

CaO 催化生物质气化产气特性的数值研究

李自恩¹, 郑永利¹, 叶 垚³, 张俊霞^{2,3*}

(1. 陕煤集团榆林化学有限责任公司, 陕西 榆林 719000; 2. 海口图腾新能源应用研发有限公司, 海南 海口 572000; 3. 邵阳学院, 湖南 邵阳 422000)

摘要:电石渣的主要成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 其含量超过 80%, 将其转化为钙基催化剂应用于生物质热解可显著优化气体产物分布, 提升生物燃气中 H_2 含量, 同时减少 CO_2 排放。基于 Aspen Plus 平台构建了 CaO 催化生物质气化的热力学模型, 系统考察了 CaO 添加量、反应温度及氧气当量比对气化产物组分分布、 H_2/CO 、燃气热值的影响规律。结果表明, 当氧气当量比增大时, CO 与 CH_4 体积分数下降, CO_2 体积分数上升, H_2 体积分数先增后减, 在氧气当量比为 0.2~0.3 时达到峰值。提高气化温度会促进 H_2 和 CO 生成, 使 H_2/CO 及燃气热值持续上升, 同时抑制 CO_2 和 CH_4 的形成。在氧气当量比为 0.3 时, 增加 CaO 可同步提升 H_2 、 CH_4 和 CO 体积分数, 增加 H_2/CO , 降低 CO_2 排放。当 CaO 添加量超过 25% 时对 CO_2 捕集能力接近饱和。由此证明, 优化氧气当量比、CaO 用量和气化温度, 能够协同提高燃气质量并实现 CO_2 减排。

关键词:生物质; 气化; CaO; 燃气; CO_2

中图分类号: TK91

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0136-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.024

Numerical investigation on the gas quality from biomass gasification catalyzed by CaO

LI Zi-en¹, ZHENG Yong-li¹, YE Yao³, ZHANG Jun-xia^{2,3*}

(1. Shaanxi Coal Group Yulin Chemical Co., Ltd., Yulin 719000, China;

2. Haikou Totem New Energy Application and Research Development Co., Ltd., Haikou 572000, China;

3. Shaoyang University, Shaoyang 422000, China)

Abstract: Carbide slag contains over 80% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Extracting calcium-based catalysts from carbide slag for biomass pyrolysis processes can effectively improve the quality of gas products, increase the volume fraction of H_2 in gas, and reduce CO_2 emissions. This paper employed Aspen Plus software to establish a thermodynamic model for CaO-catalyzed biomass gasification. The effects of CaO addition amount, gasification temperature, and oxygen equivalence ratio on the volume fractions of gas, H_2/CO ratio, and the heating value during biomass gasification were numerically analyzed. The results indicated that an increase of the oxygen equivalence ratio caused the reduce in the volume fractions of CO and CH_4 , while the CO_2 volume fraction increased. The H_2 volume fraction initially rose and then declined, reaching its peak value at an oxygen equivalence ratio between 0.2 and 0.3. As the gasification temperature increased, the volume fractions of H_2 and CO , the H_2/CO ratio and the heating value of gas gradually increased, whereas the volume fractions of CO_2 and CH_4 decreased. At the oxygen equivalence ratio of 0.3, with the increase of CaO addition, the volume fractions of H_2 , CH_4 and CO , as well as the heating value of gas. Moreover, the H_2/CO ratio rose, while the CO_2 volume fraction decreased. A saturated state of CO_2 capture was reached at a CaO addition amount of 25%. Therefore, adjusting the appropriate oxygen equivalence ratio, CaO addition and gasification temperature can improve the gas quality and reduce CO_2 emissions.

Key words: biomass; gasification; CaO; gas; CO_2

氢气(H_2)作为清洁能源,具有能量密度高、零碳排放的优势,在应对能源危机与环境污染方面极具潜力^[1-2]。然而,目前 95% 的 H_2 生产依赖于化石燃料重整技术^[3],极不利于实现双碳战略。生物质能源因其可再生性、碳中性、丰富储量,成为极具前景的替代燃料^[4-6]。研究表明,采用生物质热化学转化技术不仅可产出含氢混合气,还能联产液态燃料和固态碳材料,在分布式能源供应、化工原料生产

等领域具有多元化应用前景^[7-8]。但是,现有生物质热解气化技术普遍存在 H_2 产率偏低、 CO_2 排放过高等缺陷,严重制约了该技术的工业推广^[9-10]。

为提升生物质气化产气品质,引入催化剂调控反应路径是研究热点^[11-13]。氧化钙(CaO)因来源广泛、成本低廉、可原位捕集 CO_2 、可催化焦油重整、提高 H_2 产率等优势,备受关注^[14]。电石渣作为工业废料,其 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量高达 80% 以上,是提取

收稿日期: 2026-03-25; 修回日期: 2026-06-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51866015)

作者简介: 李自恩(1984-),男,硕士,研究方向为煤化工, lizhien@126.com; 张俊霞(1974-),男,博士,教授,研究方向为生物质热解气化技术,通讯联系人, wyb700411@163.com。

