

不同成熟度家用蜂窝煤燃烧排放烟炱颗粒的 Py-GC/MS 研究

李美菊^{1,2}, 宋建中^{1*}, 范行军³, 于赤灵¹, 彭平安¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 安徽科技学院, 安徽 蚌埠 233000)

摘要: 主要利用热解-气相色谱/质谱联用技术(Py-GC/MS)对不同成熟度的家用蜂窝煤燃烧排放烟炱(soot)颗粒的化学特征进行研究,并探讨了成熟度对燃煤排放 soot 颗粒热解产物的影响。结果显示:不同成熟度的燃煤排放 soot 颗粒热解产生类似的产物。这些化合物均以芳香化合物(58.1%~92.0%)为主,另外还含有酚类化合物(0.66%~32.3%)、脂肪烃(0.21%~9.57%)、呋喃类化合物(1.42%~2.57%)、含硫化合物(NA~4.12%)和含氮化合物(NA~3.91%)等,表明不同成熟度蜂窝煤燃烧排放的 soot 颗粒都是以高度芳香性的结构为核心,连接有含氧、氮等杂原子基团组成。研究结果还显示,原煤成熟度对 soot 颗粒的热解特征具有一定的影响。总体上,soot 颗粒热解产物中芳香化合物的百分含量随着煤样成熟度的增加呈现递增趋势,而酚类化合物的百分含量则随着煤样成熟度的增加逐渐降低,另外含氮化合物主要存在于低成熟度煤样燃烧排放的 soot 颗粒样品中。本文研究结果表明了随着煤成熟度的升高,燃烧排放的 soot 颗粒的芳香性逐渐增强,含 O、N 等不稳定结构逐渐减少。含硫化合物是燃煤排放 soot 颗粒的特征化合物,主要存在于高成熟度燃煤排放的 soot 颗粒中。这些结果对于了解不同成熟度的燃煤排放 soot 颗粒样品中分子结构和组成具有重要的意义。

关键词: 烟炱; 热解-气相色谱/质谱; 芳香化合物; 含硫化合物

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)02-0184-11

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.02.008

Characterization of soot particles emitted from the combustion of household honeycomb coal of different maturities using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry

LI Mei-ju^{1,2}, SONG Jian-zhong^{1*}, FAN Xing-jun³, YU Chi-ling¹ and PENG Ping-an¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Anhui Science and Technology College, Bengbu 233000, China

Abstract: In this study, the chemical properties of soot particles emitted from the combustion of household honeycomb coal of different maturities were studied using the pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) technique. The influence of coal maturity on the pyrolysis products of soot was investigated. The results showed that the pyrolysis products derived from soot particles emitted from coal of different maturities were very similar, including aromatic compounds (58.1%–92.0%), phenolic compounds (0.66%–32.3%), aliphatic hydrocarbon (0.21%–9.57%), furan compounds (1.42%–2.57%), S-containing compounds (NA–4.12%) and N-containing compounds (NA–3.91%). They were all dominated by aromatic compounds, indicating the soot particles were characterized by aromatic nuclei and/or oxygen- and nitrogen-containing units. The results also showed that coal maturity has an important influence on the pyrolysis characteristics of soot particles. The aromatic compound content in the pyrolysis products increased with increasing coal maturity while the phenolic

收稿日期(Received): 2018-03-02; 改回日期(Revised): 2018-04-19; 接受日期(Accepted): 2018-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(41673117, 41473104, 41390242)

作者简介: 李美菊(1990–), 女, 硕士研究生, 环境工程专业。E-mail: 3178511515@qq.com

* 通讯作者(Corresponding author): SONG Jian-zhong, E-mail: songjzh@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85291312

compound content showed a decreasing trend. The N-containing compounds were mainly in the soot samples emitted from the combustion of low maturity coal. These results indicated that the content of aromatic structures in soot samples increased and the labile O- and N-containing structures decreased with increasing coal maturity. The S-containing compounds were typical pyrolysates of coal combustion and mainly in soot samples emitted from the combustion of high maturity coal. These results are useful for understanding the molecular structures and compositions of soot materials emitted from the combustion of household coal of different maturity.

Key words: soot; Py-GC/MS; aromatic compounds; S-containing compounds

0 引言

烟炱 (soot) 颗粒是生物质或化石燃料等不完全燃烧产生的含碳物质^[1], 排放到大气中后, 可以作为气溶胶的重要组成部分参与各种大气物理化学过程, 对空气质量、大气环境和气候等有着重要的影响^[2]。例如 soot 颗粒中的黑碳和棕色碳组分是重要的吸光性物质, 可以吸收太阳光, 具有明显的温室效应; soot 颗粒老化后, 可以作为云凝聚核心改变云微物理过程, 从而影响到降雨^[3]。另一方面, soot 颗粒还可以吸附许多大气污染物质如多环芳烃、氯代和溴代有机物等, 极大地危害到人类的健康。因此, 对燃烧排放的 soot 颗粒物进行深入的研究不但具有重要的科学意义, 在大气污染防治和控制等方面也具有重要的应用价值。

大气中的 soot 颗粒有多种来源, 包括生物质和化石燃料如煤的燃烧和机动车排放等^[4-5]。在我国能源消耗中, 煤炭的使用量是非常大的。根据 2015 年支国瑞等^[6]对我国北方农村燃煤情况的调查, 目前煤炭在农村能源结构中仍居主导地位(80%), 且我国农村燃煤的质量参差不齐, 污染物的排放是非常严重的。相关专家对煤燃烧 soot 颗粒的排放开展了一些研究, 例如支国瑞等对不同类煤和不同炉具燃烧排放颗粒的元素碳和有机碳的排放因子和排放量进行了测定, 指出蜂窝煤和高效炉是减少黑碳颗粒排放的重要方法^[7-8]。另外, 2017 年 Sun *et al.*^[9]对不同成熟度的煤燃烧过程中黑碳和棕色碳的排放因子进行了测定, 指出煤燃烧也是大气棕色碳的重要排放源。总的来说, 这些研究主要是对煤燃烧排放的颗粒物、元素碳、有机碳和棕色碳等的排放因子和排放量进行分析, 对煤燃烧 soot 颗粒物的化学特征的研究则相对较少。

Soot 颗粒的化学组成非常复杂, 人们发展了很多方法和技术对其物理化学特性和结构等进行研究,

如元素分析、热重分析、七波段黑碳仪、扫描电子显微镜、红外光谱、激光拉曼光谱、¹³C 核磁共振技术等^[4,10-14]。这些研究多是从外观形态、显微形态、化学组成、化学结构等方面来表征 soot 颗粒, 而在分子层面对 soot 颗粒的研究则相对较少。热解-气相色谱/质谱联用技术(Py-GC/MS)是从分子层面研究 soot 颗粒化学结构的一种有效手段^[15-17]。该技术是通过高温裂解的办法使样品裂解为可挥发的小分子, 然后导入到 GC/MS 系统进行分析, 并根据裂解产物的分布特征来对样品的化学结构进行研究。该方法具有需要样品量少、耗时短、重复性高等优点, 近年来已经广泛用于 soot、木炭以及地质有机质的化学结构和性质的研究^[15-17]。

