

面向数字孪生技术的农林废弃物热解焦炭 气化反应性理论模型研究

钱博一^{1,2}, 宋谦石^{1,2,*}, 薛耀明^{1,2}, 汪小憨^{1,2}, 黄经春³, 乔瑜³

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学技术大学 能源科学与技术学院, 安徽 合肥 230026; 3. 华中科技大学 煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 开发农林废弃物热转化过程的数字孪生系统是实现其高值化利用的关键环节。其中, 构建高精度、快响应的理论映射模型是实现驱动数字孪生系统的核心, 也是当前学术界亟待攻克的难题。针对这一科学问题, 本研究开发了一种面向数字孪生技术的焦炭气化反应性理论映射模型。该模型基于简单碰撞理论, 构建了结合孔隙结构演变、无机元素催化/抑制作用的农林废弃物热解焦炭气化反应性理论模型, 对比了 4 种热解焦炭样品在不同气化温度下的实验数据与模型计算值, 预测准确率达 90% 以上, 验证了模型在 H₂O 气氛下预测的适用性与准确性。研究发现, 在 725~800 °C 的温度区间内, 不同种类样品在 H₂O 气氛下的焦炭气化速率是 CO₂ 气氛下的 3.16~76.52 倍, 这主要归因于活性中间体的催化增强作用。此次, 对不同无机元素在不同气氛下的作用效果进行了定量表征, 发现具有催化作用的 Fe、抑制作用的 Si、Al 3 种无机元素在 CO₂/H₂O 气氛下的作用效果差异显著, Fe 在 CO₂ 气氛下的催化作用效果显著高于 H₂O 气氛, Si、Al 在 2 种气氛下的作用强弱则表现出完全相反的趋势。气氛变化诱导形成不同的含氧化合物结构, 使得元素赋存形态和表面化学键连接结构发生变化进而影响焦炭活性。该研究可为农林废弃物热转化过程数字孪生技术的开发提供理论映射模型支持。

关键词: 数字孪生; 农林废弃物; 热解焦炭; 气化反应性; 理论映射模型; CO₂/H₂O; 无机元素
中图分类号: X705 文献标识码: A

Digital Twin-Based Theoretical Model of Pyrolytic Char Gasification Reactivity for Agricultural and Forestry Waste

QIAN Boyi^{1,2}, SONG Qianshi^{1,2,*}, XUE Yaoming^{1,2}, WANG Xiaohan^{1,2},
HUANG Jingchun³, QIAO Yu³

(1. *Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;*
2. *School of Energy Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;*
3. *State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

Abstract: To construct a digital twin of the gasification process for agricultural and forestry waste and enable real-time analysis and prediction of the gasification reaction rate, a fast-response theoretical model suitable for the analysis and prediction layer of the digital twin system was established based on simple collision theory. This model accounts for factors such as pore structure, reaction conditions, and the catalytic or inhibitory effects of inorganic elements. With input parameters including feedstock characteristics (proximate/ultimate analysis, inorganic element content, etc.) and operating conditions

收稿日期: 2026-01-21

修回日期: 2026-03-04

接受日期: 2026-03-06

DOI: 10.20078/j.eep.20260309

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52206285); 广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2024A1515011639)

第一作者: 钱博一(2000—), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要研究方向为固废热化学转化过程。E-mail: qianby@ms.giec.ac.cn

*通讯作者: 宋谦石(1994—), 男, 河南许昌人, 副研究员, 主要研究方向为固废热化学转化研究。E-mail: songqs@ms.giec.ac.cn

(temperature, atmosphere, etc.), the model can rapidly predict the gasification reaction rate of char in the kinetics-controlled zone. Within the digital twin system, this model serves as the core simulation module, capable of mapping the physical gasification process in real time using offline data. Its applicability across various biomass samples under different conditions has been validated through experimental testing. The results show that, within the temperature range of 725–800 °C, the model's predictions of gasification reactivity under CO₂ and H₂O atmospheres closely match the experimental values. The model achieves a prediction accuracy of over 90% and demonstrates generalizability across different types of char samples, indicating its reliability as a simulation module for digital twins. Compared to the CO₂ atmosphere, the gasification rate of char is significantly higher in the H₂O atmosphere, primarily due to the stronger diffusivity of H₂O and the catalytic promotion by active intermediates. The gasification rate of char in the H₂O atmosphere is 3.16–76.52 times higher than that in the CO₂ atmosphere, depending on the sample type. Under CO₂/H₂O gasification conditions, the catalytic or inhibitory effects of inorganic elements (Fe, Si, Al) vary significantly, mainly due to the formation of various oxygen-containing compounds induced by the specific atmosphere. These changes alter the occurrence forms of elements and the surface chemical bond structures, thereby affecting gasification reactivity. The quantitative effects of these inorganic elements were characterized through the model. The theoretical mapping model of char gasification reactivity developed in this study enriches the theoretical framework of biomass thermochemical conversion and provides fast-response model support for the development of digital twin technology for agricultural and forestry waste in the thermal conversion of agricultural and forestry waste. The model is applicable to reaction conditions within the kinetics-controlled zone. Under non-ideal conditions, diffusion and combined kinetic-diffusion control mechanisms dominate the thermochemical conversion process. To further refine the model, the effects of diffusion mechanisms need to be incorporated. For the complex system of solid waste thermal conversion, using a highly reliable simplified theoretical model as a foundation—combined with big data, machine learning, and other advanced techniques—may offer a reasonable approach for model construction in future digital energy systems.

Keywords: Digital twin; Agricultural and forestry waste; Pyrolytic char; Gasification reactivity; Theoretical mapping model; CO₂/H₂O; Inorganic elements

0 引 言

数字孪生技术最早由美国国防部提出,主要用于航空航天飞行器的健康维护与保障。数字孪生是以数字化方式创建物理实体的虚拟实体,借助历史数据、实时数据以及算法模型等,模拟、验证、预测、控制物理实体全生命周期过程的技术手段^[1]。该技术可应用于产品设计、智能制造、医学分析、工程建设等众多领域,然而在能源转化领域尚缺乏相关应用。构建面向能源转化领域的数字孪生系统,能够实现预测潜在风险,并保障设备高效稳定运行。数字孪生系统主要特征包括数字化处理、数字化传输、物理过程仿真以及预测未知行为。物理过程仿真是指融入物理规律和机理利用仿真技术对物理世界的动态预测^[2],其中快速

响应、高精度的模型和仿真是创建和运行数字孪生体、保证两个世界实现有效闭环的核心,也是决定孪生系统能否高效运转的速控环节。

农林废弃物作为碳中性的可再生能源,其高值化转化利用是达成“双碳”目标与推进乡村振兴的关键路径^[3-5]。气化是农林废弃物常见的转化方式之一,可以将低品位的燃料转化为高品位的合成气以及高附加值的液体燃料。与农林废弃物热解过程不同,焦炭的气化过程十分缓慢,因此被视为是整个热转化过程的速控步^[6],直接决定了样品在气化炉中的停留时间。由此可见,开展焦炭气化反应性的理论映射模型研究,对于开发农林废弃物热转化领域数字孪生技术具有重要意义^[7]。如图1所示,通过气化反应性机理模型,实现对数据输出的预测及参数输出的控制,再通过数据交