CaO 的重要来源,既可降低 CaO 成本,又能实现废弃物资源化利用,符合绿色循环经济发展理念^[15]。

针对 CaO 催化生物质气化,国内外学者开展了大量实验研究。Wang 等^[14]证实 CaO 有助于玉米秸秆热解脱酸,促进烃类和芳香族产物生成。闵凡飞等^[16]和肖军等^[17-18]系统研究了 CaO 对麦秸气化反应活性的影响,证实其可提高 H₂、CO 和 CH₄ 产率,同时降低 CO₂ 排放。司文飞等^[19]、田江等^[20]和 Zhang 等^[21]分别在流化床和固定床中发现 CaO 可有效提高生物质热解气化的 H₂ 产率。Duan 等^[11]基于吉布斯自由能最小原理分析了 CaO 对富氢合成气生成的影响。然而,实验研究往往受限于反应器尺度、测试条件与成本,难以系统揭示多参数对产气特性的耦合作用。近年,Aspen Plus 被广泛应用于气化过程模拟,多项研究证实了 Aspen Plus 在气化工艺优化中的适用性^[22-24]。迄今为止,Aspen Plus 在 CaO 催化生物质气化过程中的应用仍未开展。

因此,本文基于 Aspen Plus 软件构建 CaO 催化生物质气化模型,系统研究气化温度、氧气当量比 CaO 添加量对产气组分体积分数、H₂/CO、燃气热值的影响规律。

1 CaO 催化生物质气化的数值模拟

1.1 模型构建及求解方法

生物质气化过程涉及多种复杂化学反应,包括传热传质、流体流动和气固混合等多个领域,难以建立一个精确的数学模型。本文拟采用如下假设:原料在进入气化模块瞬间即完全混合;生物质除 C 元素外,H、O、N 和 S 全部转化,且灰分不参与反应过程;所有反应瞬间反应完全;模拟中各子模块处于稳定状态,各子模块内温度压力保持一致。

反应器内涉及的多种复杂化学反应见表 1。

表 1 气化炉发生的主要反应

反应式	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	反应
生物质→H ₂ O+H ₂ +CO+CO ₂ +焦油+碳氢化合物+焦炭	—	(1)热解
C _x H _y O _z +H ₂ O→CO+H ₂	吸热	(2)焦油蒸汽重整
C _m H _n +H ₂ O→CO+H ₂	吸热	(3)碳氢化合物蒸汽重整
焦油→H ₂ O+H ₂ +CO+CO ₂ +CH ₄ +C _m H _n +C _x H _y O _z	—	(4)焦油催化裂化

C _x H _y O _z +CO ₂ →CO+H ₂	吸热	(5)焦油 CO ₂ 重整
C _m H _n +CO ₂ →CO+H ₂	吸热	(6)碳氢化合物 CO ₂ 重整
CO+H ₂ O→CO ₂ +H ₂	-41.1,放热	(7)水煤气反应
2H ₂ O+C→CO ₂ +2H ₂	吸热	(8)焦炭蒸汽气化
H ₂ O+C→CO+H ₂		
C+CO ₂ →2CO	+172.3,吸热	(9)焦炭气化
C+O ₂ →CO ₂	-393.51,放热	
2C+O ₂ →2CO	-221.06,放热	
CO+3H ₂ →CH ₄ +H ₂ O	-206.47,放热	(10)甲烷化反应
CO ₂ +4H ₂ →CH ₄ +2H ₂ O	-165.49,放热	
CaO+CO ₂ →CaCO ₃	放热	(11)CaO 吸收 CO ₂

使用 Aspen Plus 模型构建 CaO 催化生物质气化模型,如图 1 所示。生物质首先送入产率反应器 1 干燥。干燥后生物质与 CaO 一起进入产率反应器 2 热解。随后,物料进入吉布斯反应器进行气化。最后,气化产物进入气固分离器,将灰分和气体组分分离,气体产物进入分离器。通过组分分离模块把水分分离出来,得到干燥气体产物。

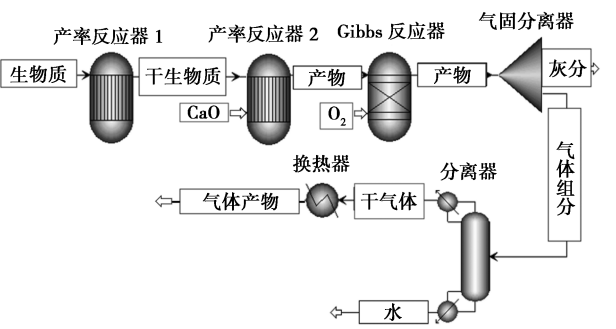


图 1 CaO 催化生物质气化过程模拟流程图

各反应器功能如表 2 所示,模型考虑的反应中间产物有,常规组分: H₂、N₂、O₂、CO、CO₂、COS、

表 2 每个模块的功能

反应器名称	对应功能	性能描述
产率反应器	干燥热解	生物质在产率反应器 1 中完成干燥,在产率反应器 2 中进行热解过程。
气固分离器	气固分离	实现热解气体和灰分的分离,净化燃气,排出灰分。
分离器	干燥气体	对净化后热解气体闪蒸分离得到水分和干燥的洁净气。
换热器	高温气体冷却干燥	将高温气化反应气体冷却为常温。
RGibbs 反应器	氧化还原反应	根据吉布斯自由能最小化原则进行计算化学平衡和相平衡,模拟生物质气化。

