研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

生物质氧气-水蒸气气化时AAEMs迁移规律

任纪云[1]，李骏扬[1]，笪耀东[1,2]，邓磊[1]，车得福[1]

（[1]西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室，陕西 西安 710049；[2]中国特种设备检测研究院，北京 100029）

摘要： 生物质氧气-水蒸气气化技术可提高合成气品质，减小能源消耗，具有广泛应用前景。实验研究了小麦和玉米秸秆在氧气-水蒸气气化条件下碱及碱土金属（AAEMs）的迁移规律，利用Factsage软件开展了热力学计算。结果表明，同种生物质在相同气化温度下的析出率满足K > Na > Mg > Ca。小麦和玉米秸秆中碱金属主要以水溶性的方式存在，含量超过80%。玉米秸秆气化焦中醋酸铵溶性K在400-800 ℃转化为盐酸溶性或难溶性K，在1000 ℃盐酸溶性和醋酸溶性K转变为难溶性K，盐酸溶性K的比重在400-800 ℃升高。气化时生物质原样中的$KClO_4$和$KClO_3$容易分解为KCl，气化时K也可以转化为K_2SO_4。KCl和K_2SO_4可在1000 ℃高温下稳定存在。1000 ℃时K能与Al和Si等结合生成$KAlSi_3O_8$等化合物。400-1200 ℃时小麦秸秆和玉米秸秆制得的合成气中Cl主要以KCl及K_2Cl_2的形式存在，释放到气相中的K主要以KOH、KCl、K_2Cl_2及K的形式存在，释放到气相中的Na主要以NaCl、NaOH及Na的形式存在。K在气化焦中主要与Si、Ca、Mg和Al等结合存在。

关键词： 生物质；气化；氧气-水蒸气；AAEMs；迁移

中图分类号： TK 6　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-13

Transformation forms of AAEMs during biomass oxygen-steam gasification

REN Jiyun[1], LI Junyang[1], DA Yaodong[1,2], DENG Lei[1], CHE Defu[1]

([1]*State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an* 710049, *Shaanxi, China*; [2]*China Special Equipment Inspection & Research Institute, Beijing* 100029, *China*)

Abstract: The oxygen-steam gasification of biomass could enhance syngas quality and reduce energy consumption, presenting broad application prospects. The transformation forms of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) in wheat and corn straw under oxygen-steam gasification are experimentally investigated, with thermodynamic calculations conducted employing Factsage software. Results indicate that the precipitation rate follows K > Na > Mg > Ca for the same biomass at identical gasification temperatures. Alkali metals in wheat and corn straw predominantly occur in water-soluble forms, accounting for over 80%. The soluble potassium in ammonium acetate within gasified char of corn straw converts to hydrochloric acid-soluble or insoluble potassium between 400 - 800 °C. At 1000 °C, hydrochloric acid-soluble and acetic acid-soluble potassium transform into insoluble potassium, with the proportion of hydrochloric acid-soluble potassium increasing between 400 - 800 °C. During gasification, $KClO_4$ and $KClO_3$ in the original biomass readily decompose into KCl, while K may also convert to K_2SO_4. Both KCl and K_2SO_4 remain stable at 1000 °C. At 1000 °C, K reacts with elements like Al and Si to form compounds such as $KAlSi_3O_8$. At 400 - 1200 °C, chlorine in syngas derived from wheat and corn straw primarily presents as KCl and

收稿日期： 2026-03-10　　**修回日期：** 2026-04-17

通信作者： 邓磊(1983—)，男，博士，教授，leideng@mail.xjtu.edu.cn

第一作者： 任纪云(1996—)，男，博士研究生，jiyunren@stu.xjtu.edu.cn

基金项目： 陕西省自然科学基础研究计划重点项目(2024JC-ZDXM-28)

引用本文： 任纪云, 李骏扬, 笪耀东, 邓磊, 车得福. 生物质氧气-水蒸气气化时AAEMs迁移规律[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-13

Citation: REN Jiyun, LI Junyang, DA Yaodong, DENG Lei, CHE Defu. Transformation forms of AAEMs during biomass oxygen-steam gasification[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-13

K_2Cl_2. Potassium released into the gas phase mainly occurs as KOH, KCl, K_2Cl_2, and K. The Na released into the gas phase primarily presents as NaCl, NaOH, and Na. In gasification coke, K is mainly bound with elements such as Si, Ca, Mg, and Al.

Keywords: biomass; gasification; oxygen-steam; AAEMs; transformation

引 言

生物质作为一种可再生能源,近年来已成为研究与应用的热点[1, 2]。在生物质热转化利用的途径中,生物质气化是提高生物质能源利用能力的关键技术之一。相关研究表明碱金属及碱土金属(AAEMs)可促进催化气化[3],降低焦油产量,有利于合成气品质的提升[4, 5]。K和Na是生物质中存在的主要碱金属元素,各形式的K和Na几乎都可移动性很高,易在热解气化时释放并进入气相[6]。进入气相的碱金属可以与硅结合成硅酸盐颗粒,当温度较高时呈熔融状态,导致受热面的结渣[7]。碱金属与S、Cl等结合可造成受热面的高温腐蚀,若在低温受热面凝结,还可造成低温腐蚀[8, 9]。释放到气相的碱金属会破坏催化剂活性[10]。因此,研究碱金属在气化时的迁移规律对减轻或解决生物质气化过程中遇到的腐蚀、积灰等相关问题具有重要意义。

生物质气化时AAEMs的迁移规律与其赋存形态和含量有关。生物质中AAEMs主要包括碱金属(K和Na)以及碱土金属(Ca和Mg)。K对生物质生长过程中必不可少,主要以水溶盐、离子吸附物和化学吸附物等形式存在[11-13]。Na在生物质中存在及释放形式与K元素类似,含量通常比K低得多,一般不认为是生物质生长所必须元素。Ca和Mg是植物的重要营养元素,作物从土壤摄入体内的Ca元素主要分水溶性离子状态(存在于细胞质和细胞液中)和非水溶性结晶态(主要存在于液泡中,如草酸钙、碳酸钙、磷酸钙、果胶酸钙等)。Mg元素是植物体重要组成元素,参与了植物体内中多有机物的合成,如叶绿素a、叶绿素b和核糖体等。Ca和Mg释放率要低于K和Na,会影响K的释放[14]。

在AAEMs迁移规律研究方法方面,一些学者[15-18]利用激光诱导荧光光谱(ELIF)、激光诱导击穿光谱(LIBS)、挥发串联差分迁移率分析(VTDMA)、表面电离(SI)、分子束质谱(MBMS)等在线测量技术定量确定了气化时碱金属的析出,但分析精度存在争议。也有学者[6, 19-22]采用线下测量的方法,依据质量守恒的原则测量生物质原样及气化焦中碱金属的含量,从而确定碱金属的析出率;采用化学分馏法借助ICP等确定碱金属在生物质原样及气化焦中的赋存形态,研究碱金属的迁移规律。根据化学分馏法,碱盐的赋存形式根据其可溶性可以依次分为水溶性、离子可交换性、盐酸溶性和不溶性。溶于水的碱盐主要是无机盐,例如KCl和K_2SO_4等。离子可交换性的碱盐可以溶于醋酸铵,主要以与生物质含有的官能团结合的形式存在,例如羧酸钾等,这些物质的性质不稳定,受热容易分解。溶于盐酸的主要是碳酸盐和硫酸盐等。不可溶的碱盐主要包括含碱矿物质,如钾/钠长石、霞石、金属氧化物、硅酸盐和硅铝酸盐等。除实验手段之外,也有学者[23-25]基于Factsage、HSC Chemistry等热力学平衡软件进行计算,预测AAEMs及其他元素的迁移规律。

AAEMs的释放与气化氛围、反应温度、升温速率、Cl等其他元素的释放、颗粒粒径等因素有关,这些因素通过对特定迁移路径产生作用进而影响AAEMs的释放。有学者[14]提出了在生物质脱挥发分阶段及焦炭燃烧早期阶段K可能的反应路径及释放机制。可以看到,以无机物形式存在的K在高温下以KCl的形式释放到气相,也可与焦炭反应,还有部分无机K在脱挥发分阶段以固态KCl的形式稳定存在。而生物质中的有机K可以转移到焦油中或存在于焦炭中,进而以KOH的形式释放。以K_2SO_4、K_2CO_3、含K的矿物质等形式存在于生物质中的K在脱挥发分阶段未释放到气相。

