

激光与光电子学进展

基于 LIBS 的固体燃料热解挥发分析出特性研究

赵伟豪^{1,2}, 董美蓉^{1,2*}, 李诗诗^{1,2}, 饶刚福^{1,2}, 陆继东^{1,2}

¹华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640;

²广东省能源高效低污染转化工程技术研究中心, 广东 广州 510640

摘要 本文采用 CO₂ 激光器作为加热源, 研究固体燃料(煤和桉树)颗粒在氩气气氛下的快速热解过程。将激光诱导击穿光谱(LIBS)技术应用于热解产物(包括 C、H、O、CN 和 C₂)的时空分布特性研究。实验结果表明, 煤和桉树的热解过程均呈现两个阶段, 即脱水脱吸附阶段和大分子分解阶段。在脱水脱吸附阶段, 桉树热解析出的含碳氮组分明显多于煤; 在大分子分解阶段, 桉树各元素析出的峰值时间明显晚于煤, 同时桉树析出的挥发分组分中 H 和 O 占比更大, 而煤析出的挥发分组分中 CN 和 C₂ 占比更大。从残余能量和 H 光谱强度值与 C 光谱强度值的比值可以看出, 两者的变化规律呈现较好的一致性, 证明焦油等大分子组分分布更靠近燃料表面, 小分子气体组分的浓度随着高度的增加而增大。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 固体燃料; 快速热解; 时空分布; 析出特性

中图分类号 TK16; O659.12

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1730002

Study on Releasing Characteristics of Solid Fuel Pyrolysis Volatilization Based on LIBS

Zhao Weihao^{1,2}, Dong MeiRong^{1,2*}, Li Shishi^{1,2}, Rao Gangfu^{1,2}, Lu Jidong^{1,2}

¹College of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

²Guangdong Province Engineering Research Center of High Efficient and Low Pollution Energy Conversion, Guangzhou, Guangdong 510640, China

Abstract In this paper, a CO₂ laser is used as the heating source to study the rapid pyrolysis process of solid fuel (coal and *Eucalyptus*) particles in an argon atmosphere. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology is applied to study the temporal and spatial distribution characteristics of pyrolysis products (including C, H, O, CN, and C₂). The experimental results show that the pyrolysis process of coal and *Eucalyptus* presents two stages, namely the dehydration and desorption stage and the macromolecular decomposition stage. In the dehydration and desorption stage, *Eucalyptus* thermally desorbed more carbon and nitrogen components than coal; in the macromolecular decomposition stage, the peak time of the precipitation of various elements in *Eucalyptus* is significantly later than that of coal. Besides, in the macromolecular decomposition stage, the proportion of H and O in the volatile components precipitated by *Eucalyptus* is larger, and the proportion of CN and C₂ in the volatile components precipitated by coal is larger. It can be seen from the ratio of residual energy and H spectral intensity value to C spectral intensity value that the change rule of the two presents a good consistency, which proves that the distribution of macromolecular components such as tar is closer to the fuel surface, and the concentration of small molecular gas components increases with height above the sample surface.

收稿日期: 2020-12-21; 修回日期: 2021-01-07; 录用日期: 2021-01-19

基金项目: 国家自然科学基金面上基金(51976064)、广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515010646)

通信作者: *epdongmr@scut.edu.cn

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; solid fuel; fast pyrolysis; temporal and spatial distribution; releasing characteristics

OCIS codes 300.6360; 300.6500; 140.4130

1 引言

煤炭是重要的化石能源和燃料,在世界一次能源消费量中占约 30%。同时,随着各国经济的稳步发展,资源短缺和环境问题使得世界各国对于生物质的利用日趋广泛^[1]。热转化是当前煤以及生物质加工利用中最重要的过程,而对于热解过程的深入研究对热加工转化过程有直接的指导作用。煤和生物质的热解过程主要包括脱水脱吸附、大分子解聚和分解以及分子链的再缩聚等阶段。挥发分在热解过程中不同阶段的析出浓度以及析出速度均存在差异,导致挥发分的不同组分在颗粒表面的时空分布上存在差异。因此,了解颗粒表面挥发分产物的时空分布,可为建立相应的固体燃料热解动力学模型提供理论基础,以进一步了解固体燃料的热解机理。