本研究主要利用 Py-GC/MS 技术对不同成熟度的家用蜂窝煤燃烧排放的 soot 颗粒样品进行快速热解研究, 在分子水平上获取 soot 颗粒的组成和结构信息, 然后对这几类样品热解产物的结构和组成异同进行对比分析, 探讨原煤成熟度对燃烧排放 soot 颗粒的化学特征的影响, 以期更好地了解中国家庭蜂窝煤燃烧排放颗粒物的组成和结构, 更好地认识燃煤排放对大气环境和气候变化的影响。

1 实验材料和方法

1.1 样品的选择

本研究共选取了 6 种不同成熟度的煤样, 分别为陕西榆林煤、黑龙江双鸭山煤、河南永城-1 煤、河南永城-2 煤、河南安阳鹤壁煤和河南焦作煤(表 1)。六种煤样的镜质体反射率(R_o)范围为 0.55%~2.00%, 挥发分范围为 8.15%~34.1%, 固定碳范围为 50.54%~69.54%。根据中国煤炭分类标准, 烟煤的挥发分为 10%~40%, 无烟煤的挥发分在 10%以下(GB 5751—86)。因此, 焦作煤为无烟煤(8.15%), 其他五种煤为烟煤(17.0%~34.1%)。

表1 不同成熟度的原煤和其燃烧排放 soot 颗粒样品的工业分析、元素组成和摩尔比值

Table 1 Proximate analysis, elemental composition and atomic ratios of coal and soot emitted from coal of different maturity

样品	原煤(Coal)											烟炱(Soot)		R_o (%)	
	工业分析 (%)				元素组成 (%)					摩尔比值					元素组成(%)
	水分	挥发分	固定碳	灰分	C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	S/C		C
榆林	4.47	34.1	57.50	3.93	79.3	5.12	14.5	0.57	0.52	0.78	0.14	0.006	0.002	75.9	0.55
双鸭山	3.74	32.2	55.18	8.83	79.9	5.27	14.4	0.65	0.47	0.79	0.14	0.007	0.002	58.9	0.71
永城-1	1.02	25.1	65.49	8.39	88.0	5.98	5.85	1.56	0.51	0.82	0.05	0.015	0.002	75.0	0.77
永城-2	0.77	19.3	69.54	10.4	91.7	5.54	4.08	1.41	0.74	0.72	0.03	0.013	0.003	80.7	1.35
鹤壁	1.30	17.0	50.54	31.1	91.6	5.70	8.17	1.70	0.40	0.75	0.07	0.016	0.002	72.4	1.44
焦作	3.32	8.15	67.46	21.1	89.2	4.01	7.05	1.33	0.49	0.54	0.06	0.013	0.002	21.5	2.00

注:表中元素含量数据为干燥无灰基状态下的分析结果

煤块样品首先进行破碎,然后由碎煤(60%)与黏土(40%)混合制成蜂窝煤:12孔柱,6 cm高,9 cm直径,在室外自然风干。煤炉是在市场上购买的一种传统形式的家用煤炉,通常用于家庭做饭和取暖。

1.2 Soot 样品的采集

煤样燃烧实验在安徽科技学院实验室的颗粒物采集装置内进行。样本采集是参考支国瑞等^[7,9]报道的方法进行,具体步骤为:(1)在蜂窝煤炉中点燃1个无烟煤,在无烟煤燃烧达到最大程度时(尽量减少无烟煤的干扰),放入2块待测蜂窝煤;(2)将煤炉放入取样系统中,开启采样装置,将颗粒物采集在450℃焙烧4.5h的石英膜片(直径为90mm)上。根据煤的类型和燃烧排烟量的大小,约5~20min换一张膜片。采集好的样品使用焙烧过的铝箔包裹,放在冰箱中(-20℃)保存备用。

此外,在类似的实验条件下,还收集了空白样品,以校正背景空气和引火无烟煤的影响。

1.3 分析测试

1.3.1 元素分析

原煤样品:首先称取约2mg原煤样品,用锡舟包好,然后使用CHNO元素分析仪(德国Elementar公司Vario ELIII)测定煤炭样品中的C、H、N、O和S元素的百分含量。每个样品平行测定3次。另外,为了测定制备蜂窝煤所用黏土对实验结果的影响,也对黏土进行了相应的C、H、N和S元素测定。

Soot样品:soot样品是直接采集在石英滤膜上的。测量时,首先准确裁取1.5cm²的soot滤膜样品(约1.0mg颗粒物样品),用锡舟包好,使用CHNO元素分析仪测定样品C元素的百分含量。每个样品

平行测定3次。

1.3.2 Py-GC/MS

热解实验在安装有微型炉裂解器(Frontier Lab Py 2020ID)的GC/MS(Thermo Trace-DSQ II)上进行。该裂解器具有重现性高,二次反应少且不易造成高沸点物质损失等优点^[18-19]。操作时,截取约2mg颗粒物样品放入不锈钢裂解小坩埚后置于裂解器中。裂解条件:裂解温度为700℃(10℃/ms),裂解时间为12s,接口温度设为300℃。气相色谱(GC)条件:色谱柱为非极性柱HP-5MS(5%苯基,95%二甲基聚硅氧烷,柱长30m,内径0.25mm,膜厚0.25μm),进样口温度设定为300℃,载气为氦气(1mL/min),分流比20:1。GC升温程序:初始温度为45℃,保持2min,以3℃/min的速率升至300℃后,保持20min。质谱(MS)条件:电子轰击离子源(EI),温度为230℃,四级杆温度为150℃,电子能量为70eV。全扫描模式,范围(m/z)为45~650。化合物的鉴定是依据热解产物在GC上保留时间、NIST08标准谱库检索以及相关文献报道进行的。热解产物的相对含量是采用热解产物峰面积占总可鉴定化合物峰的总面积(total quantified peak area; TQPA,设为100%)的相对贡献百分数^[20-21]。

2 结果与讨论

2.1 样品的元素组成

本研究中,6种不同成熟度的煤样干燥无灰基的C、H、O、N和S元素含量和原子比如表1所示。6种不同成熟度的煤样具有类似的化学组成,均以C(79.3%~91.7%)为主,其次为O(4.08%~14.5%)、H

(4.01%~5.98%)、N (0.57%~1.70%)和 S (0.40%~0.74%)。但不同成熟度样品之间也存在一定差异性,例如含碳量最低的为榆林煤样 79.3%,最高则可为永城-2 煤样(91.7%)。样品的 H/C 和 O/C (摩尔)比值通常可以用来鉴别不同环境中有机质的性质和结构差异^[22-23]。从表 1 可以看出,5 种低成熟度烟煤的 H/C 比值为 0.72~0.82,均明显高于焦作无烟煤的 0.54,表明烟煤具有相对较低的芳香性。与 H/C 比值不同,榆林煤和双鸭山煤样的 O/C 比值明显高于其他 4 种煤碳样品,表明榆林煤和双鸭山煤样可能含有更高的含氧官能团比如羟基、羧基等结构,表现出更高的极性^[23-24]。而其他 4 种成熟度较高的煤样,O/C 比值没有明显的差异。对于 soot 颗粒样品来说,由于用于元素分析的样品量较低,本研究只对煤样燃烧排放 soot 颗粒的 C 含量进行了分析。结果显示几种类型的 soot 颗粒物均以 C (58.9%~80.7%)为主,是一种富碳物质。另外,黏土元素分析结果显示,C、H、N 和 S 的百分含量分别为 1.00%、1.00%、0.10%和 0.09%,远小于所研究煤样的 C、H、N 和 S 含量。因此,这些黏土在蜂窝煤中主要起到固形的作用,对燃煤排放颗粒物的性质影响是可以忽略的。

