文章编号:1674-7607(2026)02-0139-07 DOI:10.19805/j.cnki.jcspe.2026.240705

碱/碱土金属对生物质炭加压气化反应性影响研究

陈 辉[1], 方亚雄[1], 张 强[1], 王秀军[1], 于 洁[2]
(1. 国能南京电力试验研究有限公司, 江苏南京 210046;
2. 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: 为了掌握在加压条件下碱/碱土金属对生物质炭气化反应性的影响,以在 800 ℃下热解制备的生物质炭为研究对象,分别用去离子水和稀盐酸溶液对该热解生物质进行预处理,在不同气化剂、温度及压力条件下,在金属丝网加压反应器中针对原始生物质炭及 2 种预处理样品进行了气化研究。结果表明:水洗后的样品中大部分钾和部分钙镁可以被脱除,在酸洗后的生物质炭样品中没有检测到碱/碱土金属;在 850 ℃时,气化反应性不受压力影响,而在 1 000 ℃时压力对气化反应性具有促进作用;水溶性的钾和钙显著增强了 CO_2 和水蒸气的气化反应性,且其催化作用在高温下得到增强,水不溶性的钙仅略微提高了气化反应性;在 850 ℃下,所有样品的 CO_2 分压反应级数接近 0,在 1 000 ℃时反应级数大于 0。

关键词: 气化; 生物质炭; 金属丝网反应器; 加压; 反应性
中图分类号:TK6 **文献标志码:**A **学科分类号:**480.6060

Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals on the Reactivity of Biomass Char in Pressurized Gasification

CHEN Hui[1], *FANG Yaxiong*[1], *ZHANG Qiang*[1], *WANG Xiujun*[1], *YU Jie*[2]
(1. Guoneng Nanjing Electric Power Testing and Research Co., Ltd., Nanjing 210046, Jiangsu Province, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei Province, China)

Abstract: To understand the effect of alkali and alkaline earth metals on the gasification reactivity of biomass char under pressurized conditions, the biomass char prepared by pyrolysis at 800 ℃ was used as the research object. The pyrolyzed biomass was pre-treated with deionized water and dilute hydrochloric acid solution, respectively. Gasification study was conducted on the raw biomass char and the two pre-treated samples in a wire-mesh pressurized reactor under various gasification agents, temperatures, and pressures. Results show that most of the potassium and some of the calcium and magnesium can be removed from the water-washed samples, while no alkali and alkaline earth metals are detected in the acid-washed biomass char sample. At 850 ℃, the gasification reactivity is not affected by pressure, whereas at 1 000 ℃, pressure has a promotional effect on gasification reactivity. Water-soluble potassium and calcium significantly enhance the gasification reactivity with both CO_2 and steam, and their catalytic effects are enhanced at high

收稿日期:2024-11-12 **修订日期:**2024-12-16
基金项目:国家自然科研基金面上资助项目(52176186)
作者简介:陈 辉(1982—),男,江苏宿迁人,正高级工程师,硕士研究生,研究方向为清洁高效煤电技术。
于 洁(通信作者),男,副教授,博士,E-mail:yujie@hust.edu.cn。

temperatures. The water-insoluble calcium only slightly increases the gasification reactivity. At 850 ℃, the reaction orders with respect to CO_2 partial pressure are close to 0 for all samples, while at 1 000 ℃, the reaction order is greater than 0.

Key words: gasification; biochar; wire-mesh reactor; pressurization; reactivity

在生物质热转化途径中,气化制备合成气被认为是一种有前景的生物质利用技术[1]。气化过程包括干燥、热解和焦炭的气化。焦炭是热解中的主要产物,焦炭的气化反应活性与其本身的碳骨架结构、孔隙结构及所含的矿物质等因素有关。热解焦的孔隙结构、表面形貌、碳骨架结构以及表面官能团在热解过程中发生改变,进而影响热解焦炭的反应活性。

许多学者重点关注生物热解焦炭的气化动力学研究。生物热解焦炭的气化主要受气化炉操作条件的影响,包括压力、温度和气化剂[2-3],同时还会受到自身性质的影响,如化学结构和孔结构特性,这些性质受热解过程和原始生物质性质的影响[4-5]。

