由于碳烟和多环芳烃在燃烧过程中生成的气氛相同,因此,生成物中二者经常混合在一起。Kazuhiro等^[29]指出由于PAH是碳烟的前驱物质,PAH在火焰中含量下降,碳烟总量也下降;PAH/碳烟的增长机理表明,低分子量的多环芳烃的消耗便生成更高分子量的多重环芳烃化合物,该模型进一步指出PAH以及 C_2H_2 是一同生长的。生物质碳烟具有更宽范围内的多环芳烃和含氧化合物,从烃类形成的碳烟前驱体具有乙烯的基本特征,对于碳烟增长最常用的机制是脱氢加碳(HACA)机制,这也就导致大量多环芳香烃(PAH)基本单元体的生成^[30]。

1.3 生物质金属离子对碳烟颗粒物生成的影响

生物质金属离子的迁移对碳烟颗粒物的生成机理有影响。关于碳烟与矿物质间的相互作用,已有的研究主要是针对内在的金属成分,如K、Ca、Na、Mg、Fe等对挥发分析出过程中一次和二次反应的影响,包括对焦油产量及其成分,以及碳烟生成量等影响。内在金属成分主要是通过催化作用影响生

物质碳烟颗粒物的形成^[31]。

Wei等^[32]利用Fact Sage软件模拟生物质热利用过程中钾的迁移析出规律,在冷却过程中,气态钾可能在冷凝、硫酸盐化和炭化作用的影响下直接形成气溶胶物质或者附着在碳烟颗粒物上。陈兢等^[33]采用化学热力学平衡的方法,对秸秆燃烧中K、Na、Cl的转化规律及形成的产物进行了研究,结果表明,生物质中的K、Na、Cl在燃烧温度小于600℃时只存在于固相产物中,当温度大于600℃时产生气态的KCl、NaCl、KOH、NaOH、K、Na等。Williams等^[15]指出,生物质含有的金属离子因为生物质燃烧后富集在颗粒物中而形成含有金属的气溶胶,主要是K、Na和Ca化合物,挥发性金属如Pb、Zn以及其他微量元素(Cr、Mn、Fe、Co、Ni等),其组成取决于K、Cl、HCl的生成量, SO_2 、 SO_3 及其之间的相互作用以及温度,将影响生物质碳烟颗粒物的形成。Bryers^[34]指出生物质燃烧过程中含K、Cl和S的化合物的气溶胶、沉积物和污染物的形成途径如图6所示,同时指出了多环芳香烃PAH的生成路径。