2.2 热解产物特征

不同成熟度燃煤排放 soot 颗粒的 Py-GC/MS 总离子色谱图如图 1 所示,soot 样品在 700 °C 下热解产生了一系列反映样品组成和结构的有机化合物,除脂肪烃(烷烃/烯烃)外共鉴定出 90 种热解产物(表 2)。这些可鉴定的热解产物(图 1 和表 2)主要分为 6 类,包括芳香化合物(1~5、7~8、11~13、17、19、23、30~32、36~39、43~48、51~52、54~55、59~60、63~65、67~73、76~82 和 84~90)、酚类化合物(9、14、18、21~22、25、27~29、33、41、49、53、58、61 和 75)、脂肪烃(空心点代表烯烃,实心点代表烷烃)、呋喃及其衍生化合物(16、20、40、50、56 和 74)、含硫噻吩类化合物(57、66 和 83)和含氮化合物(6、10、15、24、34~35、42 和 62)等。由于可鉴别的化合物较多,在色谱图标注的是一些主要和重要的化合物。

2.2.1 芳香类化合物

6 种不同成熟度煤燃烧排放 soot 颗粒的热解产物中均检测到含量较高的芳香类化合物(58.1%~92.0%,表 3 和图 2),主要包括苯的取代产物和多环芳烃及其衍生物。其中苯系物主要包括烷基苯(1~3,5,7)、苯乙烯(4)、萘(13)和联苯(30)等。多环芳烃化合

物则包括二环的萘(19)及萘的取代物(23,31,37)和芴(44)等;三环的菲(59)及其取代物甲基菲(67)和蒽(60);四环的荧蒽(72)、芘(73)及其取代物(77,79)等。根据环数大小,这些芳香类热解产物可以分为三类:低环(1 环)、中环(2~3)环和高环(4~5)环。在本研究中,不同 soot 样品的热解产物,芳香类热解产物的环数分布均表现为:2~3 环 > 4~5 环 > 1 环,即含量最高的为 2~3 环的芳香化合物,1 环和 4~5 环芳香化合物相对较少。这种分布可能是由于在高温裂解(700 °C)时,样品内部大分子结构的裂解为主要反应^[25-26],低环芳烃为主要的产物,而 soot 中丰富的质子化的芳香碳使碳环之间更易发生交联,因此 2~3 环的芳香类化合物含量最高。这些高含量芳香类化合物的检出,表明芳香性结构是构建煤 soot 结构的重要单元。值得注意的是,本研究中芳香化合物的含量整体上高于 2017 年韦思业等^[17]对褐煤燃烧排放 soot 的研究结果(43.1%),这种差异可能与原煤的类型有关。与 2010 年 Song *et al.*^[15]的研究结果(97.2%)相比,本研究中低成熟度燃煤排放 soot 颗粒样品中芳香类热解产物的含量相对较低(58.1%~65.5%),而高成熟度燃煤排放的 soot 颗粒样品中芳香类热解产物的含量则比较接近(83.9%~92.0%)。这种差异可能是由于 Song *et al.*^[15]研究选用的煤为高成熟度的无烟煤的缘故。另外,本实验得到的 soot 样品是新鲜排放出来的颗粒,而 Song *et al.*^[15]收集的样品则是经过不断地加热和冷却后的老化 soot,这也是本研究的 soot 热解产物中芳香类化合物含量相对较低的缘故。此外,与生物质燃烧 soot 的芳香类热解产物(45.5%~62.0%)^[17]相比,低成熟度的榆林煤和双鸭山燃煤排放的 soot 颗粒具有类似的水平,但成熟度较高的永城-1、永城-2、鹤壁和焦作燃煤排放的颗粒中含有明显较高的芳香类热解产物。这反映了成熟度较高的燃煤排放的 soot 颗粒具有更为丰富的芳香性组分^[27-28]。

2.2.2 酚类化合物

在不同成熟度的煤燃烧排放的 soot 样品热解产物中,酚类化合物的含量仅次于芳香类化合物,主要为苯酚(9)、甲基苯酚(14)、C₂-苯酚(18)、二氢茛酚(27)、萘酚(41)及菲酚(75)等。在以往的研究中,这些酚类化合物常被认为来源于生物体和腐殖质样品中木质素类结构的降解^[29-30]。而煤本身是一种复杂的地质有机质,主要是由植物和低等生物残骸在地下经长期的堆积、埋藏,在高温、高压和缺氧的