热解过程的传统研究方法大多是基于离线进行非原位分析的,常用的方法包括热重红外联用、热重质谱和管式炉等。通过离线测定固体燃料中各类热解产物的总量或者测量热解产物的基团随时间的变化特性,可以推断热解产物的释放机理。Yan 等^[2]基于热重红外联用技术研究了棕榈油废弃物在热解过程中气态产物的释放行为,发现热解温度对 CO₂、CO、CH₄ 以及其他有机物的释放行为有明显影响。Liu 等^[3]采用热重红外联用技术研究了木质素的热解行为,分析了主要热解产物的释放特性及形成机理。Yang 等^[4]对生物质的三种主要组分,如半纤维素、纤维素和木质素进行了热重红外联用分析,研究了三种组分的热解特性和主要气体产物的释放行为。Worasuwannarak 等^[5]基于热重质谱(TG/MS)联用技术研究了稻草、谷壳和玉米芯在热解过程中气体产物的析出特性。半纤维素、纤维素和木质素组成上的差异导致了气体形成速率的差异。Zhao 等^[6]在热重分析仪(TGA)和固定床反应器中分别进行了生物质中三种主要组分(半纤维素、纤维素和木质素)的热解实验,并得出了三组分的气体产物释放规律。综上所述,研究热解过程的传统方法大多只能离线获得热解产物的种类、产量以及时间特性等,而无法原位获取热解过

程中固体燃料表面的产物分布信息,而这是进一步研究挥发分的析出机理以及建立相应的动力学模型最迫切需要的数据。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术^[7-10]是一种非接触式测量技术,由于其具有测量速度快和在线原位多元素同步监测等优点,目前已有研究者将其应用于燃烧领域。Bak 等^[11]用 LIBS 技术测量不同流速的碳氢燃料-空气预混气体,研究碳氢燃料的可燃性浓度极限。Couris 等^[12]用飞秒 LIBS 技术对碳氢燃料的本生灯层流预混火焰进行诊断,研究结果显示,当燃料浓度较小时,CN 谱线强度与燃料的光谱强度比有很好的线性关系,且延迟时间越短斜率越大。Fatehi 等^[13]将 LIBS 技术应用于生物质在气化过程中碱金属钾的释放特性研究,利用 LIBS 技术测得气化过程中钾元素的含量,结合粒子模型来计算钾释放速率的动力学常数。He 等^[14-15]采用 LIBS 技术测量了煤颗粒在富氧燃烧环境中 Na 和 K 的释放特性,并研究了气氛(O₂和 CO₂)和添加剂(氧化铝和二氧化硅等)对煤燃烧过程中 Na 和 K 释放的影响。Liu 等^[16-17]采用多点 LIBS 技术对准东煤颗粒燃烧过程中的气相钠浓度、表面温度和颗粒直径进行了定量测量,此外还分析了生物质与煤混烧后燃烧特性的变化及其对 Na 元素释放的影响。张志昊等^[18]采用 LIBS 技术和双色法对松木颗粒燃烧过程中 K 元素的释放及颗粒燃烧温度进行了在线观测。

综上所述,目前 LIBS 在燃烧领域的应用主要侧重于气体燃料燃烧过程中光谱强度比的定量测量及固体燃料中碱金属的释放规律研究。实际上激光与物质作用后,不仅能得到 C、H、O、N 以及碱金属元素的原子光谱信息,还能得到 CN 和 C₂ 等分子光谱的信息。在本课题组的前期工作中,将 LIBS 技术应用于煤颗粒燃烧过程中的特性研究,通过分析所探测非金属元素的原子和分子光谱信息,揭示燃烧过程中氮氧化物的形成机制^[19]。本文将 LIBS 技术应用于固体燃料热解过程中的特性研究,借助激光点火技术实现单颗粒煤和生物质燃料的快速热解,对比不同燃料在相同条件下热解产物的变化特性,深入了解煤和生物质在热解不同阶段的物理过程,加深对其热解机制的理解。

2 实验过程

2.1 实验样品

本实验选用印度尼西亚褐煤和桉树两种华南地区的典型燃料作为实验对象。煤和桉树的空气干燥基工业分析和各无机元素分析结果如表 1 所示,该分析结果是由广东省特种设备检测研究院检测得到的,分析结果的测量误差不超过 2%,其中 V 为挥发分,FC 为固定碳,M 为水分,A 为灰分。用孔

大小为 0.15 mm 的筛网筛选煤粉,得到粒度不超过 150 μm 的备用煤粉颗粒;桉树由于密度较小且同时富含纤维状结构,所以不便于用筛网筛选,为此用研钵将桉树磨碎得到备用桉树颗粒。将以上备用煤粉和桉树样品在烘箱内(温度为 40 $^{\circ}\text{C}$)干燥 8 h,得到备用实验样品。为了达到均匀加热固体燃料的目的,称取 80 mg 的备用煤粉和桉树颗粒并放入特定模具中用 1000 kg 的压力压制成型,得到直径为 6 mm 和厚度为 3 mm 的片状颗粒样品。

表 1 实验样品的工业分析和无机元素分析结果(质量分数)

Table 1 Results of industrial analysis and inorganic element analysis of experimental samples (mass fraction)