互系统调控农林废弃物的热化学转化过程。

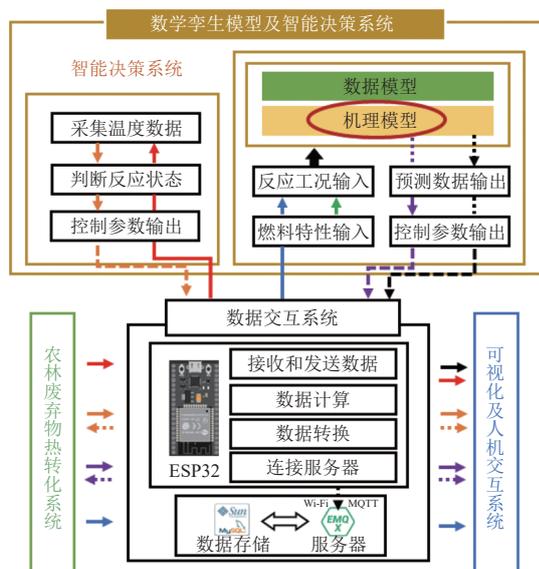


图1 机理模型与数字孪生系统间的关联性关系

Fig. 1 Correlation between the mechanistic models and the digital twin system

目前,国内外研究人员在构建农林废弃物热化学转化过程的模型主要采用2种建模路径或方法。一种是基于详细机理的理论模型^[8-9]。这类模型理论性较强,能够准确揭示分子断键序列、官能团簇释放顺序,其计算结果对于从理论层面阐明农林废弃物热解焦炭的气化过程提供了有利参考。然而,当此类理论模型应用于工业反应器设计或宏观动力学参数求取时,由于需要处理包含数十万个原子的复杂生物质反应体系,计算耗时较长。另一种是通过拟合特定样品气化过程的实验曲线建立的半经验模型^[10-11]。这类模型对特定样品或条件下的焦炭气化反应速率具有良好的预测能力。缺点是泛化能力不足,一旦样品更换或调整工况条件,就必须重新进行实验拟合,以获得适应新条件下的动力学参数。

由于气固反应的复杂性和过程的不确定性,建立焦炭气化反应性理论模型具有挑战。该模型需要考虑样品特性、热解条件、无机元素的催化/抑制作用、气化氛围等因素对炭基质的影响。HAYKIRI ACMA等^[12]研究了5种生物质样品的H₂O气化反应性,研究发现灰分含量低、固定碳含量高的生物质材料具有更好的气化反应性。ZHANG等^[13]研究了热解温度对焦炭质量的影响。结果表明,热解温度的升高不仅降低了焦炭的产率,而且加速了含氧官能团的消耗和整个反应过程中小芳环结构的缩聚。YU等^[14]探究了碱

金属和碱土金属(AAEMs)的含量和化学形式对原位焦炭气化过程中单颗粒形态和焦炭结构演变的影响,研究发现水溶态和离子交换态 AAEMs 抑制了焦炭结构的有序性,进而加速了焦炭的气化反应过程。WANG等^[15]研究了生物质焦炭在CO₂/H₂O及其混合气氛下的气化反应,结果表明焦炭在H₂O气氛下的气化反应速率更快,在混合气氛下,CO₂和H₂O存在竞争机制,共同占据焦炭表面的活性位点。

尽管已有研究人员对样品特性、热解条件、无机元素的催化/抑制作用、气化氛围等因素进行了深入的研究,然而鲜有研究综合考虑这些因素共同作用下的影响,以建立一个可应用于不同样品的焦炭气化反应性理论模型。为构建农林废弃物气化过程的数字孪生体,实现气化反应速率的实时分析与预测,在之前的工作中^[16],基于简单碰撞理论建立了一个适用于数字孪生系统“分析预测层”的快响应理论模型。该模型考虑孔隙结构、反应条件和无机元素的催化/抑制作用等因素,以原料特性(工业/元素分析、无机元素含量等)和工况条件(温度、气氛等)为输入,可快速输出处于动力学控制区域的焦炭气化反应速率预测值。在数字孪生系统中,该模型作为核心仿真模块,能够根据离线数据实时映射物理气化过程,但该模型仅对CO₂气氛进行了验证,能否应用于H₂O气氛尚未明确。

在本研究中,首先使用热重分析仪测定了4种农林废弃物热解焦炭在H₂O气氛下的气化反应性,通过与模型计算值进行比对,评估该模型在H₂O气氛下的适用性。其次考察了焦炭在CO₂/H₂O中气化反应速率的差异,阐明其内在原因。最后,定量比较了CO₂/H₂O气氛下不同无机元素对气化反应的催化与抑制效果,揭示了作用效果随气化氛围变化而产生差异的机理。

1 实验材料和方法

1.1 样品基础特性

为验证模型对不同样品的适用性,选择了4种不同类型的农林废弃物进行实验:木本生物质(桉木)、果壳生物质(玉米芯、核桃皮)和草本生物质(烟秆)。木本生物质样品来自广东惠州的木材加工厂,果壳、草本生物质样品来自河南许昌的农场。4种样品先在105℃下干燥12h,然后粉碎、筛分至粒径小于60μm,再于105℃的烘箱

中干燥 24 h, 最后进行元素组成分析。使用元素分析仪(德国 Elementar, Vario EL Cube)测量样品中的 C、H、N 和 S 元素, O 元素含量通过差减法获得。根据 GB/T 28731—2012 测量标准对生物质样品进行了工业分析。每个样品均进行 3 次工业分析和元素分析测试, 结果取平均值(表 1)。挥发分平均分子质量(M_v), 即单位炭基质的挥发

分相对分子质量, 分子式为 $CH_xO_yN_zS_w$, 通过下式计算:

$$M_v = \left[\frac{w_C - w_{FC}}{w_{FC}} + \frac{w_H}{w_{FC}} + \frac{w_O}{w_{FC}} + \frac{w_N}{w_{FC}} + \frac{w_S}{w_{FC}} \right] \times 12 \text{ g/mol} \quad (1)$$

式中: w 即为样品中工业分析/元素含量的测试值, 以 w_c 为例, 代表样品中 C 元素的含量, %。

表 1 样品的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of the samples

样品	工业分析/(%, 干燥基)			元素分析/(%, 干燥基)					M_v /(g·mol ⁻¹)
	V	FC	A	C	H	N	S	O	
桉木	88.94	11.03	0.03	46.44	5.98	0.03	0.03	47.49	96.78
玉米芯	85.77	12.72	1.51	44.18	6.11	0.10	0.03	48.07	80.93
核桃皮	82.17	16.38	1.45	48.01	6.14	0.37	0.02	44.01	60.21
烟秆	79.65	13.19	7.16	44.90	5.98	1.70	0.01	40.25	72.43

注: V 为挥发分; FC 为固定碳; A 为灰分。

1.2 焦炭制备

选用沉降炉系统制备农林废弃物焦炭是因为在该系统中, 农林废弃物能经历快速热解过程, 挥发分快速析出, 从而更接近工业实际热解过程。装置示意如图 2 所示。热解气氛选用 4 L/min 的氮气, 在每次实验前, 向反应器内通入 10 min 氮气, 以排尽装置中的空气。为了确保完全释放挥发分, 热解温度设定为 800 °C^[17]。每次称取约 5 g 样品, 使用振动给粉装置(日本 SANKI 株式会社, PEF-90AL)以 0.2 g/min 的速率将粉末送入反应器中, 给粉气流为高纯氮气, 流速为 300 mL/min, 炉

