

粉煤燃烧过程中细粒子形成机理的研究

魏 凤 张军营 郑楚光 赵海波

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要 煤是一种有机沉淀岩, 主要包括有机碳化合物和无机矿物。在燃烧的高温条件下, 煤中的矿物质首先经历热分解和气化, 当烟气冷却时, 它们经过冷凝成核、凝结和团聚等作用, 形成大量细粒子。这些细粒子的排放会对大气环境和人类健康造成严重的影响。研究燃烧过程中细粒子的形成机理将为其污染防治提供理论基础和科学依据。本文系统地综述了煤燃烧过程中矿物质和痕量元素的气化、冷凝成核、表面凝结、团聚的机理、模拟和预测方法以及细粒子形成机理的研究进展。

关键词 粉煤燃烧 细粒子 成核 团聚

Research of formation mechanism of submicron particles in pulverized coal combustion

Wei Feng Zhang Junying Zheng Chuguang Zhao Haibo

(National Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract Coal is a sedimentary rock composed principally of organic carbonaceous macerals and inorganic minerals. In the condition of high combustion temperature, coal minerals are first decomposed and gasified, and when plume is cooling, they can form lots of submicron particles though nucleation, condensation and agglomeration. The emission of submicron particles in pulverized coal combustion has a poor effect on atmospheric environment and human health. Research on formation mechanism of submicron particles on pulverized coal combustion can provide the scientific foundation for pollution control. The paper systematically introduces the evaporation, nucleation, condensation and agglomeration of mineral and trace element in pulverized coal combustion and analyzes the research review of the formation of submicron particles.

Key words pulverized coal combustion; submicron particles; nucleation; coagulation

中国是煤炭的生产和消费大国。在可预见的未来几十年内, 煤炭仍将是我国主要的一次能源^[1]。煤燃烧过程中产生的细粒子主要是指空气动力学直径 $< 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) 的颗粒物, 它能够在大气环境中长时间存在, 远距离迁移, 影响大气的能见度, 同时, 富集重金属的细粒子对大气中 SO_2 和 NO_x 等的氧化起催化作用, 加剧了大气酸雨和光化学烟雾的形成, 是诱发全球气候变化、烟雾事件和臭氧层破坏等重大事件的重要因素; 另外, 重金属有致癌、致畸和致突变的作用, 严重危害人类健康^{2~4]}。

美国环保局于 1997 年颁布了 $\text{PM}_{2.5}$ 的环境质量标准^{5]}: 年均值为 $0.015 \text{ mg}/\text{m}^3$; 最大日均值 $0.065 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。我国空气质量二级标准(居住区) PM_{10} 年均值为 $0.100 \text{ mg}/\text{m}^3$; 1998 年统计的我国 322 个城市中, 空气总悬浮颗粒物 (PM_{10}) 平均浓度为 $0.289 \text{ mg}/\text{m}^3$, 其中 68% 的城市 PM_{10} 年均浓度超过国家二

级标准; 2001 年, 64.1% 的城市 PM_{10} 年均浓度超过国家空气质量二级标准; 其中 101 个城市颗粒物年均浓度超过三级标准, 占统计城市数的 29.2%, 这表明我国已经属于重度煤烟型污染国家, 细粒子对我国大气环境的污染相当严重。

煤主要由 2 类基本物质构成: 有机碳化合物和无机矿物。在高温燃烧条件下, 煤中的矿物质首先经历热分解和气化, 当烟气冷却时, 它们经过冷凝成核、表面凝结和团聚等作用, 形成大量细粒子。由于传统的除尘器对除去细粒子的效率很低, 因此, 对煤

基金项目: 国家自然科学基金项目(50176019) 和国家重点基础研究发展规划项目(2002CB211602)

收稿日期: 2003-02-27; 修订日期: 2003-06-10

作者简介: 魏凤(1977~), 女, 博士研究生, 主要从事环境污染控制与防治的研究工作。E-mail: wfeng-775511@163.com

燃烧过程中细粒子的形成机理进行研究,将为细粒子的污染防治提供理论基础和科学依据。尽管细粒子本身具有微观性和复杂性及其形成的非确定性和随机性,但国内外众多学者对其形成机理的实验和理论研究富有成效。