Experimental sample	Proximate analysis / %				Inorganic element analysis / %							
	V	FC	M	A	Si	Mg	Na	K	Al	Ca	Fe	Ti
Indonesian coal	40.88	45.74	7.38	6.00	1.50	0.11	0.19	0.10	0.86	0.45	0.55	0.04
<i>Eucalyptus</i>	72.67	9.54	15.40	2.39	0.31	0.05	0.07	0.09	0.05	0.76	0.11	0.01

2.2 实验系统

实验整体布置示意图如图 1 所示。本实验采用自制的热解室,将其置于三维平移台上,侧壁有 4 个石英观察窗。利用波长为 10640 nm 的 CO₂ 激光器产生连续的激光,垂直照射至样品表面,实现对样品的快

速升温。为了排除空气的干扰,在热解室中持续通以体积流量为 1 L/min 的 Ar,热解 3 min 后 CO₂ 激光器才开始工作。其中,Ar 流量通过质量流量器进行控制。实验利用 CO₂ 激光(功率为 20 W)可以实现高升温速率,从而实现固体燃料的快速热解。

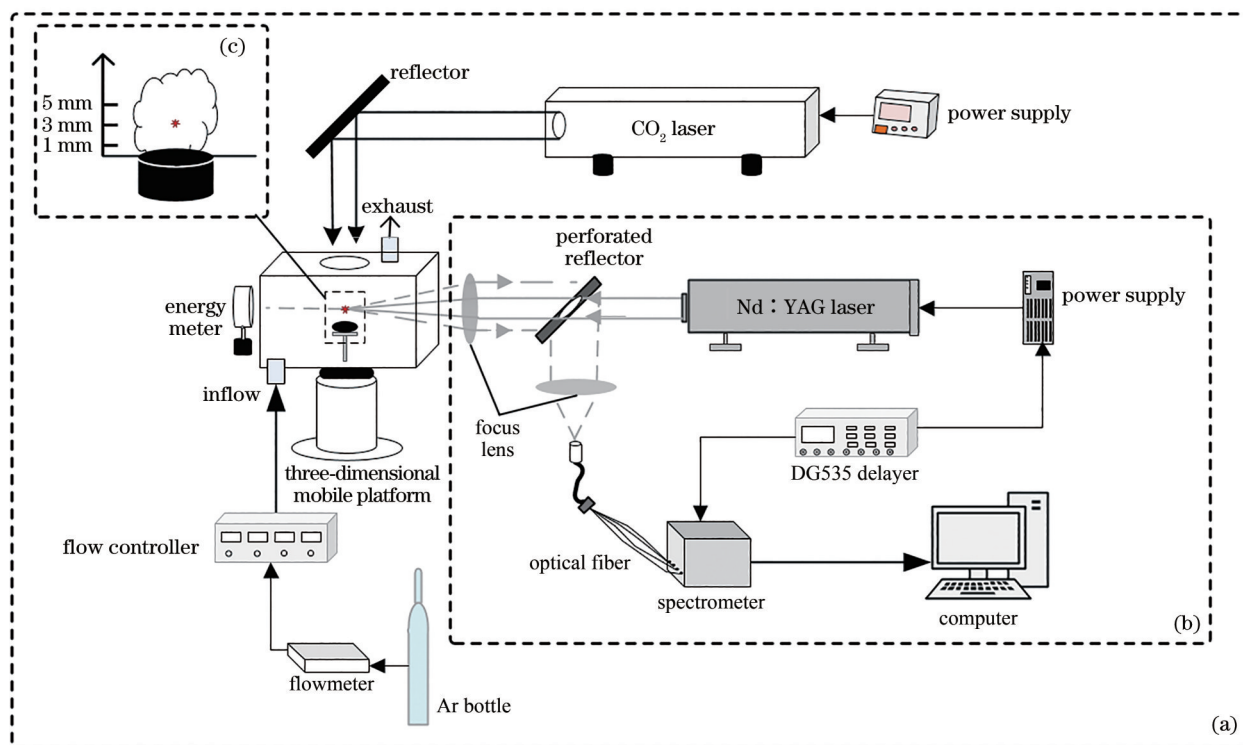


图 1 实验装置系统。(a)热解系统;(b)光谱采集系统;(c)空间检测区域

Fig. 1 Experimental device system. (a) Pyrolysis system; (b) spectral acquisition system; (c) space detection area

光谱采集系统采用调 Q 的 Nd:YAG 激光器产生红外高能量密度脉冲激光(波长为 1064 nm,重复

频率为 3 Hz,脉冲持续时间为 5 ns,能量为 200 mJ)。激光通过三个反射镜反射后,通过 100 mm 焦距的

透镜将激光聚焦到待测物上,可以产生等离子体。通过调节三维平移台可以方便地改变击穿位置,从而实现热解挥发分的空间分析。为了获取最靠近燃料颗粒表面的挥发分信息以及同时避免激光打到受热膨胀的固体燃料,将空间探测区域的起始高度设为 1 mm。等离子体发射的光谱由接收透镜收集,经光纤传输到四通道光谱仪(波长范围为 180~815 nm,延时为 1280 ns,积分时间为 1.05 ms)中。采用数字延时脉冲发生器同步触发光谱仪和 YAG