在这些因素中,碱/碱土金属具有催化作用,可以促进气化反应速率的提高。碱/碱土金属含量高是生物质的一个重要特征[6]。目前,碱/碱土金属催化气化主要通过浸渍法实现,是将焦炭中的碱/碱土金属元素脱除,然后对脱除后的焦炭或原样分别浸渍不同类型的碱/碱土金属,以获得不同类型和形态的碱/碱土金属对焦炭气化的影响特性。Huang 等[7]研究了 5 种碱/碱土金属催化剂对焦炭 CO_2 气化反应性的影响。Nzihou 等[8]发现,生物质炭中固有的 K、Na 和 Ca 是对于蒸汽和 CO_2 气化反应最有效的催化剂。采用浸渍法制备的碱/碱土金属负载焦炭的物理/化学性质可能与原始热解炭不同。热解后,固有的碱金属和碱土金属会高度分散在炭基体中[9]。因此,研究固有碱金属和碱土金属对生物质炭气化反应性的影响具有重要意义,但目前针对生物质热解焦炭中不同形态碱/碱土金属对气化影响的研究较少。

总包气化反应速率依赖于本征化学反应速率和气化剂在反应系统和颗粒内的传质过程。在低温区,颗粒内的本征化学反应速率决定了整个反应的速率;而在较高温度区间,颗粒孔内的扩散可能会影响反应速率[10]。压力对热解焦炭气化的影响可能取决于不同的反应区间,因为气化压力会影响气化剂在焦炭颗粒内的浓度。Roberts 等[11]提出,在反应-扩散控制区间,增大 CO_2 分压能够提高反应速率,这是由于该区间存在孔扩散限制。气化压力的影响可通过炭表面饱和理论并使用 Langmuir-Hinshelwood 模型来解释[12]。然而,不同气化压力区间对气化反应性的影响尚缺乏详细研究。

本文选取高灰含量的生物质炭,并通过水洗和酸洗制备了含有不同碱/碱土金属的焦炭。在不同气化剂、温度及压力下,针对上述样品开展了气化实验研究。本文旨在明确生物质炭中固有碱金属和碱土金属对 CO_2 和蒸汽气化反应性的催化作用,研究了不同生物质炭在不同气化温度下的气化反应性,以及不同温度下气化压力对气化反应性的影响。

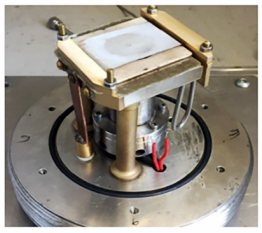
1 实验部分

1.1 实验样品

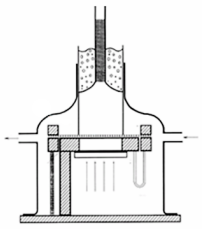
所用生物质炭样品是在 800 ℃条件下,应用回转窑热解反应器对生物质进行热解获得的。采用 TGA-2000 型工业分析仪和元素分析仪对不同样品进行工业分析与元素分析。为研究碱/碱土金属对气化反应性的影响,对生物质炭分别用水和稀盐酸溶液进行了预处理。具体方法为:将生物质炭样品在室温下与去离子水混合,搅拌 10 min,以脱除水溶性碱金属和碱土金属,获得水洗生物质炭。应用 0.1 mol/L 的盐酸溶液去除焦炭中的碱金属和碱土金属,对样品进行水洗,以去除氯离子。

1.2 金属丝网反应器

本研究使用的金属丝网加压反应器如图 1 所示。该金属丝网加压反应器的原始设计和详细操作步骤参照文献[13]。将不锈钢金属丝网样品夹持在 2 个电极之间,丝网作为电阻加热器。在反应过程中,样品以快速升温速率(1 000 K/s)被加热至预设的气化温度(850 或 1 000 ℃);同时,气化剂(CO_2 或 H_2O/N_2)流过样品,以研究 CO_2 和水蒸气条件下的气化反应性。实验中颗粒尺寸范围为 106~150 μm,压力设置在 10^5~10^7 Pa。采用 6 L/min 的气体体积流量进行 CO_2 气化实验;在 H_2O 气化实验过程中,应用液相色谱泵将体积流量为 100 mL/min 的水打入预热炉中,并且在预热炉中通入体积流量为 6 L/min 的 N_2,将水蒸气携带入金属丝网加压反应器中。通过测量样品测试前后的质量差来确定固体产率。所有实验均进行 2 次,误差为±1.5%。



