燃煤颗粒物三模态的有效识别

于敦喜 徐明厚 姚 洪 刘小伟 周 科

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074. E-mail: yudunxi@hust.edu.cn)

摘要 为有效识别燃煤颗粒物模态, 提出了一种新的基于Al元素粒径分布的识别方法, 结果证明燃煤颗粒物实际上呈三模态分布, 而非传统的双模态分布. 分析表明超细模态产生于无机物的气化-凝结过程, 粗模态主要由熔融矿物的聚合形成, 而中间模态主要由气态组分在细小残灰颗粒上的异相冷凝/反应生成. 对S元素粒径分布的研究进一步证明了Al元素粒径分布在燃煤颗粒物三模态识别中的合理性和有效性. 研究表明利用Al元素粒径分布不仅能有效识别颗粒物三模态, 而且能准确地定义各模态的分界粒径, 比常用的质量或体积等粒径分布具有更大的优越性, 为深入揭示颗粒物的形成机理及其物化特性表征提供了新的研究思路.

关键词 煤 燃烧 颗粒物 模态 元素粒径分布 识别方法

颗粒物已经成为我国城市空气的首要污染物, 颗粒物污染不仅危害人体健康和生态环境, 而且还对国民经济发展产生重大影响, 根据世界银行和国家环保总局的最新研究报告(www.worldbank.org/eapenvironment)估计, 可吸入颗粒物(PM_{10}, 空气动力学直径小于或等于 10 μm的颗粒物)污染造成的经济损失已占到我国GDP的约 2.9%. 我国长期以煤为主的能源结构使得燃煤过程成为大气颗粒物的重要来源, 燃煤颗粒物在大气颗粒物中的比例高达 33%, 因此, 积极开展燃煤颗粒物的形成与控制研究是关系国民福利、创建和谐社会的一项重要任务.

颗粒物模态是其粒径分布最重要的表征参数之一, 一般定义为粒径分布曲线上最高点所对应的颗粒粒径[1], 但也常常代指由相同机理形成的某一类颗粒物. 颗粒物模态的重要意义在于, 一方面, 它们是形成机理直接作用的结果, 因此模态的数目是颗粒物形成机理的显式表征, 另一方面, 它们给出了粒径分布的中心位置, 即某一特征物理量(如质量、数目、体积或表面积)占主导地位的颗粒物的粒径, 因此可为颗粒物危害评价、法规制定和排放控制提供重要依据. 对颗粒物模态的已有研究几乎全部基于质量、数目、体积或表面积粒径分布, 由于它们的测定依赖于所用测量仪器的精度和敏感性, 因此, 这些粒径分布在颗粒物模态识别上并非总是有效, 同时还不能准确定义各模态之间的分界粒径. 如Sarofim等人[2]和Flagan等人[3]的经典研究表明, 燃煤颗粒物为双模态粒径分布, 包括超细模态(~0.1 μm)和粗模态(>1 μm), Neville等人[4]、McElroy等人[5]和后续学者的研究进一步证明了上述观点. 但是由于受早期测量仪器的精度所限, 有时超细模态并不能得到有效识别[6,7]. 最近EPA著名学者Linak等人[8,9]和Seames[10]利用更高精度的测量仪器发现燃煤颗粒物并非只有两个模态, 实际上应为三模态粒径分布, 除了常见的超细模态和粗模态, 还普遍存在一个位于 0.7~5 μm之间的中间模态, 但是该中间模态在以往研究中却常常被忽略.

由此可见, 如何在现有测试条件下有效识别颗粒物模态是深刻认识其形成机理的重要前提. 为此, 作者曾提出了一种新的基于元素粒径分布的颗粒物模态识别方法[11], 研究表明该方法比传统的颗粒物模态识别方法具有更大的优越性, 但是只是限于一种燃料. 本文研究的主要目的是进一步完善上述方法, 并采用多种燃料的燃烧实验证明该方法在颗粒物模态识别中的合理性和有效性.

1 实验

(ⅰ) 燃料特性. 选用 5 个不同变质程度的煤种进行燃烧实验, 其基本特性如表 1 所示(表中数字为质量百分数). 其中 LPS, HS, PDS 和 PX 为 4 种烟煤, 而 XLT 为一种褐煤. 在实验之前, 将原煤破碎、研磨, 并筛分至 63 μm 以下, 然后储存备用.

2007-08-13 收稿, 2007-11-22 接受

国家重点基础研究发展计划(批准号: 2002CB211602)、国家自然科学基金(批准号: 50325621)及湖北省自然科学基金(批准号: 2006ABC002)资助项目

表 1 煤种基本性质

性质	LPS	HS	PDS	PX	XLT
工业分析(%, 空气干燥基)					
水分	1.8	2.7	1.0	1.2	15.0
挥发分	21.1	15.3	36.0	19.9	48.9
灰分	27.6	50.0	18.7	40.2	24.4
固定碳	49.5	32.0	44.3	38.7	11.7
元素分析(%, 空气干燥基)					
C	57.7	35.4	67.0	48.7	41.0
H	5.0	1.4	5.3	3.1	4.8
S	3.4	6.2	3.8	0.8	2.9
N	0.7	0.5	1.1	0.9	1.2
O(计算值)	3.8	3.8	3.1	5.1	10.7
低温灰成分分析(%)					
SiO_2	41.8	49.9	43.8	60.2	24.6
Al_2O_3	18.4	32.8	29.2	28.6	9.2
CaO	7.7	2	4.1	1.1	27.4
Fe_2O_3	15.2	3.6	13.3	1.9	11.7
MgO	1	1.9	1.3	1.5	1.7
Na_2O	2.5	3.4	2	1	2
K_2O	1.6	1.1	1.7	2.2	1.2
P_2O_5	0.6	0.3	0.2	1	0.7
SO_3	9.3	4.4	3	1.7	20.6
其他	1.9	0.6	1.4	0.8	0.9

(ⅱ) 实验系统与燃烧工况. 将上述制备好的煤样分别在煤燃烧国家重点实验室高温沉降炉系统(如图1)中进行燃烧实验, 该沉降炉系统包括给粉、燃烧和取样三部分.