膛尾部使用超细玻璃纤维过滤器收集焦炭。

1.3 焦炭气化反应性测试

焦炭的气化反应在热重分析仪(德国耐驰公司, STA449F3)及其 H₂O 系统中进行。实验前, 通过调节反应气体流量、计算 Thiele 模数 < 0.4 消除外扩散/内扩散的影响, 确保气化反应处于动力学控制区域^[18]。实验时, 每次取约 3 mg 的焦炭样品, 均匀平铺在氧化铝坩埚上, 在氮气气氛(流量为 20 mL/min)下, 以 10 °C/min 的升温速率将样品由室温加热至设定温度(725、750、775、800 °C)后恒温 10 min, 待恒温结束后打开控制开关, 切换气氛为 4 g/h 的 H₂O, 随后进行 1 h 的等温气化过程。在相同的反应条件下, 通过放置一个无样品的空白扁平氧化铝盘进行气化反应获得基线数据, 从实验数据中减去基线数据, 以消除其他因素的影响。所有热重实验进行 3 次, 结果取平均值。焦炭转化率 x (%) 通过以下公式计算:

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为气化前样品的初始质量, mg; m_t 为给定反应时间 t 时样品的质量, mg; m_∞ 为反应结束时样品的剩余质量, mg。

气化反应速率 r_c 通过将焦炭的转化率与相应的气化反应时间微分计算获得。

$$r_c = \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

为避免反应气体流量切换导致气化初始阶段

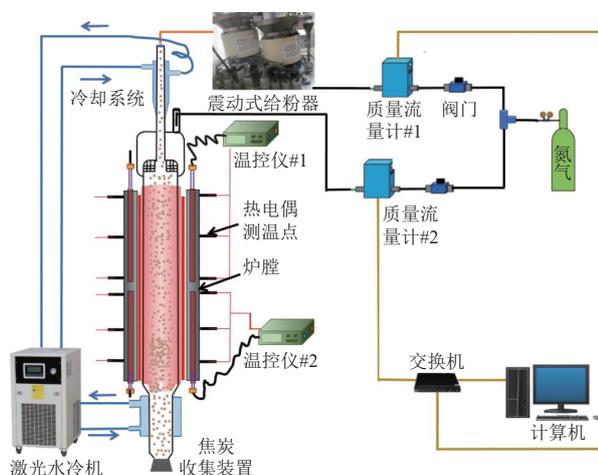


图 2 焦炭制备装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the char preparation apparatus

天平波动对测试数据的影响,使用与转化率 $x=0\sim 20\%$ 相对应的平均反应速率作为气化反应速率的初始值,单位为 min^{-1} 。

1.4 焦炭气化反应性通用模型

根据化学反应动力学中气固分子简单碰撞理论,焦炭气化反应速率(r_i)如下所示:

$$r_i = r_0 \cdot f(x) = k_0 \frac{A_0 P_i}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(x) \quad (4)$$

$$k_0 = \frac{M_c}{\sqrt{2\pi R M_i}} \quad (5)$$

式中: A_0 表示焦炭的初始比表面积, m^2/g ; P_i 表示反应气体 i 的分压, Pa, 反应气体可以是 CO_2 、 H_2O 或者已知组分组成的混合气体; T 是反应温度, K; E_a 是基于简单碰撞理论计算得到的活化能, J/mol; R 是通用气体常数, 取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; k_0 是与反应工况条件和反应物特性有关的常数; M_c 表示碳原子的相对原子质量, $12 \text{ g}/\text{mol}$; M_i 表示反应气体 i 的相对分子质量, g/mol ; $f(x)$ 是与焦炭转化率 x 有关的结构函数; r_0 表示初始阶段的焦炭气化反应速率, min^{-1} 。

考虑到气化反应过程中焦炭内部无机元素的催化/抑制作用,焦炭气化反应速率的计算可以分为两部分:

$$r_i = r_c + r_n \quad (6)$$

$$A_0 = A_c + A_n \quad (7)$$

式中: r_c 和 r_n 分别表示催化/抑制反应、非催化反应速率, min^{-1} ; A_c 和 A_n 分别表示无机元素催化/抑制反应和非催化反应发生区域的比表面积。将式(6)(7)代入式(4)可以得到:

$$r_i = (K_c A_c + K_n A_n) \cdot \frac{P_i}{\sqrt{T}} \cdot f(x) \quad (8)$$

为了简化后续公式推导,定义参数 K_c 、 K_n :

$$K_c = k_c \cdot \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \quad (9)$$

$$K_n = k_n \cdot \exp\left(\frac{-E_n}{RT}\right) \quad (10)$$

式中: k_c 为无机元素催化/抑制反应的指数前因子; k_n 为非催化反应的指数前因子; E_c 为无机元素催化/抑制反应的表观活化能, J/mol; E_n 为非催化反应的表观活化能 J/mol; K_c 代表无机元素催化/抑制状态下与初始比反应速率有关的关系式; K_n 代表非催化状态下与初始比反应速率有关的关系式。如果以脱除无机元素的焦炭比表面积 A_d 为参照对象,式(8)可以转化为以下公式:

$$r_i = K_n A_d \cdot \left(\frac{A_n}{A_d} + \frac{A_c}{A_d} \cdot \frac{K_c}{K_n}\right) \cdot \frac{P_i}{\sqrt{T}} \cdot f(x) \quad (11)$$

已有研究表明^[19],无机元素的脱除对焦炭比表面积的影响较小,因此下式成立:

$$A_d \approx A_0 \quad (12)$$

催化/抑制比表面积等于每种催化/抑制无机元素所占比表面积的叠加,因此下式成立:

$$r_i = K_n A_0 \left[1 - \sum_i \frac{A_{c,i}}{A_0} + \sum_i \left(\frac{A_{c,i}}{A_0} \cdot \frac{K_{c,i}}{K_n}\right)\right] \cdot \frac{P_i}{\sqrt{T}} \cdot f(x) \quad (13)$$

式中: $i = \text{K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si}$ 。

定义下式:

$$\delta_i = \frac{A_{c,i}}{A_0} \quad (14)$$

$$\zeta_i = \frac{K_{c,i}}{K_n} \quad (15)$$

$$r_{\text{non}} = K_n A_0 \cdot \frac{P_i}{\sqrt{T}} \cdot f(x) \quad (16)$$

式中: r_{non} 表示脱除无机元素影响的焦炭气化反应性; δ_i 表示第 i 种无机元素在焦炭气化过程中起有效催化/抑制作用所占的比表面积与总的比表面积的比值; ζ_i 表示饱和和负载第 i 种无机元素的焦炭反应活性与脱除无机元素影响后的焦炭气化反应活性的比值; δ_i 可以通过下式计算:

$$\delta_i = \frac{A_{c,i}}{A_0} = \frac{w_i}{w_{\text{FC}}} \frac{M_c}{M_i} \frac{R_i^2}{R_c^2} \quad (17)$$

式中: w_i ($i = \text{K, Ca, Na, Mg, Fe, Si}$ 和 Al) 为催化/抑制元素的含量, %; w_{FC} 为固定碳的质量分数, %; M_c 和 M_i 分别为碳原子、催化/抑制无机元素的相对原子质量。根据活性位点吸附理论,当反应气体与焦炭表面发生化学反应时,首先发生的是物理吸附,然后再发生化学吸附。 R_i 和 R_c 分别表示碳元素和催化/抑制元素 i 的范德华半径, nm。 ζ_i 可以通过下式进行计算:

$$\zeta_i = \frac{K_{c,i}}{K_n} \cdot \frac{K_K}{K_n} = \zeta_{i,K} \cdot \zeta_K \quad (18)$$