（a）金属网反应器原物图



（b）金属网反应器示意图

图 1　加压金属网反应器

Fig. 1　Pressurized wire-mesh reactor

1.3　生物质炭分析

应用热重分析仪（TGA）获得生物质炭的工业分析结果[14]。在氮气气氛下，将生物质炭以 10 K/min 的速率加热至 110 ℃，并保持 30 min；以 10 K/min 的速率加热至 900 ℃，并保持 30 min。然后，其温度以 10 K/min 的速率降至 800 ℃，并保持 10 min。接着，将气流切换为体积流量为 40 mL/min 的空气，并保持 40 min，以记录灰分含量。固定碳含量通过差值法计算得到。生物质炭中的碱金属和碱土金属通过 0.5 mol/L HCl 溶液消解后，采用电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）进行分析。样品的比表面积（BET）通过 ASAP 2400 自动体积分析仪获得。采用可变真空扫描电子显微镜搭配能谱测试仪（EDS）对原始生物焦的表面成分进行分析，测试步骤为：用牙签蘸取少量样品，涂抹于贴有纯碳双面胶的样品台上，将样品进行表面镀铂金后，放入扫描电子显微镜样品室中，使用 15 kV 的加速电压对测试位置进行放大观察，同时应用 X 射线能谱分析仪对样品表面以面描模式进行检测，获得元素定性半定量分析结果。

1.4　理论计算

为了掌握反应过程中气化剂扩散对气化反应速率的影响，应用有效因子衡量传质过程对气化反应的影响。

有效因子 η[15] 定义为

$$\eta=\frac{\tanh\Phi}{\Phi} \tag{1}$$

式中：Φ 为无量纲模量。

无量纲模量 Φ[16] 定义为

$$\Phi=r\sqrt{\frac{k}{D_{\mathrm{knu}}}} \tag{2}$$

式中：r 为特征长度；k 为反应速率常数；D_{knu} 为努森扩散系数。

努森扩散系数[15] 定义为

$$D_{\mathrm{knu}}=\frac{d_{\mathrm{p}}}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{3}$$

式中：d_{p} 为孔径直径；R 为气体常数；T 为绝对温度；M 为气体摩尔质量。

2　结果与分析

2.1　样品特性

表 1 给出了 3 种样品的工业分析和元素分析。对于原始生物质炭样品，其灰质量分数高达 22.1%，固定碳质量分数为 75.1%，氧质量分数为 18%。从表 2 可以看出，原始生物质炭中碱/碱土金属主要以钙、钾和镁为主，其中钙质量分数高达 6.73%。图 2 给出了原始生物质炭中碱/碱土金属的面描结果。可以看出，钙和钾元素相对均匀地分布于颗粒中，而镁则富集在部分颗粒中。扫描电子显微镜-能量色散 X 射线光谱分析（SEM-EDX）同样表明，焦炭中钙质量分数最高为 22.96%，钾元素为 14.42%，镁元素最低为 6.43%。样品水洗后，灰质量分数降为 12.6%，水洗样品中钙、钾和镁质量分数分别降至 4.57%、0.22%和 0.66%。这表明部分钙和镁以及大部分钾以水溶性存在于生物质炭中。酸洗后样品的灰质量分数降为 1.9%，并且灰中没有检测到上述 3 种碱/碱土金属，这表明酸洗后的样品中不存在碱/碱土金属，灰成分可能主要以 Si 和 Al 为主。