H_2S 、 SO_2 、 SO_3 、 CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、 C 、 S 、 CaO 、 CaCO_3 ; 非常规组分: 生物质 (BIOMASS)、灰分 (ASH)。物性方法上选择 RK-Soave, 使用 Redlich-Kwong-Soave 状态方程计算热力学性质。

1.2 燃气热值

1.2.1 气体产率

气体产率指单位质量生物质气化所产生的可燃气体在标态下的体积, 反映了生物质气化产气能力, 通过式(1)可计算得到。

$$G_p = q_v / q_m \quad (1)$$

式中: G_p 为生物质气体产率, m^3/kg ; q_v 为可燃气体在标态下体积流量, m^3/h ; q_m 为生物质质量流量, kg/h 。

1.2.2 燃气热值 (LHV)

燃气热值指标态下单位体积燃气所含化学能, 可用式(2)计算得到。

$$\text{LHV} = 0.001 \times 4.2 [30\varphi(\text{CO}) + 25.7\varphi(\text{H}_2) + 85.4\varphi(\text{CH}_4)] \quad (2)$$

式中: $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CO})$ 和 $\varphi(\text{CH}_4)$ 分别表示 CO 、 H_2 、 CH_4 气体体积分数; LHV 为燃气热值, MJ/m^3 。

1.3 模型可靠性验证

为验证模型有效性, 将模拟结果与文献[25]的实验数据进行对比, 结果见表3。

表3 实验数据与本文模拟结果的对比

	容积分数/%			
	$\varphi(\text{H}_2)$	$\varphi(\text{CO})$	$\varphi(\text{CO}_2)$	$\varphi(\text{CH}_4)$
实验数据 ($T=600^\circ\text{C}$) [26]	33.02	45.02	7.32	14.65
模拟结果	34.01	46.01	7.62	12.36
实验数据 ($T=770^\circ\text{C}$) [27]	65.20	20.10	13.10	1.60
模拟结果	62.10	22.30	14.30	1.30

从表中可知, H_2 和 CO 体积分数的计算结果和实验数据吻合良好, CO_2 体积分数略高于实验值, CH_4 体积分数略低于实验值。这主要是因为模拟计算中吉布斯反应器内所有反应都瞬间达到平衡。然而, 文献[26]中反应管内热解实验中, CH_4 主要来自热解产物, 受反应时间限制, 碳氢化合物蒸气重整反应(3)未完全达到平衡, 造成 CH_4 体积分数有较高的实验值, 高于本文的模拟结果[25-26]。同时, 本文模型未考虑 C_nH_n 等反应物, 也是导致 CO_2 体积分数的计算值高于文献中实验值的主要原因。

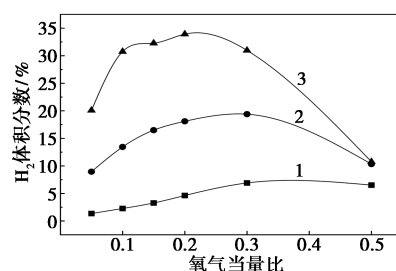
此外, 采用本文模型还计算了文献[26]中的实验条件, 并与其数据进行了对比。模拟中采用吴家桦等[26]的实验工况: 松木屑进料率为 $3 \text{ kg}/\text{h}$, 水蒸汽量为 $4.2 \text{ kg}/\text{h}$, 压力为 0.1 MPa 。数值模拟获得了 H_2 、 CO 和 CO_2 的体积分数, 将其与文献中实验结

果比较发现, 二者最大误差为 8.15% , 最小误差为 0.29% 。

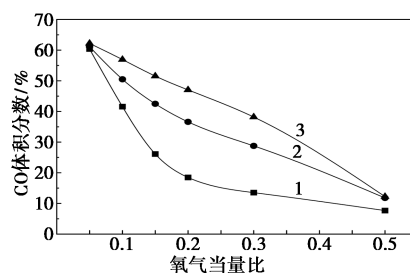
2 结果与讨论

2.1 氧气当量比的影响

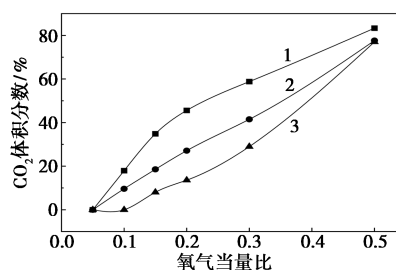
图2为30%的 CaO 添加量不同气化温度和氧气当量比对产气组分体积分数的影响。从图2可知, 随氧气当量比增加, CO 和 CH_4 体积分数均下降, CO_2 体积分数持续上升, 而 H_2 体积分数呈先升后降的趋势, 其峰值出现在氧气当量比为 $0.2 \sim 0.3$ 之间。