总的来看,关于生物质燃烧和热解时碱金属的迁移规律研究较多,但是对氧气-水蒸气气化时AAEMs的迁移规律研究较少,尚需进一步开展相关研究。为此,本文基于固定床实验台对小麦和玉米秸秆进行氧气-水蒸气气化,利用XRD和化学分馏对生物质原样及气化焦进行检测,研究生物质种类和气化温度对气化时AAEMs迁移规律的影响。

1 实验材料和方法

1.1 材料

本文选用产自陕西周边的小麦秸秆(WS)和玉米秸秆(CS)作为研究对象。实验时将105 ℃温度下干燥处理24 h后的秸秆进行破碎处理,并筛选150-250 μm粒径范围内的粉末备用。工业、元素分析及主要成灰元素含量分别如表1和表2所示,进行3次重复测定取平均值。

表1 实验原料的工业分析和元素分析(质量分数/wt.%)

Table 1 Proximate and ultimate analyses of experimental raw materials

样品	工业分析					元素分析			
	w_{ar}(FC)	w_{ar}(V)	w_{ar}(A)	w_{ar}(M)	w_{ar}(C)	w_{ar}(H)	w_{ar}(O*)	w_{ar}(N)	w_{ar}(S)
小麦秸秆	16.53	69.49	6.28	7.70	40.71	4.59	40.31	0.18	0.23
玉米秸秆	16.26	67.59	6.40	9.75	41.68	4.41	36.63	0.98	0.23

注:*: 差减法得到

1.2 AAEMs迁移特性实验

AAEMs迁移实验系统示意图如图1所示。实验系统主要由供气、反应和加热系统等部分组成。气瓶中高压气体经减压阀减压至大气压后通过质量流量计控制气体流量;去离子水装入注射泵,按照给定的给水速率,经伴热带加热至150 ℃后通入石英反应管。为防止水蒸气冷凝石英反应管上端裸露段缠有伴热带并加热至150 ℃。气瓶、减压阀、质量流量计、注射泵、给水管路共同构成供气系统。反应系统主要由内径45 mm的石英反应管和外径40 mm、高度40 mm的桶状石英吊篮构成,反应器通过加热系统进行加热。石英吊篮底部设有石英孔板,板上铺设一层石英滤膜可确保气流自上而下流过生物质样品层,且便于固体残留物的收集。实验过程中,样品层高度为20-30 mm。加热系统主要由热电偶、温控仪及管式加热炉组成。热电偶位于电炉中间位置,反应时将石英吊篮伸入电炉中间位置,可认为热电偶测得温度为石英吊篮位置温度。热电偶测温精度为1 ℃,电炉外部裹有厚保温层,实验时以10 ℃·min^{-1}的升温速率升至设定温度。

实验时,打开加热系统,设置升温程序,温度升高到预定实验温度后打开伴热带对给水管道进行加热,温度到150 ℃时打开注射泵按设定给水速率运行。称取2 g生物质铺在石英滤膜上,用铁丝将石英吊篮置于石英管最上部,打开氮气气路以200 mL·min^{-1}的流量进行吹扫。约5 min后,关闭氮气气路,按给定流量供给氧气,并将石英吊篮伸入炉膛中间位置,反应开始。反应时*SB*(水蒸气和生物质质量比)取0.4,*ER*(氧当量比)取0.3。按反应时间20 min,换算后得到标况下水蒸气流量为49.8 mL·min^{-1},氧气通入流量为23.1 mL·min^{-1},H_2O/O_2体积流量比约为2.16,总供气流量为72.9 mL·min^{-1}。气化反应持续20 min后,断开加热系统电源,关闭氧气气路、注射泵和给水管路伴热带加热控制系统,打开氮气气路以200 mL·min^{-1}的流量吹扫10 min左右后关闭氮气气路。待焦炭冷却到室温后取出称量并置于干燥皿中备用,并整理实验仪器。

表2 实验原料的主要成灰元素含量(质量分数/wt.%)

Table 2 Contents of main ash-forming elements of experimental raw materials (Mass fraction/wt.%)

元素组成	*w*(K)	*w*(Na)	*w*(Ca)	*w*(Mg)	*w*(Cl)	*w*(Si)
小麦秸秆	2.9900±0.08	0.0350±0.002	0.3510±0.01	0.0720±0.002	0.1995±0.006	1.2208±0.05
玉米秸秆	3.0350±0.10	0.2720±0.01	0.4930±0.02	0.0640±0.001	0.0610±0.002	1.1900±0.06

生物质原样及焦炭中AAEMs的赋存形态利用化学分馏方法[26],即不同碱盐或碱金属盐在不同溶液中溶解度不同得到。AAEMs赋存形态实验系统示意如图2所示,具体实验方法为:

(1)水洗处理:按照1 g生物质对应50 mL去离子水的比例进行水洗,在水浴温度为60 ℃的磁力搅拌水浴锅中进行,搅拌转速统一设为200 r/min。水洗4 h后过滤,并将残余固体用蒸馏水冲洗3次,收集滤液和淋洗液得到滤液#1,混合均匀、抽滤并定容至100 mL,残余固体置于105 ℃烘箱烘干;

(2)醋酸铵溶液处理:在60 ℃水浴温度的磁力搅拌水浴锅中进行溶液处理。配置1 mol·L^{-1}的醋酸铵溶液,水洗后的固体置于1 mol·L^{-1}的醋酸铵溶液中,处理4 h后过滤,并将残余固体用醋酸铵溶液冲洗3次,收集滤液和淋洗液得到滤液#2,混合均匀、抽滤并定容至100 mL;

(3)盐酸溶液处理:配置1 mol·L^{-1}的盐酸溶液,醋酸铵溶液处理后的残余固体置于1 mol·L^{-1}的盐

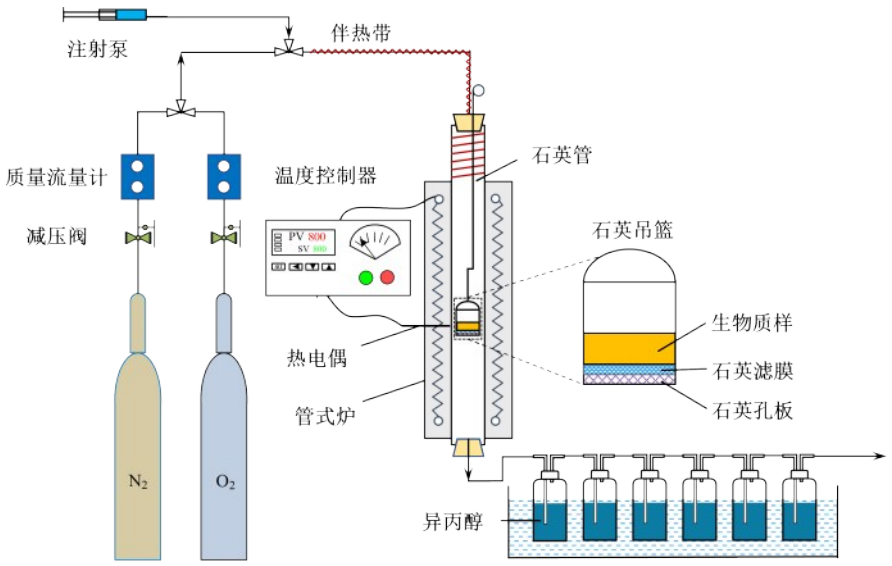

图1　AAEMs迁移实验示意图

Fig.1　Schematic diagram of the AAEMs transformation experiment

酸溶液中，处理在水浴温度为60 ℃的磁力搅拌水浴锅中进行。处理4 h后过滤，并将残余固体用盐酸溶液冲洗3次，收集滤液和淋洗液得到滤液#3，混合均匀、抽滤并定容至100 mL。

将盐酸洗后的固体干燥后，置于微波消解仪中加酸消解，消解程序为：加热20 min，在180 ℃保持40 min后降温降压。然后用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES，Agilent 5800，美国）进行含量测定，元素检出限为0.X-10 μg/L，不同元素灵敏度有差别。难溶性AAEMs的含量用总含量减去水溶性的、醋酸铵溶性的和盐酸溶性的即可得到。其中，微波消解具体步骤为：称取0.1 g样品，置于微波消解仪的消解管中，并依次加入5 mL的浓硝酸、2.5 mL的浓盐酸和0.3 mL的双氧水后，将消解管密封置于陶瓷罐中，并将消解得到的液体定容到25 mL，滤嘴过滤后置于样品瓶中低温保存。抽滤均使用0.45 μm的水系滤嘴。焦炭中AAEMs赋存形态的测定方法类似，每项实验重复3次。