表 1　不同样品的元素和工业分析

Tab. 1　Elemental and proximate analysis of different samples　　单位：%

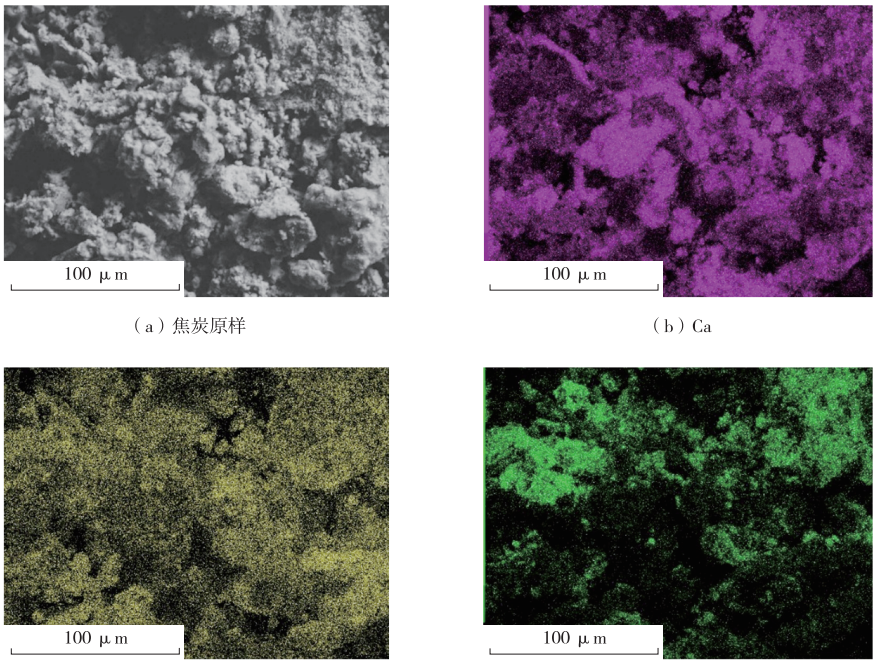
参数		原始焦炭	水洗样品	酸洗样品
工业分析	w(挥发分)	24.9	22.7	22.5
	w(固定碳)	75.1	77.3	77.5
	w(灰)	22.1	12.6	1.9
元素分析	w(C)	58.7	65.8	73.9
	w(H)	0.9	1.0	1.1
	w(O)	18.0	20.3	22.7
	w(N)	0.3	0.3	0.4

表 2　不同样品中碱金属和碱土金属质量分数

Tab. 2　Mass fractions of alkali and alkaline earth metals in different samples　　单位：%

样品	w(原始焦炭)	w(水洗样品)	w(酸洗样品)
Mg	0.99	0.66	—
Ca	6.73	4.57	—
K	2.75	0.22	—

对 3 种不同样品的孔结构进行了检测，结果见表 3。从表 3 可以看出，原始生物质炭的比表面积为 329 m^2/g。经过水洗和酸洗处理后，比表面积增大；随着样品中灰质量分数的减少，比表面积呈现增大趋势，酸洗后的样品比表面积高达 523 m^2/g。当



(a) 焦炭原样 (b) Ca

(c) K (d) Mg

图 2 原始生物焦的元素分布图

Fig. 2 Elemental distribution of the raw biomass char

无机元素被去除时，一些微孔被打开，从而比表面积增大。图 3 给出了不同生物质炭的孔径分布，其中 V 为孔体积，D 为孔径。可以观察到，酸洗后的生物质炭具有最大的微孔比例，而原始炭的微孔比例最小。

表 3 不同样品的孔结构

Tab. 3 Pore structure of different samples

参数	原始焦炭	水洗样品	酸洗样品
比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	329	421	523
平均孔径/ nm	4.2	3.9	4.0
孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0.34	0.37	0.48

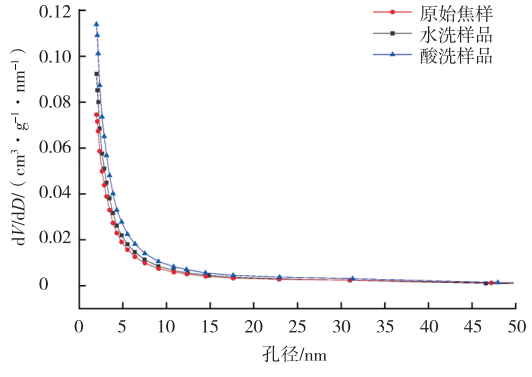


图 3 不同样品的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of different samples

2.2 常压气化反应性

图 4 给出了在不同气化剂、温度和时间条件下 3 种生物质炭的固体产率。可以看出，不同的反应条件下，原始生物质炭和水洗生物质炭的固体产率存在显著差异。水洗生物质炭的固体产率要明显高于原始生物质炭。相比于水洗生物质炭，酸洗生物质炭的气化固体产率则仅略微提高(即反应性仅小幅下降)。该数据表明，原始生物质炭的气化反应性明显高于水洗和酸洗生物质炭，而水洗生物质炭的气化反应性略高于酸洗生物质炭。由表 2 可知，原始生物质炭的碱/碱土金属主要是 Ca 和 K，而水洗生物质炭则主要由 Ca 和少量的 K 与 Mg 组成。显然，原始生物质炭较高的气化反应性主要归因于水溶性 K 和 Ca 的催化作用，而水不溶性的 K 和 Ca 具有较弱的催化作用。气化温度为 1 000 ℃、停留时间为 10 s 时，2 种气化剂条件下原始生物质炭基本气化。即使停留时间为 5 s，原始生物质炭的固体产率也远低于水洗生物质炭气化 10 s 的固体产率。这意味着更高的气化温度能够提高水溶性 K 和 Ca 的催化活性。水不溶性的碱/碱土金属(主要是 Ca)的催化效应明显弱于水溶性碱/碱土金属。从上述结果中还可以看出，所有样品的水蒸气气化反应性均高于 CO_2 气化反应性，这与文献[17]中的研究结果一致。对于原始生物质炭，水蒸气和 CO_2 气化的固体产率的差异要大于水洗和酸洗生物质炭，这表明水溶性 K 和 Ca 的存在能够促进水蒸气的气化反应性。