1 煤燃烧痕量元素和矿物质气化

煤粉在高温燃烧室内经历挥发分挥发、碳粒的着火燃烧等过程中,煤中的某些沸点温度低于燃烧温度的矿物成分和痕量元素开始气化并形成蒸气;当燃烧温度越高,金属蒸气就越容易气化并富集在细粒子上,使得痕量元素在颗粒上重新分布。因此,对煤燃烧中痕量元素和矿物质气化机理进行研究,有助于认识富集痕量元素的细粒子的物理化学形成、性质和迁徙行为及其危害性。

20世纪80年代, Kaakinen 等通过实验发现金属 As、Ni、Sb、Cd 和 Hg 在细粒子上凝结或者以气相的形式释放出来。20世纪90年代, Zhuang 等^[6]对美国俄亥俄州烟煤燃烧细粒子形成的机理进行实验研究,测量了不同工况下灰分和超细颗粒物的元素组成以及颗粒物的粒径分布。他们认为,如果在煤燃烧中喷射吸附剂,不仅能吸附高温下的气化物质,还为其成核前提供凝结表面,并对此进行了实验研究^[9]。

一般而言,实验方法对研究气化过程中元素分布具有真实性。但是,由于实验仪器较为昂贵,难以进行在线测试,使得采样和实验分析之间具有时间延迟性,加上计算机技术的成熟,因此,对煤燃烧气化过程中矿物质和痕量元素的行为进行数值模拟是一种有效的手段。为了对煤燃烧各种元素的气化过程做出形象的描述, Thompson 等^[7]采用 FACT 和 MT-DATA 预测程序预测匹斯堡第8号煤在气化时其主元素、次元素和痕量元素的平衡分布情况;并用 MIRO-NPL 氧化熔化表示法来增补这些程序所提供的数据库,这种氧化模型是来自于地球化学领域和基于 IMCC 模型对痕量元素氧化熔化解的表示方法。计算中, Thompson 等模拟了气化器内的2个过程:首先模拟了高温(1400~2300 K)反应过程,反应混合物包括煤粉、运载气体、蒸气和氧气;然后模拟了反应的平衡状态,并通过加入相等量的冷干烟气对平衡态物质进行混合降温(从1073 K到473 K,每次以冷却10 K的速度降温),其模拟结果与 Prenflo 电站所提供的现场观察结果一致。

Frandsen Flemming^[8]用热力学的方法对煤粉在气化状态下各组分的平衡分布进行研究,采用系统吉布斯自由能最小法确定多相多组分系统的组成,即系统平衡分析法。现将他的方法介绍如下:

在连续绝对温度和压力下,气体的吉布斯自由能表达式可写为:

$$\frac{G'}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln(a_i) \right) \quad (1)$$

式中:

G ——吉布斯自由能(J);

T ——温度(K);

t ——总量;

R ——通用气体常数;

n_i ——组分 i 的摩尔数(mol);

a_i ——组分 i 的行为;

f_i ——组分 i 的逸度(%);

N ——组分的总数目。

对于包含 N 个组分的气相物质,在连续温度和压力的条件下,总的吉布斯自由能用下式表达:

$$\left(G' \right)_{T, P} = G(n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (2)$$

式中:

P ——单一物质的分压力(Pa)。

在系统的物质平衡限制下,气相的平衡组分由一系列最小化 G' 的 n_i 决定。

对上述方程可以用 Smith 等^[9]和 Edgar 等^[10]提到的限制最小化问题的方法来解决。而 Greiner^[11]提到使用随机 Lagrange 因子的方法来解决上述方程。其中,灰中各种元素的气化程度主要取决于其逸出系数,对于理想气体,所有组分的逸出系数 $\phi_i = 1$; 对非理想气体,且压力很高,则须当作实际气体来考虑,在此情况下,逸度系数取决于气相成分,需要通过反复验算,并考虑其他影响因素来确定逸度系数 ϕ_i 的量。

目前,对煤燃烧矿物质和痕量元素气化的研究多集中于实验,而对其模拟预测局限于热力学及其相关数据库的扩充方面,因此,我们要运用多种方法和技术,从不同角度对它进行研究。

2 粉煤燃烧细粒子冷凝成核

颗粒物的成核就是允许新粒子直接从气相形成,其理论是建立在空气动力学和气相-固相转换过程的热力学理论基础之上,主要指由于温度降低,气相物质凝聚成核的现象,研究过程中通常也会考虑