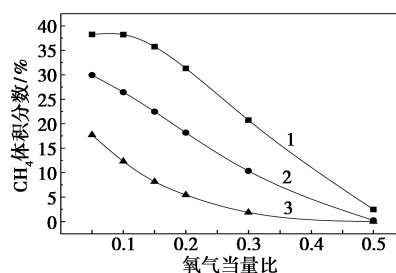
(a) H_2 体积分数



(b) CO 体积分数



(c) CO_2 体积分数



(d) CH_4 体积分数

1— 500°C ; 2— 600°C ; 3— 700°C

图2 氧气当量比对产气组分体积分数的影响

例如:当氧气当量比从 0.05 增至 0.5,在 700℃ 时,CO 由 62.2%降至 12.2%,降幅 80.4%;CH₄ 由 17.7%降至 0,降幅 100%。这主要是因为氧气供应增加促进了焦炭气化反应(9),促使更多炭转化为 CO₂,减少了其转换为 CO 的量,导致 CO 体积分数下降。另外,高温下 CH₄ 热解反应加剧,使甲烷化反应(10)受到抑制,导致 CH₄ 体积分数下降。

CO₂ 体积分数随氧气当量比增加上升,随气化温度升高而下降。例如:随氧气当量比从 0.05 增至 0.5,在 500℃ 时,CO₂ 体积分数升至 83.3%;在 700℃ 时,它升高为 77%。这是因为氧气充足促进了焦炭气化反应(9),持续产生较多 CO₂。

H₂ 体积分数随氧气当量比增加呈现山形。例如:在 600℃ 下,H₂ 体积分数由 8.9%升至 19.4%;后降至 10.3%。在 700℃ 下,H₂ 体积分数先由 20.1%升至 33.9%,后骤降至 10.8%。这表明,适量氧气可促进碳部分氧化产生 CO,有效增强水煤气反应(7),提高了 H₂ 体积分数。但氧气过量时,碳的完全氧化反应占主导,H₂ 生成路径被抑制,同时高温下 H₂ 可能参与甲烷化反应(10)而被消耗。

上述规律与江俊飞等^[27]的实验结果几乎一致。他们采用 CaO 通过吸收热解气中的 CO₂,并催化焦油重整,协同氧气与温度调控产气组分,提高 H₂ 体积分数。在工程应用中,氧气当量比的精确控制是优化产气品质、提升气化效率的关键,先进的供氧与自动化控制系统可为实现该目标提供技术支撑。

2.2 CaO 的影响

图 3 是气化温度 500℃ 和氧气当量比 0.3 时,CaO 添加量对生物质气化产气组分体积分数的影响。随着 CaO 添加量从 0 增至 30%,H₂、CO 和 CH₄ 体积分数显著提升,CO₂ 体积分数则持续下降。例如:H₂ 体积分数由 9%增至 15%,增幅 66.6%;CH₄ 体积分数由 19%增至 24%,增幅 26.3%;CO 体积分数由 29%增至 32%,增幅 10.3%;而 CO₂ 体积分数由 43%降至 29%,降幅 32.6%。

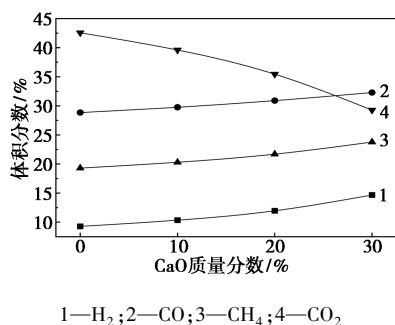


图 3 CaO 对产气组分体积分数的影响

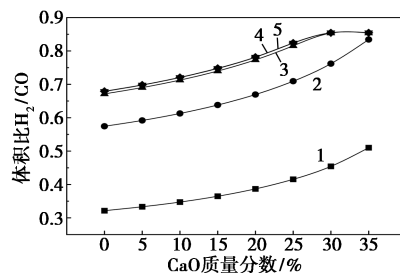
上述变化主要归因于 CaO 的多重作用机制。其一,CaO 作为 CO₂ 吸附剂,通过碳酸化反应(11)原位捕集 CO₂ 气体,降低其体积分数。其二,CO₂ 浓度下降打破了水煤气反应平衡,促使其向逆反应方向移动,增加了 H₂ 和 CO 的生成量。其三,CaO 对甲烷化反应的抑制,导致 CH₄ 体积分数升高。因此,CaO 添加通过调控关键反应平衡,有效优化了产气组分结构,提升了合成气品质。