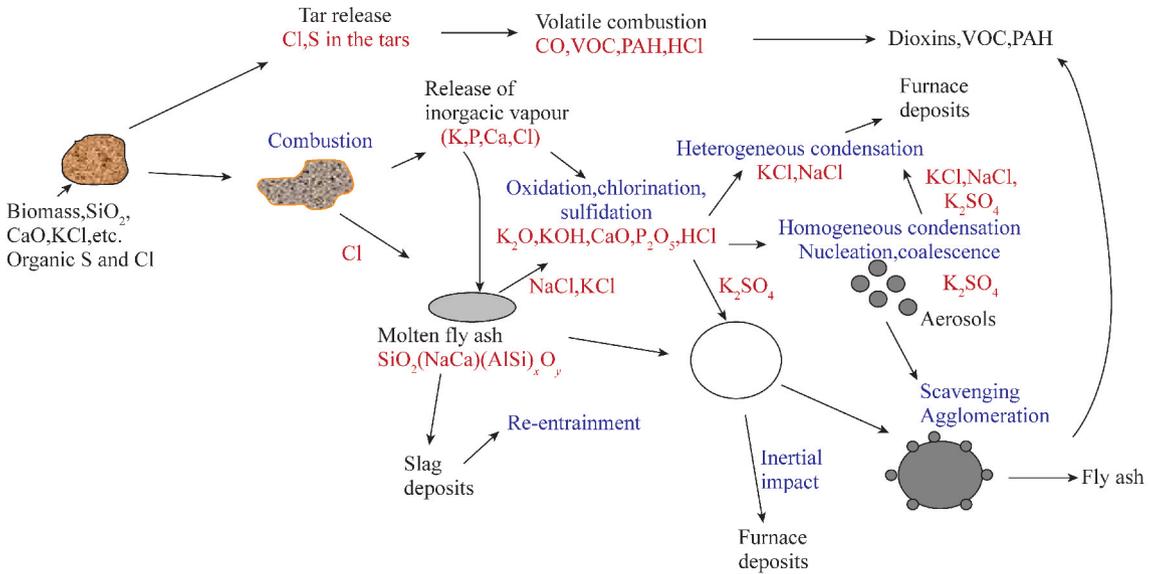


图6 含K、Cl和S化合物的气溶胶、沉积物和污染物的形成途径^[34]

Fig. 6 Aerosol, deposits and pollutant formation pathways for K, Cl and S compounds^[34]

综上所述,生物质碳烟颗粒物主要由纤维素热解生成,碳烟的主要生成阶段是燃烧中热解阶段并受生物质热解阶段的影响。生物质碳烟颗粒物生成的影响因素有温度、压力以及生物质的含氧量、芳香烃含量等。生物质含氧量及燃烧气氛的含氧量均对前驱体多环芳烃(PAH)及碳烟的生成有影响,如果减少碳烟前驱体多环芳烃和增加碳烟颗粒的氧化,就可以减少碳烟颗粒物的生成量。生物质碳烟颗粒物生成过程中,金属离子对碳烟的生成有催化作用,并直接影响碳烟前驱体以及碳烟前驱体进一步转化生成碳烟。生物质碳烟生成过程中受到物理作用等成核机制而进一步增大而形成不同粒径的碳烟颗粒物。

2 生物质碳烟生成机理研究存在的不足

国内外,对生物质碳烟颗粒物生成机理的研究较少,特别是国内极少单独研究生物质碳烟的生成机理。鲜有文献详细地对碳烟前驱体PAH的基元体等物质是如何生成高分子PAH进行过研究。还没有揭示出碳烟前驱体PAH等物质的生成机理及生成特性是如何影响碳烟的生成机理及特性。对生物质碳烟颗粒物的形成机理、演变特性、影响因素等均研究得不够深入。

目前虽然建立了一些模型,但还没有一种公认的生物质碳烟生产机理的普适理论,特别是在生物质燃烧过程相关参数是如何具体影响多环芳烃和碳

烟在燃烧过程中形成的机理依然不清楚。对生物质碳烟生成机理的研究主要是通过试验生成的碳烟物质进行推测的,且生物质燃烧碳烟的形成过程非常复杂,生物质燃烧中的主导过程是热解行为,需要深入研究。

对生物质碳烟的研究较多是对碳烟颗粒的形成机制单独进行研究,较少对其他颗粒物如灰粒等其他有机颗粒物对碳烟颗粒物的形成及成长过程中可能存在的竞争或者协同等相互影响进行研究。对碳烟颗粒物的两次生成机理研究是通过试验产物来推断碳烟生成过程,鲜有对碳烟生成的不同阶段进行过连续取样试验研究。生物质含有的金属元素和微量元素物理化学性质对于碳烟颗粒物生成机制的影响研究得不够深入,没有寻找出控制生物质燃烧工况的有效方法来减少金属离子对碳烟颗粒物生成量的影响,进而减少碳烟颗粒物的排放。

可见,现有文献是通过实验及模拟,推测出生物质碳烟颗粒物可能的生成机理,且缺少公认的理论模型对碳烟的析出特征进行预测,以及缺少生物质碳烟颗粒物生成的控制方法。因此,还需要采用新技术,从多个渠道对生物质碳烟颗粒物的生成机理及控制方法进行深入研究。

3 生物质碳烟生成机理进一步研究建议

1) 生物质碳烟前驱体PAH是碳烟生成的重要中间物质,如果减少并控制了中间产物即前驱体

PAH的生成,即可控制碳烟的生成量,因此,对碳烟前驱体的生成机理进行研究至关重要。应加强碳烟前驱体PAH的演变生成过程,以及碳烟前驱体PAH生成碳烟过程,掌握碳烟的生成机理,并对碳烟前驱体PAH生成高分子量的PAH聚合体的过程进行研究,这是由于由单体PAH通过聚合等化学反应也是生成碳烟的一条路径。