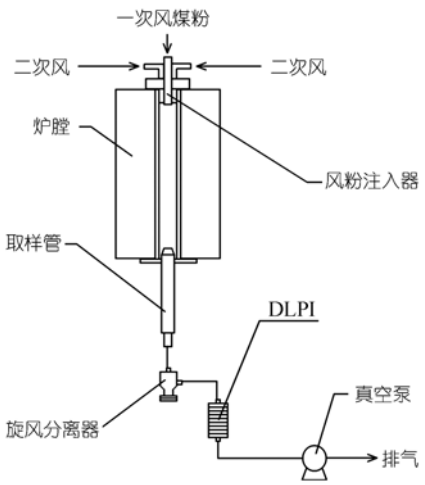

图 1 沉降炉系统示意图

为实现连续、稳定、微量给粉, 实验采用日本 Sankyo Piotech 公司生产的 MFEV-10 型微量给粉器. 该微量给粉器根据粉末的流动性, 使用两次台式给粉, 可实现燃料流量的精确控制(误差范围为±0.5%~±5%), 最低流量可达 0.1 cm^3/min. 燃烧炉膛由直径为 56 mm、高度为 2000 mm 的刚玉管构成, 可耐高温1550℃以上, 刚玉管使用硅炭棒分三段电加热, 外表面布置高温热电偶用于温度监视与控制, 硅炭棒外包裹保温材料.

取样部分包括等速取样管、Dekati旋风分离器(SAC-65 型)、Dekati低压撞击器(Dekati Low Pressure Impactor, DLPI)和真空泵. 取样管全程采用水冷, 为防止燃烧产物发生进一步反应, 实验时在取样管顶部通入一定比例的纯氮气. 旋风分离器通过导管、连接件与取样管尾部相连, 气体标准流量为 10 L/min, 颗粒切割直径D_{50}为 10 μm. 旋风分离器尾部通过连接管与DLPI相连, DLPI利用惯性原理将PM_{10}分成 13 级, 第 1 到第 13 级对应的颗粒切割直径D_{50}分别为 0.0281, 0.0565, 0.0944, 0.154, 0.258, 0.377, 0.605, 0.936, 1.58, 2.36, 3.95, 6.6 和 9.8 μm. 在DLPI尾部连接有配套的真空泵, 真空泵标准入口气压为 10^4 Pa, 气体标准流量也为 10 L/min.

实验时煤样的给粉速率约为 0.2 g/min, 为模拟空气燃烧, 反应气体由 20%的O_2与 80%的N_2混和而成, 由高压气瓶通过精确流量计供给, 并分两路送入炉膛, 燃烧温度控制为 1400℃.

(ⅲ) 样品采集与分析. 实验时, 从微量给粉器给出的煤粉颗粒被一次风携带, 经水冷给粉管注入反应炉, 并与二次风发生完全燃烧反应, 煤粉颗粒在炉内停留时间约为 1~2 s. 燃烧后产生的颗粒物被真空泵抽取, 首先经过固定于炉膛底部的取样管到达旋风分离器, 大于 10 μm的颗粒物被旋风分离器脱除, 而小于10 μm的颗粒物(PM_{10})被DLPI收集, 同时被分成 13 级, 以备分析之用. 按照操作手册, 为防止颗粒反弹, 每级收集颗粒物的质量不超过 1 mg. 根据研究目的的不同选择不同的收集膜片, 颗粒物形貌观测采用玻璃纤维膜, 在FEI公司生产的Sirion 200 型场发射电镜(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)上完成; 而颗粒物元素分析采用Teflon膜, 在EDAX公司生产的EAGLE III聚焦型扫描X射线荧光能谱仪(X-ray fluorescence, XRF)上完成, 分析的元素包括主要的成灰元素如Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, S和P等.

2 结果与讨论

2.1 基于 Al 元素粒径分布的颗粒物模态识别

与传统的基于质量、数目、体积或表面积粒径分布的研究不同，作者在前文[11]利用元素Si和Al含量之和的粒径分布对颗粒物三模态进行了识别. 之所以选择这两种典型成灰元素是因为它们都是煤中无机物的主要组成部分，而且在燃烧过程中挥发性都很低，不同形成机理产生的颗粒物中Si和Al的质量分数将呈现较大变化，因此可清楚识别颗粒物模态，这在研究中已经得到了验证. 事实上，在燃烧过程中Si比Al具有更高的挥发性，如Kauppinen等人[12]发现超细模态颗粒物中Si的浓度为 96 μg/Nm^3，而Al的浓度为 43 μg/Nm^3，仅为Si浓度的一半. Quann等人[13]的研究显示，超细模态颗粒物中SiO_2占 5.11%，而Al_2O_3的含量却要低得多，仅为 0.97%. 由此可见，Al的挥发性比Si更低，其质量分数粒径分布将具有更高分辨率，更有利于颗粒物模态的识别，因此成为本文研究的重点.