气相→液相的转换。

早在20世纪50年代, Reiss 就开发了不同组分颗粒成核的理论, 得到了不同组分颗粒冷凝成核的通用公式(3)^[12]。20世纪90年代, Mueller 等^[12, 13]通过实验和理论的方法对煤燃烧中细粒子的形成(成核)作了系统的研究, 并进行模拟。他们对燃煤实际锅炉在不同工况(主要指不同的煤种和脱硫方法)下的排放烟气进行采样, 分析其组成和粒径, 发现细粒子的主要成分是硫酸小液滴, 并在公式(3)的基础上进行推导。其颗粒粒径分布是以锅炉运行工况为自变量的复杂函数。Reiss 的不同组分冷凝成核率的通用公式:

$$J = C \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3)$$

式中:

ΔG^* ——冷凝前后分子自由能的变化量(J);

k ——Boltzmann 常数;

C ——相关系数。

1977年, Friedlander^[14]在气体动力学和热力学理论的基础上, 给出了同一组分颗粒的冷凝成核率 J 的表达式:

$$J = N^2 \left(\frac{2v_m \sigma}{\pi \rho}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{16\pi \sigma^3 v_m^2}{3(kT)^3 (\ln S)^2}\right] \quad (4)$$

式中:

N ——气相物质的颗粒浓度(个/ m^3);

v_m ——气体分子容积(m^3);

σ ——颗粒的表面张力($10^{-3} Pa \cdot cm^2$);

ρ ——液态物质的密度(kg/m^3);

S ——气体压力饱和比值;

S ——系统的饱和率, $S = P/P_{\infty}$;

P ——单一物质的分压力(Pa);

P_{∞} ——平衡条件下纯液体表面的气体压力(Pa)。

虽然公式(4)所表示的同一组分冷凝成核理论得到了广泛应用, 但通过试验却难以验证其模拟结果。相反, 公式(3)能够应用于实际上较为复杂的多组分成核系统, 并被加以推进^[14]。Mueller 和 Imhoff 对公式(3)中的 C 进行了推导^[14], 得出对组分成核系统的具体公式:

$$J = N_1 N_2 \left(\frac{8\pi kT}{m_2}\right)^{1/2} \left[\frac{3\bar{v}_m(n_1^* + n_2^*) N_{av}}{4\pi}\right]^{2/3} \frac{Z}{\sin^2 \phi} \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{kT}\right] \quad (5)$$

式中:

下标 1, 2——不同的组分;

上标 *——临界值;

m_2 ——组分 2 的分子量(kg/mol);

n ——颗粒的数目;

N_{av} ——阿伏加德罗常数;

a ——处于临界状态下的颗粒表面积(m^2);

ϕ ——临界点下 2 个组分自由能变化初始路径方向的角度;

\bar{v}_m ——颗粒流速的平均值(m/s);

Z ——与 ΔG 、 n_1 和 n_2 相关的常数。

这个公式比较全面, 它包括气溶胶形成的诸多影响因素, 但没有考虑到与痕量元素紧密结合的矿物质元素。而事实上大部分的痕量元素与矿物组分相连, 在痕量元素的释放与冷凝过程都与矿物质有很大关系, 并且凝冷过程中 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等矿物成分都可能与痕量元素发生作用。

3 煤燃烧过程中细粒子的团聚长大

分散的微细粒子通过物理或化学作用相互结合成较大颗粒的过程称为凝聚现象, 又称为团聚。燃煤烟气流过程中细粒子的团聚现象是指颗粒由于布朗运动, 不同的沉降速率, 湍流运动和颗粒间的相互作用力导致颗粒粒径逐渐增长, 从而改变颗粒群的组成和粒径分布。对细微颗粒团聚的模拟中, 关键是计算颗粒团聚速率及其粒径和组成随时间的变化。

早在 1918 年, Smoluchowski 就用分析法推导出连续布朗运动条件下细微颗粒团聚的表达式^[15], 式中努森数 (Knudsen number 简称为 Kn) 小于一个单位, 在分子布朗运动中, 细微颗粒的团聚现象服从气体分子碰撞的动力学理论。20世纪 50~60 年代, Fuchs 推导出一个插值公式描述细微颗粒在过渡区 ($0.1 < Kn < 10$) 的布朗运动团聚现象^[15]。Fuchs 的团聚公式符合努森数较低时的连续量和努森数较高时自由分子数。Saffman 等^[15]在前人工作的基础上, 求解颗粒作湍流惯性流动的团聚表达式。1978 年, Pruppacher 等^[16]对细微颗粒团聚作了较为全面的描述, 推导的经验公式能够描述由于对流扩散、重力、湍流流动和湍流惯性流动的加强而促使颗粒团聚速率的提高。