2) 研究生物质燃烧碳烟碳烟颗粒物生成过程中的热力学、动力学特性参数,从工程热物理的角度来分析碳烟的生成机理。从微观层面深入分析生物质挥发分裂解重组反应路径,揭示碳烟颗粒物生成特性及析出机制,建立碳烟颗粒物形成及分布预报模型,深入探讨碳烟颗粒物形成与演变转化行为的影响因素,在此基础上寻求控制生物质燃烧碳烟颗粒物的排放有效方法。

3) 可开辟新的研究手段,对生物质碳烟的生成机理进行研究,从多个方面来研究生物质碳烟的生成机理。“量子化学计算方法”已经成功用于对煤的燃烧及热解研究^[35],以及生物质热裂解机理及热解产物等研究^[36-40],故可以采用“量子化学计算方法”来研究碳烟颗粒物的生成机理,并通过试验对量子化学计算研究结果进行验证,进而寻找出碳烟生成的最佳控制方法,该方法至今还没有在生物质碳烟生成机理的研究领域应用过。另外,可采用数值模拟软件以及热化学应用软件等来研究碳烟颗粒物的生成机理。

4) 对生物质碳烟颗粒物生成过程进行不同阶段连续监测试验研究,通过改变燃烧气氛的浓度、成分及压力等燃烧工况,并在生物质碳烟生成的不同阶段采集试验生成物,采用TEM、EDS、GC-MS以及激光检测等不同的检测设备进行物化特性研究,并根据检测结果对碳烟生成机理进行研究,据此,可更加可靠地推断出碳烟颗粒物的一次生成机理以及二次生成机理,进而可有效地寻找出对碳烟颗粒物生成进行控制的方法。

5) 可以借鉴生物质燃油碳烟颗粒的生成特性及机理研究的方法^[41-43],对生物质碳烟的生成机理进行研究;也可以借鉴柴油燃烧碳烟生成机理的研究方法进行^[44],可以采用矩方法、蒙特卡洛方法和分区法来研究生物质碳烟颗粒物的动力学演变过程^[45],同样可以借鉴煤燃烧碳烟生成机理的研究方法^[46-48]等对生物质碳烟生成机理进行研究。

4 结 语

为了减少生物质燃烧碳烟颗粒物对环境 and 人体的危害,需要对生物质碳烟颗粒物的生成机理进行广泛研究。可以从控制生物质碳烟颗粒物的形成过程出发,尤其在反应热力学、动力学、形成理论及实验方面,深入研究生物质燃烧过程中碳烟颗粒物的生成机理与演变行为;对生物质燃料燃烧过程中碳烟生成的前驱体(中间物),前驱体至碳烟生成物(主要组成物质),碳烟的一次、二次生成机理,以及金属离子包括痕量金属元素等在燃烧过程中对碳烟颗粒物生成机理的影响方面进行研究;对碳烟核的成长竞争机制等进行研究。深刻理解生物质碳烟的生成机理和形成途径,并在此基础上寻求控制生物质燃烧碳烟颗粒物的生成与排放的有效措施,为控制并减少雾霾环境影响的实际工程提供理论与实践指导。

参考文献(References):

