第 54 卷 第 8 期 西 安 交 通 大 学 学 报 Vol. 54 No. 8
2020 年 8 月 JOURNAL OF XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY Aug. 2020

热解温度与碱金属对生物质热解碳烟氧化活性的影响

李艳[1,2]，谭厚章[1]，刘原一[2]，王学斌[1]
(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室，710049，西安；
2. 陕西秦龙电力股份有限公司，710075，西安)

摘要：为研究生物质碳烟的氧化反应活性，在沉降炉反应器中于 1 000、1 100、1 200、1 300 ℃温度下对麦秆和木屑 2 种生物质进行了热解，获得了生物质热解碳烟样品。采用热重分析法测试了不同热解温度下产生的碳烟的氧化活性，研究了热解温度、生物质中碱金属对碳烟氧化活性的影响。结果表明：随着热解温度的升高，2 种生物质碳烟的氧化活性表现出不同趋势，即木屑碳烟的氧化活性提高，而麦秆碳烟的氧化活性降低；麦秆相对木屑具有显著高的碱金属(主要为 KCl)含量；水洗碳烟的氧化活性明显降低，表明 KCl 颗粒可以显著促进碳烟的氧化；X 射线衍射(XRD)及粒径分析显示，随着热解温度的提高，2 种生物质碳烟的石墨化程度提高，单个颗粒的几何平均粒径变小。因此认为，木屑碳烟的活性主要受碳烟粒径的影响，而麦秆碳烟由于其中含有明显多的碱金属颗粒(绝大部分为 KCl)，其活性受碱金属盐和粒径、内部结构等的综合作用。

关键词：生物质；热解温度；碳烟；氧化活性；碱金属
中图分类号：TK123 **文献标志码**：A
DOI：10.7652/xjtuxb202008003 **文章编号**：0253-987X(2020)08-0020-08
OSID 码

Influences of Formation Temperature and Potassium Salts on Oxidation Reactivity of Soot from Biomass Pyrolysis

LI Yan[1,2], TAN Houzhang[1], LIU Yuanyi[2], WANG Xuebin[1]
(1. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Shaanxi Qin Long Electric Power Co. Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: Straw and woody biomasses are pyrolyzed in an entrained flow reactor at 1 000、1 100、1 200、1 300 ℃ to generate soot particles and to study the oxidation reactivity of soot produced from biomass. Thermogravimetric analysis is used to study the influences of pyrolysis temperature and potassium salts on oxidation reactivity of soot particle. Results show that the oxidation activity of soot from two biomasses has different trends with the increase of pyrolysis temperature, and the oxidation activity of woody soot increases while that of straw soot decreases. The potassium content (mainly KCl) of straw is significantly higher than that of woody biomass. The significantly reduced oxidation activity of water-washed soot indicates that KCl can significantly promote soot oxidation. X-ray diffraction and particle size analysis show that the degree of graphitization of both biomass soots increases with the increasing of pyrolysis temperature. Meanwhile the geometric mean particle size of primary soot particles decreases. It is

收稿日期：2020-02-09。 **作者简介**：李艳(1984—)，女，博士生；谭厚章(通信作者)，男，教授，博士生导师。 **基金项目**：国家自然科学基金资助项目(51876162)。
网络出版时间：2020-04-16 **网络出版地址**：http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20200416.1345.002.html

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

concluded that the oxidation reactivity of soot from woody biomass is dominated by particle sizes. The activity of soot from straw biomass with high potassium content is affected by the combination of alkali metal salt, particle size, and internal structure.

Keywords: biomass pyrolysis; formation temperature; soot; oxidation reactivity; potassium chloride

焦油是制约生物质热解气化技术的关键问题之一，而裂解可以消除焦油的影响，包括热裂解和催化裂解。前者通过提高气化裂解的温度使焦油自行裂解，通常需要将温度提高至 1 200 ℃以上。后者则使用催化剂使焦油在较低的温度下降解。无论是热裂解还是催化裂解，均会产生碳烟。碳烟的形成不仅会降低能量的转换效率，而且因其粒径细小，很容易造成催化剂失活并影响后续除尘。生物质碳烟的形成机理非常复杂，至今还不明确。碳烟的物理、化学特性与其生成过程密切相关，研究生物质热解碳烟的微观结构及氧化活性等对揭示生物质碳烟颗粒物生成、演化机理及排放控制具有重要意义。

目前有关生物质碳烟微观结构与氧化活性关系的文献非常有限，且大部分研究集中在气体火焰与汽车发动机、内燃机碳烟等[1-3]。研究表明，碳烟的氧化活性受颗粒微观结构、粒径、表面官能团和灰分的影响[4-5]。相比气体燃料碳烟，生物质碳烟具有更高的灰分含量和更广泛的粒径分布范围，同时其微观结构也不一致[6-7]，因此，其氧化活性必然和发动机碳烟有所差异。来自气体碳烟领域的研究表明，提高反应温度有助于提高碳烟颗粒的石墨化程度，从而降低其活性[8]。然而，Septien、Qin、Trubetskaya、Wiinikka 等的研究均发现，随着热解气化温度的提高，生物质碳烟的氧化活性反而增加[9-12]；Trubetskaya 等的研究表明这是碳烟颗粒的比表面积增大所致[11]；Wiinikka 等的研究则表明，随着温度的提高碳烟颗粒逐渐被氧气氧化，形成了更为松散的结构[12]。