为了模拟细粒子团聚过程中粒径的变化, 研究者们^[17~26]开发了许多方法来求解粒径连续分布型

谱和离散颗粒的尺寸变化, 然而研制出的这些模型只能模拟团聚细微颗粒粒径的变化, 只有少数模型能模拟出颗粒的组成变化, 仅有少数模型能同时模拟微粒粒径和成分的变化。Turco 等^[17] 推导出一种基本半隐式的算法来描述细粒子的团聚(成核-细粒子的团聚); 方程的计算结果表明粒径呈一种几何相关分布, 他们认为, 细微颗粒团聚的容积增长率等于 2。Toon 等^[24] 发展了这一半隐式算法, 允许颗粒团聚后的体积增长率 > 2。

Jacobson 等^[27] 在前人工作的基础上, 进一步发展这一团聚模型, 允许团聚后的容积增长率趋于 1; 他们推导并采用半隐式方法求解相同组分 EM (externally mixed) 类和 IM (internally mixed) 类微粒的团聚方程, 模拟不同类别和组成的细粒子之间的团聚。这一方法保留颗粒体积, 不考虑时间间隔, 不需迭代, 将这种解法结果的精确性分别与分析法和时间序列数字解法相比较, 表明这种解法对多元模型的计算非常快, 并能很好地解决随机粒径分布的问题。其推导相同类别和相同组分含容积的更为一般化的半隐式公式为:

$$v_k C_k^{t+1} = \frac{v_k C_k^t + \Delta t \sum_{j=1}^k \left\{ \sum_{i=1}^{k-1} f_{i,j,k} \beta_{i,j} v_i C_i^{t+1} C_j^t \right\}}{1 + \Delta t \sum_{j=1}^{N_B} (1 - f_{i,j,k}) \beta_{i,j} C_j^t} \quad (6)$$

式中:

- C —— 单位体积的颗粒数 (N/cm³);
- β —— 2 个颗粒碰撞后的团聚体的增长率 (cm³/个·s);
- Δt —— 间隔时间 (s);
- 上标 t 和 t+1 —— 时间和下一刻时间。
- v —— 颗粒的体积 (cm³);
- 下标 i 和 j —— 不同的微小颗粒;
- k —— 离散颗粒类;

其中, 对不同团聚颗粒的分类系数 $f_{i,j,k}$ 为:

$$f_{i,j,k} = \begin{cases} \frac{v_{k+1} - v_{i,j}}{v_{k+1} - v_k} \frac{v_k}{v_{i,j}} & v_k \leq v_{i,j} \leq v_{k+1}; k < N_B \\ 1 - f_{i,j,k-1} & v_{k-1} < v_{i,j} < v_k; k > 1 \\ 1 & v_{i,j} \geq v_k; k = N_B \\ 0 & \text{所有其他情形} \end{cases} \quad (7)$$

$v_{i,j} = v_i + v_j$ —— 颗粒 i 和颗粒 j 碰撞并团聚后产生的颗粒体积 (cm³);

4 煤燃烧细粒子的表面凝结长大

细粒子表面凝结长大是指燃烧过程中气相矿物

质在固态颗粒表面凝结而引起颗粒增长的现象。在燃煤锅炉中, 细粒子表面凝结长大的过程主要指烟气冷却或过饱和时, 烟气中的矿物质和金属蒸气在飞灰颗粒表面上凝结^[28] 现象; 一般而言, 凝结作用不影响煤烟气中颗粒的数目浓度, 只影响粒子的次生增大, 导致改变细粒子粒径分布。表面凝结作用包括均相(同一组分)凝结作用和非均相(不同组分)凝结作用。

1974 年, Davidson 等^[28] 实验发现几种痕量元素燃烧和气化后, 在温度降低时又重新凝结在颗粒表面。在实验和现场环境中, 对细粒子冷凝使得粒径增大的测定非常困难, 因此, 对煤燃烧细粒子冷凝机理的研究多采用计算机模拟的方法。20 世纪 80 年代左右, Naville 等^[29] 对均相冷凝作用下微量元素在飞灰中的沉积模型进行研究, 研究结果表明, 在均相冷凝作用条件下, 燃煤飞灰中微量元素含量与飞灰粒径呈负相关。几乎在同时, Smith 等^[30] 提出了一个在非均相冷凝作用条件下飞灰中微量元素分布模型, 他们设定微量元素在煤燃烧过程中完全挥发, 然后冷凝在飞灰表面形成薄层沉积, 得到的在飞灰表面沉积的微量元素浓度模型与均相冷凝作用条件下微量元素浓度与飞灰粒度模型公式相同。