- [1] 罗娟,侯书林,赵立欣,等. 生物质颗粒燃料燃烧设备的研究进展[J]. 可再生能源,2009,27(6):90-95.
Luo Juan, Hou Shulin, Zhao Lixin, et al. The research progress of pellet burning equipments[J]. Renewable Energy Resources, 2009, 27(6):90-95.
- [2] Bond T C, Doherty S J, Fahey D W, et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment[J]. Journal of Geophysical Research - Atmospheres, 2013, 118(11): 5380-5552.
- [3] Cachier H, Liousse C, Buat M P, et al. Particulate content of savanna fire emissions[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1995, 22(1):123-148.
- [4] 陈焯鑫,朱彬,尹聪,等. 基于卫星遥感和地面观测资料分析苏皖两省一次空气污染过程[J]. 中国环境科学,2014,34(4): 827-836.
Chen Yexin, Zhu bin, Yin Cong, et al. A continuous air pollution event in Jiangsu and Anhui provinces based on satellite remote sensing and field observations[J]. China Environmental Science, 2014, 34(4):827-836.
- [5] David M B, Ravid R. Deposition of fractal-like soot aggregates in the human respiratory tract[J]. Journal of Aerosol Science, 2011, 42(6):372-386.
- [6] Andreae M O, Ramanathan V. Climate's dark forcings[J]. Science, 2013, 340(6130):280-281.
- [7] Fitzpatrick E M, Jones J M, Pourkashanian M, et al. Mechanistic aspects of soot formation from the combustion of pine wood[J]. Energy Fuels, 2008, 22(6):3771-3778.
- [8] Burak Göktepe, Kentaro Umeki, Rikard Gebart. Does distance

- among biomass particles affect soot formation in an entrained flow gasification process? [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 141(1):99-105.
- [9] Torvela T, Tissari J, Sippula O, et al. Effect of wood combustion conditions on the morphology of freshly emitted fine particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 87(4):65-76.
- [10] Obaidullah M, Bram S, Verma V K, et al. A review on particle emissions from small scale biomass combustion [J]. *International Journal of Renewable Energy Research*, 2012, 2(1):147-159.
- [11] Reid J S, Koppmann R, Eck T F, et al. A review of biomass burning emissions (II): Intensive physical properties of biomass burning particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(3):799-825.
- [12] Sippula O. Particle emissions from small wood-fired district heating units [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(6):2974-2982.
- [13] Glassman I. Soot formation in combustion processes [J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1989, 22(1):295-311.
- [14] Septien S, Valin S, Peyrot M, et al. Characterization of char and soot from millimetric wood particles pyrolysis in a drop tube reactor between 800 °C and 1 400 °C [J]. *Fuel*, 2014, 121(4):216-224.
- [15] Williams A, Jones J M, Ma L M, Pourkashanian. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38(2):113-137.
- [16] Wijayanta A T, Alam M S, Nakaso K, et al. Optimized combustion of biomass volatiles by varying O₂ and CO₂ levels: A numerical simulation using a highly detailed soot formation reaction mechanism [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110(4):645-651.
- [17] Ergut A, Granata S, Jordan J, et al. PAH Formation in one-dimensional premixed fuel-rich atmospheric pressure ethylbenzene and ethylalcohol flames [J]. *Combustion & Flame*, 2006, 144(4):757-772.
- [18] Teresa B M, Jacqueline M W, Emma M F, et al. In situ study of soot from the combustion of a biomass pyrolysis intermediate-eugenol-and n-decane using aerosol time of flight mass spectrometry [J]. *Energy Fuels*, 2009, 24(1):439-445.