生物质通常有较高含量的碱金属，在热利用过程中受热挥发，随后冷凝和碳烟颗粒混杂在一起。颗粒的主要形式包括 KCl、K_2SO_4、KOH、K_2CO_3 等。在焦炭催化气化和汽车尾气碳烟催化燃烧领域，均发现在催化剂中添加碱金属可以起到促进焦炭、碳烟氧化、气化的作用[13-15]，有些碱金属盐本身也具有良好的催化氧化性能，如 K_2CO_3、K_2NO_3、KOH[16]。然而生物质释放的钾盐很大部分以 KCl 形式存在，有关 KCl 对碳烟氧化活性的影响到目前结论还不统一。一些研究表明，KCl 的添加对发动机碳烟氧化具有促进作用[17-18]，而另一些研究则表明添加 KCl 并未促进碳烟氧化[19]。

本文以高灰分的小麦麦秆和低灰分的杨树木屑为研究对象，收集不同热解温度下生成的碳烟产物，并对其微观结构、粒径分布、氧化活性等物理、化学特性进行分析。本文主要研究以下问题：①生物质碳烟氧化活性的决定性影响因素；②KCl 对碳烟氧化活性的影响。

1　实验材料与方法

1.1　原料制备

碳烟来自生物质一维沉降炉热解。一维沉降炉热解装置及条件见文献[20]，气体在炉内的停留时间大约为 2～4 s。采用 $PM_{2.5}$ 旋风切割器除去大的焦炭颗粒，小的碳烟颗粒通过切割器由后期滤膜过滤器收集。滤膜采用金属纤维滤膜，精度满足碳烟过滤的要求。整个采样管路温度设为 230 ℃，以除去大部分热解焦油的冷凝对碳烟颗粒的影响。改变热解温度，获得不同温度条件生成的碳烟样品。所获得的生物质碳烟样品均为相同实验条件下多次热解实验的混合样品，具有代表性。生物质原料采用小麦麦秆和杨树木屑，以对比碱金属对碳烟特性的影响。生物质原料采集后进行粉碎、破碎处理，筛选出粒径小于 200 μm 的原料烘干备用。2 种生物质原料的元素、工业分析见文献[20]，麦秆灰分的质量分数为 9.93%，木屑的为 2.89%，灰分分析结果见表 1，可见麦秆灰分中以 K 和 Si 为主，而木屑灰分以 Ca、K 为主。

表 1　2 种生物质灰分组分对比

灰分的组分	质量分数/%	
	麦秆	木屑
K_2O	29.81	23.91
CaO	19.00	55.41
SiO_2	29.72	6.63
Fe_2O_3	5.59	4.54
Cl	8.16	0.47
S	2.43	1.69
P_2O_5	1.83	3.95
Al_2O_3	1.39	1.23

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.2 碳烟粒径分析

采用 JEOL 7800F 场发射扫描电子显微镜(TEM)记录碳烟的微观形貌。根据 TEM 的照片采用 Nano measure 1.2 软件对碳烟原生粒子的粒径进行统计分析。透镜拍摄时,碳烟样品以二氯甲烷为溶剂,经过数次超声、离心等步骤的处理。

1.3 XRD 测试

采用 PANalytical X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD)对碳烟的晶相进行检测。XRD 的检测条件为:CuKa 辐射,管电压 40 kV,电流 40 mA,入射光波长 0.154 059 80 nm,步长 0.02°,扫描范围 10°~60°,扫描速率 2(°)/min。在此条件下,标准的石墨晶体在 26.5°和 44°处具有较高强度的衍射峰,分别对应晶体的 002 晶面和 100 晶面。碳烟的石墨化程度低,造成 2 个位置的衍射线强度低、线型宽化,并且位置有所偏移。根据对峰型的定量分析获得晶体结构参数,从而反映样品的结晶程度。采用布拉格(Bragg)方程和谢乐(Scherrer)公式计算层间距 d_{002}、堆垛高度 L_c、片层直径 L_a 和片层数 N[21-22]。

$$d_{002}=\frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \tag{1}$$

式中:λ 为入射波长,$\lambda=1.540\ 598\times10^{-10}$ m;θ 为掠射角(2θ 为衍射角);下标 002 为衍射峰的峰位。

$$L_c=\frac{K_1\lambda}{\beta_{002}\cos\theta_{002}} \tag{2}$$

式中:β 为衍射峰的半高宽;$K_1=0.89$。

$$L_a=\frac{K_2\lambda}{\beta_{100}\cos\theta_{100}} \tag{3}$$

$$N=\frac{L_c+d_{002}}{d_{002}} \tag{4}$$

式中:$K_2=1.84$;下标 100 为衍射峰的峰位。

1.4 碳烟氧化活性分析

碳烟的氧化活性在德国耐驰热分析天平(Netzsch STA-409PC)上进行。非等温线性升温速率为 10 K/min,加热至 1 000 ℃时样品质量约为 3 mg。实验采用氧气、氮气气氛,氧气体积分数为 10%,总气体流量为 200 mL/min。根据碳烟氧化失重曲线,选取 TG 曲线上的起始温度 T_i、结束温度 T_f 和质量损失峰值温度 T_p 作为反应特征温度,相关温度的求取方法如图 1 所示。