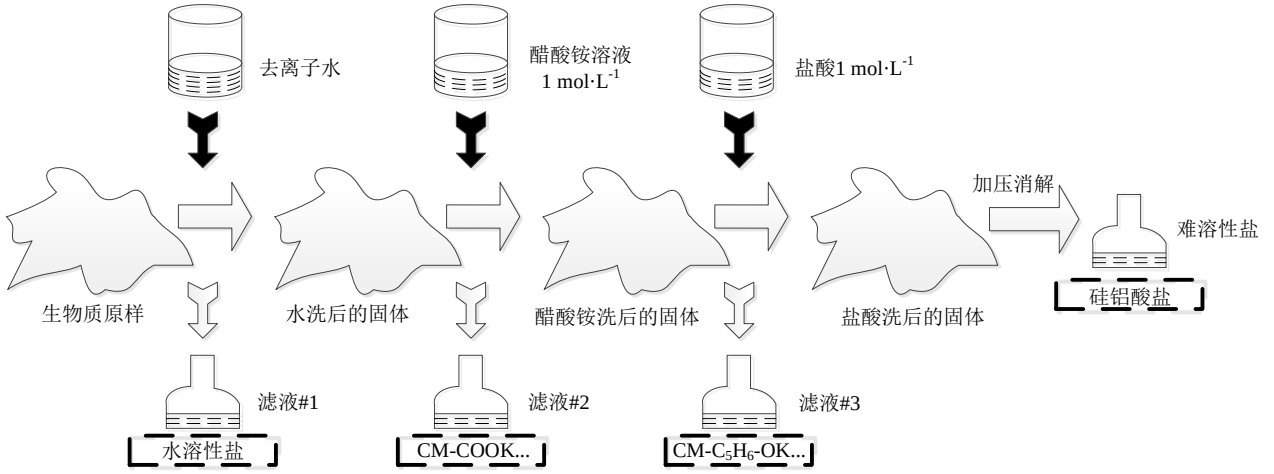

图2　AAEMs赋存形态实验系统

Fig.2　Experiment system of AAEMs occurrence forms

1.3　AAEMs析出和Factsage热平衡分析

秸秆类生物质及焦炭中碱金属主要以水溶性形式存在，因此碱金属氯化物是碱金属的主要存在形式之一，焦炭中Cl含量的表征对探究碱金属赋存形态的转化具有重要意义。本文制得气化焦送至陕西煤田地质化验测试有限公司按GB/T3558-2014标准测定Cl含量，气化焦中AAEMs（K、Na、Ca和Mg）的含量通过微波消解配合ICP-OES的方式测

定，焦产率根据气化前后固体质量差，即通过公式(1)确定。Cl析出率和AAEMs析出率通过公式(2)确定，每项实现重复进行3次。

$$\alpha = M_1/M_0 \tag{1}$$

$$\eta = (M_0 - M_1)/M_0 \tag{2}$$

式中，M_0为生物质原样的质量或生物质原样中AAEMs或Cl的含量，g；M_1代表气化焦的质量或气化焦中AAEMs或Cl的含量，g。

为进一步分析气化时AAEMs的迁移路径，结合Factsage热平衡计算软件，对不同温度不同生物质气化时AAEMs的迁移规律进行研究。该软件计算基于假设：一、认为有机物由C、H、O、N、S按照元素分析的结果构成生物质中的有机物，生物质中矿物质组成为SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO、MgO、Na_2O、K_2O。二、燃料中矿物质分布均匀，反应时间无限长保证反应完全，反应终点时物质体系吉布斯自由能最小。计算在Factsage软件的Equili模块进行，依据生物质元素分析、工业分析和灰成分分析结果确定输入计算模块的C、H、O、N、S、Cl、Si、Al、Na、K、Mg、Ca相应的含量(按生物质质量100 g计算相应含量)，计算了水蒸气-氧气联合气氛、0.1 MPa、400-1200 ℃温度条件下释放到气相中的K、Na化合物，矿物质种类及含量变化规律，以及液相熔渣的组成，其中温度步长选取50 ℃。

2 实验结果与讨论

2.1 AAEMs的析出规律

2.1.1 AAEMs的析出规律 焦产率和Cl析出率随气化温度的变化规律如图3(a)所示。从图中可以看到，气化温度从400 ℃升高到1000 ℃过程中，焦产率逐渐降低。相同温度下(400、600、800 ℃)玉米秸秆焦产率高于小麦秸秆焦产率，1000 ℃气化温度下小麦秸秆焦产率略高于玉米秸秆焦产率，分别为7.26%和6.72%。不同温度下焦产率与燃料特性有关。小麦秸秆和玉米秸秆Cl析出率随着气化温度的升高不断增加，增加幅度不断减小，在1000 ℃时Cl析出率均达到87%左右。小麦秸秆和玉米秸秆AAEMs析出率随气化温度的变化规律如图3(b)所示。可以看到，随着气化温度的升高，AAEMs的析出率增加，各个气化温度下K和Na的析出率高于Ca和Mg的析出率，而小麦秸秆和玉米秸秆在各个气化温度下K和Na的析出率接近。400 ℃气化温度下小麦秸秆K和Na的析出率接近，气化温度进一步升高时，K的析出率高于Na的析出率。而各个气化温度下玉米秸秆中K的析出率均高于Na的析出率。Ca和Mg的析出率随温度升高增长的幅度不大，小麦秸秆和玉米秸秆在1000 ℃下Ca的析出率分别为8.38%和7.36%，Mg的析出率分别为14.92%和11.30%。在1000 ℃氧气-水蒸气联合气氛下，小麦和玉米秸秆K的析出率均超过50%。归因于联合气氛下氧气的部分氧化反应提供了放热环境，加速了KCl的挥发；水蒸气的存在不仅可以通过水煤气反应消耗焦炭并扩大孔隙，降低K的内扩散阻力，还可以通过水解反应将焦炭中的有机K转化为挥发性的KOH[9, 13]。

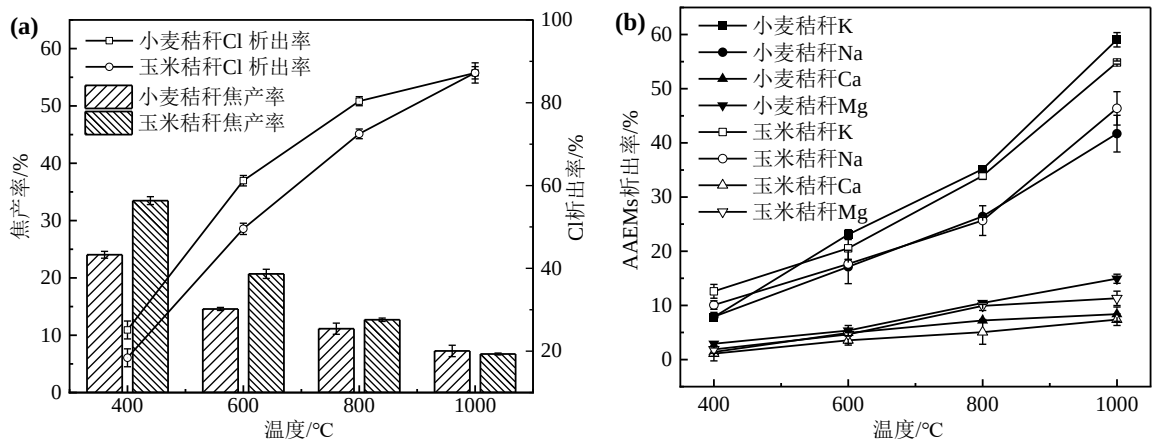

图3 气化温度和燃料种类对焦产率、Cl析出率和AAEMs析出率的影响：(a) 焦产率和Cl析出率；(b) AAEMs析出率

Fig.3 The effects of pyrolysis temperature and fuel type on char yield, Cl precipitation rate and AAEMs precipitation rate: (a) char yield and Cl precipitation rate; (b) AAEMs precipitation rate