激光器。为了实现整个热解过程的诊断,设置光谱仪在 CO₂ 激光加热单煤颗粒前 17.66 s 开始采集 LIBS。

3 结果与讨论

图 2 为煤和桉树开始热解 30 s 后的 LIBS 全谱图。从图 2 可以看到,当煤和桉树热解时,激光与热解产物作用后可探测到 C、H、O、CN 和 C₂ 等谱线信息,选择其特征谱线可对热解过程的释放特性进行深入研究。

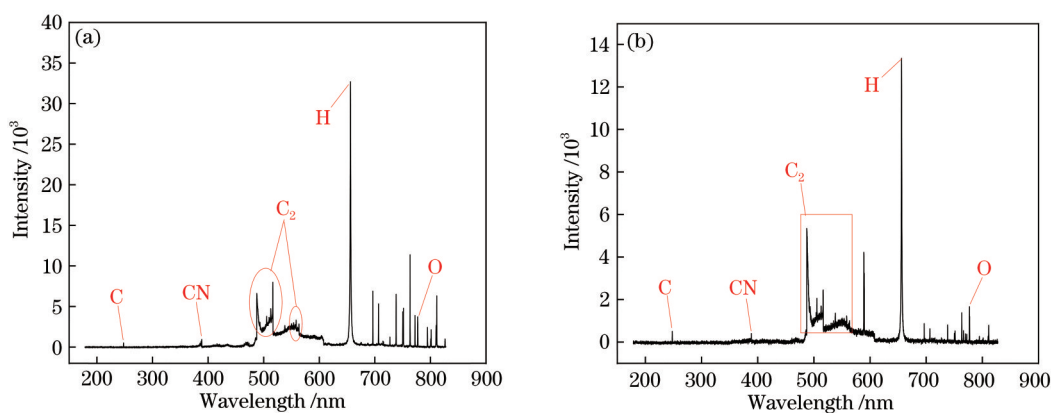


图 2 热解 30 s 后各元素的 LIBS。(a)煤;(b)桉树

Fig. 2 LIBS of each element after pyrolysis for 30 s. (a) Coal; (b) *Eucalyptus*

为了研究煤和桉树在热解过程中挥发分产物的释放特性,采集了相对于样品表面不同空间高度(1, 3, 5 mm)处 C、H、O、CN 和 C₂ 等 5 种主要特征光谱,结果如图 3 所示。从图 3 可以看到,煤和桉树的 5 种特征光谱在整个热解过程中主要出现两个峰。以煤为例,18~27 s 为第一个峰,该峰主要在脱水脱吸附阶段;27 s 至热解结束为第二个峰,该峰主要在大分子的解聚、分解和缩聚等阶段。

在脱水脱吸附阶段(18~27 s),在加入 CO₂ 激光的瞬间,C、H 和 O 等元素的光谱强度都是在 5 mm 高度处较强,而在 1 mm 处强度相对较弱。这是由于激光的突然加入,固体燃料受到较大的热冲击,产生的挥发分在燃料内部孔隙堆积而产生较大的压力差,使得挥发分会以较大的速度突破固体燃料表面。在脱水脱吸附阶段,含 CN 和 C₂ 基团的组分很少,使得 CN 和 C₂ 的光谱强度分布与 C、H 和 O 等特征谱线的光谱强度分布存在明显差异。本实验利用 Ar 作为载气,CN 中的 N 元素完全来自燃料本身,因此 CN 特征谱线的光谱强度能在一定程度上反映挥发分中含碳氮组分(HCN、HNCO 和焦油含氮组分)的信息。煤在热解过程中各个高度间 CN 光谱强度差别较小,而桉树在热解过程中除 1 mm

高度以外,在 3 mm 和 5 mm 高度处 CN 光谱强度均明显强于煤。以上现象说明桉树在脱水脱吸附阶段相较于煤有更多的含 CN 组分析出,主要是由于一方面生物质的氮含量比煤高,另外一方面是桉树开始热解的时间早于煤,从而使得桉树在脱水脱吸附阶段析出的含 CN 组分更多。

在大分子分解阶段(27 s 至热解结束),随着 CO₂ 激光的继续加热,煤开始进入解聚和分解阶段,期间生成大量的小分子物质(CO、CO₂、H₂ 和 烃类气体等)以及焦油蒸汽。从图 3(a) 可以看到,从 27 s 左右开始,各个元素曲线均是 1 mm 处光谱强度最先开始上升,且 C 光谱强度峰值在 1 mm 高度处最大,而 H、O 和 CN 等基团光谱强度峰值则是在 5 mm 高度处最大。造成以上现象的原因,脱水脱吸附阶段挥发分的析出会使固体燃料留下一定的缝隙,使得后续过程挥发分在颗粒内部的压力差减小,析出速度也因此减小,从而使各元素的光谱强度在 1 mm 处最先开始增大。以上现象说明,进入分解阶段,挥发分的析出速度减小,且挥发分的不同组分在固体燃料表面的分布存在明显差异。