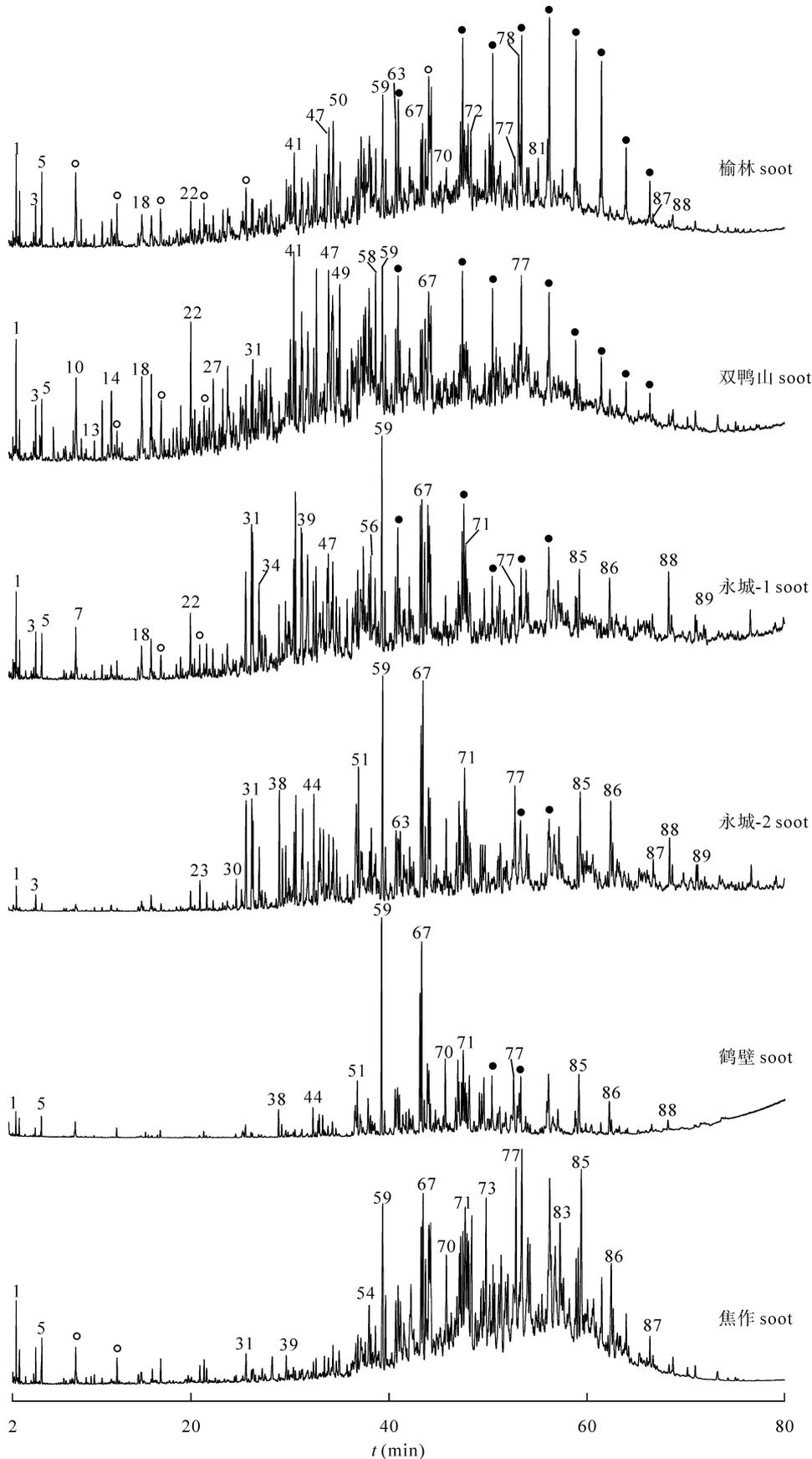


图1 Soot 颗粒物热解产物的总离子流色谱图(○代表烯烃; ●代表烷烃)

Fig.1 Total ion chromatograms from Py-GC/MS of the soot samples (Peak designation: ○-alkene; ●-alkane)

表 2 Soot 颗粒物的主要热解产物
Table 2 Main pyrolysis products of the soot samples

序号	分子式	热解产物	分子量	序号	分子式	热解产物	分子量
1	C ₇ H ₈	甲苯	92	46	C ₁₄ H ₁₄	C ₂ -联苯	182
2	C ₈ H ₁₀	乙苯	106	47	C ₁₃ H ₁₀ O	9-茛醇	182
3	C ₈ H ₁₀	间/对二甲基苯	106	48	C ₁₄ H ₁₆	C ₄ -萘	184
4	C ₈ H ₈	苯乙烯	104	49	C ₁₁ H ₁₀ O	C ₁ -萘酚	158
5	C ₈ H ₁₀	邻二甲苯	106	50	C ₁₃ H ₁₀ O	C ₁ -二苯呋喃	182
6	C ₇ H ₉ N	C ₂ -吡啶	107	51	C ₁₄ H ₁₂	C ₁ -茛	180
7	C ₉ H ₁₂	C ₃ -苯	120	52	C ₁₅ H ₁₆	C ₃ -联苯	196
8	C ₉ H ₁₀	甲基苯乙烯	118	53	C ₁₄ H ₁₂ O	3-(2-苯乙基)-苯酚	196
9	C ₆ H ₆ O	苯酚	94	54	C ₁₃ H ₈ O	茛酮	180
10	C ₈ H ₁₁ N	C ₃ -吡啶	121	55	C ₁₅ H ₁₆	C ₂ -苯甲基-苯	196
11	C ₉ H ₁₀	丙烯基苯	118	56	C ₁₄ H ₁₂ O	C ₂ -萘酚并呋喃	196
12	C ₉ H ₁₀	二氢茛	118	57	C ₁₂ H ₈ S	二苯并噻吩	184
13	C ₉ H ₈	茛	116	58	C ₁₂ H ₁₂ O	C ₂ -萘酚	172
14	C ₇ H ₈ O	C ₁ -苯酚	108	59	C ₁₄ H ₁₀	菲	178
15	C ₉ H ₁₃ N	C ₄ -吡啶	135	60	C ₁₄ H ₁₀	蒽	178
16	C ₉ H ₈ O	甲基苯并呋喃	132	61	C ₁₃ H ₁₈ O	C ₃ -四氢化萘酚	190
17	C ₁₀ H ₁₀	1,2-二氢萘	130	62	C ₁₃ H ₉ N	吡啶	179
18	C ₈ H ₁₀ O	C ₂ -苯酚	122	63	C ₁₅ H ₁₄	C ₂ -茛	194
19	C ₁₀ H ₈	萘	128	64	C ₁₅ H ₁₂	C ₁ -蒽	192
20	C ₁₀ H ₁₀ O	C ₂ -苯并呋喃	146	65	C ₁₆ H ₁₈	C ₄ -联苯	210
21	C ₁₀ H ₁₂ O	四氢萘酚	148	66	C ₁₃ H ₁₀ S	C ₁ -二苯并噻吩	198
22	C ₉ H ₁₂ O	C ₃ -苯酚	136	67	C ₁₅ H ₁₂	C ₁ -菲	192
23	C ₁₁ H ₁₀	甲基萘	142	68	C ₁₆ H ₁₆	二甲基二氢蒽	208
24	C ₁₀ H ₉ N	C ₁ -喹啉	143	69	C ₁₆ H ₁₆	4H-苯基萘	208
25	C ₉ H ₁₀ O	丙烯基苯酚	134	70	C ₁₆ H ₁₂	苯基萘	204
26	C ₈ H ₄ O ₃	邻苯二甲酸酐	148	71	C ₁₆ H ₁₄	C ₂ -菲	206
27	C ₉ H ₁₀ O	二氢茛酚	134	72	C ₁₆ H ₁₀	蒽	202
28	C ₁₀ H ₁₄ O	C ₄ -苯酚	150	73	C ₁₆ H ₁₀	蒽	202
29	C ₁₀ H ₁₀ O	C ₁ -茛酚	146	74	C ₁₆ H ₁₀ O	苯并[b]萘并[2, 3d]呋喃	218
30	C ₁₂ H ₁₀	联苯	154	75	C ₁₄ H ₁₀ O	菲酚	194
31	C ₁₂ H ₁₂	C ₂ -萘	156	76	C ₁₇ H ₁₆	C ₃ -菲	220
32	C ₁₂ H ₁₀	蒽	154	77	C ₁₇ H ₁₂	C ₁ -蒽	216
33	C ₁₀ H ₁₂ O	C ₁ -烯丙基酚	148	78	C ₁₈ H ₁₈	C ₄ -菲	234
34	C ₁₁ H ₁₁ N	C ₂ -喹啉	157	79	C ₁₈ H ₁₄	C ₂ -蒽	230
35	C ₈ H ₅ NO ₂	邻苯二甲酰亚胺	147	80	C ₁₉ H ₁₆	C ₁ -三联苯	244
36	C ₁₁ H ₁₄	C ₃ -苯乙烯	146	81	C ₁₈ H ₁₆	4H-苯并菲	232
37	C ₁₂ H ₁₀	乙烯基萘	154	82	C ₁₈ H ₁₄	C ₂ -蒽	230
38	C ₁₃ H ₁₂	C ₁ -联苯	168	83	C ₁₆ H ₁₀ S	苯并萘并噻吩系列	234
39	C ₁₃ H ₁₄	C ₃ -萘	170	84	C ₁₈ H ₁₂	苯并[a]蒽	228
40	C ₁₂ H ₈ O	二苯并呋喃	168	85	C ₁₈ H ₁₂	蒽	228
41	C ₁₀ H ₈ O	萘酚	144	86	C ₁₉ H ₁₄	C ₁ -蒽	242
42	C ₁₂ H ₁₃ N	C ₃ -喹啉	171	87	C ₂₀ H ₁₂	苯并[a]蒽	252
43	C ₁₃ H ₁₀	迫苯并萘	166	88	C ₂₀ H ₁₂	苯并[k]蒽, 蒽	252
44	C ₁₃ H ₁₀	茛	166	89	C ₂₁ H ₁₄	C ₁ -苯并[a]蒽	266
45	C ₁₃ H ₁₂	2H-茛	168	90	C ₂₂ H ₁₂	茛并[1,2,3-cd]蒽	276