2.1.2　AAEMs的赋存形态　小麦秸秆和玉米秸秆气化时K的赋存形态变化分别如图4(a)和4(b)所示。可以看到，生物质原样和气化焦均以水溶性K为主，其中生物质原样中K的含量不低于80%。小麦秸秆和玉米秸秆中醋酸铵溶性K高于盐酸溶性K的含量，难溶性K的含量分别为0.71%和0.66%。对小麦秸秆来说，当气化温度升高时，难溶性和盐酸溶性K的比重上升，释放到气相的K比重增加，水溶性K和醋酸铵溶性K的比重均降低。水溶性K较活跃，一般认为释放到气相的K来源于水溶性K[6, 27]。盐酸溶性和难溶性K比重增加，部分水溶性或醋酸铵溶性K转变为这两种赋存形态。从小麦秸秆原样到400 ℃气化焦，醋酸铵溶性K比重降低的幅度低于难溶性K增加的幅度，认为部分醋酸溶性K转化为水溶性。对玉米秸秆来说，醋酸铵溶性K在400–800 ℃转化为盐酸溶性或难溶性K，在1000 ℃盐酸溶性和醋酸溶性K转变为难溶性K，导致盐酸溶性K在400–800 ℃比重升高，在1000 ℃比重降低。化学分馏结果与后续XRD及热力学分析可相互印证。水溶性K的减少与KCl挥发及向难溶矿物转化有关。醋酸铵溶性K的降低源于有机K热分解。玉米秸秆1000 ℃时难溶性K增加，表明硅铝酸盐等难溶矿物的生成，需结合XRD和Factsage结果进一步确认[13, 28]。

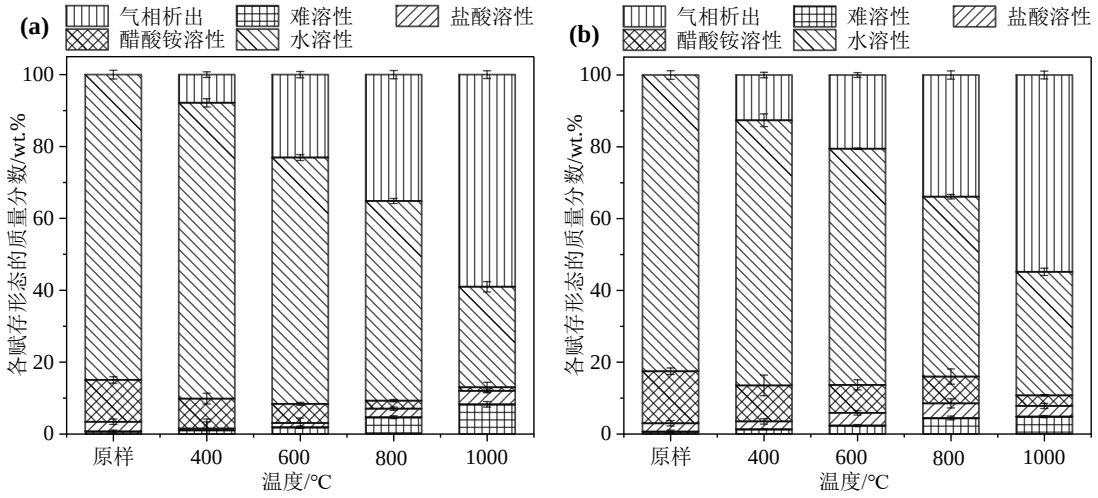

图4　小麦秸秆(a)和玉米秸秆(b)中K的赋存形态

Fig.4　Occurrence forms of K in wheat straw (a) and corn straw (b)

2.1.3　焦炭XRD分析　小麦秸秆和玉米秸秆及其气化焦的XRD分析结果分别如图5(a)和5(b)所示。从图中可以看到，小麦秸秆原样低温灰的主要成分为$KClO_3$和$KClO_4$。小麦秸秆的400 ℃气化焦中，未检测到$KClO_3$而检测到大量的$KClO_4$，这说明在400 ℃气化时发生反应(3)，以$KClO_3$形式存在的K在气化时转变为更加稳定的$KClO_4$和KCl，对应水溶性K的高占比(图4)。小麦秸秆的600、800和1000 ℃气化焦中均检测到一定量的K_2SO_4，说明发生反应(4)或(5)，部分KCl以K_2SO_4的形式稳定存在[28, 29]，与图4中盐酸溶性K比重升高一致。小麦秸秆600 ℃及以后气化焦相对于400 ℃气化焦中无$KClO_4$，而与此同时KCl的含量增多，说明发生了反应(6)，$KClO_4$分解生成KCl。当气化温度达到1000 ℃时，焦炭中钾以KCl和K_2SO_4的赋存形式稳定存在。

玉米秸秆原样低温灰中K主要以KCl和$KClO_4$的形式存在。400–800 ℃气化焦中均检测到$CaCO_3$，当气化温度进一步升高时未检测到$CaCO_3$，这说明发生了$CaCO_3$的高温分解反应(7)。温度不低于600 ℃时气化焦中无$KClO_4$。说明发生反应(6)使得$KClO_4$分解。800 ℃气化焦KCl峰更加明显。1000 ℃气化焦中检测到了$KAlSi_3O_8$，推测这部分难溶性钾$KAlSi_3O_8$由KCl在高温下的进一步发生反应(8)，解释了图4(b)难溶性K的显著增加。需要指出的是，尽管玉米秸秆原样及低温气化焦的XRD谱图和灰成分分析中未检测到Al_2O_3，但生物质中天然含有微量Al，多以无定形硅铝酸盐形式存在，低于XRD检测限。随着气化温度升高至1000 ℃，无定形硅铝酸盐发生晶化并与KCl反应生成热力学稳定的$KAlSi_3O_8$，这可通过后续Factsage平衡计算结果进行验证，该转化也在前人研究中被证实[30–33]。

与纯水蒸气或空气气化相比，氧气–水蒸气联

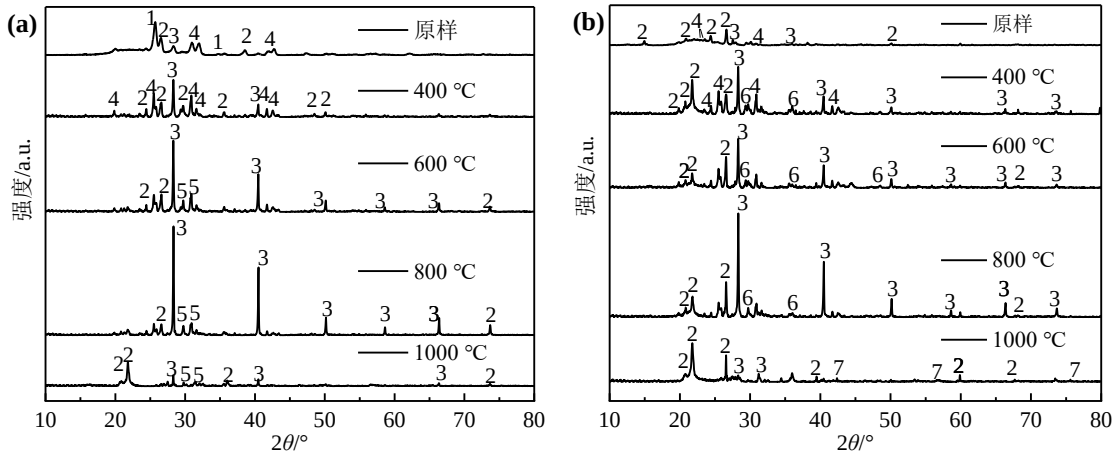

图5 小麦秸秆(a)和玉米秸秆(b)的XRD分析

Fig.5 XRD analysis of wheat straw (a) and corn straw (b)

1—$KClO_3$;2—SiO_2;3—KCl;4—$KClO_4$;5—K_2SO_4;6—$CaCO_3$;7—$KAlSi_3O_8$

合气氛对K的固相转化具有独特的氧化-水解联合调控作用,氧分压的存在促进了$KClO_4$和$KClO_3$向KCl的分解,有利于K_2SO_4的生成。水蒸气分压促进了KOH中间体的生成,加速了K与Si、Al等矿质元素的结合,形成难溶的硅铝酸盐(如$KAlSi_3O_3$)。因此,在联合气氛中,随着温度的升高,盐酸可溶K的比重先升高后降低(图4),体现了联合气氛中氧化和水解的协同作用。