所用 5 种煤样燃烧颗粒物中 Al 元素质量分数粒径分布如图 2 所示，根据 Al 的质量分数随颗粒粒径的变化规律，所有分布可以很容易地分为 3 个不同的模态:

(1) 超细模态: 粒径在 0.3 μm(图 2(a), (c), (d)和(e))或 0.4 μm(图 2(b))以下, Al 的质量分数最低(<2.8%), 并且几乎不随粒径而变化;

(2) 中间模态: 粒径在 0.3~3 μm(图 2(a), (c)和(e))、0.3~1 μm(图 2(d))或 0.4~5 μm(图 2(b))范围内, Al 的质量分数在超细模态与粗模态之间，而且随粒径增加而增加;

(3) 粗模态: 粒径在 3 μm(图 2(a), (c)和(e))、1 μm(图 2(d))或 5 μm(图 2(b))以上，Al 的质量分数具有最大值，而且也几乎不随粒径而变化.

上述结果表明，所研究的 5 种燃煤颗粒物均呈三模态分布，而非传统的双模态分布，其主要区别在于，在同一模态区 Al 的平均含量略有差异(粗模态区较为明显)，这反映了不同煤样中原有 Al 质矿物在含量上的差异. 由于颗粒物的模态与其形成机理密切相关，要证明燃煤颗粒物三模态分布的合理性，必须有证据显示它们具有不同的形成机理，下面将对颗粒物三模态的形成过程进行深入讨论.

2.2 燃煤颗粒物三模态的形成机理分析

图 2 显示，超细模态颗粒物具有最小的粒径(0.3或 0.4 μm以下)和最低的Al含量(<2.8%)，由于煤中矿物颗粒多在 1 μm以上[14]，且具有很高的Al含量(远高于 2.8%，表 1)，显然超细模态颗粒物不可能直接来自于煤中的矿物颗粒，而只能产生于无机物的气化－凝结过程[2,3]. 另一有力证据是超细模态中Al的含量几乎不随粒径而变化，研究[15]表明只有气化元素在高温区通过均相凝结而形成的颗粒物才有如此性质. Al属于活性很低的元素，其气化行为在已有文献中很少受关注. Quann和Sarofim[16]的研究发现，尽管Al的挥发性很低，但也会像Si, Ca和Mg等难熔元素一样以Al_2O或AlO的形式气化，在典型煤粉燃烧情况下，由于颗粒内部经常存在局部还原性气氛，含Al化合物常常被CO还原成更易气化的Al_2O[17]. 在气化产物离开焦炭颗粒向外扩散的过程中，遇氧而重新被氧化，当超过饱和蒸汽压时，氧化产物通过均相成核形成约 0.01 μm的气溶胶[18]. 微核一旦形成，会通过凝并或凝结继续生长到 0.1~0.2 μm，当温度降低时，有些颗粒会发生团聚形成较松散的链状或簇状聚结体[19]. 由于Al的挥发性很低，并且高温条件下气化产物一般混合充分，因此超细模态颗粒物中Al的分布较为均匀，几乎不随粒径而变化.

与超细模态不同，粗模态颗粒物通常在 1 μm以上(图 2)，具有最大粒径，经典理论[3]表明气化-凝结机理生成的颗粒物不超过 0.5 μm，因此粗模态很显然不是气化-凝结过程形成的. 由图可见，这些颗粒物具有最高Al含量，且与原煤低温灰中Al的含量十分接近(表 1)，由此说明粗模态颗粒物由煤中矿物直接转化而成. 煤中矿物熔点或分解温度基本都在 2100 K以下，而在燃烧过程中焦炭颗粒的温度通常在 2500 K以上[6]，因此焦炭表面裸露的矿物颗粒都会发生熔融，并由于表面张力的作用形成球形液滴[20]. 随着燃烧的进行，煤焦表面不断收缩，一方面，表面熔融的矿物颗粒会因相互接触而聚合在一起；另一方面，内部的矿物颗粒会逐渐裸露出来，与表面的颗粒聚合在一起，从而促进颗粒的生长[21]，因此燃烧过程中熔融矿物的聚合是粗模态颗粒物形成的主要控制机理[22]. 由于粗颗粒表面气化元素沉积层的厚度几乎可以忽略不计[15]，同时，熔融矿物的聚合使颗粒化学组成趋向均一化，因此，粗模态颗粒物中Al的分布也较为均匀，基本不随粒径而改变(图 2).