从图 3 可以看到,煤 CN 光谱强度在 27~85 s 和 85 s 之后呈现两种不一样的空间分布,即 CN 光谱

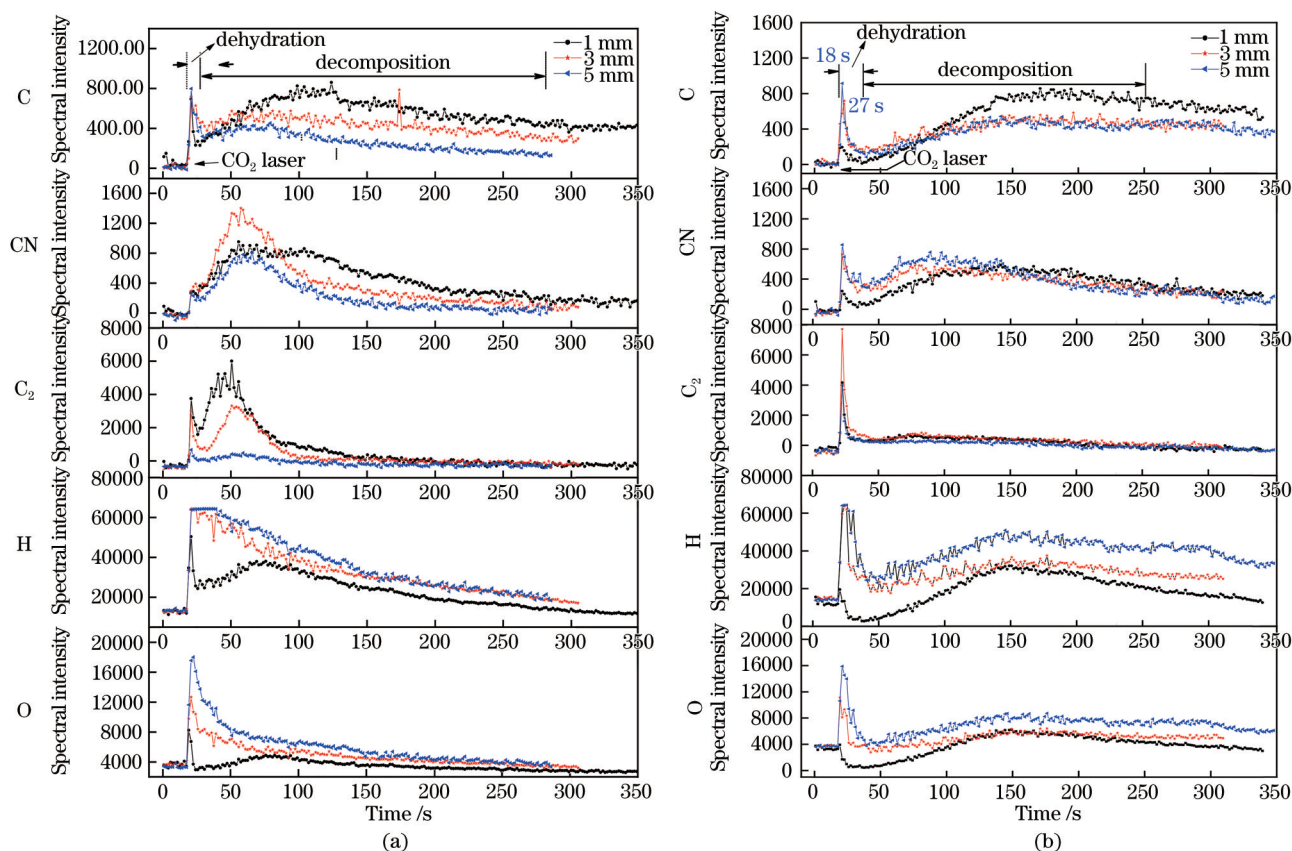


图 3 挥发分各元素的光谱强度空间分布。(a)煤;(b)桉树

Fig. 3 Spatial distribution of spectral intensity of each element in volatiles. (a) Coal; (b) *Eucalyptus*