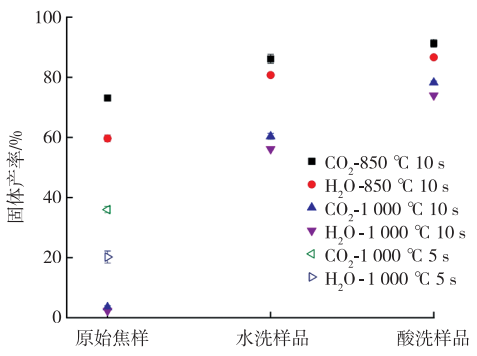


图 4　样品在不同气化条件下的固体产率

Fig. 4　Solid yield of the samples under different gasification conditions

由表 3 可知，水洗生物质炭和酸洗生物质炭的 BET 比表面积高于原始生物质炭。然而，图 4 表明，原始生物质炭的气化反应性要明显高于水洗和酸洗生物质炭。该结果表明，与比表面积相比，碱/碱土金属的催化作用对气化反应性的影响更大。新形成的微孔可能会限制气化剂的扩散[18]。

2.3　活化能

为掌握碱/碱土金属对样品本征气化反应性的影响，在不同温度下进行了不同时间的 CO_2 气化反应实验研究，并采用体积反应模型计算动力学反应参数[19]。

图 5 给出了在不同温度和停留时间下原始生物质炭和水洗样品的焦炭转化率。可以看出，即使在 825 ℃，原始生物质炭仍具有较高的气化转化率；在气化温度为 875 ℃和停留时间为 30 s 时，转化率接近 70%。水洗样品的气化反应性要明显弱于原始生物质炭。在气化温度为 875 ℃和停留时间为 60 s 时，转化率仍低于 45%。原始生物质炭和水洗生物质炭的 CO_2 气化反应性拟合图如图 6 所示。根据拟合曲线计算活化能，并根据体积反应模型计算指前因子 k，具体结果见表 4。原始生物质炭和水洗生物质炭的活化能分别为 232 和 377 kJ/mol。可以看出，水溶性 K 和 Ca 的脱除显著降低了气化反应性并显著增大了活化能。

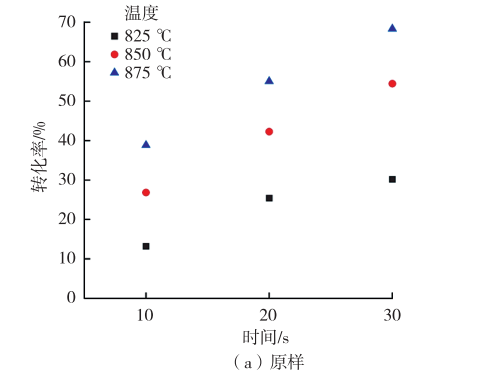


图 5　不同温度、停留时间下样品的转化率

Fig. 5　Conversion rate of the samples at different temperatures and residence time