本文计算结果与文献[17-18]中实验数据较为吻合。根据肖军等^[17-18]采用热重-红外联用技术的实验检测结果,CaO 添加会促进麦秸气化过程中 H₂、CO 和 CH₄ 的析出强度,并降低 CO₂ 释放量,这是 CaO 对焦油裂解与水煤气反应的协同催化作用所致。Xu 等^[28]的实验指出了 CaO 作用随温度的变化,在不足 700℃ 时,CaO 主要以 CO₂ 吸附剂形式存在;在超过 800℃ 时,其催化活性占主导,显著促进了水煤气反应与焦油重整,提升了 H₂ 产率与燃气热值。

在工程应用中,CaO 添加量需综合考虑原料特性、气化条件与目标产气品质。过量添加虽可进一步降低 CO₂,但也导致床层结渣、传热恶化等^[24]。此外,CaO 再生与循环利用是降低运行成本、提升工艺经济性的关键。通过开发高效低能耗再生技术,可实现 CaCO₃ 分解与 CaO 循环使用,推动该技术在工业规模气化装置中的应用。

2.3 H₂/CO

H₂/CO 是评价燃气品质的重要指标,直接影响其作为燃料或化工原料的适用性。图 4 为不同气化温度下 CaO 添加量对 H₂/CO 的影响。H₂/CO 随气化温度升高和 CaO 添加量增加上升,二者呈现协同增强效应。在固定 CaO 添加量下,气化温度从 500℃ 升至 900℃,H₂/CO 显著提高。例如:无 CaO 时,H₂/CO 由 0.32 增至 0.68,增幅 62.3%;CaO 添加量为 35% 时,H₂/CO 由 0.51 增至 0.85,增幅



1—500℃; 2—600℃; 3—700℃; 4—800℃; 5—900℃

图 4 不同气化温度下 CaO 对 H₂/CO 的影响

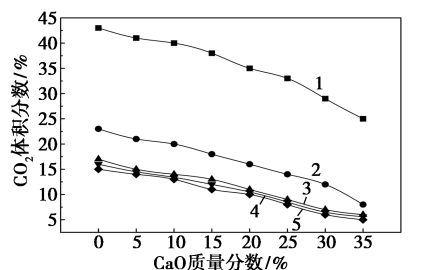
67.5%。在固定气化温度下,随 CaO 添加量从 0 增至 35%, H_2/CO 呈上升趋势。例如:600℃下, H_2/CO 由 0.57 增至 0.83,增幅 45.2%。因此,CaO 添加与温度升高均可有效推动气化反应向高 H_2/CO 方向进行。

以上规律是因为 CaO 对水煤气反应平衡具有调控作用。CaO 通过碳酸化反应(11)原位捕集 CO_2 ,降低其在气相中的分压,来打破水煤气反应平衡,促使其向生成 H_2 的方向移动。同时,高温不仅会加速 CaO 的碳酸化反应来增强其对 CO_2 的捕集效果,还会抑制放热的甲烷化反应(10),减少 H_2 和 CO 消耗。因此,CaO 添加与温度升高通过耦合机制在共同提升 H_2/CO 。

本研究结果与 Dong 等^[29]的发现较为吻合。他们在流化床反应器中研究了生物炭在蒸汽中的气化过程,CaO 添加会提升 H_2 体积分数。在 700℃下,添加 50% CaO 所获 H_2 产率,可与 800℃无催化剂下的气化效果媲美,这表明 CaO 可在较低温度下实现合成气中 H_2/CO 的优化,具有显著节能潜力。在工程应用中, H_2/CO 可控调节为合成气后续利用(如费托合成等)提供了工艺灵活性。通过协同优化气化温度与 CaO 添加,可在满足下游工艺需求的同时,降低能耗与运行成本。

2.4 CO_2 排放

CO_2 是生物质气化过程中的主要温室气体产物,其排放控制对于提升合成气品质、实现碳减排具有重要意义。图 5 为不同气化温度下 CaO 添加量对 CO_2 体积分数的影响。 CO_2 体积分数随气化温度升高和 CaO 添加量增加持续下降,具有协同减排效应。



1—500℃; 2—600℃; 3—700℃; 4—800℃; 5—900℃

图5 不同气化温度下 CaO 对 CO_2 体积分数的影响

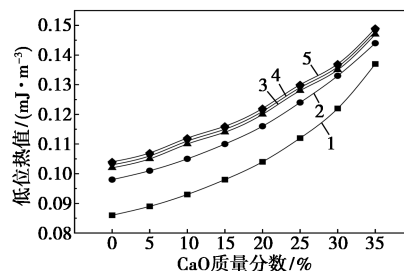
在固定 CaO 添加下,气化温度从 500℃升至 900℃时, CO_2 体积分数显著降低。例如:无 CaO 时, CO_2 由 43%降至 16%,降幅 62.2%;CaO 添加量