强度在这两个时间段分别在 3 mm 和 1 mm 高度处最强,而桉树 CN 光谱强度主要在 5 mm 处最强。在煤和桉树的分解阶段,大部分的氮都保留在焦炭中^[20]。Solomon 等^[21]发现当温度小于 973 K 时,并没有形成 HCN 和 NH₃,焦油氮是挥发分氮的主要存在形式。当温度较高时,焦油中的含氮杂环才会断裂而释放出 HCN 和 NH₃ 等小分子。文献[22-23]表明,HCN 在 700 °C 开始生成,同时其产量随着温度的增加而增加。另外,在热解过程中生成的 HNCO 含量较少。因此,在低温下的 CN 基团主要源于焦油。此外,相比于煤焦油,桉树焦油具有含水量大和含氧量高等特性^[24]。煤和桉树 CN 光谱强度分布存在差异的可能原因:在 27~85 s 之间,一方面焦油在 CO₂ 激光的加热下分解产生 HCN,另一方面随着固体燃料温度的上升,生成的 HCN 增多。相对于焦油来说,HCN 的扩散速度更大,因此 CN 光谱强度会在 3 mm 高度处最强。85 s 之后,固体热解以及焦油分解生成的 HCN 较少,CN 主要源于焦油,因此 CN 光谱强度在 1 mm 高度处较强。而桉树焦油中由于碳氮组分较少,CN 主要来自 HCN,因此在整个热解过程中 CN 光谱强度在

5 mm 高度处最强。因此,煤的挥发分中观察到的 CN 光谱主要源于焦油,而桉树主要源于 HCN 等小分子。

煤和桉树在大分子分解阶段其表面 C₂ 基团的空间分布也有显著差异。煤在热解过程中,在脱水脱吸附阶段和分解阶段各个高度下均能检测 C₂ 且都具有较强的强度。桉树在热解过程中,主要在脱水脱吸附阶段检测到强度较大的 C₂,在主要分解阶段几乎检测不到。以上现象说明,在固体燃料表面,煤在热解过程中,C₂ 可能源于焦油和两个碳原子以上的气体,而桉树焦油中由于碳碳键较少,C₂ 主要源于挥发分中的不凝性气体,导致桉树的 C₂ 基团强度在主要热解阶段远小于煤。

为了进一步研究煤和生物质在热解过程中挥发分的不同组分在固体燃料表面的时空分布差异,采用各特征光谱强度的峰值时间和强度积分分别表征其析出时间和析出量,结果如图 4 所示。从图 4(a) 可以看到,桉树在热解过程中,各特征光谱的峰值时间均晚于煤,主要是因为桉树中含有的木质素热稳定性较好且不易于完全分解,从而导致热解时间更

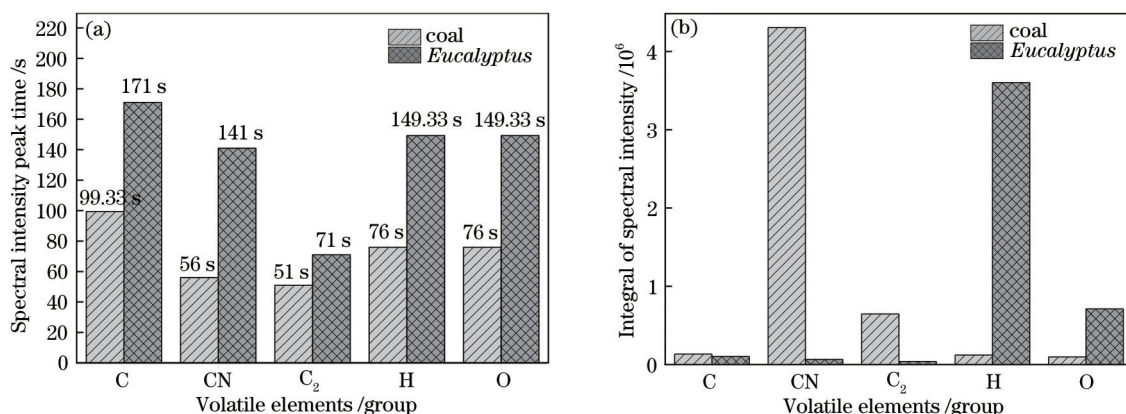


图 4 煤与桉树 1 mm 高度热解各元素对比。(a)峰值时间;(b)光谱强度积分

Fig. 4 Comparison of coal and *Eucalyptus* pyrolysis elements at 1 mm height. (a) Peak time; (b) spectral intensity integral

长^[25-26]。从图 4(b)可以明显看出,在 C 强度积分接近的情况下,煤热解的挥发分中的 CN 和 C₂ 等基团强度更强,而桉树在热解过程中则是 H 和 O 强度更强,说明煤和桉树在热解过程中,固体颗粒表面的挥发分种类有明显区别,煤热解的挥发分中含有更多的 CN 和 C₂ 等基团,而桉树热解的挥发分中主要是富氢组分。

此外,本研究采集了脉冲激光在击穿气体之后的残余能量以进一步研究这些空间分布的差异。在之前的研究中^[19]已经证实,相较于气体的浓度,气体成分对等离子体能量的影响较小。由于碰撞效应主导电离机制,所以挥发分的密度是影响等离子体能量的最主要因素,而残余能量与挥发分密度成反比。同时,在含 C 大分子中,C 原子数越大即导致 H 光谱强度值与 C 光谱强度值的比值 (I_H/I_C) 越