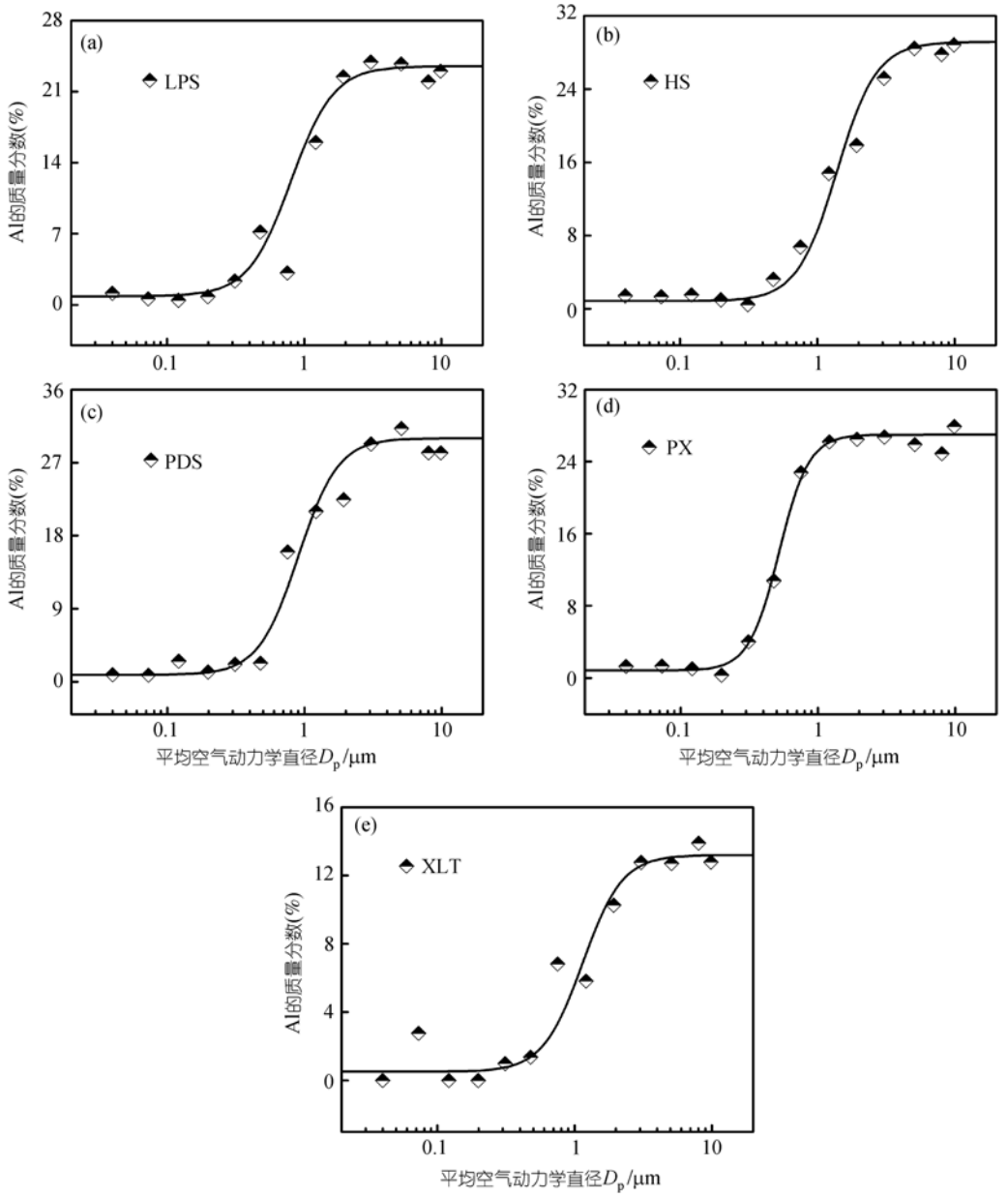

图 2 不同燃煤颗粒物中 Al 元素质量分数与粒径分布的关系曲线

由于颗粒物中间模态最近才引起人们的重视，关于其形成机理还认识不够. 图 2 显示，中间模态Al的粒径分布不同于超细模态和粗模态，Al含量处于超细模态和粗模态之间，并随粒径增大而呈现有规律的增加，而不像其他两个模态那样，Al的含量几乎不随粒径而改变，因此说明，中间模态颗粒物的形成机理不同于超细模态和粗模态. 值得重点指出的是，中间模态Al含量随颗粒粒径增大而持续增加，与典型的异相冷凝/反应现象[23]十分相符. Davison等人[23]的研究指出，烟气中气化元素可在已经生成的颗粒表面发生异相沉积，由于颗粒粒径越小，其比表面积越高，越有利于气态组分的异相冷凝/反应，因此会导致挥发性元素的浓度随颗粒粒径减小而升高[15]，换句话讲，主要难挥发元素如Al的含量会随颗粒粒径增大而增加[24]，与本文观察到的现象一致. 由此可见，气态组分在细小残灰颗粒上的异相冷凝/反应是中间模态颗粒物的主要形成机理.

根据Davison等人[23]的理论，异相冷凝/反应可以

发生在所有颗粒物表面，由此不难推测，超细模态和粗模态中Al的粒径分布也应该与中间模态相似，即Al的含量随粒径增大而增加，但实际结果并非如此. 产生这种现象的主要原因在于，一方面，超细模态颗粒物全部由气化元素形成，其中Al的含量非常之低，而且常常经历凝并过程，所以异相冷凝/反应对Al的粒径分布的影响可以忽略不计[24]，表现出Al的含量几乎不随颗粒粒径而改变. 另一方面，粗模态几乎全部由煤中矿物直接转化而来，其中Al的含量远高于超细模态，而气化元素的沉积非常之少，同时矿物颗粒的熔融聚合使其组成趋向均一化，所以异相冷凝/反应的影响也可以忽略不计，Al的质量分数也几乎不随颗粒粒径而改变.

那么为何在中间模态粒径范围内异相冷凝/反应对 Al 的粒径分布表现出较大影响？根据以上分析，中间模态的凝结核不可能全部由气化-凝结过程产生，一方面如果凝结核也由气化-凝结形成，则Al的分布应该和超细模态相同，但是结果显示在这两个模态中Al的分布是不同的；另一方面，经典理论[3]指出气化-凝结机理生成的颗粒物不超过 0.5 μm，而中间模态多在 0.5 μm以上(图 2)，由此说明，凝结核只能由煤中不挥发矿物直接转化而来. 虽然同样都来自于煤中不挥发矿物，但是中间模态凝结核的形成与粗模态还是存在较大差异，因为，如果凝结核也由熔融矿物的聚合过程产生，则中间模态Al的分布应该和粗模态相同，但是结果并不如此. 虽然对中间模态凝结核的来源还不清楚，但是已有研究表明至少颗粒破碎[25~27]和煤中细小颗粒的燃烧转化[28,29]对其具有重要贡献.