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl \quad (3)$$

$$2KCl + SO_2 + O_2 = K_2SO_4 + Cl_2 \quad (4)$$

$$4KCl + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2K_2SO_4 + 4HCl \quad (5)$$

$$KClO_4 = 2O_2 + KCl \quad (6)$$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \quad (7)$$

$$2KCl + Al_2O_3 + 6SiO_2 + H_2O = 2KAlSi_3O_8 + 2HCl \quad (8)$$

2.2 Factsage热力学分析

2.2.1 气相中的碱金属化合物 根据Factsage计算结果可以发现,小麦秸秆和玉米秸秆气化时释放到气相中的碱金属(K和Na)含量远高于释放到气相中的碱土金属(Ca和Mg)的含量[34],因此,对小麦和玉米秸秆释放到气相中的K和Na的主要化合物进行归纳如图6、7所示。对于小麦秸秆和玉米秸秆,合成气中Cl主要以KCl及K_2Cl_2的形式存在。根据表2可知两种生物质原料中K/Cl的摩尔比均大于10。Cl优先以与K相结合的形式存在,由于Cl的含量远低于K的含量,绝大部分Cl以KCl及K_2Cl_2的形式存在。小麦秸秆600 ℃以上的KCl计算结果与K的析出(图3(b)),XRD检测(图5(a))中KCl的增加结果基本吻合。对于小麦秸秆在400-1200 ℃研究温度区间内,释放到气相中的钾主要赋存形态为KOH、KCl、K_2Cl_2及K,释放到气相中的钠主要赋存形态为NaCl、NaOH及Na。K和Na的释放规律相似,这与图4化学分馏中伴随着水溶性K随温度下降趋势一致。KOH和NaOH的释放规律相似,表现为在温度低于900 ℃时含量很小,温度高于900 ℃时释放量显著增加,且温度越高释放速率越快[35]。气相NaCl在高温段持续增加,与Na析出率加速趋势一致(图3(b))。K_2Cl_2和NaCl在400-600 ℃温度区间内几乎没有释放,温度从600 ℃提高到800 ℃,释放量线性增加,温度从800 ℃升高到900 ℃,释放量减小,气化温度从900 ℃进一步增高到1200 ℃时K_2Cl_2的释放量逐渐减小并趋于零,而NaCl释放量随温度呈现线性增加的趋势。总体而言,当气化温度较低时,释放到气相中的K和Na含量很小,随着温度的提升,释放量逐渐增加。小麦秸秆在1200 ℃气化时释放到气相的KCl和KOH分别达到0.37 g和0.31 g,NaCl、NaOH和Na分别达到1.69 mg、1.36 mg和0.64 mg。

对于玉米秸秆,从图7中可以看到K_2Cl_2质量在700 ℃达到峰值,而不是小麦秸秆中的800 ℃峰值位置。其他含钾化合物含量变化规律类似。玉米秸秆气化时释放到气相中的NaOH及Na的变化规律与小麦秸秆气化过程中对应物质变化规律类似,均与图3和4中检测的气相析出结果密切相关。而气化温度的升高促使NaCl的含量增加,这与小麦秸秆气化时NaCl的含量在900 ℃时降低不同。1200 ℃气化时释放到气相的KCl、KOH和K分别达到0.11 g、0.53 g和0.07 g,NaCl、NaOH和Na分别达到0.37

mg、1.63 mg和0.82 mg。不论是对于小麦秸秆还是玉米秸秆，释放到气相的HCl随气化温度的升高均呈现“增-减-增”的变化趋势。与纯水蒸气气氛下的热力学模拟结果（以KOH为主）和空气气化（以KCl为主）不同[13]，氧气-水蒸气联合气氛在1000-1200 ℃范围内呈现出KOH和KCl共存的分布特征。

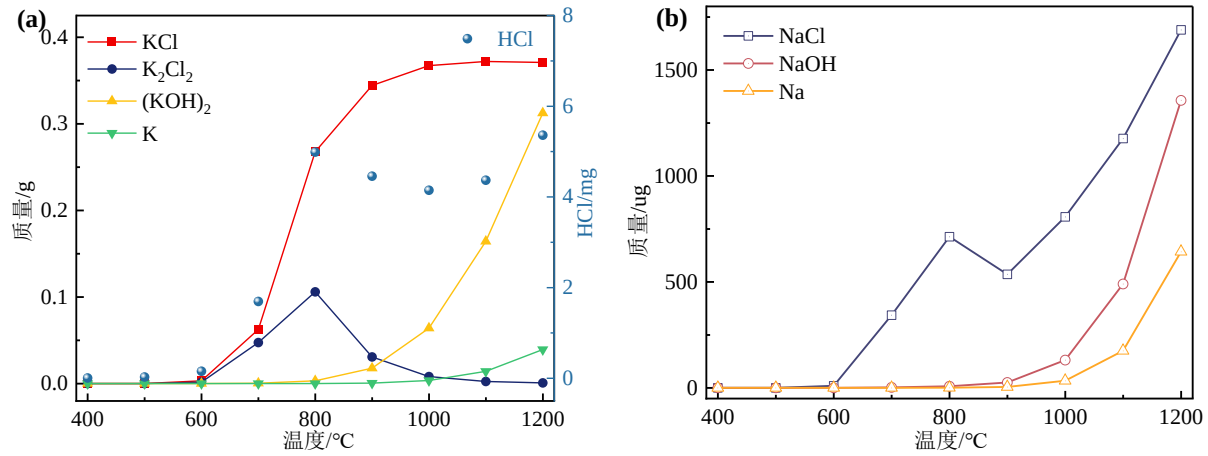

图6　小麦秸秆气化时释放到气相中的钾化合物(a)和钠化合物(b)

Fig.6　Potassium compounds (a) and sodium compounds (b) released into the gas phase during wheat straw gasification

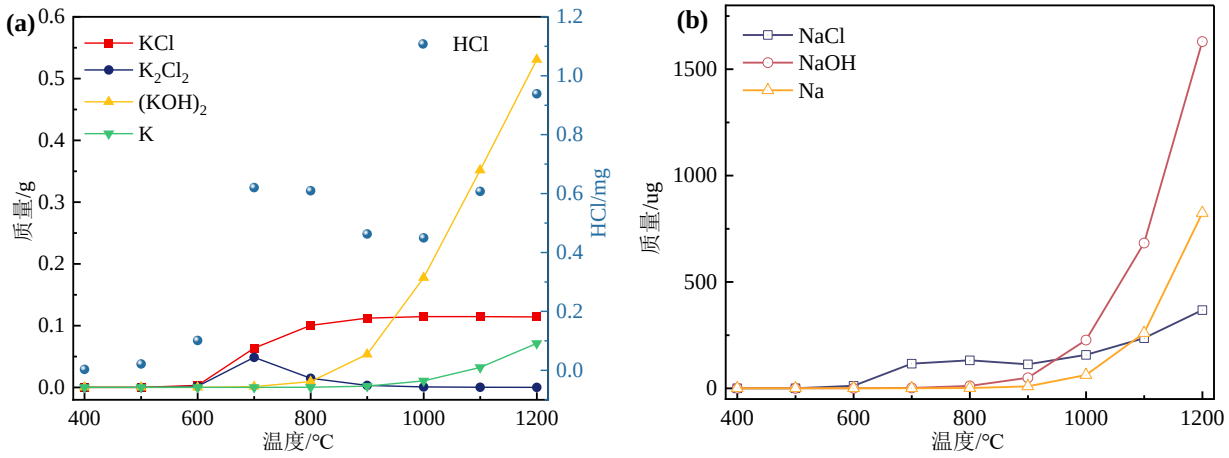

图7　玉米秸秆气化时释放到气相中的钾化合物(a)和钠化合物(b)

Fig.7　Potassium compounds (a) and sodium compounds (b) released into the gas phase during corn straw gasification