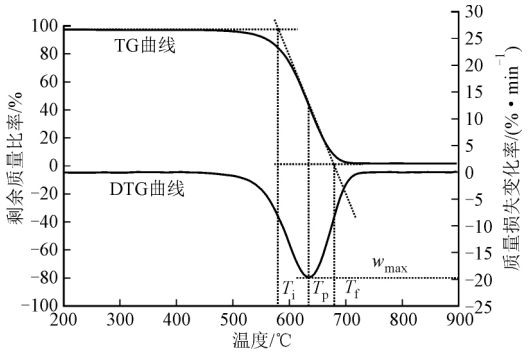
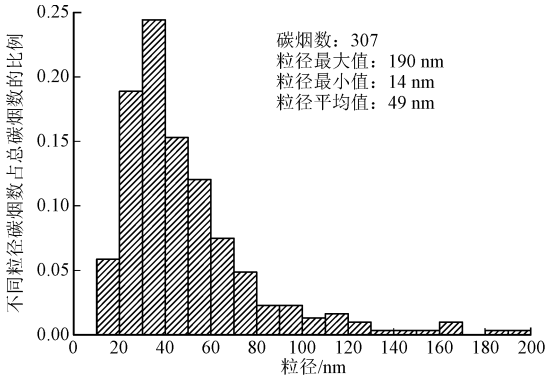


图 1 热重曲线特征参数的求取

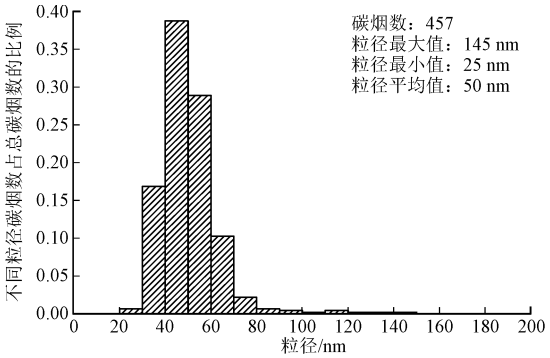
2 结果与讨论

2.1 粒径分布

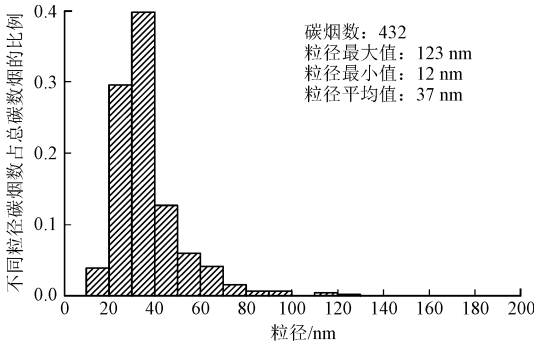
2 种生物质热解产生的碳烟的粒径分布如图 2 所示。可见碳烟的粒径分布范围在 10~200 nm,绝大部分粒子粒径小于 150 nm,碳烟的几何平均粒径在 30~50 nm。随着生成温度的增加,2 种生物质碳烟的几何平均粒径由 50 nm 左右减小至 35 nm 左右,说明温度提高,挥发分经历更剧烈的二次裂解



(a)麦秆(1 100 ℃)

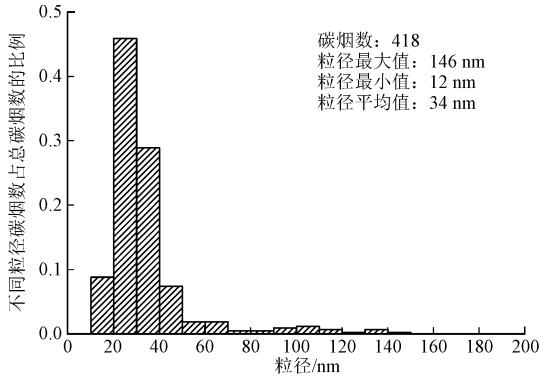


(b)木屑(1 100 ℃)



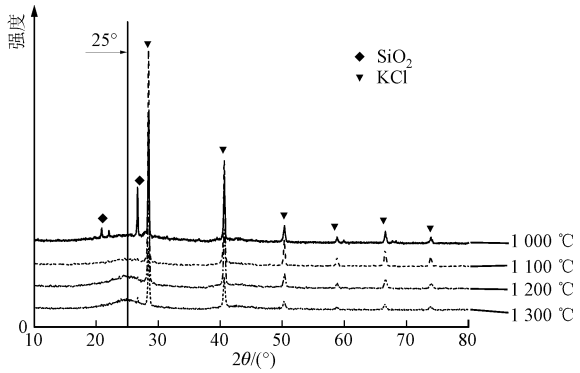
(c)麦秆(1 300 ℃)