可能正是形成机理的不同造成了粗模态和中间模态颗粒物在形貌上的差异(如图3)，粗模态主要为表面光滑的实心球形颗粒(图3(a))，很显然由煤中矿物经历高温熔融过程转化而来. 而中间模态没有一种特定形态占主导地位，除了部分球形颗粒之外，还含有大量的不规则颗粒(图3(b)~(f))，有些虽然表面光滑，但粘附有更细小的颗粒(图3(b))，另一些表面粗糙，并表现出明显的未完全熔化的痕迹(图3(c))，很多颗粒相互烧结在一起，聚成一团(图3(d), (e))，另有灰胞型颗粒存在(图3(f))．这类颗粒的显著特点是比粗模态具有更高的表面积，因此可能促进了气化元素在颗粒表面的沉积，使得异相冷凝/反应对Al的粒径分布表现出较大影响. Seames[10]也发现中间模态颗粒物具有类似的形貌特征，其研究进一步表明中间模态具有较高含量的易挥发元素Se和As，从而为上述观点提供了间接证据. 在中间模态粒径范围内，颗粒表面积可能随粒径增大而降低，因此气化元素的沉积减少，表现出Al的含量随粒径增大而增加，从而能很好地解释本文观察到的现象.

以上分析表明，本文观察到的颗粒物三模态确实是由不同机理形成的，由此证明本文定义的颗粒物三模态是合理的. 表 2 将有关燃煤颗粒物三模态的部分研究与本文的结果进行了对比，从中不难得出几点重要结论. 首先，不同燃料(烟煤、亚烟煤和褐煤)在不同燃烧设备(沉降炉和煤粉炉)中的实验研究都表明，燃煤颗粒物实际上应为三模态粒径分布，而非传统的双模态粒径分布. 其次，前人研究中难以发现中间模态的原因很可能在于分析仪器的精度不够高[8,9]，由此说明，常用的质量或体积等粒径分布的分辨率依赖于测量仪器的精度，往往不能有效识别颗粒物中间模态. 第三，由表 2 对比不难发现，此前研究中定义的颗粒物三模态的位置都处于本文所给出的粒径范围内，另外，虽然这些学者都采用了具有较高精度的分析仪器，但是在质量或体积粒径分布曲线上，颗粒物中间模态有时并不十分明显(如Linak等人[9]的研究)，但是在本文给出的Al元素粒径分布曲线上，却都能很清楚的识别中间模态，因此表明在颗粒物模态识别上，Al元素粒径分布比颗粒物质量或体积等粒径分布更为有效. 最后，在常用的质量或体积等粒径分布上，无法准确定义各模态之间的粒径界限，往往只能给出模态所处的大概位置，但是Al元素粒径分布却能很清楚地显示各模态之间的分界粒径，因此比质量或体积等粒径分布更有优势.

2.3 颗粒物模态识别方法的进一步验证

上述分析已经表明了 Al 元素粒径分布在颗粒物模态识别上的合理性和有效性，为进一步验证，对高挥发性元素 S 的粒径分布进行深入研究.

在燃烧过程中，S是唯一几乎完全释放的主量元素[32]，气态S向颗粒物的转化通过两个主要途径完成：均相成核和异相冷凝/反应. S通常在超细模态中富集[12]，因为在高温条件下，S的氧化物能够与烟气中的Na、K等挥发性元素反应形成对应的硫酸盐[33]，当达到过饱和状态时，它们就会通过均相成核形成超细模态颗粒物. 另一方面，由于超细模态具有较大比表面积，因此也有较多含S化合物在颗粒表面沉积.