表3 Soot 颗粒物热解产物中主要组分的含量
Table 3 Relative percentages (%) of major groups of pyrolysis products in soot

烟炱(soot)	芳香化合物	酚类化合物	脂肪烃	呋喃类化合物	含硫化合物	含氮化合物	其他化合物
榆林	65.5	20.4	9.57	1.69	0.40	2.50	NA
双鸭山	58.1	32.3	4.12	1.62	NA	3.91	NA
永城-1	83.9	8.77	3.35	1.92	0.80	1.13	0.14
永城-2	90.7	3.23	0.21	1.79	3.23	0.77	0.05
鹤壁	92.0	0.66	2.98	1.42	2.85	NA	0.05
焦作	86.9	1.58	3.14	2.57	4.12	1.57	0.13

注: NA 表示未检出

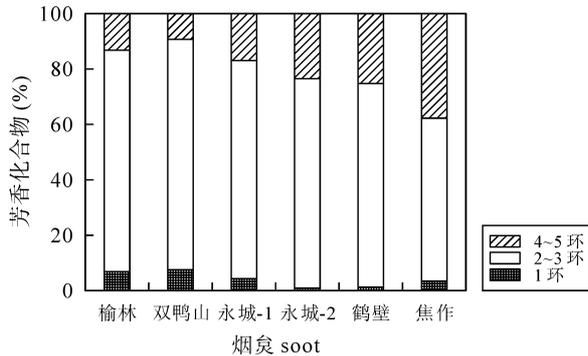


图2 Soot 颗粒物热解产物中芳香化合物的分布特征
Fig.2 Distribution of different rings of aromatic compounds in the pyrolysis products of soot

条件下, 经过复杂的物理化学过程演化形成的。因此在本文中, 酚类热解产物主要来源于木质素衍生结构的裂解。另外这些化合物也可能来源于煤中芳香烃组分的氧化或裂解过程中脂肪链的二次产物的环化和芳化反应等^[31]。值得注意的是, 对于不同的 soot 样品, 其热解产物中酚类的百分含量为 0.66%~32.3%, 跨度较大。这种变化与煤样的化学组成和成熟度有着密切的联系。

2.2.3 呋喃类化合物

Soot 样品的热解产物中还检测到了呋喃类化合物, 主要包括呋喃(50)、苯并呋喃及其同系物(16、20、40)等。呋喃类化合物一般来源于植物体内多糖组分的降解^[29,32]。由于煤主要是植物残体经过复杂的生物地球化学的降解、聚合而成的, 因此在煤燃烧排放 soot 中检出的呋喃类化合物可能来源于煤样中含有的多糖类的衍生结构。另外, 这些化合物也可能来源于热解过程中复杂的裂解和聚合反应如脂肪类二次产物的环醚化等^[33-34]。这类化合物的相对含量为 1.42%~2.57%, 明显小于生物质 soot 样品热解产物中呋喃化合物的含量(5.06%~7.51%)^[17], 这与生物质残体具有较多的多糖类结构, 而煤是生物质残体等经过长期的地质过程形成, 易分解的多糖

类结构较少是一致的。

2.2.4 含硫和含氮化合物

在不同成熟度燃煤排放 soot 颗粒样品的热解产物中还检出了含硫化合物和含氮化合物, 相对百分含量分别为 NA~4.12%和 NA~3.91%。其中含硫化合物主要包括二苯并噻吩(57)、C₁-二苯并噻吩(66)和苯并萘并噻吩系列(83)等, 是化石燃料热解产物中具有标志性的一种化合物^[15]。煤中硫通常以单质硫、有机硫、黄铁矿和硫酸盐四种形态存在, 其中有机硫主要来源于植物有机体, 在煤中以巯基(-SH)、硫醚(-S-)、噻吩等结构形式存在^[35]。在煤的燃烧过程中, 大部分的有机硫和元素硫在燃烧中转化为气态硫氧化物(SO_x)排出^[17], 部分硫则在燃烧过程中经过氧化、聚合等反应, 成为 soot 颗粒结构的一部分。

含氮类化合物主要是含氮杂环化合物如 C₂-吡啶(6)、C₃-吡啶(10)、C₁-喹啉(24)、二甲基喹啉(34)、C₃-喹啉(42)以及邻苯二甲酰亚胺(35)等。根据前人研究^[36-40], 煤中的氮主要以吡啶型氮、吡咯型氮、季氮和氮氧化物四种含氮官能团的形式存在, 其中吡咯型氮和吡啶型氮是煤中最主要的含氮官能团的存在形式, 可见热解产物中的含氮化合物一定程度上受原料煤本身含氮组分的影响^[15,17]。

2.2.5 脂肪烃类化合物

除了大量的芳香类化合物和含杂原子化合物外, soot 样品的热解还检测到了脂肪烃类化合物(图 3), 其相对百分含量为 0.21%~9.57%, 主要是直链的烷烃和烯烃化合物。其中烷烃主要集中在碳数 C₁₄~C₂₈之间, 为单峰分布。根据燃煤的不同, 主峰分布具有一定差异。如榆林和焦作燃煤 soot 颗粒热解产物中烷烃含量最高的为 C₂₂~C₂₄, 双鸭山燃煤 soot 颗粒热解产物中烷烃含量最高的为 C₂₁~C₂₃, 永城-1、永城-2 和鹤壁煤样燃烧排放 soot 颗粒热解产物中烷烃含量最高的分别为 C₁₆~C₁₈、C₁₆~C₁₇ 和 C₂₀~C₂₃。相比于

烷烃, 烯烃的碳数分布更为丰富($C_8 \sim C_{25}$)。另外, 不同类型的 soot 样品热解产物中含量最高的烯烃种类也有差别: 榆林、双鸭山和永城-1 燃煤 soot 颗粒热解产物中烯烃含量最高的分别为 $C_{18} \sim C_{20}$ 、 $C_{16} \sim C_{19}$ 和 $C_{15} \sim C_{17}$, 鹤壁和焦作燃煤 soot 颗粒热解产物中烯烃含量最高的均为 $C_8 \sim C_{10}$ 。这些脂肪烃具有复杂的来源, 但烷烃/烯烃成对出现证实了它们的形成主要来源于酯键连接的脂肪酸在裂解时会产生少一个碳原子的对应的烷烃/烯烃或者酯键产生与原化合物

相同碳数的烷烃/烯烃^[31]。这些热解产物的检出表明了 soot 颗粒存在少量的脂肪链结构。

综合来看, 不同成熟度的燃煤排放的 soot 颗粒的热解产物具有一定类似性, 都是以芳香类化合物为主, 同时还检出酚类化合物、脂肪烃、呋喃类化合物、含硫化合物和含氮化合物。这些结果表明不同成熟度燃煤排放的 soot 样品的化学结构都主要是由芳香碳组成, 脂肪链状结构含量较少, 并连接有含 O、N 和 S 等其他杂原子基团。