式中: $\zeta_{i,K}$ 表示第 i 种无机元素的催化/抑制指数,即第 i 种无机元素的催化能力与钾元素催化能力的比值; ζ_K 指的是钾元素的饱和催化倍率指数,即饱和负载钾元素时的焦炭气化反应活性与脱除无机元素后的焦炭气化反应活性的比值;饱和催化指的是焦炭中每一个碳原子发生气化反应时都有对应的无机元素参与进行催化。 ζ_K 可以通过下式计算:

$$\zeta_K = \frac{K_{c,K}}{K_n} = \frac{k_{c,K} \cdot \exp\left(\frac{-E_{c,K}}{RT}\right)}{k_n \cdot \exp\left(\frac{-E_n}{RT}\right)} \quad (19)$$

式中: $k_{c,K}$ 和 $E_{c,K}$ 分别表示饱和和负载钾元素时的焦炭气化反应指数前因子 (min^{-1}) 和活化能 (J/mol); k_n 和 E_n 分别表示非催化状态下的焦炭气化反应指数前因子 (min^{-1}) 和活化能 (J/mol)。

把式(14)(15)(16)代入式(13)中,公式可以被改写为如下形式:

$$r_t = r_{\text{non}} \left[1 - \sum_i \delta_i + \sum_i (\delta_i \cdot \zeta_i) \right] \quad (20)$$

$\sum_i (\delta_i \cdot \zeta_i)$ 可以改写为式(21)所示的形式。

$$r_t = r_{\text{non}} \left[1 - \sum_i \delta_i + \frac{\sum_i \delta_{+i} \cdot \zeta_{+i,K} \cdot \zeta_K}{1 + \sum_i \delta_{-i} \cdot \zeta_{-i,K} \cdot \zeta_K} \right] \quad (21)$$

δ_{+i} 表示具有催化能力的第 i 种无机元素的焦炭比表面积占比; δ_{-i} 表示具有抑制能力的无机元素的焦炭比表面积占比。

在先前的工作中,已经基于简单碰撞理论建立了非催化状态下的焦炭气化反应速率表达式并验证了其准确性^[19],如式(22)所示:

$$r_{\text{non}} = \frac{P_i M_c}{\sqrt{2\pi R M_i} M_v^{2/3} \rho_t (6/\pi \rho_t N_A)^{2/3}} \frac{6l_s}{(1-\eta)(1-w_{\text{FA}}) - w_{\text{FC}}} \frac{F(T)}{T^{1/2}} \exp\left(\frac{-E_n}{RT}\right) f(x) \quad (22)$$

式中: l_s 表示焦炭内部孔隙的总长度, nm ; M_v 表示挥发分的相对分子质量, g/mol ; ρ_t 表示无孔石墨的真密度, kg/m^3 ; N_A 表示阿伏伽德罗常数; η 表示样品中组分占比; w_{FA} 和 w_{FC} 分别表示由工业分析值得到的样品中灰分和固定碳的含量; $F(T)$ 表示热退火效应对焦炭气化反应性的影响,是一个与温度有关的函数,通过结合式(20)和式(22)可以对焦炭气化反应性进行计算。

1.5 无机元素的逐级提取

农林废弃物中的无机元素以多种赋存形态存在,主要包括水溶态、离子交换态、酸溶态和不溶态^[20]。针对不同形态的无机元素,通常采用分步提取方法,依次使用去离子水、1 mol/L 乙酸铵溶液以及 1 mol/L 盐酸溶液进行提取^[16]。

在本研究中,水溶态无机元素的催化作用远弱于离子交换态无机元素,其对焦炭气化过程的催化作用被忽略,不溶态金属元素主要以铝硅酸盐形式存在,通常不参与焦炭气化反应的催化过

程,而酸溶态无机元素多以无定形化学键的形式附着于焦炭表面。随着反应温度的升高,该类无机元素从酸溶态转变为离子交换态并催化反应。因此认为,离子交换态无机元素是焦炭气化过程中的主要催化元素,其主要以羧酸盐化合物的形式存在,或存在于焦炭含氧或含氮官能团中^[21]。

1.6 催化/抑制指数因子 $\zeta_{\pm i,K}$ 的测量

式(14)表明模型中的两类模型参数需要通过实验求解,即催化/抑制因子 $\zeta_{\pm i,K}$ 和钾元素的饱和催化倍率 ζ_K ,需要通过等体积浸渍法或机械搅拌法,在脱灰后的焦炭样品上负载不同的催化元素。具体操作:首先,采用 1 mol/L 盐酸溶液与 20% 氢氟酸溶液,按固液比 1:40 对生物质样品进行酸洗处理,以去除其中的无机元素^[22]。将脱灰后的生物质样品置于管式炉反应器中进行热解,制备生物质焦炭。已有研究指出, K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 FeCl_3 可以均匀地分散在焦炭表面^[23]。因此,采用等体积浸渍法,将上述盐类溶液按不同浓度梯度负载于脱灰焦炭样品表面,每次称取约 0.5 g 的脱灰焦炭样品置于 10 mL 烧杯中,然后分别配制质量分数为 4%、8%、20% 的上述盐溶液,取 2 mL 盐溶液添加到烧杯中均匀搅拌,然后将其在 45 °C 下干燥 24 h。

与上述在脱灰焦炭样品上负载不同质量分数的催化元素的步骤不同,在脱灰焦炭上负载硅、铝元素需要采用机械搅拌法。在焦炭气化过程中,硅、铝元素会与碱金属或碱土金属元素形成硅铝酸盐,从而抑制焦炭气化反应速率。因此在焦炭表面负载硅元素之前,首先采用等体积浸渍法在脱灰焦炭表面负载质量分数为 20% 的 K_2CO_3 ,随后通过机械搅拌法将质量分数为 10% 的 Al_2O_3 负载于焦炭表面,最后分别在样品表面负载 2%、4%、6% 和 8% 的 SiO_2 。同样,在焦炭表面负载铝元素之前,首先需要在脱灰焦炭表面负载质量分数为 20% 的 K_2CO_3 ,然后采用机械搅拌法在焦炭表面负载 10% 的 SiO_2 ,最后分别在样品表面负载 2%、4%、6% 和 8% 的 Al_2O_3 。

1.7 钾元素的饱和催化倍率 ζ_K 的测量

为了获得钾元素的饱和催化倍率 ζ_K ,首先配制质量分数为 20%、30%、35%、40% 的 K_2CO_3 溶液,根据等体积浸渍法负载到脱灰焦炭样品表面,然后把样品置于热重分析仪上测试焦炭反应性,热重分析仪以升温速率 30 °C/min 升温至 800 °C,然后通入 4 g/h 的 H_2O 进行等温气化实验。

2 结果和讨论

2.1 无机元素含量

使用标准检测方法^[18]计算得到的农林废弃物样品中离子交换态的催化元素以及 Si、Al 浓度见表 2。草本类生物质烟秆的无机元素含量总量远大于其他 3 种样品。脱灰处理后的烟秆样品具有

最高的无机元素负载容量,其实验误差对求解模型参数中催化/抑制指数的影响最小。此外,由于其碳基质中的无机元素可实现饱和负载,即每个碳原子在气化反应过程中均有无机元素参与作用,更有利于实现饱和催化。因此,选择烟秆为实验样品用来求解催化/抑制指数因子和钾元素的饱和催化倍率。