2.2.2　*固、液相碱金属化合物*　为了进一步阐明小麦秸秆气化时碱金属对积灰、结渣、腐蚀等方面的影响，对小麦秸秆气化焦中不同赋存形态的主要碱金属化合物整理如图8所示。可以看到，400-800 ℃矿物质含量较多，且以$K_xCa_ySi_zO$、$K_2MgSi_3O_8$及$K(Na)_2Si_2O_5$为主。400及500 ℃温度存在部分$K_2Ca(CO_3)_2$。从400 ℃升到1200 ℃时$K_2MgSi_3O_8$的含量逐渐减小，且在1100 ℃含量趋于零。400-800 ℃温度区间内$K(Na)_2Si_2O_5$的含量呈现“先增后减”的趋势，$K_xCa_ySi_zO$的含量呈现“先减后增”的趋势。700 ℃开始有一定量液相熔渣，在700-1100 ℃温度范围内不断增加。其中在700-900 ℃温度范围内生成速率较快，在900-1100 ℃温度范围内生成速率放缓，温度进一步提升到1200 ℃时液相熔渣的含量略微下降。这与图4的难溶性K的上升趋势是一致的。熔渣主要由K_2O (slag)及CaO (slag)组成，其中CaO (slag)的含量随着气化温度的升高逐渐增加，而K_2O (slag)的含量在1000 ℃时达到最大值，气化温度进一步升高时含量减小。鉴于该温度下几乎没有AAEMs以固相的形式存在，推测部分AAEMs释放到气相，这与图6在1200 ℃碱金属（K和Na）的大量释放相符。

玉米秸秆气化焦中不同赋存形态的主要碱金

属化合物整理如图9所示。$K_xMg_ySi_zO$ (s)的含量随着气化温度的升高而逐渐减小，在1200 ℃时含量趋于零。相对于小麦秸秆，气化时除了$K_2MgSi_3O_8$(s)还存在一定量的K_2MgSiO_4 (s)。400–1200 ℃范围内$K_xCa_ySi_zO$ (s)的含量呈现“先增后减”的趋势，在700 ℃下含量达到最大值。400–700 ℃范围内，$(Na)_2Si_2O_5$(s)含量逐渐降低，在700 ℃时含量趋于零。与小麦秸秆气化时$K_2Ca(CO_3)_2$含量的变化规律类似，在400及500 ℃存在部分$K_2Ca(CO_3)_2$，当气化温度进一步提升时，该部分矿物质转化为其他形式存在[36]。然而计算结果在700 ℃时出现液相渣，而实验赋存形态表明难溶性K从800 ℃开始显著增加(图4)。这种偏差主要是由于热力学平衡假设与实际固相反应动力学的差异造成的，反映动力学的滞后效应[37]。除1200 ℃液相熔渣的含量继续增长外，玉米秸秆气化时熔渣含量的变化与小麦秸秆气化时熔渣含量的变化趋势相同。各个温度下，玉米秸秆气化得到的液相熔渣的含量均低于小麦秸秆气化所得液相熔渣的含量，这与小麦秸秆及玉米秸秆的主要成灰元素含量的差别有关。对玉米秸秆熔渣相组分进一步分析发现，组分主要包括K_2O (slag)、CaO (slag)及MgO (slag)。其中CaO (slag)和MgO (slag)的含量随着气化温度的升高逐渐增加，而K_2O (slag)的含量在1000 ℃时达到最大值，气化温度进一步升高时，含量减小。

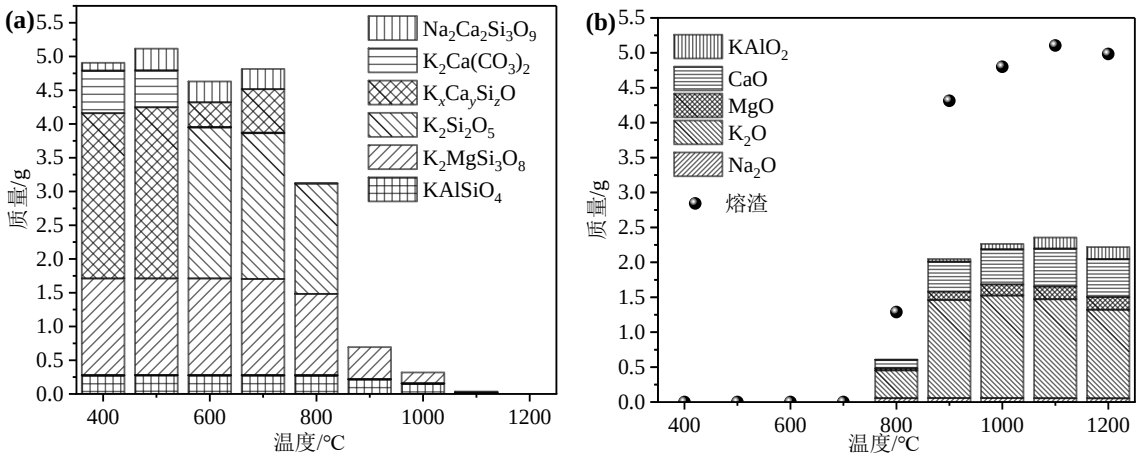

图8 小麦秸秆固、液相碱金属化合物：(a) 矿物质种类及含量变化规律；(b) 液相熔渣组成

Fig.8 Alkali metal compounds in solid and liquid phase of wheat straw: (a) Variation pattern of mineral types and contents; (b) Composition of liquid phase slag

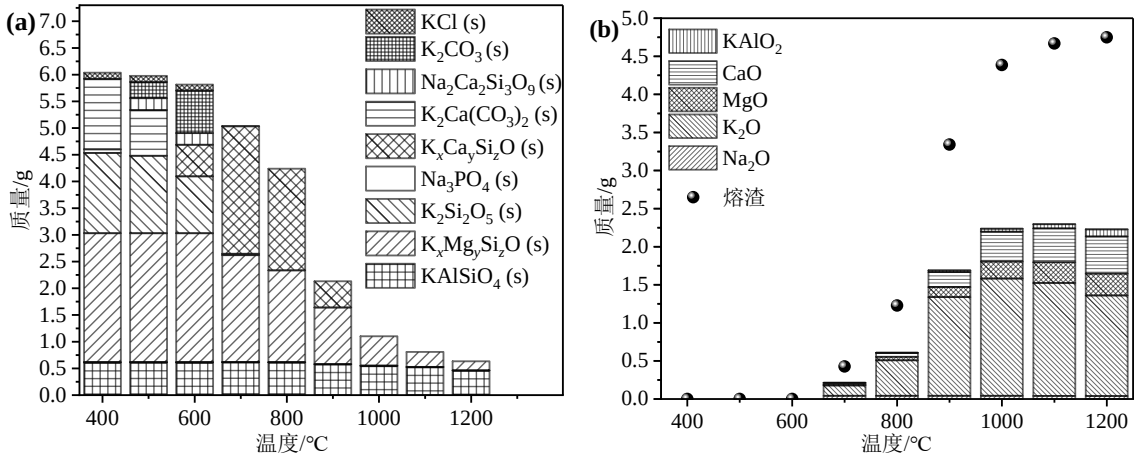

图9 玉米秸秆固、液相碱金属化合物：(a) 矿物质种类及含量变化规律；(b) 液相熔渣组成

Fig.9 Alkali metal compounds in solid and liquid phase of corn straw: (a) Variation pattern of mineral types and contents; (b) Composition of liquid phase slag

气化焦中K主要与Si、Ca、Mg和Al等结合存在[6]，并随着温度的升高发生转化。如400-600 ℃范围内随着气化温度的升高，$K_2Si_2O_5$和$K_2Ca(CO_3)_2$的含量降低，600 ℃时出现$K_xCa_ySi_zO$，说明发生$K_2Si_2O_5$和$K_2Ca(CO_3)_2$在600 ℃左右反应生成$K_xCa_ySi_zO$。$KAlSiO_4$(s)稳定性强，含量几乎不受气化温度的影响[38]。这一结果与玉米秸秆1000 ℃气化焦XRD中$KAlSi_3O_3$峰的检出(图5b)有显著的相关性，验证了高温下K的硅铝酸盐转化反应路径。Na气化时在400 ℃即可生成$Na_2Ca_2Si_3O_9$，700-800 ℃参与反应或分解。