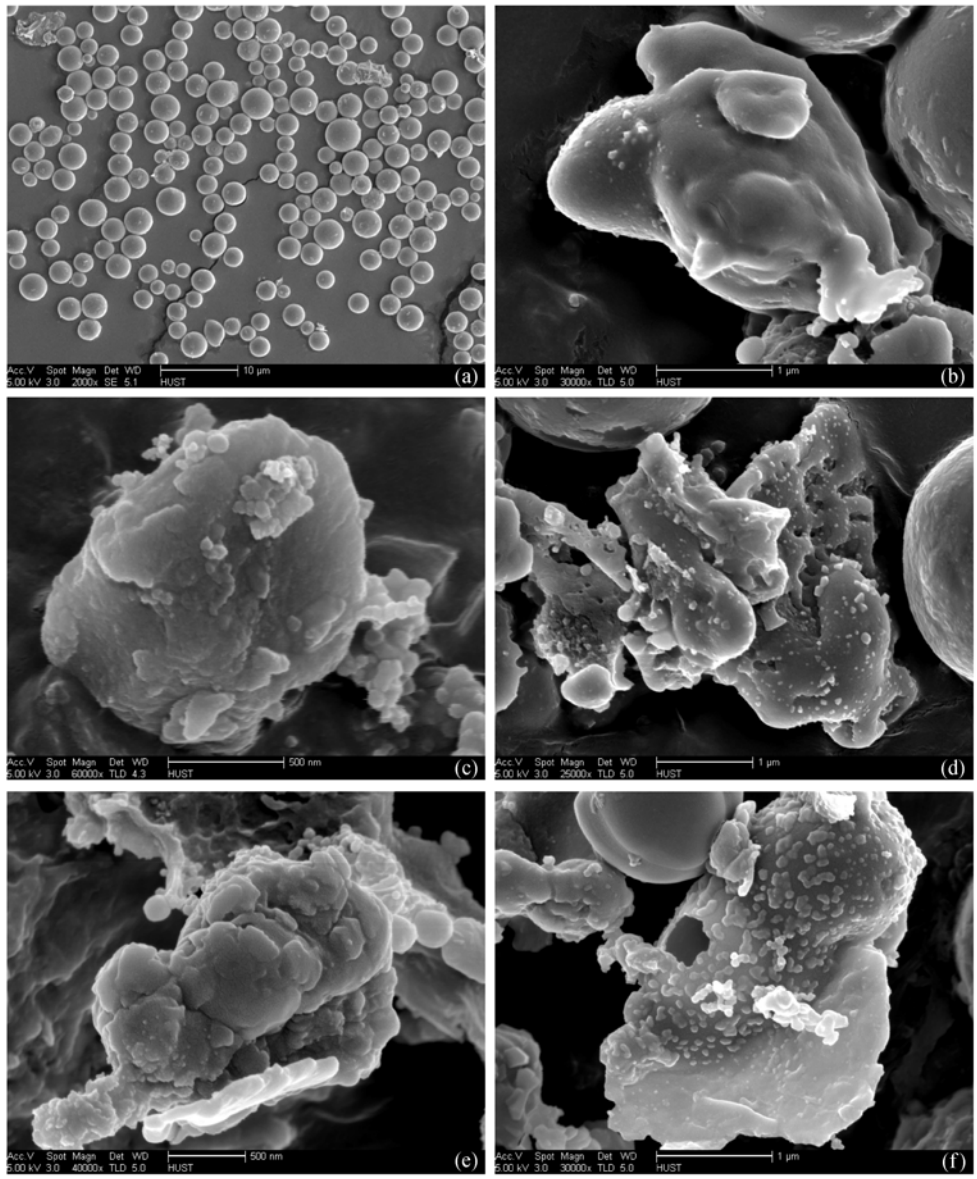

图 3 粗模态(a)和中间模态(b)~(f)颗粒物的典型形貌

表 2 燃煤颗粒物三模态研究对比

	颗粒物模态的位置或范围/μm			煤种	燃烧设备	颗粒物粒径分布类型
	超细模态	中间模态	粗模态			
文献[30](1992 年)	0.1	0.4	>0.7	烟煤	煤粉炉	质量分布
文献[8](2000 年)	0.07~0.08	0.8~2.0	>7	烟煤、亚烟煤	沉降炉	质量、体积分布
文献[9](2002 年)	0.1	0.7~3.0	>5	烟煤、亚烟煤、褐煤、混煤	沉降炉 煤粉炉	质量、体积分布
文献[31](2002 年)	0.1	1	6	烟煤	沉降炉	质量分布
文献[10](2003 年)	0.1	1~2	>5	烟煤、亚烟煤	沉降炉	质量分布
文献[11](2007 年)	<0.3	0.3~3.0	>3	烟煤	沉降炉	Si + Al 元素分布
本文	<0.3	0.3~5.0	>5	烟煤、褐煤	沉降炉	Al 元素分布

而中间模态和粗模态中 S 的含量则要低得多，它们主要来自于异相冷凝/反应过程，由于不同过程产生的颗粒物中 S 的分布存在差异，因此，S 元素粒径分布可以作为本文颗粒物模态识别方法合理性的有力证据之一.

图 4 是 5 个不同煤种燃烧颗粒物中 S 元素质量分数粒径分布，由 S 的质量分数随粒径的变化，同样可以清楚地观察到 3 个不同的模态，即超细模态、中间模态和粗模态. 需要着重强调的是，对于任一煤种，由 S 元素粒径分布得到的颗粒物模态与由 Al 元素粒径分布得到的颗粒物模态(图 2)完全一致，从而进一步证明利用 Al 元素粒径分布进行颗粒物模态识别是十分合理和有效的.

可以看出，超细模态中S的平均质量分数比其他两个模态要高得多，这种富集行为是均相成核和异相冷凝/反应共同作用的结果[34]. 如上所述，燃烧过程中S的氧化物可与烟气中的多种金属反应生成对应的硫酸盐，随后通过均相成核和异相冷凝形成超细颗粒物[35~37]. 此外，颗粒表面的碱土金属Ca, Mg或痕量金属如Zn也能够与烟气中S的氧化物发生反