表 2 农林废弃物中离子交换态金属元素、Si 和 Al 的含量

Table 2 Contents of ion-exchangeable metallic elements, Si, and Al in agricultural and forestry waste

样品	K/(mg·kg ⁻¹)	Na/(mg·kg ⁻¹)	Ca/(mg·kg ⁻¹)	Mg/(mg·kg ⁻¹)	Fe/(mg·kg ⁻¹)	Si/(mg·kg ⁻¹)	Al/(mg·kg ⁻¹)
	N_K	N_{Na}	N_{Ca}	N_{Mg}	N_{Fe}	N_{Si}	N_{Al}
桉木	82.97	250.40	306.44	91.70	41.29	6 725.23	3 765.25
玉米芯	433.69	109.97	93.52	159.13	18.23	6 136.47	2 965.03
核桃皮	400.21	5.43	705.68	52.51	323.15	6 538.83	2 944.63
烟秆	309.31	52.97	9 717.30	821.92	891.22	7 046.34	3 254.49

2.2 H₂O 气氛下焦炭气化反应速率

4 种生物质焦炭样品在不同温度下 H₂O 气氛下气化的转化率如图 3 所示。不同样品的气化反应过程均随着温度的升高而加剧,对比 3 类生物

质焦炭样品,气化过程中的转化速率:草本类生物质(烟秆)>果壳类生物质(玉米芯、核桃皮)>木本类生物质(桉木)。已有研究表明,K、Ca 是气化反应过程中的主要催化元素^[24],烟秆中 Ca 元素的含

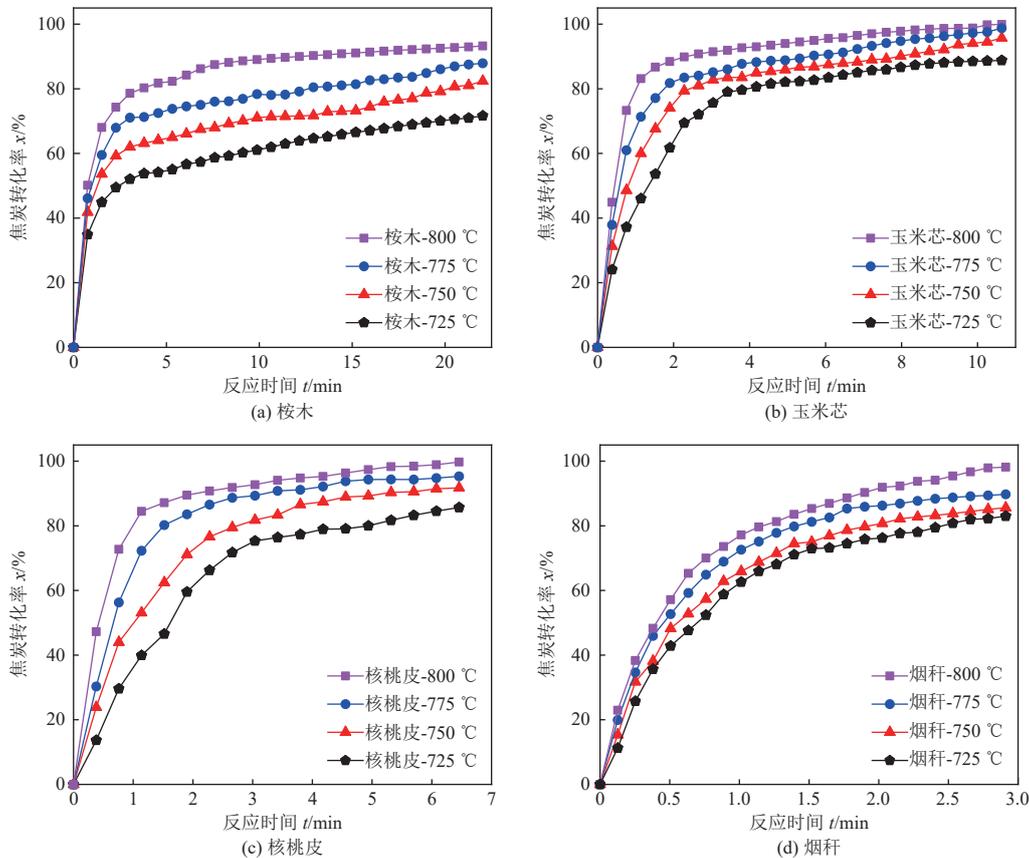


图 3 4 种热解焦炭样品的转化率

Fig. 3 Conversion rates of the four types of pyrolytic char samples

量远高于其他 3 种样品, 因此其气化反应性最强, 反应速率最快, 在反应的初始阶段其转化率迅速上升, 在较短时间内即达到较高的转化程度。将不同焦炭样品在初始时间的气化反应速率用于验证所建立的模型, 4 种生物质焦样品的初始气化反应速率见表 3。

表 3 4 种热解焦炭样品的初始气化反应速率
Table 3 Initial gasification reaction rates of four pyrolytic char samples

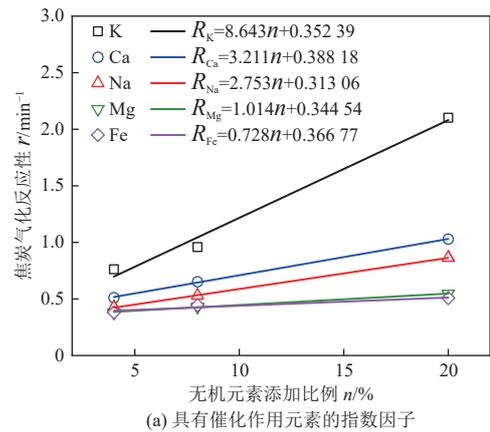
样品	初始气化反应速率 r_{co}/min^{-1}			
	725 °C	750 °C	775 °C	800 °C
桉木焦炭	0.459 16	0.551 04	0.607 29	0.660 32
玉米芯焦炭	0.359 26	0.627 75	0.797 56	1.244 15
核桃皮焦炭	0.633 46	0.824 79	0.998 57	1.182 45
烟秆焦炭	0.888 10	1.211 62	1.574 32	1.812 70

2.3 催化/抑制指数因子 $\zeta_{\pm i, K}$

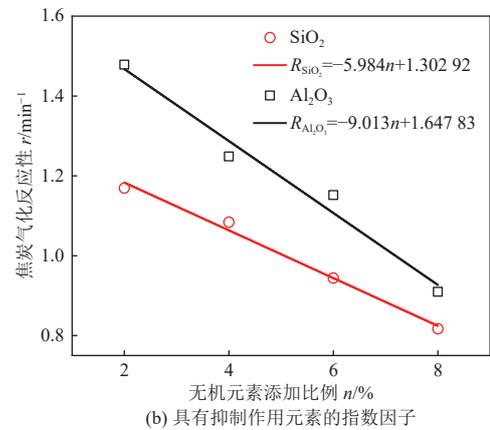
与大多数研究者对无机元素的催化/抑制能力的定性研究不同, 在本研究中, 对不同无机元素的催化能力进行了定量分析, 指数因子的确定主要基于矿物质催化指数(MCI)的计算方法^[25]。该方法通常用于表征钢铁行业中焦炭的熔损特性。以无机元素添加比例 n 为自变量, 转化率 50% ($x=50\%$) 时焦炭的气化反应速率为因变量^[18], 线性拟合后得到如图 4 所示的线性关系。图中拟合得到的斜率直接表征了各元素的催化/抑制能力强弱。在 H_2O 气氛下, K、Na、Ca 具有较强的催化活性, 是焦炭气化过程中的主要催化元素, 催化元素的促进作用顺序为 $\text{K} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Fe}$, 抑制元素的作用顺序为 $\text{Al} > \text{Si}$ 。将各斜率值与钾元素的斜率归一化, 即得到定量催化/抑制因子(表 4)。