小,因此 I_H/I_C 值在一定程度上可以反映分子量的大小。因此,残余能量和 I_H/I_C 值能在一定程度上反映热解的程度和挥发分的种类。

图 5 为煤在 20 W 功率下热解, I_H/I_C 值和残余能量的空间分布及其相关曲线。从图 5 可以看到,在整个热解过程中 I_H/I_C 值与残余能量在不同高度处呈现一定的负相关,即 I_H/I_C 值随着高度的增加而增加,残余能量随着高度的增加而减小。其中, I_H/I_C 值随着高度的增加而增加,表明了热解过程中焦油等分子量较大的分子主要分布在样品表面;残余能量随着高度的增加而减小,表明了距离样品表面越远,挥发分的密度越大。结合两者分析可得,焦油等大分子在热解过程中从样品析出后,因为 CO₂ 激光的作用发生了二次裂解,进一步生成了更小的分子。

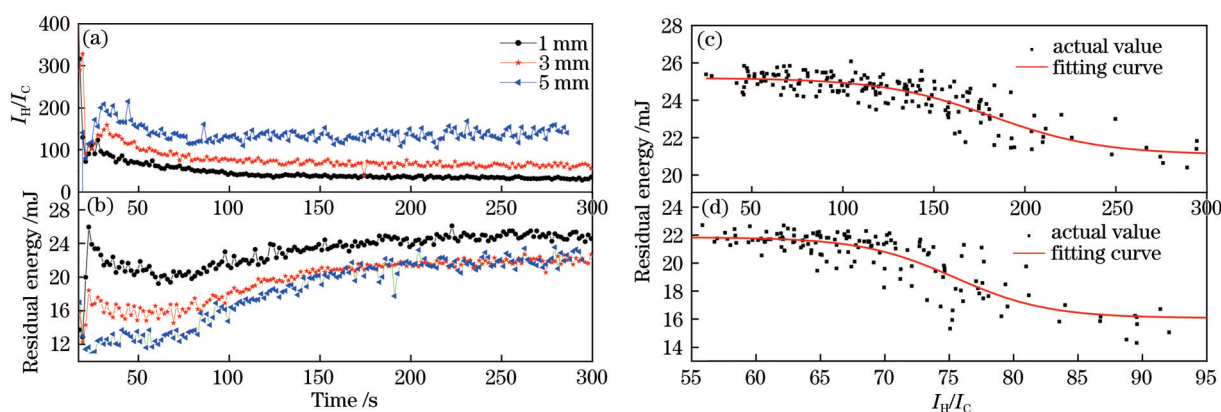


图 5 煤热解的性能曲线。(a) I_H/I_C 值的空间分布;(b)残余能量的空间分布;(c) 1 mm 高度处残余能量与 I_H/I_C 的关系曲线;(d) 3 mm 高度处残余能量与 I_H/I_C 的关系曲线

Fig. 5 Performance curves of coal pyrolysis. (a) Spatial distribution of I_H/I_C values; (b) spatial distribution of residual energy; (c) relationship between residual energy and I_H/I_C at 1 mm height; (d) relationship between residual energy and I_H/I_C at 3 mm height

4 结 论

将 LIBS 应用于煤和桉树燃料颗粒在热解过程中挥发分产物的时空分布特性,煤和桉树在快速热解过程中,主要分为脱水脱吸附阶段和大分子分解阶段。通过对比煤和桉树热解的各特征光谱信息,发现煤和桉树 CN 和 C₂ 光谱强度的时空分布差异相较于 C、H 和 O 更显著,主要是由两种燃料的组成以及析出焦油的种类差异引起的。通过对不同高度处不同特征光谱的时空变化分析,发现挥发分不同组分在固体燃料表面的空间分布存在差异,即焦油类大分子分布更靠近样品表面,而 CH₄ 等小分子气体的浓度随着高度的增大而增大。所得结果可用于进一步理解煤和桉树颗粒热解挥发分的析出过程,为进一步构建相应的动力学模型提供了重要支撑。