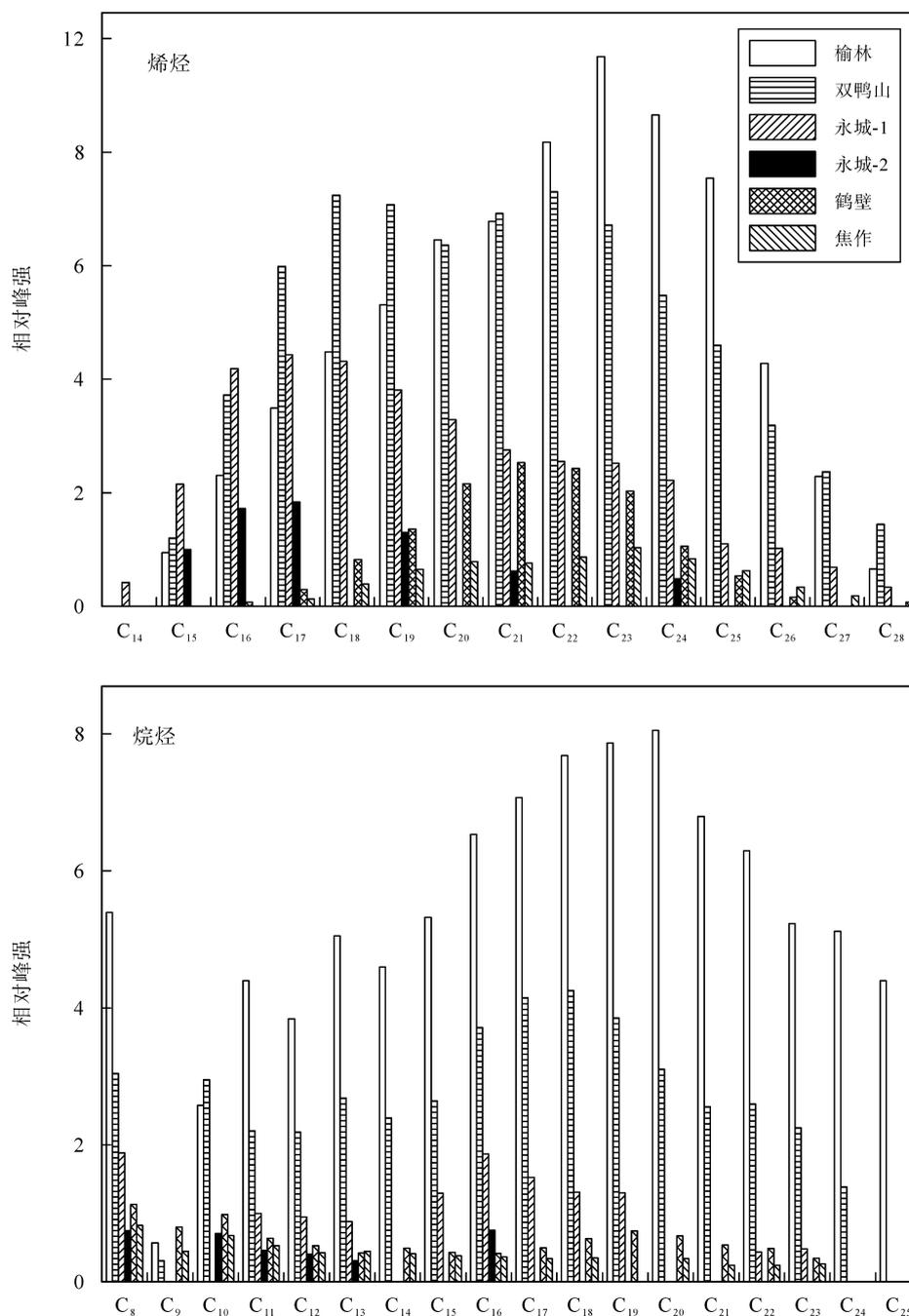


图 3 Soot 颗粒物热解产物中脂肪烃的分布特征

Fig.3 Distribution of aliphatic hydrocarbons in the pyrolysis products of soot

2.3 成熟度对煤燃烧排放 soot 颗粒热解产物的影响

由表 3 可以看出,不同成熟度燃煤排放 soot 颗粒的热解产物是有明显差异的,表明原煤成熟度可能对其燃烧排放的 soot 颗粒的化学特征具有一定的影响。首先,芳香类化合物作为 soot 颗粒热解产物中最主要的物质,其百分含量随煤样的成熟度增加而升高。这种变化是与高成熟度煤具有较高的芳香性是一致的^[28,35],暗示着原煤性质影响着燃烧排放的 soot 颗粒的芳香性特征。如表 3 所示,低成熟度的煤样具有较低的芳香性,燃烧过程生成的 soot 颗粒具有较低的芳香性,而高成熟度的煤样通常具有较高的芳香性,其燃烧排放的 soot 颗粒也具有较高的芳香性特征。这些芳香类化合物可以进一步划分为三组:低环(1环)、中环(2~3)环和高环(4~5)环。通过对比分析(图 2),可以看出 1 环芳香化合物的相对含量随着原煤成熟度的增加有递减趋势,2~3 环芳香类化合物随成熟度的变化其百分含量变化不明显,4~5 环芳香类化合物随着成熟度的增加呈现递增趋势。这种变化进一步表明了原煤性质对燃烧排放 soot 颗粒化学特征的重要影响。成熟度高的燃煤排放的 soot 颗粒含有更多较为致密的芳香性组分^[28,35]。

与芳香类化合物不同,随着煤样成熟度的增加,酚类化合物的相对含量呈现逐渐降低的趋势。另外如表 1 所示,成熟度最低的榆林燃煤 soot 和双鸭山燃煤 soot 样品,氧元素含量为 14.4%~14.5%,远高于其他四种煤样,其燃烧排放的 soot 颗粒的热解产物中酚类化合物含量(20.4%~32.3%)也明显的高于其他样品。这种酚类化合物含量随燃煤成熟度的变化,可归因于:随着煤成熟程度的增加,煤中挥发分的百分含量逐渐减少,氧含量呈现降低的趋势,从而导致酚类前驱物的含量降低,进而造成 soot 热解产物中酚类化合物含量的降低^[41]。因此燃煤排放的 soot 颗粒中酚类热解产物受到成熟度和原煤成分的综合影响。

随着原煤成熟度的增加,soot 颗粒的热解产物中的含氮化合物含量也表现出一定的差异。成熟度最低的榆林和双鸭山燃煤排放的 soot 颗粒中含氮热解产物的含量最高,为 2.50%~3.91%,而成熟度较高的其他燃煤排放 soot 颗粒中含氮热解产物含量较低(NA~1.57%)。通过与表 1 中原煤的 N 含量对比,可以看出 soot 颗粒中含氮热解产物含量与原煤 N 含量没有直接的关系。比如,榆林煤和双鸭山煤元素

分析结果中 N 含量最低,但是相应的 soot 热解产物中含氮化合物的百分含量却是最高。这种差异反映了对燃煤 soot 颗粒中含氮组分影响最大的可能是原煤 N 元素含量,而不单单是燃煤挥发分中含氮化合物的百分含量^[42]。进一步分析可以看出,这些含氮杂环化合物主要包括单环的吡啶类化合物、二环的喹啉类化合物和三环的吡啶类化合物。对比不同成熟度燃煤 soot 颗粒中含氮化合物的组成可以看出,单环吡啶类热解产物随着燃煤成熟度的增加逐渐降低,二环和三环的喹啉吡啶类化合物曾随着燃煤成熟度的增加逐渐增加。这种分布说明煤样成熟度对 soot 样品的热解产物中的含氮官能团的存在形式具有一定的影响^[39]。