- [19] Richter H, Howard J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways [J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2000, 26(4):565-608.
- [20] 付鹏. 生物质热解气相产物释放特性和焦结构演化行为研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.
- [21] 吕建斌, 石晓斌. 生物质燃烧碳烟的物化特性及生成机理研究 [J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(10):1184-1190.
Lyu Jianyi, Shi Xiaobin. Physicochemical properties and formation mechanism of soot during biomass burning [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(10):1184-1190.
- [22] Stanmore B R, Brilhac J F, Gilot P. The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models [J]. *Carbon*, 2001, 39(15):2247-2268.
- [23] Neves D, Thunman H, Matos A, et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products [J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2011, 37(5):611-630.
- [24] Liu F, Guo H, Smallwood G J, et al. The chemical effects on carbon dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame: Implications for soot and NO_x formation [J]. *Combust Flame*, 2001, 125(1/2):778-787.
- [25] Fitzpatrick E M, Bartle K D, Kubacki M L, et al. The mechanism of the formation of soot and other pollutants during the co-firing of coal and pine wood in a fixed bed combustor [J]. *Fuel*, 2009, 88(12):2409-2417.
- [26] Wijayanta A T, Alam M S, Nakaso K, et al. Numerical investigation on combustion of coal volatiles under various O₂/CO₂ mixtures using a detailed mechanism with soot formation [J]. *Fuel*, 2012, 93(1):670-676.
- [27] Janusz A K, Raafat Saade. Effect of biomass burning on the formation of soot particles and heavy hydrocarbons: An experimental study [J]. *Fuel*, 1998, 71(4):225-231.
- [28] Han Y M, Bandowe B A, Wei C, et al. Stronger association of polycyclic aromatic hydrocarbons with soot than with char in soils and sediments [J]. *Chemosphere*, 2015, 119(1):1335-1345.
- [29] Kazuhiro Yamamoto, Masahiro Takemoto. Measurement of PAH and soot of diffusion flames in a triple port burner original research article [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 107(3):99-106.
- [30] Ross A B, Junyapoon S, Jones J M. A study of different soots using pyrolysis GC-MS and comparison with solvent extractable material [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74(1/2):494-501.
- [31] Zhang Lian, Ninomiya Yosh ihiko, Yamashita Toru. Occurrence of inorganic elements in condensed volatile matter emitted from coal pyrolysis and their contributions to the formation of ultrafine particulates during coal combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(4):1482-1489.
- [32] Wei X L, Schnell U, Hein K R. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilization [J]. *Fuel*, 2005, 84(7/8):841-848.
- [33] 陈兢, 傅培舫, 张斌, 等. 生物质燃烧中碱金属和氯沉积烧结行为分析 [J]. *工程热物理学报*, 2014, 35(7):1453-1456.
Chen Jing, Fu Peifang, Zhang Bin, et al. Deposition and sintering behavior of alkali metals and chlorine in biomass combustion [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2014, 35(7):1453-1456.
- [34] Bryers R W. Fireside slagging, fouling, and high temperature corrosion of heat transfer surfaces due to impurities in steam-rising fuels [J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 1996, 22(1):29-120.
- [35] 王宝俊, 张玉贵, 秦育红, 等. 量子化学计算方法在煤反应性研究中的应用 [J]. *煤炭转化*, 2003, 26(1):1-6.
Wang Baojun, Zhang Yugui, Qin Yuhong, et al. Application of quantum chemistry calculation to investigation of coal reactivity [J]. *Coal Conversion*, 2003, 26(1):1-6.