1989 年, Hald Hermann^[31] 在气化过程研究中所提的系统吉布斯自由能最小法的基础上, 采用多元化 Newton-Raphson 方法解这一问题, 从而研制出一套用 Fortran77 语言编制的计算机代码。此外, 为了简化处理多种凝结相, Michelsen^[32] 和 Pedersen^[33] 也专门研制了一种极小化算法解决这一问题。

在由此看出, 众多学者用计算机模拟细粒子冷凝方面作过不少研究, 但如何使模拟结果与实验结论相一致至今仍比较困难, 因此, 需要研制更为精确的仪器, 是我们对细粒子的冷凝作用的认识更为清楚。

5 结束语

从上面煤燃烧过程中细粒子研究的综述中, 我们可以看到影响细粒子形成的一些主要因素, 使我们能够大致了解细粒子的形成过程以及对环境污染的意义。对于燃烧 PM_{2.5} 颗粒污染的治理, 除改进燃烧方法, 尽量减少 PM_{2.5} 颗粒的排放外, 开发 PM_{2.5} 颗粒高效清除的方法也是十分重要的方面; 然而, PM_{2.5} 颗粒气溶胶是个非常复杂的运动着的气固多相体系, 其特性的许多方面至今仍不清楚, 造成了

PM_{2.5}颗粒高效清除方法的缺乏。各技术的发展需要基础理论研究支撑。煤燃烧过程中细粒子的形成经历了气化-冷凝成核-团聚长大(表面凝结长大)的过程,具有极强的非确定性和随机性。因此,深入揭示燃烧过程中超细颗粒物的生成与排放机理,从控制细粒子的形成过程出发,尤其在反应动力学机制、形成理论或实验方面的研究,能够为污染控制的基础研究注入新的理论和研究方法。

另外,矿物质和痕量元素的物理化学变化主要依赖于煤的无机物组成和燃烧工况。通过控制燃烧工况来减少重金属向大气中的排放。温度、气氛、煤粉细度等都是影响亚微米级颗粒形成的因素,降低温度,适当提高煤粉细度,延长炉内停留时间及保持氧气气氛等都有利于控制重金属向大气中的排放。