小麦秸秆600 ℃气化焦中$K_xCa_ySi_zO$和$K_2Ca(CO_3)_2$含量相对于400和500 ℃减小，与此同时$K_2Si_2O_5$大量生成，推测$K_xCa_ySi_zO$和$K_2Ca(CO_3)_2$在600 ℃左右反应生成$K_2Si_2O_5$。对于玉米秸秆，400-600 ℃区间内KCl以固体的形式存在，当温度进一步升高时释放到气相。400 ℃时气化焦中不存在K_2CO_3(s)，500-600 ℃时气相的CO_2参加反应(9)使得该含量增加。从图5可以看到，HCl在600-700 ℃范围含量大幅度提升，温度高于600 ℃无K_2CO_3(s)，HCl含量的提升有助于发生反应(10)，这与KCl在600 ℃及以后含量的增加相对应。

$$2KOH(s) + CO_2(g) = K_2CO_3(s) + H_2O(g) \quad (9)$$

$$K_2CO_3(s) + 2HCl(g) = 2KCl(g) + H_2O(g) + CO_2(g) \quad (10)$$

综合化学分馏、XRD表征和Factsage热力学计算三种方法，可揭示AAEMs迁移机理：低温段(< 600 ℃)以$KClO_3$和$KClO_4$分解为KCl为主，气相K释放量极低，水溶性K主导；中温段(600 - 800 ℃)醋酸铵溶性K下降，盐酸溶性K上升，K_2SO_4含量增加，K从有机态/水溶态向硫酸盐转化；高温段(800 - 1000 ℃)难溶性K急剧增加，K与Si、Al结合生成$KAlSi_3O_3$等难溶矿物，并出现液相熔渣，表明K通过固相反应进入硅铝酸盐晶格而被固定[28, 38]。

2.3 氧气-水蒸气联合气氛对AAEMs迁移的调控机制

生物质气化中气化剂的选择对AAEMs[13]的迁移转化有显著影响。与空气气化相比，氧气-水蒸气气化消除了N_2的稀释作用，从而提高了合成气的热值和气化反应速率；与纯水蒸气气化相比，氧气的引入为自热氧化提供了条件，缩短了反应起始时间[39]。生物质中固有AAEMs的存在显著影响氧-水蒸气气化过程的催化反应活性和产物分布[9]。对于AAEMs的迁移，联合气氛会产生以下调控机制：

(1)首先，随着温度的升高，K和Na的释放速率呈现“先慢后快”的趋势，这是由于联合气氛中氧化放热和水蒸气吸热共同作用的结果。在低温下，氧化放热促进$KClO_3$/$KClO_4$分解为KCl，并释放出部分KCl；在高温下，水蒸气参与反应进一步加速了KOH和K的气相释放，1000 ℃时小麦秸秆和玉米秸秆的K析出率分别达到59.03%和54.83%。(2)Factsage计算结果显示，在氧气-水蒸气气氛中，水蒸气通过$K_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2KOH + CO_2$反应促进KOH的生成[13]，而氧气则为$KClO_4$/$KClO_3$的分解和$K_2SO_4$的生成提供了必要的氧化条件。(3)水蒸气参与KCl($KCl + H_2O \rightleftharpoons KOH + HCl$)的水解反应，使得气相中HCl的浓度遵循“升高-降低-升高”的趋势[13]。通过调节H_2O/O_2比例，联合气氛可以调控KCl、KOH和HCl的相对浓度。(4)对于固相的赋存形态，在联合气氛中，氧气促进了KCl向K_2SO_4的转化，水蒸气促进了KOH与硅铝酸盐反应生成$KAlSi_3O_3$等难溶矿物[31]，这与本实验中1000 ℃气化焦XRD中$KAlSi_3O_3$的出现是一致的。综上所述，生物质氧气-水蒸气气化时AAEMs迁移规律如图10所示。氧气-水蒸气联合气氛通过氧化-水解联合作用促进了AAEMs的催化气化，调控了碱金属的气相释放形态和固相赋存转化，为生物质气化过程优化提供了重要依据。

3 结 论

本文通过实验研究了生物质在氧气-水蒸气气化条件下AAEMs的迁移规律，分析了生物质种类和气化温度对AAEMs迁移规律的影响，通过化学分馏和XRD研究了焦炭中碱金属的赋存形态，并结合Factsage软件开展了热力学计算，得到的主要结论如下：

(1)小麦和玉米秸秆中Cl的析出率随温度的升高而增大，增幅逐渐降低；K和Na的析出率随温度的升高而增大，且增长速度先慢后快，Ca和Mg析出率增长缓慢，在400-1000 ℃区间内几乎呈线性增加。1000 ℃小麦K、Na、Ca和Mg的析出率分别为59.03%、41.71%、8.38%和14.92%，玉米K、Na、Ca和Mg的析出率分别为54.83%、46.37%、7.36%和11.30%。

(2)当气化温度升高时，难溶性K的比重上升，释放到气相的K比重增加，水溶性K和醋酸铵溶性K的比重均降低。玉米秸秆气化焦中醋酸铵溶性K

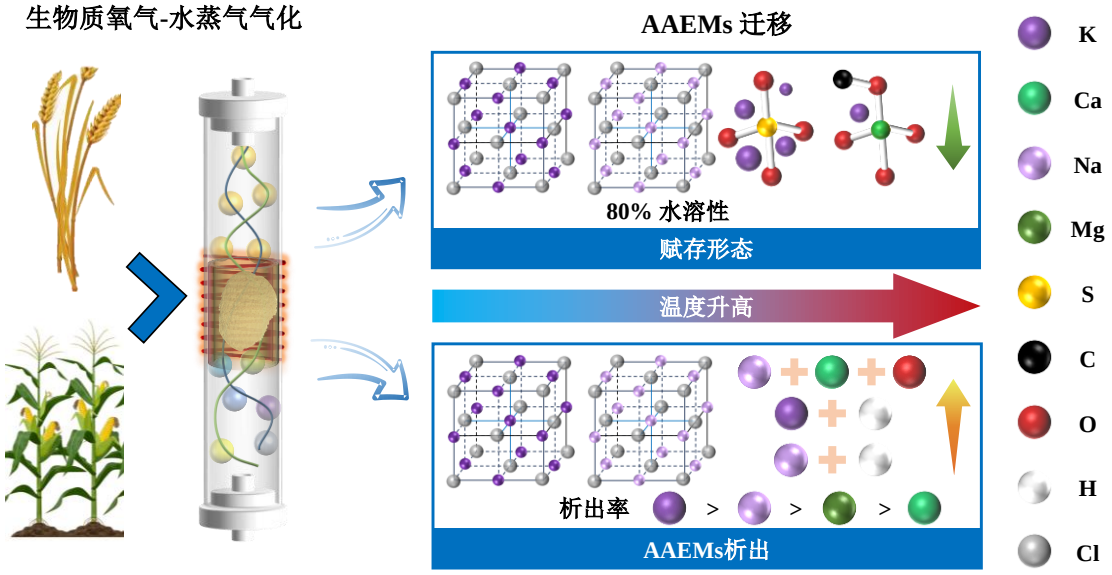

图10 生物质氧气-水蒸气气化时AAEMs迁移规律

Fig.10 Transformation forms of AAEMs during biomass oxygen-steam gasification

在400-800 ℃转化为盐酸溶性或难溶性K，在1000 ℃盐酸溶性和醋酸溶性K转变为难溶性K，导致盐酸溶性K在400-800 ℃比重升高，在1000 ℃比重降低。气化过程中的反应温度、生物质种类、元素组成都会影响碱金属的析出。

(3)生物质原样及焦炭的XRD结果表明，生物质原样中K主要以KCl、$KClO_4$和$KClO_3$的形式存在，气化时$KClO_4$和$KClO_3$容易分解为KCl。在气化时K可以转化为K_2SO_4的形式存在。KCl和K_2SO_4可在1000 ℃高温下稳定存在。1000 ℃时K能与Al和Si等结合生成$KAlSi_3O_8$等化合物。$CaCO_3$在玉米秸秆的400-800 ℃气化焦中稳定存在，在1000 ℃时易分解。

(4)Factsage软件计算结果显示，400-1200 ℃研究温度区间内小麦秸秆和玉米秸秆制得的合成气中Cl主要以KCl及K_2Cl_2的形式存在，释放到气相中的钾主要赋存形态为KOH、KCl、K_2Cl_2及K，释放到气相中的钠主要赋存形态为NaCl、NaOH及Na。K在气化焦中主要与Si、Ca、Mg和Al等结合存在，并随着温度的升高发生转化。Na气化时在400 ℃即可生成$Na_2Ca_2Si_3O_9$，700-800 ℃参与反应或分解。700-800 ℃开始出现熔融态，700-1000 ℃熔融态碱金属含量快速增长，固相碱金属含量快速减小。

参考文献

[1] 陈锐, 徐帅杰, 孟庆延, 等. 生物质气化气催化提质研究进展[J]. 洁净煤技术, 2026, **32**(1): 377-402.
Chen R, Xu S J, Meng Q Y, et al. Research progress on catalytic upgrading of biomass producer gas[J]. Clean Coal Technology, 2026, **32**(1): 377-402.