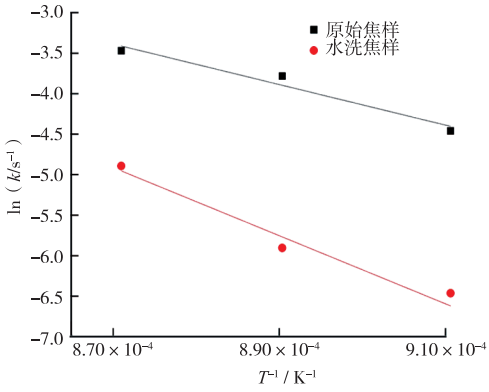


图 6　不同样品的的 CO_2 气化反应性拟合图

Fig. 6　Fitted curves of CO_2 gasification reactivity for different samples

表 4　不同样品的活化能与指前因子

Tab. 4　Activation energy and pre-exponential factor of different samples

样品	活化能/(kJ·mol^{-1})	指前因子/ s^{-1}
原始焦样	232	1.37×10^{9}
水洗样品	377	1.18×10^{15}

2.4　气化压力影响

图 7 给出了不同气化温度下气化压力对 3 种样品固体产率的影响。从图 7 可以看出，在 850 ℃时，每个样品的固体产率随压力升高略有降低，表明在该温度下气化反应性仅略有增加。然而，在 1 000 ℃时，预处理后样品的固体产率随着压力的增大明显降低。这表明，在 1 000 ℃时气化压力对气化反应性有很强的促进作用。在该温度下，不同压力时原始生物质炭气化转化率始终为 100%。本文使用的金属丝网反应器采用高流速的纯 CO_2，可以假定床层中不存在外部扩散限制。气化反应性随压力的变化结果可能与本征反应速率或内部扩散限制有关。

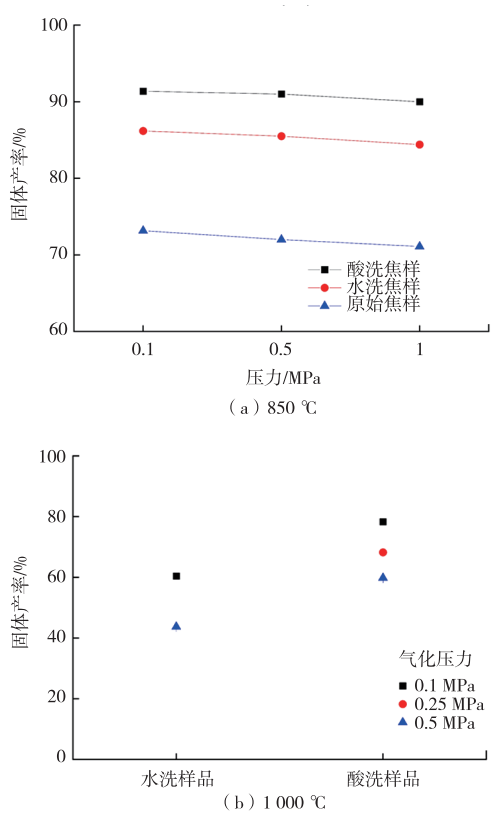


图 7 不同气化温度下气化压力对固体产率的影响

Fig. 7 Effect of gasification pressure on solid yield at different gasification temperatures

有效因子通常用于衡量因气体在颗粒内部扩散效应所引起的总包化学反应的变化。利用 850 ℃下的气化反应动力学参数计算了 1 000 ℃下的气化反应速率，见表 5，并进一步计算出有效因子。可以看出，在 850 和 1 000 ℃下有效因子接近 1，这表明本研究条件下样品内部不存在传质限制。因此，观察到的气化反应性变化可以视为本征气化反应性的不同。在 850 ℃时，反应速率随气化压力的变化较小，表明在所研究的气化压力范围内，气化反应位点几乎被 CO_2 占据。气化压力的反应级数可以视为 0，这表明在 850 ℃下气化速率可能主要受本征化学反应速率的控制。然而，在 1 000 ℃时气化反应速率随着气化压力的增大有一定程度的提高。因此，在 1 000 ℃下可以预期 CO_2 分压的反应级数大于 0。在反应的初始阶段，只有部分反应位点参与了气化反应。随着 1 000 ℃下反应加速，更多的微孔形成，这可能会暴露出更多的活性位点，从而提高气化反应性。

表 5 不同反应温度下水洗样品的反应速率、努森扩散和有效因子

Tab. 5 Reaction rates, Knudsen diffusion and effectiveness factors for the water-washed samples at different reaction temperatures

反应温度/℃	反应速率/s^{-1}	努森扩散系数/($m^2 \cdot s^{-1}$)	有效因子
850	0.003 14	9.56×10^{-7}	0.99
1 000	0.250 00	1.02×10^{-6}	0.99

3 结论

(1) 水溶性的钾和钙显著增强了 CO_2 和水蒸气的气化反应性，且其催化作用在高温下得到增强。水不溶性的钙仅略微提高了气化反应性，钾提高了水蒸气的气化反应性，而钙未表现出该效果。

(2) 在 850 ℃温度下，焦炭气化反应属于反应控制区域，压力对 CO_2 气化反应性几乎没有影响，所有样品的 CO_2 分压反应级数接近 0。而随着反应温度的升高，压力对 CO_2 气化反应性具有正向影响，这可能与更多活性位点的参与有关。因此，在 1 000 ℃下可以确定反应级数大于 0。

参考文献：

[1] 高亚丽，田丽娜，卫俊涛，等. 生物质气化制合成气净化技术研究进展[J]. 动力工程学报，2024，44(2)：168-180.
GAO Yali，TIAN Lina，WEI Juntao，et al. Research progress on purification technology for syngas from biomass gasification[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering，2024，44(2)：168-180.