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

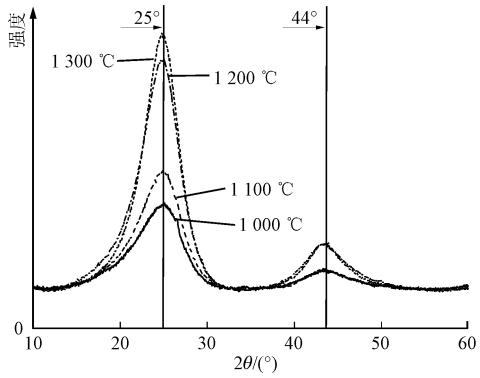


(d)木屑(1 300 ℃)

图 2　2 种生物质热解碳烟原生粒子的粒径分布



(a)麦秆



(b)木屑

图 3　不同热解温度下生物质碳烟的 XRD 分析

形成更多的小分子碳氢产物，碳烟更多地为这些小分子的裂解产物。研究表明，在相同条件下，由小分子碳氢化合物形成的碳烟粒径普遍小于大分子多环芳烃(PAHs)形成的碳烟，并且碳烟结构具有更好的规整度[23-24]，碳烟更难氧化。

2.2　XRD 分析

2 种生物质热解碳烟的 XRD 结构分析如图 3 所示。可以看出，麦秆碳烟中混杂了大量的 KCl 晶体，使得碳烟的无定型结构不明显，但是仍然可以看出随着热解温度的升高，麦秆碳烟在 25°左右的衍射峰峰型变得尖锐。木屑热解碳烟由于没有 KCl 的干扰，尖锐趋势更加明显。

根据谢乐公式计算的晶型参数如表 2 所示。可见，生物质热解产生的碳烟晶片之间的间距在 0.352～0.370 nm，与完整石墨晶体(平均间距 0.333 4 nm)差异较大，说明碳烟的晶体结构还很不成熟。随着热解温度的升高，堆垛高度 L_c 变高，片层直径 L_a 增大，片层数 N 增加，说明随着生成温度的升高，碳烟的晶体结构趋于“成熟”。这符合碳烟成长的一般过程，即碳烟在成核、表面生长、凝并和团聚过程中，碳烟内部各种无序的结构逐渐消失，较短的、无方向性的微晶结合成较长的、具有一定方向性的有序微晶，导致成熟态的碳烟颗粒具有较高的石墨化程度。

表 2　不同热解温度下碳烟晶体的结构参数

热解温度/℃	层间距 d_{002}/nm		堆垛高度 L_c/nm		片层直径 L_a/nm		片层数 N	
	麦秆	木屑	麦秆	木屑	麦秆	木屑	麦秆	木屑
1 000	0.369 9	0.352 9	1.07	1.54	—	4.71	3.9	5.3
1 100	0.353 5	0.355 7	1.27	1.59	—	5.01	4.6	5.5
1 200	0.356 8	0.355 6	1.53	1.73	3.37	5.18	5.3	5.9
1 300	0.357 9	0.356 4	1.69	1.88	3.89	5.38	5.7	6.3