参考文献

- [1] 郑楚光,徐明厚,张军营,等.燃煤痕量元素的排放与控制.武汉:湖北科学技术出版社,2002
- [2] Lucas M. Neas. Fine particulate matter and cardiovascular disease. *Fuel Processing Technology*, **2000**, 6: 55~67
- [3] Lutz Kraemer, Ulrich, Pokschl and Reinhard Niessner. Microstructural rearrangement of sodium chloride condensation aerosol particles on interaction with water vapor. *J. Aerosol Sci.*, **2000**, 31(6): 673~685
- [4] Mihalis Lazaridis, Dimitrios Melas. New sulfate particle formation during summer pollution episodes using a 3-D aerosol model. *J. Aerosol Sci.*, **1998**, 29(8): 913~927
- [5] Linak William P., Srivastava Ravi K. Sorbent capture of nickel, lead, and cadmium in a laboratory swirl flame incinerator. Presented at the Twenty-Fifth Symposium(International) on Combustion, Irvine, California; 31 July~5 August **1994**, *Combustion and Flame*, **1995**, 100: 241~250
- [6] Zhuang Ye, Pratim Biswas. Submicrometer particle formation and control in a bench-scale pulverized coal combustor. *American Chemical Society*, **2001**, 27(3): 510~516
- [7] Thompson D., Argent B. B. Prediction of the preflame gasifier and comparison with reported data. *Fuel*, **2002**, 81: 555~575
- [8] Frandsen Flemming. Trace Elements from Combustion[Ph. D Dissertation]. Denmark: Technical University of Denmark DK-2800 Lyngby, **1995**
- [9] Smith W. R., Missen R. W. *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*. New York: John Wiley & Sons, **1982**
- [10] Edgar T. F., Himmelblau D. M. *Optimization of Chemical Processes*. New York: McGraw-Hill Book Company, **1989**
- [11] Greiner H. The gibbs energy of a chemical reaction system considered as a function of its elemental abundancies. *CALPHAD*, **1988**, 12(2): 143~154
- [12] Mueller S. F., Imhoff R. E. Estimates of particle formation and growth in coal-fired boiler exhaust—I. Observations. *Atmospheric Environment*, **1994**, 28(4): 595~602
- [13] Mueller S. F., Imhoff R. E. Estimates of particle formation and growth in coal-fired boiler exhaust—II. Theory and model simulations. *Atmospheric Environment*, **1994**, 28(4): 603~610
- [14] Friedlander S. K. *Smoke, Dust and Haze*. New York: **1977**. 122~145
- [15] Saffman P. G., Turner J. S. On the collision of drops in turbulent clouds. *J. Fluid Mechanism*, **1956**, 1: 16~30
- [16] Pruppacher H. R., Klett J. D. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. D. Reidel, The Netherlands, **1978**
- [17] Turco R. P., Hamill P., Toon O. B., et al. A one-dimensional model describing aerosol formation and evolution in the stratosphere. Part I: Physical processes and mathematical analogs. *J. Atmos. Sci.*, **1979**, 36: 699~717
- [18] Turco R. P., Hamill P., Toon O. B., et al. The nasa-ameres research center stratospheric aerosol model: I Physical processes and computational analogs. *NASA Tech.*, **1979**, 1362: iii~94
- [19] Such S. H., Brock J. R. Evolution of atmospheric aerosol particle size distribution via Brownian coagulation; Numerical simulation. *J. Aerosol Sci.*, **1979**, 10: 581~590
- [20] Gelbard F., Seinfeld J. H. Simulation of multicomponent aerosol dynamics. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1980**, 78: 485~501
- [21] Tsang T. H., Brock J. R. Aerosol coagulation in the plume from a cross-wind line source. *Atmospheric Environment*, **1982**, 16: 2229~2235
- [22] Seigneur C. A model of sulfate aerosol dynamics in atmospheric plumes. *Atmospheric Environment*, **1982**, 16: 2207~2228
- [23] Warren D. R., Seinfeld J. H. Simulation of aerosol size distribution evolution in systems with simultaneous nucleation, condensation, and coagulation. *Aerosol Sci. Technol.*, **1985**, 4: 31~43
- [24] Toon O. B., Turco R. P., Westphal D., et al. A multidimensional model for aerosol; Description of computational analogs. *J. Atmos. Sci.*, **1988**, 45: 2123~2143
- [25] Kim Y. P., Seinfeld J. H. Numerical solution of the multi-component aerosol general dynamic equation. In *Proc. 3rd Int. Aerosol Conf., Science, Industry, Health and Environment*, Pergamon Press, Oxford, **1990**. 138~141
- [26] Strom J., Okada K., Heintzenber J. On the state of mixing of particles due to brownian coagulation. *J. Aerosol Sci.*, **1992**, 23: 467~480
- [27] Jacobson M. Z., Turco R. P., Jensen E. J., et al. Modeling coagulation among particles of different composition and size. *Atmospheric Environment*, **1994**, 28(7): 1327~1338
- [28] Davison R. L., Natusch D. F. S., Wallace J. R., et al. Trace elements in fly ash—dependence of concentration on particle size. *Env. Sci. & Techn.*, **1974**, 8(13): 1107~1113
- [29] Naville M., McCarthy J. F. and Sarofim A. F. Size fraction of submicrometer coal combustion aerosol for chemical metal analysis. *Atmos. Environ.*, **1983**, 17(12): 2599~2640
- [30] Smith R. D., Campbell J. A. and Nielson K. K. Characterization and formation of submicron particles in coal-fired plants. *Atmos. Environ.*, **1979**, 13: 607~617
- [31] Hald Hemann. Gtsfohold Kulforgasningsreaktor. M. Sc.-Thesis, Dept. Chem. Eng., Techn. Univ. of Denmark, **1989**
- [32] Michelsen M. L. Calculation of multiphase ideal solution chemical equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, **1989**, 53: 73~80
- [33] Pedersen S. B. Beregning af Kemisk Ligevegt i Flerfasesystemer. M. Sc.-Thesis, Dept. Chem. Eng., Techn. Univ. of Denmark, **1993**