含硫化合物是煤燃烧排放 soot 颗粒的重要特征。不同成熟度燃煤排放 soot 颗粒中含硫热解产物的含量是明显不同的。成熟度较低燃煤(榆林、双鸭山和永城-1)排放 soot 颗粒中含硫化合物含量很低,为 NA~0.8%,而成熟度较高的 3 种原煤(永城-2、鹤壁和焦作)燃烧排放 soot 颗粒的热解产物中含硫化合物含量明显升高为 2.85%~4.12%,但从表 1 可以看出,这 3 种燃煤中的 S 含量为 0.28%~0.66%,与低成熟度燃煤中 S 含量(0.43%~0.50%)没有显著差异,表明了 soot 颗粒中含硫热解产物的含量与原煤中 S 含量没有直接关系。2011 年邢孟文^[35]的研究表明,噻吩、疏基和硫醚键为煤中有机硫的主要存在形式,且煤中噻吩硫形态结构随着变质成度的变迁呈较强的连续变化。同时还发现在煤化作用和原煤热解的过程中,硫醚和硫醇等可以向噻吩硫转化。这种差异可能反映了原煤成熟度对燃煤 soot 颗粒中含硫组分的重要影响。同时,这些差异也表明原煤中 S 的存在形式可能是影响燃煤排放 soot 颗粒中含硫组分含量的另外一个主要因素。但具体的机制和控制因素还需进一步的研究证明。

另外,呋喃类化合物是一种含氧杂环化合物,不同成熟度燃煤排放的 soot 颗粒样品中其百分含量相差不大。另外 soot 颗粒样品热解产物中均检测到脂肪烃物质的存在,但相对含量并没有随着原煤成熟度发生一致性的变化。

总体来看,soot 颗粒的化学特征主要是受原煤成熟度的影响。例如 soot 颗粒的芳香性结构随着原煤成熟度的增加而逐渐增强,表明高成熟度原煤燃烧排放的 soot 颗粒具有更多稳定的芳香性结构。而含氧的酚类结构则随着原煤成熟度的增加而降低,

这与低成熟度的榆林和双鸭山燃煤中含有较高的 O 含量是直接相关的。对于含氮结构来说, 低成熟度燃煤的 N 含量较低, 但排放的 soot 颗粒中含氮结构较多。与之相反, 对于含硫结构来说, 虽然 6 种原煤中 S 含量差异不大, 但高成熟度燃煤排放的 soot 颗粒中具有明显高的含硫结构, 这是需要引起关注的地方。

3 主要结论

(1) 对于不同成熟度煤样燃烧排放的 soot 样品, Py-GC/MS 检测出其热解产物具有一定的相似性。这些化合物主要包含芳香化合物、酚类化合物、脂肪烃、呋喃类化合物、含硫化合物和含氮化合物, 且以芳香化合物为主, 表明了 soot 颗粒样品主要是以高度芳香性的结构为内核, 外部连接有含 N 和 O 等其他杂原子基团等组成的复杂结构。

(2) 虽然不同成熟度的燃煤排放 soot 样品热解产物组成类似, 但受煤样成熟度的影响, 各组分在总热解产物中的相对含量并不相同: 芳香类化合物的相对百分含量随成熟度增加而升高, 且高环芳香类化合物比重逐渐增加; 酚类化合物百分含量则随成熟度的增加而降低, 含氮化合物主要存在于成熟度较低的样品中, 而含硫化合物在高成熟度的样品热解产物中含量较高, 脂肪烃和呋喃类化合物的百分含量则与成熟度没有必然的联系。这种变化反映了成熟度对燃煤排放的 soot 颗粒的化学特征具有重要的影响。

参考文献(References):

- [1] Arranz J M D L R, González-Vila F J, López-Capel E, Manning DAC, Knicker H, González-Pérez J A. Structural properties of non-combustion-derived refractory organic matter which interfere with BC quantification [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2009, 85(1/2): 399–407.
- [2] Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Margiquis M, Averyt K B, Tignor M, Miller H L. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007: 1–21.
- [3] 丁一汇, 李巧萍, 柳艳菊, 张莉, 宋亚芳, 张锦. 空气污染与气候变化[J]. *气象*, 2009, 35(3): 3–14.
Ding Yi-hui, Li Qiao-ping, Liu Yan-ju, Zhang Li, Song Ya-fang, Zhang Jin. Atmospheric aerosol, air pollution and climate change [J]. *Meteorol Monthly*, 2009, 35(3): 3–14 (in Chinese with English abstract).
- [4] Fan X, Wei S, Zhu M, Song J, Peng P. Comprehensive characterization of humic-like substances in smoke PM_{2.5} emitted from the combustion of biomass materials and fossil fuels [J]. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16(20): 13321–13340.
- [5] Haddad I E, Marchand N, Dron J, Temime-Roussel B, Quivet E, Wortham H, Jaffrezo J L, Baduel C, Voisin D, Besombes J L, Gille G. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France [J]. *Atmos Environ*, 2009, 43(39): 6190–6198.
- [6] 支国瑞, 杨俊超, 张涛, 关键, 杜谨宏, 薛志钢, 孟凡. 我国北方农村生活燃煤情况调查、排放估算及政策启示[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(8): 1179–1185.
Zhi Guo-rui, Yang Jun-chao, Zhang Tao, Guan Jian, Du Jin-hong, Xue Zhi-gang, Meng Fan. Rural household coal use survey, emission estimation and policy implications [J]. *Res Environ Sci*, 2015, 28(8): 1179–1185 (in Chinese with English abstract).
- [7] Zhi G R, Chen Y J, Feng Y L, Xiong S C, Li J, Zhang G, Sheng G Y, Fu J M. Emission characteristics of carbonaceous particles from various residential coal-stoves in China [J]. *Environ Sci Tech*, 2008, 42(9): 3310–3315.
- [8] Zhi G R, Peng C H, Chen Y J, Liu D Y, Sheng G Y, Fu J M. Deployment of coal briquettes and improved stoves: Possibly an option for both environment and climate [J]. *Environ Sci Tech*, 2009, 43(15): 5586–5591.
- [9] Sun J Z, Zhi G R, Hitzemberger R, Chen Y J, Tian C G, Zhang Y J, Feng Y L, Cheng M M, Zhang Y Z, Cai J, Chen F, Qiu Y Q, Jiang Z M, Li J, Zhang G, Mo Y Z. Emission factors and light absorption properties of brown carbon from household coal combustion in China [J]. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17(7): 4769–4780.
- [10] Purakayastha T J, Kumari S, Pathak H. Characterisation, stability, and microbial effects of four biochars produced from crop residues [J]. *Geoderma*, 2015, 239/240: 293–303.
- [11] Liu M, Li J, Duan Y F. Effects of solvent thermal treatment on the functional groups transformation and pyrolysis kinetics of Indonesian lignite [J]. *Energ Convers Manag*, 2015, 103: 66–72.
- [12] Wang Y G, Wei X Y, Xie R L, Liu F J, Li P, Zong Z M. Structural characterization of typical organic species in Jincheng No.15 anthracite [J]. *Energ Fuel*, 2015, 29(2): 595–601.
- [13] Kong J, Zhao R F, Bai Y H, Li G L, Zhang C, Li F. Study on the formation of phenols during coal flash pyrolysis using pyrolysis-GC/MS [J]. *Fuel Process Tech*, 2014, 127: 41–46.
- [14] Liu D Y, Peng P A. Possible chemical structures and biological precursors of different vitrinites in coal measure in Northwest China [J]. *Int J Coal Geol*, 2008, 75(4): 204–212.
- [15] Song J Z, Peng P A. Characterisation of black carbon materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2010, 87(1): 129–137.
- [16] Dong J, Li F, Xie K C. Study on the source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during coal pyrolysis by PY-GC-MS [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 243(4): 80–85.
- [17] 韦思业, 宋建中, 彭平安, 于赤灵. 来源于生物质和煤燃烧产生的 soot 和 charcoal 的 Py-GC/MS 研究[J]. *地球化学*, 2017, 46(3): 240–251.
Wei Si-ye, Song Jian-zhong, Peng Ping-an, Yu Chi-ling. Py-GC/MS study on the characteristics of soot and charcoal