注：“—”由于衍射峰不明显该参数无法通过计算获得。

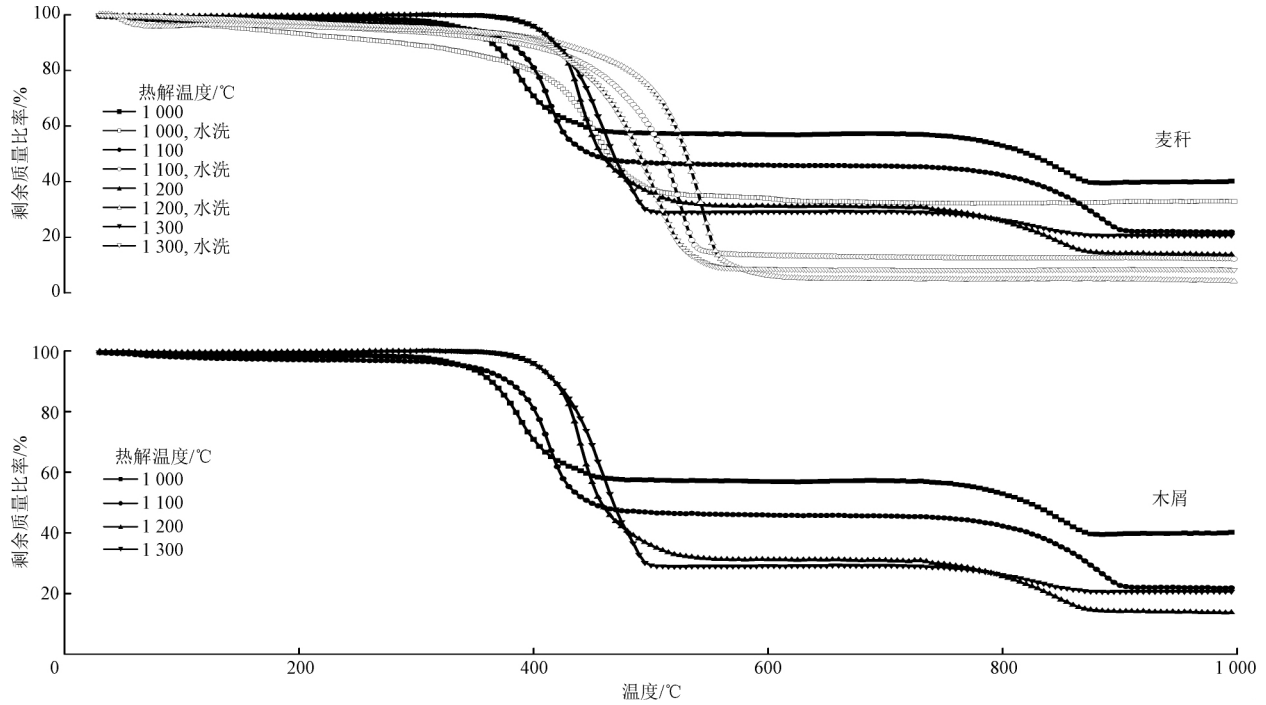
2.3　氧化活性及分析

生物质热解碳烟的 TG 和 DTG 曲线如图 4 所示。根据图 4 获得的热重曲线特征参数见表 3。

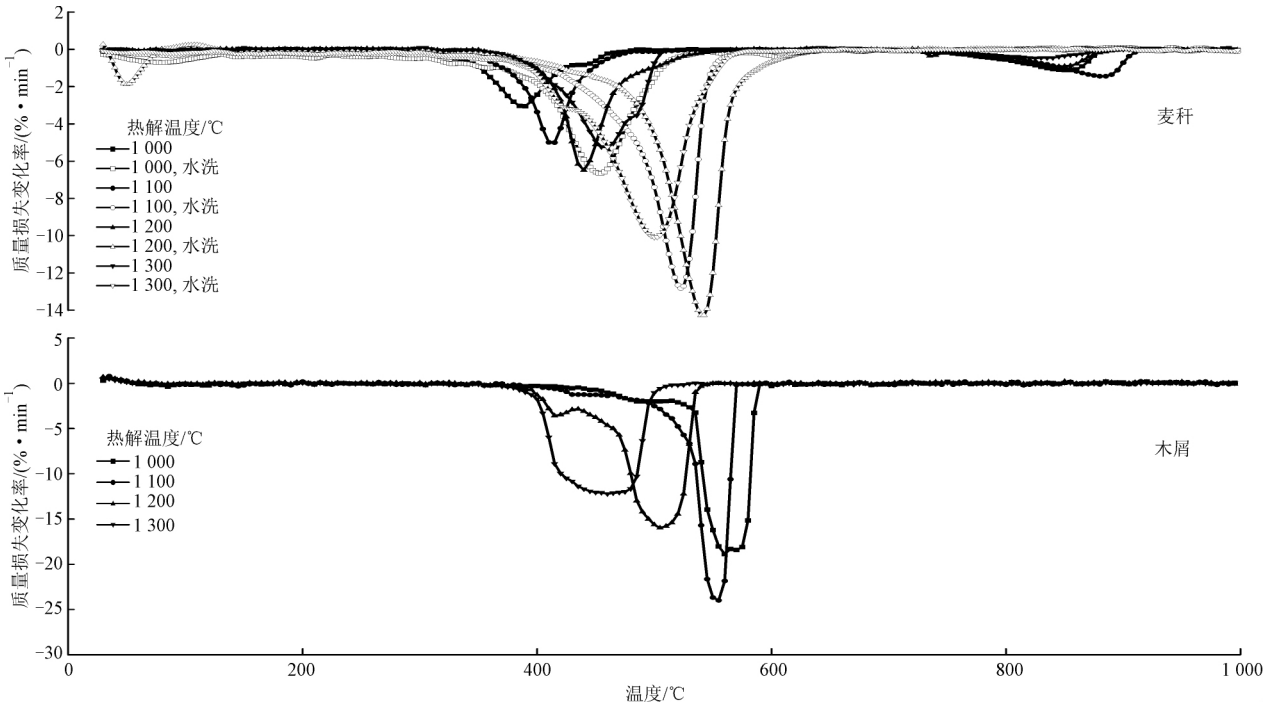
400～600 ℃区间的失重峰为碳的燃烧峰。由图 4 可见，木屑碳烟在初始几个温度下的活性明显低于麦秆碳烟，其 1 000 ℃的 T_i 等特征温度较麦秆碳烟高出近 140 ℃。随着反应温度的升高，麦秆碳烟和木屑碳表现出 2 种完全不同的趋势，麦秆碳烟随着生成温度的升高，曲线向右移，说明其氧化活性减弱；而木屑碳烟随生成温度的升高，曲线向左移，说明其氧化活性增强，最终 2 种生物质碳烟的活性差距较小。与木屑碳烟的氧化曲线对比发现，在