参 考 文 献

- [1] British Petroleum. Statistical review of world energy [M]. Beijing: China Statistics Press, 2020.
英国石油公司.世界能源统计年鉴[M].北京:中国统计出版社,2020.
- [2] Yan R, Yang H P, Chin T, et al. Influence of temperature on the distribution of gaseous products from pyrolyzing palm oil wastes[J]. *Combustion and Flame*, 2005, 142(1/2): 24-32.
- [3] Liu Q, Wang S R, Zheng Y, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(1): 170-177.
- [4] Yang H P, Yan R, Chen H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12/13): 1781-1788.
- [5] Worasuwannarak N, Sonobe T, Tanthapanichakoon W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(2): 265-271.
- [6] Zhao C X, Jiang E C, Chen A H. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2017, 90(6): 902-913.
- [7] Liu Y D, Gao X, Cheng M J, et al. Detection of anthracnose in camellia oleifera based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(9): 093006.
刘燕德,高雪,程梦杰,等.激光诱导击穿光谱技术检测油茶炭疽病[J].*激光与光电子学进展*,2020,57(9):093006.
- [8] Huang J, Lu J Q, Yang H, et al. Quantitative analysis on coal calorific value using nanosecond, femtosecond, and dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(19): 193002.
黄剑,卢景琦,杨欢,等.基于纳秒和飞秒及双脉冲激光诱导击穿光谱的燃煤热值定量分析[J].*激光与光电子学进展*,2019,56(19):193002.
- [9] Xu X J, Wang X S, Li A Z, et al. Fast classification of tea varieties based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(3): 0311003.
徐向君,王宪双,李昂泽,等.基于激光诱导击穿光谱的茶叶品种快速分类[J].*中国激光*,2019,46(3):0311003.
- [10] Sha W, Li J T, Lu C P. Quantitative analysis of Mn in soil based on laser-induced breakdown spectroscopy optimization[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0511001.
沙文,李江涛,鲁翠萍.基于激光诱导击穿光谱技术寻优定量分析土壤中 Mn 元素[J].*中国激光*,2020,47(5):0511001.
- [11] Bak M S, Im S K, Mungal M G, et al. Studies on the stability limit extension of premixed and jet diffusion flames of methane, ethane, and propane using nanosecond repetitive pulsed discharge plasmas [J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(11): 2396-2403.
- [12] Couris S, Kotzagianni M, Baskevicius A, et al. Combustion diagnostics with femtosecond laser radiation[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 548: 012056.
- [13] Fatehi H, He Y, Wang Z, et al. LIBS measurements and numerical studies of potassium release during biomass gasification[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(2): 2389-2396.
- [14] He Y, Zhu J J, Li B, et al. *In-situ* measurement of sodium and potassium release during oxy-fuel combustion of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy: effects of O₂ and CO₂ concentration[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(2): 1123-1130.
- [15] He Y, Whiddon R, Wang Z H, et al. Inhibition of sodium release from Zhundong coal via the addition of mineral additives: online combustion measurement with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1082-1090.

- [16] Liu Y Z, He Y, Wang Z H, et al. Multi-point LIBS measurement and kinetics modeling of sodium release from a burning Zhundong coal particle[J]. *Combustion and Flame*, 2018, 189: 77-86.
- [17] Liu Y Z, He Y, Wang Z H, et al. Characteristics of alkali species release from a burning coal/biomass blend[J]. *Applied Energy*, 2018, 215: 523-531.
- [18] Zhang Z H, Song Q, Yao Q. Influence of flame atomic absorption on measurement of K using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Applied Optics*, 2014, 35(5): 917-921.
张志昊, 宋蔷, 姚强. 火焰原子吸收对 K 元素激光诱导击穿光谱测量的影响[J]. *应用光学*, 2014, 35(5): 917-921.
- [19] Li S S, Dong M R, Luo F S, et al. Experimental investigation of combustion characteristics and NO_x formation of coal particles using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(1): 52-61.
- [20] Yuan S. Rapid pyrolysis of coal, biomass, and coal/biomass blends, and nitrogen evolution during rapid pyrolysis[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012: 31-47.
袁帅. 煤、生物质及其混合物的快速热解及过程中氮的迁移[D]. 上海: 华东理工大学, 2012: 31-47.
- [21] Solomon P R, Colket M B. Evolution of fuel nitrogen in coal devolatilization[J]. *Fuel*, 1978, 57(12): 749-755.
- [22] Ledesma E B, Li C Z, Nelson P F, et al. Release of HCN, NH_3 , and HNCO from the thermal gas-phase cracking of coal pyrolysis tars[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(3): 536-541.
- [23] Li C Z, Buckley A N, Nelson P F. Effects of temperature and molecular mass on the nitrogen functionality of tars produced under high heating rate conditions[J]. *Fuel*, 1998, 77(3): 157-164.
- [24] Xiong W M, Chen J Z, Wu D P, et al. Progresses on analysis and characterization of organic compounds in bio-oil[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(8): 1024-1030.
熊万明, 陈金珠, 吴东平, 等. 生物油中有机化合物的分析与表征[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(8): 1024-1030.
- [25] Hu Y M. Pyrolysis process and thermodynamic characteristics of lignocellulosic biomass components [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2013: 21-41.
胡亿明. 木质生物质各组分热解过程和热力学特性研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013: 21-41.
- [26] Lang T, Jensen A D, Jensen P A. Retention of organic elements during solid fuel pyrolysis with emphasis on the peculiar behavior of nitrogen[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(4): 1631-1643.