[2] 姬海燕, 刘家印, 吴海军, 等. 低温等离子体在生物质气化制氢中的应用研究进展[J]. 化工学报, 2025, **76**(6): 2419-2433.
Ji H Y, Liu J Y, Wu H J, et al. Research progress on the application of low-temperature plasma in biomass gasification to produce hydrogen[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(6): 2419-2433.

[3] Zou X, Wang P, Cai M Y, et al. Mechanistic study of AAEM-catalyzed steam gasification of oxygen-containing functional groups in biomass char based on DFT[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2026, **194**: 107580.

[4] Ren J Y, Yang K X, Li Y H, et al. Catalytic gasification of large particle-size biomass with loaded AAEMs under oxygen-steam atmosphere[J]. Fuel, 2024, **357**: 130019.

[5] Peng H H, Cai W, Huang M, et al. Advancing biomass gasification by the dry and wet torrefaction pretreatment[J]. Energy, 2025, **324**: 136118.

[6] 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 Y, Tursun Y L K J, Gao G, 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.

[7] Gilbe C, Öhman M, Lindström E, et al. Slagging characteristics during residential combustion of biomass pellets[J]. Energy & Fuels, 2008, **22**(5): 3536-3543.

[8] Heidenreich S, Foscolo P U. New concepts in biomass gasification [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2015, **46**: 72-95.

[9] Ren J Y, Li Y H, Jin X L, 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.

[10] Karatas H, Akgun F. Experimental results of gasification of walnut

shell and pistachio shell in a bubbling fluidized bed gasifier under air and steam atmospheres[J]. Fuel, 2018, **214**: 285–292.

[11] Davidsson K O, Korsgren J G, Pettersson J B C, et al. The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass[J]. Fuel, 2002, **81**(2): 137–142.

[12] 王昌, 王焦飞, 白永辉, 等. 煤与生物质共气化过程中工艺参数和焦结构对碱金属实时释放特性的影响规律[J]. 煤炭转化, 2025, **48**(6): 90–101.
Wang C, Wang J F, Bai Y H, et al. Influence laws of process parameters and coke structure on real-time release characteristics of alkali metals during co-gasification of coal and biomass[J]. Coal Conversion, 2025, **48**(6): 90–101.

[13] 刘芸, 路毅, 张源, 等. 生物质气化中碱金属及碱土金属的迁移转化研究进展[J]. 生物质化学工程, 2023, **57**(5): 71–78.
Liu Y, Lu Y, Zhang Y, et al. Research progress on migration and transformation of alkali and alkaline earth metals in biomass gasification[J]. Biomass Chemical Engineering, 2023, **57**(5): 71–78.

[14] van Lith S C, Alonso-Ramírez V, Jensen P A, et al. Release to the gas phase of inorganic elements during wood combustion. part 1: development and evaluation of quantification methods[J]. Energy & Fuels, 2006, **20**(3): 964–978.

[15] Erbel C, Mayerhofer M, Monkhouse P, et al. Continuous in situ measurements of alkali species in the gasification of biomass[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, **34**(2): 2331–2338.

[16] Gall D, Pushp M, Larsson A, et al. Online measurements of alkali metals during start-up and operation of an industrial-scale biomass gasification plant[J]. Energy & Fuels, 2018, **32**(1): 532–541.

[17] 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.

[18] Gall D, Pushp M, Davidsson K O, et al. Online measurements of alkali and heavy tar components in biomass gasification[J]. Energy & Fuels, 2017, **31**(8): 8152–8161.

[19] Lane D J, van Eyk P J, Ashman P J, et al. Release of Cl, S, P, K, and Na during thermal conversion of algal biomass[J]. Energy & Fuels, 2015, **29**(4): 2542–2554.

[20] Chen T Y, Cao J, Jin B S. The effect of rice straw gasification temperature on the release and occurrence modes of Na and K in a fluidized bed[J]. Applied Sciences, 2017, **7**(12): 1207.

[21] Jiang L, Hu S, Xiang J, et al. Release characteristics of alkali and alkaline earth metallic species during biomass pyrolysis and steam gasification process[J]. Bioresource Technology, 2012, **116**: 278–284.

[22] Tchoffor P A, Moradian F, Pettersson A, et al. Influence of fuel ash characteristics on the release of potassium, chlorine, and sulfur from biomass fuels under steam-fluidized bed gasification conditions[J]. Energy & Fuels, 2016, **30**(12): 10435–10442.

[23] Yang T H, Jia K, Kai X P, et al. A study on the migration behavior of K, Na, and Cl during biomass gasification[J]. BioResources, 2016, **11**(3): 7133–7144.

[24] Wei X L, Schnell U, Hein K R G. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation[J]. Fuel, 2005, **84**(7/8): 841–848.

[25] 陈安合, 杨学民, 林伟刚. 生物质热解和气化过程Cl及碱金属逸出行为的化学热力学平衡分析[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(5): 539–547.
Chen A H, Yang X M, Lin W G. Release characteristics of chlorine and alkali metals during pyrolysis and gasification of biomass by thermodynamical equilibrium analysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(5): 539–547.

[26] 蒋好, 朱有健, 刘恒, 等. 秸秆烘焙过程氯、硫释放及AAEMs迁徙转化特性研究[J]. 化工学报, 2020, **71**(12): 5785–5792.
Jiang H, Zhu Y J, Liu H, et al. Release and transformation characteristics of chlorine, sulfur and AAEMs during cornstalk torrefaction[J]. CIESC Journal, 2020, **71**(12): 5785–5792.

[27] Baxter L L, Miles T R, Miles T R, et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 54(1/**2**/3) : 47–78.

[28] Zhang Y F, Xie X Y, Zhao J, et al. The alkali metal occurrence characteristics and its release and conversion during wheat straw pyrolysis[J]. Renewable Energy, 2020, **151**: 255–262.

[29] Li R D, Kai X P, Yang T H, et al. Release and transformation of alkali metals during co-combustion of coal and sulfur-rich wheat straw[J]. Energy Conversion and Management, 2014, **83**: 197–202.

[30] Zhang B, Zhong Z P, Xue Z Y, et al. Release and transformation of potassium in co-combustion of coal and wheat straw in a BFB reactor[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, **144**: 1010–1016.

[31] Wang M, Xu D L, Bai Y H, et al. Dynamic investigation on potassium migration and transformation during biochar combustion and its correlation with combustion reactivity[J]. Fuel, 2023, **340**: 127540.

[32] Deng L, Huang X L, Tie Y, et al. Experimental study on transformation of alkali and alkaline earth metals during biomass gasification[J]. Journal of the Energy Institute, 2022, **103**: 117–127.

[33] Kai X P, Zhang Y, Yang T H, et al. Study on the effect of oil shale ash on potassium retention characteristics during pyrolysis of corn stalk[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, **180**: 106552.

[34] Zhao C Y, Bai Y H, Zhao W, et al. Interaction between phosphorus and alkali/alkaline earth metals and their effect on ash transformation thermal kinetics during phosphorus-rich biomass and coal co-gasification[J]. Fuel, 2025, **394**: 135088.

[35] 底一, 牛芳, 王乃继, 等. 煤粉燃烧过程中AAEM的迁移机理及结渣沾污成因[J]. 洁净煤技术, 2023, **29**(3): 133–144.
Di Y, Niu F, Wang N J, et al. Migration mechanism of AAEM and the causes of slagging and contamination during pulverized coal combustion[J]. Clean Coal Technology, 2023, **29**(3): 133–144.

[36] Chen D Y, Cen K H, Chen F, et al. Are the typical organic components in biomass pyrolyzed bio-oil available for leaching of alkali and alkaline earth metallic species (AAEMs) from biomass? [J]. Fuel, 2020, **260**: 116347.

[37] Tchof P A. Release to the Gas Phase of Potassium, Chlorine, and Sulfur from Biomass Fuels under Dual Fluidized Bed Gasification Conditions[Z]. ProQuest Dissertations & Theses, 2016.

[38] Luan J Y, Wang Q, Shao D W, et al. Research progress on influencing factors and control methods of slagging in biomass combustion[J]. Frontiers in Energy Research, 2025, **13**: 1634354.

[39] Natarajan A, Venugopal D, Thangavelu L. Investigation of biomass gasification simulation using air, steam and oxygen as gasifying agent[J]. Thermal Science, 2022, **26**(6 part B): 5109–

5119.