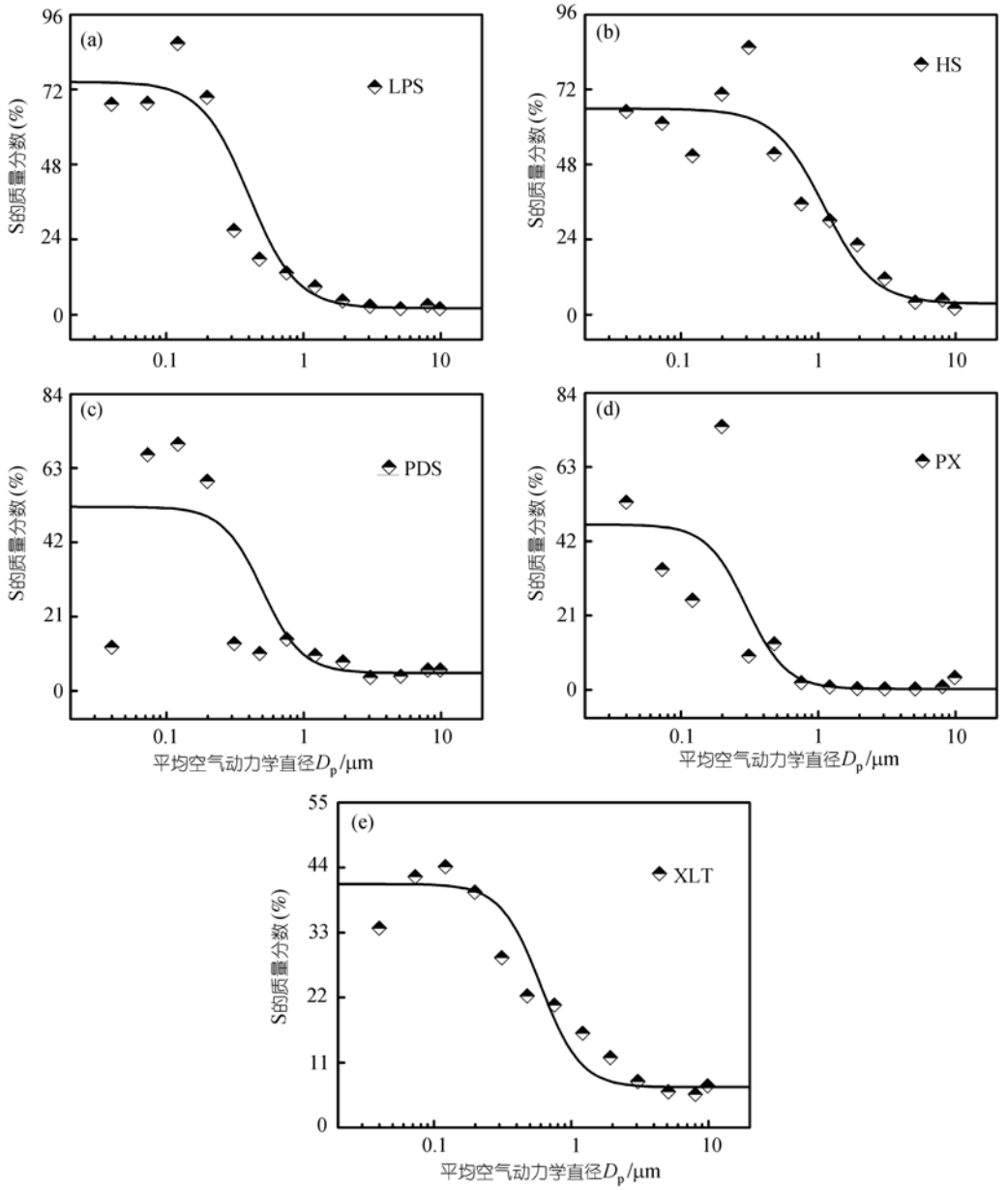

图 4　不同燃煤颗粒物中 S 元素质量分数与粒径分布的关系曲线

应，增加气态S向颗粒态S的转化[35, 37]. 由于均相成核、异相冷凝和颗粒凝并是相互竞争的过程，因此会影响S的粒径分布[12]，导致某些情况下S的含量会有一定波动. 相比于超细模态，中间模态S的含量普遍都有较大幅度的降低，并出现一个突然的跃变，说明它的形成机理不同于超细模态. 在中间模态粒径范围内，S的质量分数随颗粒粒径的增大而降低，具有很强规律性，根据Davison等[23]的理论，很显然是气态S在细小残灰颗粒上的异相冷凝/反应作用的结果，与上述分析一致. 在粗模态颗粒中，S的质量分数最低(图 4)，而且几乎不随颗粒粒径而变化，与Al类似，因此证明了上述推测，即因为粗模态来自于熔融矿物的聚合，主要由难熔成灰元素组成，挥发性元素的含量很低，所以S的分布也较为均匀.

3 结论

本文进一步完善了基于元素粒径分布的颗粒物模态识别方法，并采用多种燃料证明了该方法在颗粒物模态识别中的合理性和有效性. 研究结果如下:

(1) 提出了新的基于 Al 元素粒径分布的颗粒物模态识别方法，证明在所研究的实验条件下，燃煤颗粒物实际上呈三模态分布，而不是传统的双模态分布，其中超细模态在 0.3 μm 以下，中间模态在 0.3~5 μm 之间，而粗模态在 5 μm 以上;

(2) 分析表明超细模态产生于无机物的气化-凝结过程，粗模态由熔融矿物的聚合形成，而中间模态的形成机理不同于超细模态和粗模态，主要由气态组分在细小残灰颗粒上的异相冷凝/反应生成;

(3) 研究显示高挥发性元素 S 的粒径分布也存在3个不同模态，而且与由 Al 元素粒径分布得到的颗粒物模态完全一致，从而进一步证明了 Al 元素粒径分布在燃煤颗粒物模态识别中的合理性和有效性;

(4) 通过对比研究发现，利用 Al 元素粒径分布不仅能清楚识别颗粒物三模态，而且能准确地定义各模态之间的分界粒径，表明比常用的质量或体积等粒径分布具有更大优势.

本文研究的重要意义首先在于，燃煤颗粒物三模态的发现提高了人们的认知水平，也为颗粒物及有毒痕量元素的深入研究提出了新的课题. 其次，中间模态(0.3～5 μm)是$PM_{2.5}$的重要组成部分，由此说明$PM_{2.5}$至少由两种机理生成，这些细微颗粒物很容易穿过除尘设备进入大气，对人体健康和生态环境造成巨大危害，因此对中间模态的深入研究是$PM_{2.5}$危害评价、法规制定和排放控制的重要前提. 最后，Al元素粒径分布在颗粒物模态识别和各模态分界粒径的定义方面，比常用的质量或体积等粒径分布更加有效，同时也为深入揭示颗粒物的形成机理及其物化特性表征提供了新的研究思路.