- derived from biomass materials and coal [J]. *Geochimica*, 2017, 46(3): 240–251 (in Chinese with English abstract).
- [18] Ross A B, Junyapoon S, Jones J M, Williams A, Bartle K D. A study of different soots using pyrolysis-GC-MS and comparison with solvent extractable material [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2005, 74(1): 494–501.
- [19] Masiello C A. New directions in black carbon organic geochemistry [J]. *Mar Chem*, 2004, 92(1/4): 201–213.
- [20] Gao M, Wang Y, Dong J, Li F, Xie K. Release behavior and formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis [J]. *Chemosphere*, 2016, 158: 1–8.
- [21] Kaal J, Cortizas A M, Reyes O, Solino M. Molecular characterization of *Ulex europaeus* biochar obtained from laboratory heat treatment experiments-A pyrolysis-GC/MS study [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2012, 95: 205–212.
- [22] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, Zhu L Z, Xing B S. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility [J]. *Environ Sci Tech*, 2005, 39(16): 6138–6146.
- [23] Lu X Q, Hanna J V, Johnson W D. Source indicators of humic substances: An elemental composition, solid state ^{13}C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study [J]. *Appl Geochem*, 2000, 15(7): 1019–1033.
- [24] Belzile N, Joly H A, Li H. Characterization of humic substances extracted from Canadian lake sediments [J]. *Can J Chem*, 1997, 75(1): 14–27.
- [25] Yan L J, Bai Y H, Zhao R F, Li F, Xie K C. Correlation between coal structure and release of the two organic compounds during pyrolysis [J]. *Fuel*, 2015, 145: 12–17.
- [26] Emsbo-Mattingly S D, Stout S A. Semivolatile hydrocarbon residues of coal and coal Tar [M]. Stracher G B, Prakash A, Sokol E V. *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*. Elsevier BV, 2010: 173–208.
- [27] 董洁. 煤热解过程中 PAHs 的形成及其催化裂解特性[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
Dong Jie. PAHs formation and its catalytic cracking property during coal pyrolysis [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013 (in Chinese with English abstract).
- [28] 高连芬, 刘桂建, 薛翦, 张浩原, 郑刘根. 淮北煤田煤中有机硫的测定与分析[J]. *环境化学*, 2006, 25(4): 498–502.
Gao Lian-fen, Liu Gui-jian, Xue Jian, Zhang Hao-yuan, Zheng Liu-gen. Determination of sulfur-containing organic compounds in coals from Huaibei coalfield [J]. *Environ Chem*, 2006, 25(4): 498–502 (in Chinese with English abstract).
- [29] Saiz-Jimenez C, Leeuw J W D. Chemical structure of a soil humic acid as revealed by analytical pyrolysis [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 1987, 11(87): 367–376.
- [30] Wilson M A, Gillam A H, Collin P J. Analysis of the structure of dissolved marine humic substances and their phytoplanktonic precursors by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance [J]. *Chem Geol*, 1983, 40(3): 187–201.
- [31] 赵金平. 广州典型地区大气降尘和 TSP 中高分子有机质的初步研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2008.
Zhao Jin-ping. Characterization of macromolecular organic matter of atmospheric falling dust and TSP in Guangzhou [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2008 (in Chinese with English abstract).
- [32] Hayes M H B, Maccarthy P, Malcolm R L, Swift R S. *Humic Substances II: In Search of Structure* [M]. New York: John Wiley, 1989.
- [33] Azeez A M, Meier D, Odermatt J. Temperature dependence of fast pyrolysis volatile products from European and African biomasses [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2011, 90(2): 81–92.
- [34] Carlson T R, Jae J, Lin Y C, Tompsett G A, Huber G W. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions [J]. *J Catal*, 2010, 270(1): 110–124.
- [35] 邢孟文. 煤热解过程中噻吩类有机硫释放特性的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
Xing Meng-wen. Study on the emission characteristic of thiophenes organosulfurs during coal pyrolysis [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2011 (in Chinese with English abstract).
- [36] Kambara S, Takarada T, Yamamoto Y, Kato K. Relation between functional forms of coal nitrogen and formation of nitrogen oxide (NO_x) precursors during rapid pyrolysis [J]. *Energy Fuel*, 1993, 7(6): 1013–1020.
- [37] Kambara S, Takarada T, Toyoshima M, Kato K. Relation between functional forms of coal nitrogen and NO_x emissions from pulverized coal combustion [J]. *Fuel*, 1995, 74(9): 1247–1253.
- [38] Wójtowicz M A, Pels J R, Moulijn J A. The fate of nitrogen functionalities in coal during pyrolysis and combustion [J]. *Fuel*, 1995, 74(4): 507–516.
- [39] 张爱华, 陶明信, 刘朋阳, 陈祥瑞, 李丹丹. 煤中氮的赋存状态与含量分布研究进展[J]. *煤田地质与勘探*, 2016, 44(1): 9–16.
Zhang Ai-hua, Tao Ming-xin, Liu Peng-yang, Chen Xiang-ru, Li Dan-dan. Advance of research on the occurrence state and content of nitrogen in coal [J]. *Coal Geol Explor*, 2016, 44(1): 9–16 (in Chinese with English abstract).
- [40] 邓建军, 李洪林. 煤中氮元素化学赋存形态及热迁徙规律的研究进展[J]. *热力发电*, 2008, 37(3): 12–17.
Deng Jian-jun, Li Hong-lin. Analysis of stall and surge for axial flow fans and treatment thereof [J]. *Therm Power Generat*, 2008, 37(3): 12–17 (in Chinese with English abstract).
- [41] 孔娇. 煤热解过程中酚类化合物的生成规律[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
Kong Jiao. The formation of phenolic compounds during coal pyrolysis [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013 (in Chinese with English abstract).
- [42] 黄卫. 民用燃煤排放污染物及单颗粒物理化学性质的初步研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2014.
Hang Wei. Preliminary study on the characteristics of pollutants and the physical and single particles emitted from the residential coal combustion [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2014 (in Chinese with English abstract).