[2] 范浩东，李姜昊，张涵，等. 成型生物质流化床气化及结渣影响因素研究[J]. 动力工程学报，2024，44(5)：710-718.
FAN Haodong，LI Jianghao，ZHANG Han，et al. Study on the factors affecting gasification and slag formation of biomass briquettes in fluidized bed[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering，2024，44(5)：710-718.

[3] 陈鸿伟，刘博朝，贾建东，等. 三床串联化学链生物质气化实验分析与预测[J]. 动力工程学报，2021，41(8)：667-673，699.
CHEN Hongwei，LIU Bochao，JIA Jiandong，et al. Experimental analysis and prediction of biomass gasification in three-bed series chemical chain[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering，2021，41(8)：667-673，699.

[4] GUIZANI C，JEGUIRIM M，GADIOU R，et al. Biomass char gasification by H_2O，CO_2 and their mixture：evolution of chemical，textural and structural properties of the chars[J]. Energy，2016，112：133-145.

[5] WANG Xinyu, MA Teng, LIU Hanxiao, et al. In-depth understanding of high temperature and low residence time on the corn straw rapid pyrolysis char structure evolution[J]. Fuel, 2025, 379: 133052.

[6] YU Junqin, GUO Qinghua, GONG Yan, et al. A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 214: 106723.

[7] HUANG Yanqin, YIN Xiuli, WU Chuangzhi, et al. Effects of metal catalysts on CO_2 gasification reactivity of biomass char[J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(5): 568-572.

[8] NZIHOU A, STANMORE B, SHARROCK P. A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal[J]. Energy, 2013, 58: 305-317.

[9] HAYASHI J I, KUDO S, KIM H S, et al. Low-temperature gasification of biomass and lignite: consideration of key thermochemical phenomena, rearrangement of reactions, and reactor configuration[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(1): 4-21.

[10] BIKANE K, YU Jie, SHAH S M, et al. High pressure CO_2 gasification of Morupule coal: kinetics and morphological development of chars[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142136.

[11] ROBERTS D G, HODGE E M, HARRIS D J, et al. Kinetics of char gasification with CO_2 under regime II conditions: effects of temperature, reactant, and total pressure[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(10): 5300-5308.

[12] TREMEL A, SPLIETHOFF H. Gasification kinetics during entrained flow gasification – part II: intrinsic char reaction rate and surface area development[J]. Fuel, 2013, 107: 653-661.

[13] BIKANE K, YU Jie, SHANKAR R, et al. Early-stage kinetics and char structural evolution during CO_2 gasification of Morupule coal in a wire-mesh reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 127803.

[14] FIDALGO B, BERRUECO C, MILLAN M. Chars from agricultural wastes as greener fuels for electric arc furnaces[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113: 274-280.

[15] PHOUNGLAMCHEIK A, BÄCKEBO M, ROBINSON R, et al. The significance of intraparticle and interparticle diffusion during CO_2 gasification of biomass char in a packed bed[J]. Fuel, 2022, 310: 122302.

[16] IRFAN M F, USMAN M R, KUSAKABE K. Coal gasification in CO_2 atmosphere and its kinetics since 1948: a brief review[J]. Energy, 2011, 36(1): 12-40.

[17] SCHNEIDER C, ZELLER M, BÖHM D, et al. Influence of pressure on the gasification kinetics of two high-temperature beech wood chars with CO_2, H_2O and its mixture[J]. Fuel, 2021, 299: 120523.

[18] HURT R H, SAROFIM A F, LONGWELL J P. The role of microporous surface area in the gasification of chars from a sub-bituminous coal[J]. Fuel, 1991, 70(9): 1079-1082.

[19] STEINER T, SCHULZE K, SCHARLER R, et al. Extension of the layer particle model for volumetric conversion reactions during char gasification[J]. Combustion and Flame, 2023, 256: 112940.