参 考 文 献

1 Hinds W C. Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles. New York: John Wiley & Sons, 1982

2 Sarofim A F, Howard J B, Padia A S. Physical transformation of the mineral matter in pulverized coal under simulated combustion conditions. Combust Sci Technol, 1977, 16(3-6): 187—204[doi]

3 Flagan R C, Friedlander S K. Particle formation in pulverized coal combustion: A review. In: Shaw D T eds. Recent Developments in Aerosol Science. New York: Wiley-Interscience, 1978. 25—59

4 Neville M, Quann R J, Haynes B S, et al. Vaporization and condensation of mineral matter during pulverized coal combustion. P Combust Inst, 1981, 18: 1267—1274

5 McElroy M W, Carr R C, Ensor D S, et al. Size distribution of fine particles from coal combustion. Science, 1982, 215(4528): 13—19[doi]

6 Kang S G. Fundamental studies of mineral matter transformation during pulverized coal combustion: Residual ash formation. Doctor Dissertation. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1991

7 Linak W P, Peterson T W. Effect of coal type and residence time on the submicron aerosol distribution from pulverized coal combustion. Aerosol Sci Tech, 1984, 3(1): 77—95[doi]

8 Linak W P, Miller C A, Wendt J O L. Comparison of particle size distributions and elemental partitioning from the combustion of pulverized coal and residual fuel oil. J Air Waste Manage, 2000, 50(8): 1532—1544

9 Linak W P, Miller C A, Seames W S, et al. On trimodal particle size distributions in fly ash from pulverized-coal combustion. P Combust Inst, 2002, 29: 441—447[doi]

10 Seames W S. An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion. Fuel Process Technol, 2003, 81(2): 109—125[doi]

11 Yu D, Xu M, Yao H, et al. Use of elemental size distributions in identifying particle formation modes. P Combust Inst, 2007, 31(2): 1921—1928[doi]

12 Kauppinen E I, Pakkanen T A. Coal combustion aerosols: A field study. Environ Sci Technol, 1990, 24(12): 1811—1818[doi]

13 Quann R J, Neville M, Janghorbani M, et al. Mineral matter and trace-element vaporization in a laboratory-pulverized coal combustion system. Environ Sci Technol, 1982, 16(11): 776—781[doi]

14 Wigley F, Williamson J. Modelling fly ash generation for pulverised coal combustion. Prog Energ Combust, 1998, 24(4): 337—343[doi]

15 Smith R D, Campbell J A, Nielson K K. Characterization and formation of submicron particles in coal-fired plants. Atmos Environ, 1979, 13(5): 607—617[doi]
16 Quann R J, Sarofim A F. Vaporization of refractory oxides during pulverized coal combustion. P Combust Inst, 1982, 19: 1429—1440
17 Brewer L. The thermodynamic properties of the oxides and their vaporization processes. Chem Rev, 1953, 52(1): 1—75[doi]
18 Flagan R C. Submicron particles from coal combustion. P Combust Inst, 1979, 17: 97—104
19 Helble J J, Sarofim A F. Factors determining the primary particle size of flame-generated inorganic aerosols. J Colloid Interf Sci, 1989, 128(2): 348—362[doi]
20 Ramsden A R. A microscopic investigation into the formation of fly-ash during the combustion of a pulverized bituminous coal. Fuel, 1969, 48(2): 121—137
21 Kang S G, Heble J J, Sarofim A F, et al. Time-resolved evolution of fly ash during pulverized coal combustion. P Combust Inst, 1988, 22: 231—238
22 Kang S G, Kerstein A R, Helble J J, et al. Simulation of residual ash formation during pulverized coal combustion: Bimodal ash particle size distribution. Aerosol Sci Tech, 1990, 13(4): 401—412[doi]
23 Davison R L, Natusch D F S, Wallace J R, et al. Trace elements in fly ash: Dependence of concentration on particle size. Environ Sci Technol, 1974, 8(13): 1107—1113[doi]
24 Campbell J A, Laul J C, Nielson K K, et al. Separation and chemical characterization of finely-sized fly-ash particles. Anal Chem, 1978, 50(8): 1032—1040[doi]
25 Helble J J, Sarofim A F. Influence of char fragmentation on ash particle size distributions. Combust Flame, 1989, 76(2): 183—196[doi]
26 Baxter L L. Char fragmentation and fly ash formation during pulverized-coal combustion. Combust Flame, 1992, 90(2): 174—184[doi]
27 Liu G, Wu H, Gupta R P, et al. Modeling the fragmentation of non-uniform porous char particles during pulverized coal combustion. Fuel, 2000, 79(6): 627—633[doi]
28 Holve D J. In situ measurements of flyash formation from pulverized coal. Combust Sci Technol, 1986, 44(5-6): 269—288[doi]
29 Sadakata M, Mochizuki M, Sakai T, et al. Formation and behavior of submicron fly ash in pulverized coal combustion furnace. Combust Flame, 1988, 74(1): 71—80[doi]
30 Joutsensaari J, Kauppinen E I, Ahonen P, et al. Aerosol formation in real scale pulverized coal combustion. J Aerosol Sci, 1992, 23(Suppl. I): 241—244[doi]
31 Seames W S, Fernandez A, Wendt J O L. A study of fine particulate emissions from combustion of treated pulverized municipal sewage sludge. Environ Sci Technol, 2002, 36(12): 2772—2776[doi]
32 Graham K A, Sarofim A F. Inorganic aerosols and their role in catalyzing sulfuric acid production in furnaces. J Air Waste Manage, 1998, 48(2): 106—112
33 McNallen M J, Yurek G J, Elliot J F. The formation of inorganic particulates by homogeneous nucleation in gases produced by the combustion of coal. Combust Flame, 1981, 42: 45—60[doi]
34 Graham K A. Submicron ash formation and interaction with sulfur oxides during pulverized coal combustion. Doctor Dissertation. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1990
35 Amdur M O, Sarofim A F, Neville M, et al. Coal combustion aerosols and sulfur dioxide: an interdisciplinary analysis. Environ Sci Technol, 1986, 20(2): 138—145[doi]
36 Erickson T A, Ludlow D K, Benson S A. Interaction of sodium, sulfur, and silica during coal combustion. Energ Fuel, 1991, 5(4): 539—547[doi]
37 Raask E. Sulphate capture in ash and boiler deposits in relation to SO_2 emission. Prog Energ Combust, 1982, 8(4): 261—276[doi]