为 35%时, CO_2 由 25%降至 7%,降幅 70.3%。在固定温度下,随 CaO 添加量从 0 增至 35%, CO_2 体积分数下降。例如:600℃下, CO_2 由 23%降至 8%,降幅 62.8%。由此表明,CaO 添加与气化温度升高均可有效降低气化过程中的 CO_2 排放。这是因为 CaO 的碳酸化反应(11)。该反应不仅直接消耗 CO_2 ,还通过生成固态 $CaCO_3$ 将 CO_2 固定,来减少其排放。随气化温度升高,CaO 反应活性增强,碳酸化反应速率加快, CO_2 捕集提升。与此同时, CO_2 浓度降低打破了水煤气反应(7)的平衡,使其向左移动,抑制了 CO_2 生成。此外,高温下甲烷化反应(10)被抑制,减少了 H_2 和 CO 消耗,间接促进了 CO_2 减排。当 CaO 添加量超过 25%时, CO_2 体积分数趋于稳定,表明此时 CaO 对 CO_2 捕集能力接近饱和。

本研究结果与 Gao 等^[30]的发现高度一致。他们在固定床反应器中研究松木屑气化时发现,在 700℃和 $N_2/CO_2=2:1$ 下,添加 CaO 可使 CO_2 排放降低 25%, H_2 浓度提高 10%。而且,当温度超过 800℃时, $CaCO_3$ 分解反应占主导,CaO 的 CO_2 捕集能力下降。由此证实:CaO 添加量与气化温度协同调控对 CO_2 减排有关键作用。在工程应用中,CaO 对 CO_2 原位捕集为生物质气化提供了内源性的碳减排路径。与末端 CO_2 捕集相比,该技术可避免额外能耗与设备投资,具有更高经济性与集成度。通过优化 CaO 添加量与气化温度,可在提升气化效率的同时实现 CO_2 减排,对于推动生物质能源低碳化利用具有重要意义。

2.5 燃气热值

燃气热值是评价生物质气化品质的核心指标之一。图 6 为气化温度与 CaO 添加量对燃气热值的影响。燃气热值随气化温度升高和 CaO 增加持续提升,二者呈现协同增强效应。



1—500℃; 2—600℃; 3—700℃; 4—800℃; 5—900℃

图6 气化温度和 CaO 对燃气热值的影响

在固定 CaO 添加量下,气化温度从 500℃升至 900℃,燃气热值显著提高。例如:无 CaO 时,燃气

热值由 0.086 MJ/m^3 增至 0.103 MJ/m^3 , 增幅 19.8%; CaO 添加 35% 时, 燃气热值由 0.086 MJ/m^3 增至 0.135 MJ/m^3 , 增幅 57.0%。在固定气化温度下, 随 CaO 添加从 0 增至 35%, 燃气热值呈上升趋势。例如: 900°C 时, 燃气热值由 0.103 MJ/m^3 增至 0.135 MJ/m^3 , 增幅 31.1%。由此表明, CaO 添加与温度升高均可有效提升生物燃气热值, 这表明 CaO 对气体组分具有调控作用。首先, CaO 通过碳酸化反应(11)降低气相中 CO_2 浓度, 由于 CO_2 为不可燃气体, 其体积分数减少提升了燃气热值。其次, CO_2 浓度降低打破了水煤气反应(7)平衡, 促使其向左移动, 增加了高热值组分 CO 和 H_2 的生成。此外, CaO 可能与水蒸气反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 消耗部分气态水, 抑制放热的甲烷化反应(10), 减少 H_2 和 CO 消耗, 间接提升可燃组分浓度。这些因素互相耦合, 共同促成了燃气热值的提升。

在工程应用中, 燃气热值提升意味着相同体积燃气可释放更多能量, 有助于提高生物质气化系统的能源利用效率。通过协同优化气化温度与 CaO 添加量, 在满足用户热值需求的同时, 降低原料消耗与运行成本, 从而推动生物质在工业供热、发电等领域的规模化应用。

3 结论

本文基于 Aspen Plus 平台构建 CaO 催化生物质气化模型, 在气化温度($500\sim 900^\circ\text{C}$)、氧气当量比为 $0.05\sim 0.5$ 、CaO 添加量为 $5\%\sim 40\%$, 系统研究了生物质气化产气的特性, 得到以下结论。

(1) 氧气当量比是调控产气组分的关键参数。随氧气当量比增加, CO 和 CH_4 体积分数持续下降, CO_2 体积分数持续上升; H_2 体积分数先升后降, 其峰值出现在氧气当量比 $0.2\sim 0.3$ 的范围。

(2) 气化温度升高显著改善产气品质。随温度从 500°C 升至 900°C , H_2/CO 、燃气热值均提升, CO_2 和 CH_4 体积分数下降。

(3) CaO 添加对产气组分具有显著调控作用。在氧气当量比 0.3 下, 随 CaO 添加量从 0 增至 30%, H_2 、CO、 CH_4 体积分数及燃气热值均上升。

(4) CaO 添加与温度升高在提升 H_2/CO 及减排 CO_2 方面呈现显著协同效应。当 CaO 添加量超过 25% 时, CO_2 体积分数趋于稳定, 表明 CaO 对 CO_2 的捕集能力接近饱和; H_2/CO 在高温与高 CaO 添加下达到最大值, 为优化富氢合成气制备工艺提供了参考。