2.4 钾元素的饱和催化倍率 ζ_K

为了得到钾元素饱和催化状态下焦炭的气化反应性与非催化状态下焦炭的气化反应性的比值 ζ_K , 需要确定使焦炭处于饱和和催化状态下的钾元素负载率。将不同比例的钾元素负载到焦炭上, 使用热重分析仪测试负载不同比例钾元素后焦炭的气化反应性。如图 5 所示, 当钾元素的负载率为 40% 时, 焦炭的转化率不再随着负载率的增加而增加, 此时焦炭的催化活性最高。随后测试了负载 40% 钾元素的脱灰烟杆焦炭在 725~800 °C 的气化反应性, 使用 Coats-Redfern 方法^[26] 计算了焦炭在饱和催化状态下的活化能和指数前因子。采



(a) 具有催化作用元素的指数因子



(b) 具有抑制作用元素的指数因子

图 4 不同比例无机元素对焦炭气化反应性的影响
Fig. 4 Effects of different proportions of inorganic elements on char gasification reactivity

表 4 归一化后不同无机元素的催化/抑制因子
Table 4 Normalized catalytic and inhibitory factors of different inorganic elements

因子	催化因子 $\zeta_{+i, K}$					抑制因子 $\zeta_{-i, K}$	
	K	Ca	Na	Mg	Fe	Si	Al
数值	1.000	0.372	0.318	0.117	0.084	0.692	1.042

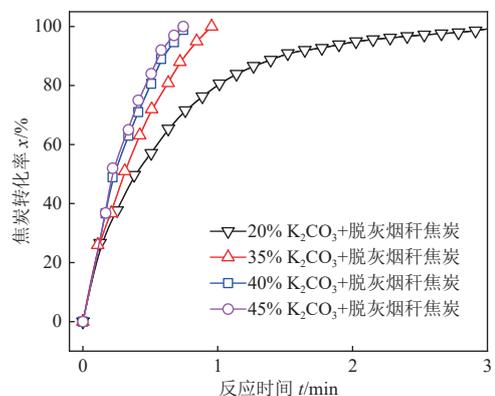


图 5 钾元素的负载量对焦炭气化反应的影响
Fig. 5 Effect of potassium loading on char gasification Reaction

用相同的方法测试了脱灰烟秆焦炭在 725~800 °C 范围内的气化反应, 结果如图 6 所示。

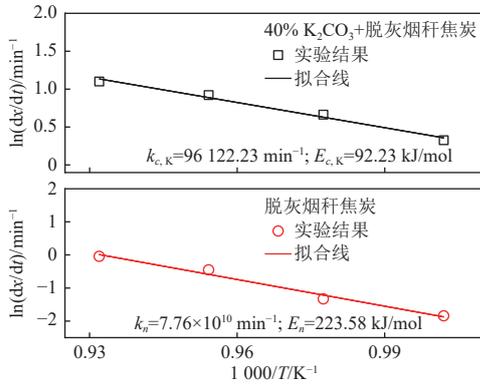


图 6 负载 40% 碳酸钾后的脱灰烟秆焦炭与脱灰烟秆焦炭的动力学参数

Fig. 6 Kinetic parameters of demineralized tobacco stalk char before and after loading with 40% K₂CO₃

对于钾元素饱和催化状态下的气化反应 (40%K₂CO₃+脱灰烟秆焦炭):

$$K_{c,K} = 96122.23 \exp(-11093/T)$$

计算得 $k_{c,K} = 96122.23 \text{ min}^{-1}$, $E_{c,K} = 92.23 \text{ kJ/mol}$ 。

对于非催化状态下的气化反应(脱灰烟秆焦炭):

$$K_n = 7.76 \times 10^{10} \exp(-26892/T)$$

计算得 $k_n = 7.76 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$, $E_n = 223.58 \text{ kJ/mol}$ 。

2.5 模型验证

由于焦炭在 H₂O 气氛下得气化实验是在常压下进行的, 即 $P_i = 101325 \text{ Pa}$, $M_i = 18 \text{ g/mol}$, 初始焦炭反应速率 $r_0 (f(x) = 1)$ 可简化为以下公式:

$$r_0 = 2.659 \times 10^{18} \times \left[1 - \sum_i \delta_i + \sum_i (\delta_i \cdot \zeta_i) \right] \times \frac{l_s}{M_v^{2/3}} \frac{[(1-\eta)(1-w_{FA}) - w_{FC}]}{w_{FC}} \frac{F(T)}{T^{1/2}} \exp\left(\frac{-E_n}{RT}\right) \quad (23)$$

将表 1 中的样品特性参数与表 2 中的无机元素含量代入式(23)后, 计算不同温度下各焦炭样品的初始气化反应速率。如图 7 所示, 对 4 种生物质焦炭样品的初始反应速率实验值与模型预测结果进行对比。结果表明, 4 种生物质焦炭样品的模型计算值与实验值非常接近, 模型预测准确值达 90% 以上。这表明模型预测值的准确性高, 且对不同类型的焦炭样品具有普适性, 表明模型具备作为数字孪生可靠仿真模块的基础。

本研究所采用的建模方法将热解过程中生物质特征参数与焦炭孔隙结构之间的理论映射关系关联起来, 结合简单碰撞理论, 实现焦炭气化反应

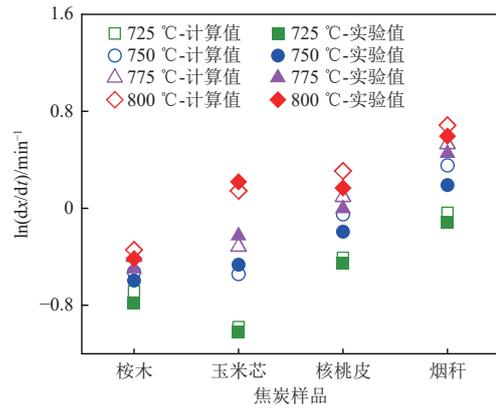


图 7 模型计算值与实验测试值对比

Fig. 7 Comparison between model-predicted values and experimental data

性的预测, 通过输入生物质特征参数和反应条件, 可以预测处于动力学控制区、不同气氛下焦炭的气化反应速率, 从而为确定生物质样品在气化炉内停留时间提供参考, 但由于模型推导是基于简单的气固碰撞理论, 该模型仅适用于动力学控制区的气化反应, 没有考虑气体扩散的影响, 对于实际工况, 该模型可以作为子模型结合扩散控制方程预测焦炭气化全过程的反应速率。

2.6 不同气氛下焦炭气化过程对比

2.6.1 气化反应性

4 种生物质焦炭样品在 CO₂/H₂O 下的初始气化反应性对比如图 8 所示。结果表明, 不同样品在 725~800 °C 温度范围内, H₂O 气氛下样品的气化反应性均高于 CO₂ 气氛。对于不同样品, H₂O 气氛下的气化反应速率是 CO₂ 气氛下的 3.16~76.52 倍。这种差异主要由以下原因导致: (1) 水分子具有较小的动力学直径(0.26 nm), 相比 CO₂(0.33 nm)