- [36] 黄金保,刘朝,任丽蓉,等. 木质素模化物紫丁香酚热解机理的量子化学研究[J]. 燃料化学学报,2013,41(6):657-666.
Huang Jinbao, Liu Chao, Ren Lirong, et al. Studies on pyrolysis mechanism of syringol as lignin model compound by quantum chemistry[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013,41(6):657-666.
- [37] 陆强,廖航涛,张阳,等. 果糖低温快速热解制备5-羟甲基糠醛的机理研究[J]. 燃料化学学报,2013,41(9):1070-1076.
Lu Qiang, Liao Hangtao, Zhang Yang, et al. Reaction mechanism of low-temperature fast pyrolysis of fructose to produce 5-hydroxymethyl furfural[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013,41(9):1070-1076.
- [38] Wang Shurong, Guo Xiujuan, Liang Tao, et al. Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies[J]. Bioresource Technology, 2012,104(1):722-728.
- [39] Huang Jinbao, Liu Chao, Zeng Guisheng, et al. A density functional theory study on the mechanism of levoglucosan pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012,40(7):807-815.
- [40] Zhang Xiaolei, Yang Weihong, Dong Changqing. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013,104(11):19-27.
- [41] 刘天霞,胡恩柱,宋汝鸿,等. 生物质燃油碳烟颗粒的分散特性[J]. 化工学报,2015,66(4):1506-1513.
Liu Tianxia, Hu Enzhu, Song Ruhong, et al. Dispersion characteristics of biofuel soot particles[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2015,66(4):1506-1513.
- [42] 刘天霞,胡恩柱,金涛,等. 生物质燃油碳烟的组成和结构以及摩擦学特性研究[J]. 摩擦学学报,2014,34(4):379-386.
Liu Tianxia, Hu Enzhu, Jin Tao, et al. Composition and structure as well as tribological performance of bio-fuel soot[J]. Tribology, 2014,34(4):379-386.
- [43] 刘宇. 生物柴油燃料喷雾、燃烧及碳烟生成过程可视化研究[D]. 长春:吉林大学,2011.
- [44] 赵霏阳,于文斌,裴毅强,等. 基于碳烟表面活性的多步碳烟生成机理研究柴油机碳烟生成的主要影响因素[J]. 科学通报,2014,59(14):1348-1357.
Zhao Feiyang, Yu Wenbin, Pei Yiqiang, et al. Influence factor of diesel soot formation in diesel engine combustion predicted by multistep soot model with highlight in soot surface activity[J]. China Science Bull, 2014,59(14):1348-1357.
- [45] 刘近平,魏明锐,肖合林. 基于矩方法的碳烟颗粒动力学演化过程[J]. 内燃机学报,2014,32(2):160-165.
Liu Jinpin, Wei Mingrui, Xiao Helin. Soot dynamical evolution process based on method of moments[J]. Transactions of CSICE, 2014,32(2):160-165.
- [46] 陶雨洁,卓建坤,袁野,等. 煤粉燃烧过程碳烟生成的激光测量研究[J]. 工程热物理学报,2013,34(1):185-188.
Tao Yujie, Zhuo Jiankun, Yuan Ye, et al. Study of measurement system for soot formed in pulverized coal combustion[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013,34(1):185-188.
- [47] 熊刚,姚强,宋蕾,等. 挥发分喷射对碳烟生成和火焰辐射的影响[J]. 燃烧科学与技术,2012,18(2):104-110.
Xiong Gang, Yao Qiang, Song Qiang, et al. Effects of ejection on soot formation and flame radiation[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2012,18(2):104-110.
- [48] 毕小杰,刘海峰,李佳峰,等. 现象学碳烟模型的发展及应用[J]. 工程热物理学报,2013,34(7):1393-1397.
Bi Xiaojie, Liu Haifeng, Lee Chiafon, et al. Study of measurement system for soot formed in pulverized coal combustion[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013,34(7):1393-1397.
- [49] 周俊虎,方磊,程军,等. 煤液化残渣硫析出动态特性的研究[J]. 动力工程学报,2005,25(3):412-415.
Zhou Junhu, Fang Lei, Chen Jun, et al. Study on sulfur release in combustion of coal liquefaction residuals[J]. Power Engineering, 2005,25(3):412-415.
- [50] 蔡美芳,党志. 实验室条件下磁黄铁矿的氧化机理[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2005,33(11):10-14.
Cai Meifang, Dang Zhi. Oxidation mechanism of pyrrhotite in laboratory conditions[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2005,33(11):10-14.
- [51] 王增辉,栾和林,轩小朋,等. 硫化铁化合物氧化历程中还原硫物质的表征和研究[J]. 矿冶,2009,18(1):96-99,105.
Wang Zenghui, Luan Helin, Xuan Xiaopeng, et al. Study and characterization of reduced sulfur in oxidation process of ferro sulfide compounds[J]. Mining and Metallurgy, 2009,18(1):96-99,105.
- [52] 卢龙,王汝成,薛纪越,等. 黄铁矿氧化速率的实验研究[J]. 中国科学D辑:地球科学,2005,35(5):434-440.
Lu Long, Wang Rucheng, Xue Jiyue, et al. Experimental study on oxidation rate of pyrite[J]. Science in China Ser. D: Earth Sciences, 2005,35(5):434-440.
- [53] Grazyna G. Effectiveness of high temperature pyrolysis in sulfur removal from coal[J]. Fuel Processing Technology, 1996,46(3):217-226.
- [54] Maa P S, Lewis C R, Hamrin C E, et al. Sulphur transformation and removal for western Kentucky coals[J]. Fuel, 1975,54(1):62-69.
- [55] Attar A. Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A review[J]. Fuel, 1978,57(4):201-212.
- [56] 李文,于惠梅,陈皓侃,等. 程序升温还原法研究氧化对煤中硫形态及结构的影响[J]. 燃料化学学报,2003,31(4):289-294.
Li Wen, Yu Huimei, Chen Haokan, et al. Tpr study on the varia-

(上接第6页)