参考文献

- [1] Rand D A J, Dell R M. Hydrogen energy: Challenges and prospects [M]. Cambridge: RSC Publishing, 2007.
- [2] Widyawati M, Church T L, Florin N H, et al. Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(8): 4800–4813.
- [3] 尚双, 兰奎, 王艳, 等. 生物质焦油重整催化剂的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(6): 65–73.
- [4] Wang Q, Zhang X, Sun S, et al. Effect of CaO on pyrolysis products and reaction mechanisms of a corn stover[J]. ACS Omega, 2020, 5(18): 10276–10287.
- [5] Li H, Wang Y, Zhou N, et al. Applications of calcium oxide-based catalysts in biomass pyrolysis/gasification: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 291: 125826.
- [6] Wang G, Dai Y, Yang H, et al. A review of recent advances in biomass pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(12): 15557–15578.
- [7] Vuppaladadiyam A K, Varsha V S S, Sikarwar V S, et al. A critical review on biomass pyrolysis: Reaction mechanisms, process modeling and potential challenges[J]. Journal of the Energy Institute, 2023, 108: 101236.
- [8] Slezak R, Unyay H, Szufa S, et al. An extensive review and comparison of modern biomass reactors torrefaction vs. biomass pyrolyzers-part 2[J]. Energies, 2023, 16(5): 2212.
- [9] Xu A, Zhou W, Zhang X, et al. Gas production by catalytic pyrolysis of herb residues using Ni/CaO catalysts[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 130: 216–223.
- [10] Gupta J, Papadakis K, Konysheva E Y, et al. CaO catalyst for multi-route conversion of oakwood biomass to value-added chemicals and fuel precursors in fast pyrolysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 285: 119858.
- [11] Duan W, Yu Q. Thermodynamic analysis of hydrogen-enriched syngas generation coupled with in situ CO_2 capture using chemical looping gasification method[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 131: 1671–1680.
- [12] Razaq W A, Okpala C O R, Igwegbe C A, et al. Navigating pyrolysis implementation—a tutorial review on consideration factors and thermochemical operating methods for biomass conversion[J]. Materials, 2024, 17(3): 725.
- [13] Kan T, Strezov V, Evans T J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 57: 1126–1140.
- [14] Wang L, Barta-Rajnai E, et al. Effect of torrefaction on physiochemical characteristics and grindability of stem wood, stump and bark[J]. Applied Energy, 2018, 227: 137–148.
- [15] Ivanovski M, Urbanel D, Petrović A, et al. Improving lignocellulosic and non-lignocellulosic biomass characteristics through torrefaction process[J]. Applied Sciences, 2022, 12(23): 12210.
- [16] 闵凡飞, 张明旭, 陈清如, 等. 新鲜生物质催化热解特性的研究[J]. 林产化学与工业, 2008, (3): 28–34.

(下转第 149 页)

Chemistry B, 2024, 12(34):8321-8334.

- [14] Pathak K, Misra S K, Sehgal A, *et al.* Biomedical applications of quaternized chitosan[J]. Polymers, 2021, 13(15):2514.
- [15] Javed N, Hanif A, Butt M S. From staples to biodegradable solutions; AZ31 magnesium alloy sutures with dual-layer PAA-chitosan coating for intestinal anastomosis[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 315:144162.
- [16] Al-Baadani M A, Cai K, Luo H, *et al.* In situ synthesized Van-ZIF-8 functionalized electrospun PCL membrane with pH-responsive dual functionality for oral guided bone regeneration[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2026, 37(1):22.
- [17] Liu X, Zhan J, Zhong J, *et al.* Multifunctional nanocomposite hydrogels based on ZIF-8 for healing bacteria-infected wounds[J]. ACS Applied Nano Materials, 2025, 8(14):6907-6919.
- [18] Su Y, Wang J, Wang Y, *et al.* Zeolitic imidazolate framework-8 as a pH-responsive smart targeted release nanoplatfor for antibacterial therapy and wound regeneration[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2025, 20(19):e00582.
- [19] Liu S, Low Z X, Xie Z, *et al.* TEMPO-oxidized cellulose nanofibers: A renewable nanomaterial for environmental and energy applications[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(7):2001180.
- [20] Zhao Y, Gao Y, Shen Z, *et al.* Enhancing wound recovery: A self-gelling powder for improved hemostasis and healing[J]. Polymers, 2024, 16(13):1795.
- [21] 黄有诚, 史珺, 孔晨光, 等. 基于纤维素膜的聚乙烯醇基抗溶胀水凝胶柔性传感材料的制备及性能研究[J]. 纤维素科学与技术, 2024, 32(3):13-19.
- [22] 赵小亮, 王宝忠, 康兴兴, 等. 羧甲基壳聚糖/黄芪多糖水凝胶的制备及性能表征[J]. 时珍国医国药, 2024, 35(2):344-348.
- [23] Lin Y, Xu J, Gao X. Development of antioxidant sodium alginate gel beads encapsulating curcumin/gum Arabic/gelatin microcapsules[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 152:109901.
- [24] 戴雅婷, 韩泽奎, 汝晓娜, 等. 聚醚酰亚胺为载体的 Ce-Ag-ZnO 复合涂层改性 PEEK 成骨及抗菌性能的研究[J]. 中国口腔种植学杂志, 2025, 30(1):54-61.
- [25] 刘智金, 章健, 甘琳, 等. 多巴胺改性水凝胶荷载顺铂抑制 KRAS 突变肺癌细胞增殖的研究[J]. 现代肿瘤医学, 2024, 32(14):2506-2511. ■