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

800～900 ℃区间麦秆碳烟还存在一个明显的失重峰。结合XRD测试结果(图3a麦秆碳烟中发现了明显的KCl晶体),800～900 ℃正好处在KCl的挥发温度区间,因此判定该失重峰为KCl挥发所致。木屑由于本身含有的K、Cl元素含量低,碳烟中含有的KCl含量较低,XRD、热重分析均未检测出KCl信号峰。对含KCl的麦秆碳烟进行水洗,对水洗之后的碳烟进行氧化活性测试,结果如图4所示。发现所有水洗碳烟样品均发生了不同程度地右移,表明碳烟的氧化活性变差。



(a)TG曲线



(b)DTG曲线

图4 2种生物质沉降炉热解碳烟的TG及DTG曲线

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　生物质携带流反应器碳烟氧化热重曲线特征参数

参数	1 000 ℃		1 100 ℃		1 200 ℃		1 300 ℃	
	麦秆	木屑	麦秆	木屑	麦秆	木屑	麦秆	木屑
T_i/℃	376.8	422.3	447.2	440.8	542.4	538.4	438.1	421.8
T_p/℃	444.0	442.8	470.4	489.06	573.4	560.9	485.6	469.3
T_f/℃	466.4	463.2	498.9	514.2	583.3	570.4	505.4	492.7
W_{max}/(%·min^{-1})	−4.14	−11.61	−11.81	−9.55	−20.00	−23.59	−15.56	−12.89
w_C/%	41.46	51.43	68.53	70.50	97.61	93.20	100	100
w_{KCl}/%	17.20	23.47	16.94	8.60	0	0	0	0
w_r/%	40.04	21.86	13.65	20.75	2.39	6.80	0	0

注：W_{max}为最大质量损失变化率；w_C、w_{KCl}、w_r 分别为热重法获得的碳烟中含碳物质、KCl 和剩余物质的质量分数。

2.4　讨论

碳烟的氧化活性主要受碳烟内部结构、粒径及其混合的杂质灰分的影响，这些因素随生成温度变化从而影响碳烟的氧化活性。由上文对碳烟特性的表征可见，随着热解温度的升高，麦秆碳烟和木屑碳烟越来越趋向于“石墨化”，可使碳烟的氧化活性降低；碳烟粒径变小，可使碳烟的氧化活性提高；灰分对碳烟活性的影响需具体讨论。木屑碳烟随生成温度的升高其氧化活性增强，说明相比碳烟本身内部结构的影响，粒径对木屑碳烟活性的影响起决定性的作用。木屑碳烟的活性变化趋势和 Santiago、Qin、Trubetskaya、Wiinikka 等的研究结果[9-12]一致，但麦秆碳烟的氧化活性随温度的升高而变差。在 Trubetskaya 等的研究中，麦秆、苜蓿杆等草本生物质热解碳烟活性的变化趋势和木本植物并无差别[11]，这可能和麦秆中灰分含量有关。本文中的麦秆灰分含量高，近 10%（文献[16]中麦秆灰分为 4.1%）。Trubetskaya 等研究了生物质中钾盐对碳烟 CO_2 气化活性的影响，结果表明钾盐可促进碳烟的气化活性，由于其原料中 Cl 元素的含量很低，因此碳烟中的钾盐主要以 KOH、KCl、$KHCO_3$ 和 K_2CO_3 形式存在；XPS 结果表明，钾并未与碳烟形成 K—O—C 结构[11]。作者将钾的催化作用主要归因于 K_2CO_3 对 C 的氧化作用。在本文中，原料的 Cl^- 含量很高，K^+ 首先和 Cl^- 结合形成 KCl。采用离子色谱（IC）对麦秆碳烟水洗液中的 K^+ 和 Cl^- 的含量进行测定，根据单位质量碳烟中 K^+ 的质量分数（w_{K^+}）和 Cl^- 的质量分数（w_{Cl^-}）之比 $n(K^+/Cl^-)$ 为 1∶1，定量计算颗粒物中 KCl 的质量分数（w'_{KCl}），结果见表 4。将结果与通过热重分析所得 KCl 的质量分数（表 4 中的 w_{KCl}）比较，可见两者差别不大，证明碳烟样品中的 K 大部分是以 KCl 的形式存在，剩余的 K 以相对高沸点的硅铝酸盐的形式存在。XRD 和热重分析也可以证明这一点。去除麦秆碳烟颗粒中的 KCl 颗粒，发现碳烟的氧化活性变差，说明 KCl 对碳烟的氧化活性同样具有促进作用。Wang 等对麦秆原料进行水洗，对比水洗麦秆碳烟和原麦秆碳烟的活性发现，水洗麦秆碳烟的活性降低，并且其将 KCl 等钾盐负载于碳烟颗粒上，发现负载了钾盐颗粒的碳烟具有更高的活性[25]。

表 4　水洗法获得的碳烟中 KCl 含量对比

热解温度/℃	w_{K^+}/(g·kg^{-1})	w_{Cl^-}/(g·kg^{-1})	n(K$^+$/Cl$^-$)	w'_{KCl}/(g·kg^{-1})	w_{KCl}/(g·kg^{-1})
1 000	72.1	74.3	0.88	137.6	172.0
1 100	159.4	123.9	1.17	260.0	234.7
1 200	97.2	86.1	1.03	180.6	169.4
1 300	64.9	47.0	1.25	98.7	86.0