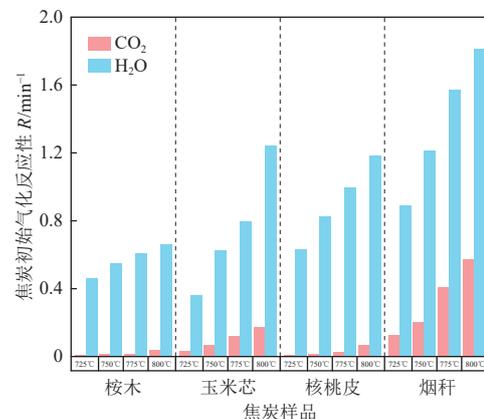


图 8 4 种热解焦炭样品在不同气氛下的气化反应性对比
Fig. 8 Comparison of gasification reactivity for the four pyrolytic char samples under different atmospheres

分子更易扩散进入焦炭孔隙内部,从而增加气固接触面积;(2)H₂O与焦炭的反应过程中生成活性较高的H⁺、OH⁻等中间体,这些自由基种具有更高的反应活性,能够进一步促进C—O键的断裂^[27],加速气化反应。(3)生物质灰分中的AAEMs在H₂O气氛下,易与水或水解产物反应,生成羟基化合物或活性氧化物,这些物质作为催化中心,可降低气化反应的活化能,进一步加速焦炭气化过程^[28]。随着温度升高至750℃以上,CO₂气氛与H₂O气氛下焦炭气化反应活性的差异进一步增大。这不仅与气体分子扩散速率的提高有关,也与高温下蒸汽重整反应的平衡常数增加密切相关。在CO₂气氛下,焦炭主要依赖于C—O键的直接断裂,反应速率受限于较高的活化能以及较慢的表面反应动力学。因此,在较高温度区间,H₂O气氛对焦炭气化反应表现出更明显的优势,尤其对于灰分含量较高、含有较多催化性矿物质的草本类生物质烟秆焦炭,H₂O的催化效应更为显著。

2.6.2 催化/抑制指数

表5定量分析了不同气氛下各类无机元素催化与抑制作用强弱的差异,在CO₂气氛下,K、Na、Ca、Fe具有较强的催化活性,催化元素对气化反应活性的促进作用依次为K>Ca>Na>Fe>Mg,抑制元素对气化反应活性的抑制作用顺序为Si>Al。而在H₂O气氛下,与其他元素相比,Fe元素的催化能力最弱。在CO₂气化过程中,Fe元素在高温下被CO₂氧化生成Fe₂O₃,同时释放活性氧化物破坏炭基质中的芳香环结构,促进CO的生成;在H₂O气氛下,H₂O解离为氢和羟基自由基的过程,Fe元素与H₂O反应生成稳定的Fe(OH)₃或Fe₃O₄等物质,这些物质会形成覆盖层进而覆盖焦炭的活性位点。此外,H₂O气氛中Fe颗粒更易发生团聚,而CO₂气氛下Fe氧化物与碳基体间的接触更为紧密,有利于电子传递与界面反应的进行。这些因素共同导致Fe在CO₂气氛中表现出较为明显的催化活性。

表5 不同气氛下焦炭的催化/抑制指数

Table 5 Catalytic and Inhibitory indices of chars under varying atmospheres

元素	线性关系(CO ₂)	斜率	催化/抑制指数	线性关系(H ₂ O)	斜率	催化/抑制指数
K	$R_K=14.908n+0.12536$	14.908	1.000	$R_K=8.643n+0.35239$	8.643	1.000
Na	$R_{Na}=7.593n+0.17992$	7.593	0.510	$R_{Na}=2.753n+0.31306$	2.753	0.318
Ca	$R_{Ca}=8.632n+0.15046$	8.632	0.580	$R_{Ca}=3.211n+0.38818$	3.211	0.372
Mg	$R_{Mg}=0.795n+0.15673$	0.795	0.053	$R_{Mg}=1.014n+0.34454$	1.014	0.117
Fe	$R_{Fe}=5.774n+0.13047$	5.774	0.387	$R_{Fe}=0.728n+0.36677$	0.728	0.084
Si	$R_{Si}=-10.362n+2.01682$	-10.362	0.695	$R_{Si}=-5.984n+1.30292$	-5.984	0.692
Al	$R_{Al}=-6.759n+1.65745$	-6.759	0.453	$R_{Al}=-9.013n+1.64783$	-9.013	1.042

对于抑制元素Si、Al,二者在不同气氛下表现出了完全相反的规律。这主要源自不同气氛下硅铝酸盐结构的演化。在CO₂气氛中,Si表现出了更强的抑制作用,这可能归因于SiO₂与K₂CO₃反应生成了高熔点、高稳定性的硅酸盐(如K₂SiO₃、K₂Si₂O₅)。此类物质在高温下会形成致密的玻璃态结构,覆盖于焦炭表面^[29],从而阻碍CO₂与活性炭位点的接触。Al₂O₃与K₂CO₃生成的KAlO₂结构相对疏松,且在高温下可能因局部熔融导致覆盖层连续性下降,抑制效果较弱。相反,在H₂O气氛下,H₂O通过吸附解离生成OH⁻、H⁺可促进Al₂O₃表面羟基化,进而与K⁺通过静电作用结合为稳定的K-Al-O-H复合物。此类复合物不仅可通过物理覆盖阻碍H₂O与焦炭反应,还可以通过化

学键固定K⁺,抑制其催化H₂O解离生成活性自由基。此外,H₂O气氛下,Al³⁺易与SiO₂协同形成硅铝酸盐凝胶,其多孔特性可吸附更多K⁺,而CO₂气氛中的硅铝酸盐则以高密度非晶态为主^[30]。二者的结构差异进一步凸显了Al与Si在不同气氛下的抑制能力完全相反的现象。

3 结论与展望

对于固废热转化系统这类涉及大分子物质复杂能质转化的体系,单纯依靠数据分析和优化来驱动孪生体构建,往往缺乏明确的物理意义;而单纯依赖机理及理论计算,则又极度依赖算力,难以适应设备的快速迭代需求。因此,以高可靠性的简化理论模型为基础,结合大数据、机器学习等手

段,或许成为未来数字能源系统中模型构建的合理方法。

本研究建立的焦炭气化反应性理论映射模型,综合考量了简单碰撞理论、孔隙结构和无机元素催化/抑制作用,丰富了生物质热化学转化理论,为农林废弃物热转化数字孪生技术的开发提供了快响应模型支持。后续可耦合气化过程中热质传递作用,以实现整体反应区间的反应速率预测。

焦炭在 H_2O 气氛下的气化反应速率远大于 CO_2 气氛,主要归因于其较强的扩散能力及活性中间体的催化促进作用。随着温度升高, H_2O 与 CO_2 气氛下的反应性差异进一步扩大,尤以灰分含量较高、催化性矿物质含量较高的烟秆焦炭最为明显。在 CO_2/H_2O 气氛下,无机元素(Fe、Si、Al)对焦炭气化的催化/抑制作用存在较大差异。这主要因为不同气氛诱导形成多种含氧化合物结构,使得元素赋存形态和表面化学键连接结构发生变化,进而影响焦炭气化反应活性。

该模型适应于反应工况处于动力学控制区域。然而在实际非理想工况下,扩散机制以及动力-扩散联合控制机制往往是热化学转化过程的主导因素。因此,后续研究需进一步耦合扩散机制的影响,以拓展模型的适用范围。