(上接第 135 页)

- [21] Jia W, Yang Y, Yang L, *et al.* High-efficient nitrogen removal and its microbiological mechanism of a novel carbon self-sufficient constructed wetland[J]. Science of the Total Environment, 2021, 775:145901.
- [22] Liu X, Xiao C, Hu J, *et al.* Influence of nitrogen loading on the performance of partial nitrification processes and the evolution of microbial communities[J]. Geomicrobiology Journal, 2024, 41(5):584-593.
- [23] Zhang Z, Xu C, Zhong D, *et al.* Enhanced nitrogen removal of coal pyrolysis wastewater with low COD to nitrogen ratio by partial nitrification-denitrification bioprocess assisted with polycaprolactone[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(21):21655-21667.
- [24] Tian Z, Xiong Y, Li G, *et al.* Food wastewater treatment using a hybrid biofilm reactor: Nutrient removal performance and functional microorganisms on filler biofilm and suspended sludge[J]. RSC Advances, 2024, 14(31):22470-22479.
- [25] Liu J, Yuan Y, Li B, *et al.* Enhanced nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater in an anaerobic-aerobic-anoxic sequencing batch reactor with sludge fermentation products as carbon source[J]. Bioresource Technology, 2017, 244:1158-1165.
- [26] Xin X, Cao X, Wang Z. Integrated effects of operational temperature, HRT, and influent ammonium concentration on a CANON coupling with denitrification process treating for digested piggery wastewater: Performance and microbial community[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2023, 46(1):1-13.
- [27] Lou L, Lou H, Fang J, *et al.* The advance of heterotrophic nitrification aerobic denitrification microorganisms in wastewater treatment[J]. Bioresource Technology Reports, 2023, 22:101495.
- [28] Zhan Y, Jiao X, Hu W, *et al.* Iron-bearing minerals maifanite and limonite enhance sulfur-based autotrophic denitrification via a dual-function strategy: Bioactivity stimulation and in situ electron recycling[J]. Environmental Research, 2025, 244:123381. ■

(上接第 141 页)

- [17] 肖军, 沈来宏, 邓霞, 等. 生物质催化热解气热重分析研究[J]. 太阳能学报, 2009, 30(9):1252-1257.
- [18] 肖军, 沈来宏, 郑敏, 等. 基于 TG-FTIR 的生物质加压热解试验研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(9):972-978.
- [19] 司文飞, 王勤辉, 穆合塔尔·斯依提, 等. 添加 CaO 影响生物质流化床高温热解特性的实验研究[J]. 太阳能学报, 2020, 41(2):33-40.
- [20] 田江, 彭乔, 汪俊时, 等. 原位捕集 CO₂ 条件下的木粉热解气化学实验研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2016, 50(6):892-896.
- [21] Zhang S, He S, Gao N, *et al.* Hydrogen production from autothermal CO₂ gasification of cellulose in a fixed-bed reactor: Influence of thermal compensation from CaO carbonation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(98):41480-41487.
- [22] 郑志行, 李谦, 张家元, 等. 基于 Aspen Plus 的工业 Shell 气流床气化炉模拟[J]. 化工进展, 2021, 40(4):2152-2160.
- [23] 刘忠慧, 于旷世, 张海霞, 等. 基于 Aspen Plus 的工业循环流化床气化炉模拟[J]. 化工进展, 2018, 37(5):1709-1717.
- [24] 柏静儒, 李启凡, 吴海涛, 等. 基于 Aspen Plus 的抚顺式油页岩干馏工艺模拟[J]. 化工进展, 2017, 36(1):121-128.
- [25] 李阳. 氧化钙催化生物质热解过程产气的机理研究[D]. 邵阳: 邵阳学院, 2024.
- [26] 吴家桦, 沈来宏, 王雷, 等. 串行流化床生物质气化制氢试验研究[J]. 太阳能学报, 2010, 31(2):242-247.
- [27] 江俊飞, 应浩, 蒋剑春, 等. 生物质催化气化研究进展[J]. 生物质化学工程, 2012, 46(4):52-57.
- [28] Xu G, Murakami T, Suda T, *et al.* Distinctive effects of CaO additive on atmospheric gasification of biomass at different temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(15):5864-5868.
- [29] Dong J, Nzibou A, Chi Y, *et al.* Hydrogen-rich gas production from steam gasification of bio-char in the presence of CaO[J]. Waste and Biomass Valorization, 2017, 8(8):2735-2746.
- [30] Gao N, Šlíz M, Quan C, *et al.* Biomass CO₂ gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor[J]. Renewable Energy, 2020, 167:1-10. ■