钾盐对碳烟的催化燃烧机制比较复杂[26]，“氧溢流机制”是一种研究较多的机制，即电子通过钾活性位由碳烟传递给氧气，最终形成 CO_2[27]。Li 等的研究表明，凡是可以提供 K^+ 的均可以起到活性位的作用，而不限于 K_2CO_3[27]。作者研究发现，麦秆碳烟夹杂的大量 KCl 颗粒呈亚微米级（<200 nm）。这些 KCl 颗粒在碳烟燃烧的过程中由于局部受热而表面熔融形成 K^+，从而形成活性位点，传递电子。

由上分析可知，由于麦秆碳烟中含有明显多的 KCl 颗粒，因此，麦秆碳烟的氧化活性受到内部结构、颗粒粒径以及碱金属盐的综合影响，随着热解温度的提高而降低。

3　结　论

（1）随着热解温度的升高，生物质热解产生的碳烟结构更为致密，石墨化程度提高；同时单个颗粒的几何平均粒径变小，表明由小分子碳氢化合物裂解产生的碳烟数量增多。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(2)随着碳烟生成温度的提高,木屑碳烟的氧化活性提高。与碳烟内部微观结构的影响相比,粒径对木屑碳烟的活性具有决定性的作用。由于麦秆碳烟含有明显多的碱金属颗粒(绝大部分为 KCl),因此其活性受这些碱金属盐和粒径、内部结构等的综合作用,总体而言,麦秆碳烟的氧化活性随碳烟生成温度的提高而变差。

(3)生物质热解产生的 KCl 颗粒可以明显促进碳烟的氧化。原因可能是,在碳烟燃烧过程中 KCl 颗粒局部受热表面熔融形成 K^+,从而形成活性位点,起到传递电子的作用,加速了碳和氧的氧化还原反应。

参考文献:

[1] ESS M N, BLADT H, MÜHLBAUER W, et al. Reactivity and structure of soot generated at varying biofuel content and engine operating parameters [J]. Combustion and Flame, 2016, 163: 157-169.

[2] TIGHE C J, TWIGG M V, HAYHURST A N, et al. The kinetics of oxidation of diesel soots and a carbon black (Printex U) by O_2 with reference to changes in both size and internal structure of the spherules during burnout [J]. Carbon, 2016, 107: 20-35.

[3] 李浩, 宋崇林, 宋金瓯, 等. 柴油机碳烟缸内氧化特性的研究 [J]. 内燃机学报, 2011, 29(6): 510-514.
LI Hao, SONG Chonglin, SONG Jinou, et al. Study of the oxidation behavior of in-cylinder diesel soot [J]. Transactions of CSICE, 2011, 29(6): 510-514.

[4] MÜHLBAUER W, ZÖLLNER C, LEHMANN S, et al. Correlations between physicochemical properties of emitted diesel particulate matter and its reactivity [J]. Combustion and Flame, 2016, 167: 39-51.

[5] GAO Jianbing, MA Chaochen, XING Shikai, et al. A review of fundamental factors affecting diesel PM oxidation behaviors [J]. Science China Technological Sciences, 2018, 61(3): 330-345.

[6] KURIAN V, MAHAPATRA N, WANG B, et al. Analysis of soot formed during the pyrolysis of Athabasca oil sand asphaltenes [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(10): 6823-6831.

[7] TRUBETSKAYA A, JENSEN P A, JENSEN A D, et al. Effect of fast pyrolysis conditions on biomass solid residues at high temperatures [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 143: 118-129.

[8] 宋崇林, 李博, 马翔, 等. 火焰温度对碳烟微观结构和氧化活性的影响 [J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2015, 48(6): 535-541.
SONG Chonglin, LI Bo, MA Xiang, et al. Effect of flame temperature on the microstructure and oxidation reactivity of soot particles [J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2015, 48(6): 535-541.

[9] SEPTIEN S, VALIN S, DUPONT C, et al. Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1000—1400 ℃) [J]. Fuel, 2012, 97: 202-210.

[10] QIN K, LIN W G, FAESTER S, et al. Characterization of residual particulates from biomass entrained flow gasification [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(1): 262-270.

[11] TRUBETSKAYA A, JENSEN P A, JENSEN A D, et al. Effects of several types of biomass fuels on the yield, nanostructure and reactivity of soot from fast pyrolysis at high temperatures [J]. Applied Energy, 2016, 171: 468-482.

[12] WIINIKKA H, TOTH P, JANSSON K, et al. Particle formation during pressurized entrained flow gasification of wood powder: effects of process conditions on chemical composition, nanostructure, and reactivity [J]. Combustion and Flame, 2018, 189: 240-256.

[13] HERNÁNDEZ-GIMÉNEZ A, CASTELLÓ D, BUENO-LÓPEZ A. Diesel soot combustion catalysts: review of active phases [J]. Chemical Papers, 2014, 68(9): 1154-1168.

[14] 庞克亮, 向文国, 赵长遂, 等. 钾盐对煤焦 CO_2 气化反应特性的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 2007, 13(1): 63-66.
PANG Keliang, XIANG Wenguo, ZHAO Changsui, et al. Gasification of coal char-CO_2 in the presence of potash [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2007, 13(1): 63-66.