参考文献 (References) :

- [1] JANKOVIC S, STANGER L, BARTIK A, et al. Design and implementation of a digital twin for a biomass-to-gas plant[J]. *Applied Energy*, 2025, 402: 126861.
- [2] YEASSIN R, RASHID ADNAN M M, AHMED CHOWDHURY M M, et al. A comprehensive review of biomass and biofuels and their progress using digital technologies[J]. *Energy Conversion and Management*: X, 2025, 28: 101254.
- [3] QIAN Boyi, SONG Qianshi, ZHANG Wei, et al. Study on the mechanism of the characteristics of biochar changed by tobacco stalk macromolecules volatile-char interaction[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 190: 107163.
- [4] WU Zhipeng, SUI Meng, LI Fashe, et al. Mechanism of hydrogen production in biomass gasification catalyzed by K^+ -modified cement clinker[J]. *Fuel Processing Technology*, 2025, 276: 108262.
- [5] LIU Hongyu, TANG Yuting, MA Xiaoqian, et al. Red mud enhanced biomass gasification to produce syngas: Mechanism, simulation and economic evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156208.
- [6] 邵振华, 汪小慈, 曾小军, 等. 热解条件对生物质焦化活性的影响及等温气化动力学参数求解方法 [J]. *新能源进展*, 2015, 3(1): 14-20.
- [7] SHAO Zhenhua, WANG Xiaohan, ZENG Xiaojun, et al. Effects of pyrolysis conditions on gasification reactivity and methods acquiring kinetic parameters of isothermal gasification for biomass char[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2015, 3(1): 14-20.
- [8] SONG Qianshi, WANG Xiaohan, LI Haowen, et al. Comprehensive study on the influence of preparation conditions on the physicochemical structure of char and the adaptability of the char reactivity model[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133903.
- [9] XUAN Weiwei, CAO CHUN yan, DONG Yanwu, et al. Exploration of the synergistic effect of co-pyrolysis of biomass and waste plastics based on ReaxFF-MD and DFT[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 111: 101408.
- [10] ZHANG Jiaye, ZHENG Shijie, CHEN Chongming, et al. Kinetic model study on biomass pyrolysis and CFD application by using pseudo-Bio-CPD model[J]. *Fuel*, 2021, 293: 120266.
- [11] YU Jian, ZENG Xi, ZHANG Juwei, et al. Isothermal differential characteristics of gas-solid reaction in microfluidized bed reactor[J]. *Fuel*, 2013, 103: 29-36.
- [12] LAMPROPOULOS A, VARVOUTIS G, MONTES-MORÁN M A, et al. Detailed kinetic analysis and modelling of the dry gasification reaction of olive kernel and lignite coal chars[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(32): 11970-11983.
- [13] HAYKIRI ACMA H, YAMAN S, KUCUKBAYRAK S. Gasification of biomass chars in steam-nitrogen mixture[J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(7-8) : 1004-1013.
- [14] ZHANG Bin, TIAN Zhihua, WANG Qinhuai, et al. Assessment of the impact of pyrolysis conditions on char reactivity through orthogonal experimental-based grey relational analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 179: 106426.
- [15] YU Junqin, XIA Weidong, AREEPRASERT C, et al. Catalytic effects of inherent AAEM on char gasification: A mechanism study using in-situ Raman[J]. *Energy*, 2022, 238: 122074.
- [16] WANG Yuxin, YOSHIIE R, UEKI Y, et al. Effect of temperature on behavior and mechanism of biochar gasification in the mixed CO_2 and H_2O atmosphere[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 108: 101238.
- [17] SONG Qianshi, WANG Xiaohan, GU Chunhan, et al. A comprehensive model of biomass char- CO_2 gasification reactivity with inorganic element catalysis in the kinetic control zone based on TGA analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125624.
- [18] ONAY O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by

- pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(5): 523–531.
- [18] SONG Qianshi, ZHANG Wei, WANG Xiaowei, et al. Comprehensive effects of different inorganic elements on initial biomass char-CO₂ gasification reactivity in micro fluidised bed reactor: Theoretical modeling and experiment analysis[J]. *Energy*, 2023, 262: 125379.
- [19] WANG Xiaohan, SONG Qianshi, WANG Ning, et al. Theoretical modelling of the chemical reactivity of fresh biomass chars under non-catalytic conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 273: 244–250.
- [20] 冯冬冬, 赵义军, 张宇, 等. AAEM 赋存形态对生物质半焦反应活性的影响 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2017, 49(7): 69–73.
FENG Dongdong, ZHAO Yijun, ZHANG Yu, et al. Effect of speciation of AAEM species on reactivity of biochar[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2017, 49(7): 69–73.
- [21] 孙健伟. 准东煤灰初始沉积层的形成及沉积特性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021: 5.
SUN Jianwei. Study on formation of initial deposition layer of Zhundong coal ash and sedimentary characteristics[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021: 5.
- [22] QIAN Boyi, SONG Qianshi, WANG Xiaohan, et al. Comprehensive analysis of the characteristics of tobacco stalk in-situ and cooling biochar[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2024, 40(1–4): 105698.
- [23] 宋谦石, 王潇伟, 张威, 等. 无机元素对生物质焦炭-CO₂ 气化反应性的催化/抑制作用研究及模型构建 [J]. *化工学报*, 2022, 73(11): 5240–5250.
SONG Qianshi, WANG Xiaowei, ZHANG Wei, et al. Catalytic/inhibitory effects of inorganic elements on biomass char-CO₂ gasification reactivity and model construction[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(11): 5240–5250.
- [24] 梁阳, 亚力昆江·吐尔逊, 高干, 等. 生物质与煤共气化过程碱金属的迁移与转化 [J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2025, 53(12): 1817–1829.
- LIANG Yang, TURSUN Yalkunjan, GAO Gan, et al. Migration and transformation of alkali and alkaline earth metals during co-gasification of biomass and coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2025, 53(12): 1817–1829.
- [25] 杨俊和, 冯安祖, 杜鹤桂. 矿物质催化指数与焦炭反应性关系 [J]. *钢铁*, 2001, 36(6): 5–9.
YANG Junhe, FENG Anzu, DU Hegui. Relation between mineral catalytic index (mci) and reactivity of coke[J]. *Iron and Steel*, 2001, 36(6): 5–9.
- [26] KUMAR M, SUROLIA P K, PRASAD G. Kinetic and thermodynamic characterization of cellulosic materials using Coats-Redfern method[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2025, 199: 107947.
- [27] ZHAO Deng, WANG Yu, LI Qingxin, et al. Investigating the interaction between H₂O-Char and CO₂-Char in co-gasification through isotope tracer and ReaxFF method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 101: 863–874.
- [28] REN Jiyun, LI Yuhang, JIN Xiaoling, et al. Effects of inherent AAEMs on catalytic gasification of biomass with large particle size under oxygen-steam atmosphere[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 177: 106313.
- [29] HOU Zenghui, GE Zefeng, SUN Lijuan, et al. Study on the comprehensive influence of Si-Al-based additives on hydrogen production and K deposition during biomass gasification[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2025, 118: 101915.
- [30] KE Meirong, WANG Jiaofei, SONG Xudong, et al. Catalytic enhancement of potassium aluminosilicates on petroleum coke gasification: Role of molar ratios and free potassium in KAlSi₂O₆[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 311: 121593.