[15] 梁鹏, 张桂臻, 王季秋, 等. 柴油车尾气碳烟颗粒物催化燃烧催化剂的最新研究进展 [J]. 环境工程学报, 2008, 2(5): 577-585.
LIANG Peng, ZHANG Guizhen, WANG Jiqiu, et al. Latest progress in catalysts for the catalytic combustion of diesel soot particulates [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(5): 577-585.

[16] 肖正航, 唐勇, 卓建坤, 等. 煤粉燃烧初期碱金属与碳烟相互作用的研究 [J]. 工程热物理学报, 2017, 38(2): 399-405.
XIAO Zhenghang, TANG Yong, ZHUO Jiankun, et al. Study on soot-sodium interaction in the initial stage during pulverized coal combustion [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2017, 38(2): 399-405.

(下转第 49 页)

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[11] WU H, KUO C H, HUANG M H. Seed-mediated synthesis of gold nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to trisoctahedral and rhombic dodecahedral structures [J]. Langmuir, 2010, 26(14): 12307-12313.

[12] **陶文铨. 数值传热学** [M]. 2 **版. 西安：西安交通大学出版社**, 2001: 23.

[13] OTANICAR T P, PHELAN P E, GOLDEN J S. Optical properties of liquids for direct absorption solar thermal energy systems [J]. Solar Energy, 2009, 83(7): 969-977.

[14] NATARAJAN E, SATHISH R. Role of nanofluids in solar water heater [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2009, 45: 1-5.

[15] QIN C Y, KANG K, LEE I, et al. Optimization of the spectral absorption coefficient of a plasmonic nanofluid for a direct absorption solar collector [J]. Solar Energy, 2018, 169: 231-236.

[16] BOHREN C F. Huffman: absorption and scattering of light by small particles [EB/OL]. [2019-11-13]. https://www.researchgate.net/publication/243700653_Huffman_Absorption_and_Scattering_of_Light_by_Small_Particles.

[17] **米凤文. 激光衍射粒度分析仪粒度分布求解方法的研究** [J]. **光子学报**, 1999, 28(2): 151-154.
MI Fengwen. The laser diffraction particle size analyzer for methods to calculate particle size distribution [J]. Acta Photonica Sinica, 1999, 28(2): 151-154.

[18] PRASHER R. Thermal radiation in dense nano-and microparticulate media [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(7): 074316.

[19] STREED E R, HILL J E, THOMAS W C, et al. Results and analysis of a round robin test program for liquid-heating flat-plate solar collectors [J]. Solar Energy, 1979, 22(3): 235-249.

[20] OTANICAR T, PHELAN P E, PRASHER R, et al. Nanofluid-based direct absorption solar collector [J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2010, 2(3): 033102.

（编辑　亢列梅）

（上接第 26 页）

[17] RINKENBURGER A, TORIYAMA T, YASUDA K, et al. Catalytic effect of potassium compounds in soot oxidation [J]. ChemCatChem, 2017, 9(18): 3513-3525.

[18] CHEN Hui, ZHANG Yexin, ZHANG Jian. Dipole-moment-driven diesel soot oxidation in the presence of alkali metal chlorides [J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(4): 970-974.

[19] ANEGGI E, LEITENBURG C D, DOLCETTI G, et al. Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals [J]. Catalysis Today, 2008, 136(1/2): 3-10.

[20] LI Yan, TAN Houzhang, WANG Xuebin, et al. Characteristics and mechanism of soot formation during the fast pyrolysis of biomass in an entrained flow reactor [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(11): 11477-11488.

[21] FAN X L, YANG F, ZHANG W, et al. Variation of the crystalline structure of coal char during pyrolysis and its effect on gasification reactivity [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(4): 395-398.

[22] YEHLIU K, VANDER WAL R L, ARMAS O, et al. Impact of fuel formulation on the nanostructure and reactivity of diesel soot [J]. Combustion and Flame, 2012, 159(12): 3597-3606.

[23] VANDER WAL R L, TOMASEK A J. Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions [J]. Combustion and Flame, 2004, 136(1/2): 129-140.

[24] YEHLIU K, VANDER WAL R L, ARMAS O, et al. Impact of fuel formulation on the nanostructure and reactivity of diesel soot [J]. Combustion and Flame, 2012, 159(12): 3597-3606.

[25] WANG Xuebin, LI Shuaishuai, ADEOSUN A, et al. Effect of potassium-doping and oxygen concentration on soot oxidation in O_2/CO_2 atmosphere: a kinetics study by thermogravimetric analysis [J]. Energy Conversion and Management, 2017, 149: 686-697.

[26] VAN SETTEN B A A L, MAKKEE M, MOULIJN J A. Science and technology of catalytic diesel particulate filters [J]. Catalysis Reviews, 2001, 43(4): 489-564.

[27] LI Qian, WANG Xiao, XIN Ying, et al. A unified intermediate and mechanism for soot combustion on potassium-supported oxides [J]. Scientific Reports, 2015, 4(1): 4725.

（编辑　亢列梅）

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net