

钙基材料捕集 CO₂ 强化煤水蒸气气化制氢研究进展

闫宪尧, 余水华, 楚化强

(安徽工业大学 能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 煤炭大规模燃烧产生的 CO₂ 加剧了全球气候变暖和温室效应, 钙基材料强化煤气化制氢技术能在捕集 CO₂ 的同时获得较高浓度的 H₂, 工业应用前景良好。基于国内外钙基材料强化煤气化制氢技术的研究进展, 论述了钙基材料强化煤气化制氢技术的系统流程, 综述了钙基材料在系统中的 CO₂ 捕集和强化制氢反应特性和活性降低机理, 总结了改善钙基材料循环稳定性、CO₂ 捕集性能和催化制氢性能的方法, 介绍了钙基材料强化煤气化过程中碱金属等微量元素的迁移路径, 论述了微量元素对钙基材料在煤气化过程中脱碳/强化制氢活性的影响特性, 分析了流态化和超临界气化条件下钙基材料对煤气化制氢特性的影响, 介绍了基于热力学模拟的系统能量和经济性计算, 归纳了钙基材料强化煤气化制氢系统和其他可再生能源系统的耦合性能及其对制氢特性的影响。基于当前钙基材料强化煤气化制氢技术的研究进展和潜在挑战, 对未来可能的研究方向进行展望, 认为筛选添加剂能多方位提高钙基材料的反应性能, 采用解耦气化和煤/生物质共气化技术能实现更高的制氢性能和气化转化率, 研究煤中微量元素的迁移及与其他可再生能源系统的耦合对该技术发展具有重要意义。

关键词: 煤气化; 制氢; CO₂ 捕集; 钙基材料; 碳中和

中图分类号: TQ116; TQ51 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2022)10-0184-11

Research progress on sorption-enhanced steam gasification of coal with CO₂ capture using CaO-based materials

YAN Xianyao, YU Shuihua, CHU Huaqiang

(School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: The CO₂ produced by the large-scale combustion of coal aggravates the global warming and greenhouse effect. The sorption-enhanced steam gasification of coal using CaO-based materials could realize CO₂ capture and H₂ production simultaneously, which has a good industrial application prospect. On the basis of recent advances of sorption-enhanced steam gasification of coal using CaO-based materials, the system procedure of this technology was described. The reaction characteristics and activity reduction mechanism of calcium based materials for CO₂ capture and enhanced hydrogen production in the system were reviewed. The methods to improve the cycling stability, CO₂ capture and catalytic hydrogen production of calcium based materials were summarized. Migration pathways of alkali metal and other trace elements during steam gasification of coal using CaO-based materials were analyzed. The effects of trace elements on CO₂ capture and enhanced H₂ production of CaO-based materials were reviewed. The energy and economic analysis of this system based on kinetic calculations were described. The coupling of calcium based materials enhanced coal gasification hydrogen production system and other renewable energy systems and its influence on hydrogen production characteristics were summarized. In view of the research progress and potential challenge of sorption-enhanced steam gasification of coal using Ca-based materials, the possible research directions in the future were prospected. It is believed that screening additives can improve the reaction of calcium based materials in many aspects, and adopting decoupling gasification and coal/biomass co-gasification technology can achieve higher hydrogen production and gasification conversion. It is of great significance to study the migration of trace elements in coal and the coupling with other renewable energy systems for

收稿日期: 2022-06-01; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.HK22060101

基金项目: 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室开放基金资助项目(JKF22-10); 安徽工业大学青年教师科研基金资助项目(QZ202113)

作者简介: 闫宪尧(1995—), 男, 山东聊城人, 讲师, 硕士生导师, 博士。E-mail: yanxy@ahut.edu.cn

通讯作者: 楚化强(1982—), 男, 山东菏泽人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: hqchust@163.com

引用格式: 闫宪尧, 余水华, 楚化强. 钙基材料捕集 CO₂ 强化煤水蒸气气化制氢研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(10): 184-194.

YAN Xianyao, YU Shuihua, CHU Huaqiang. Research progress on sorption-enhanced steam gasification of coal with CO₂ capture using CaO-based materials[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(10): 184-194.



移动阅读

the development of this technology.

Key words: coal gasification; hydrogen production; CO₂ capture; CaO-based materials; carbon neutrality

0 引言

目前,煤、石油、天然气等化石能源处于我国能源消费市场的主要地位,由于我国富煤、贫油、少气的能源特点,煤炭在未来较长时间内仍将是我国的主要能源^[1]。然而,煤炭的传统燃烧利用方式会产生如 NO_x、SO_x、细颗粒和未燃烃等物质,造成严重的大气污染,另外大量碳元素以 CO₂ 形式排放,加剧全球温室效应和气候变暖^[2]。因此,需发展和推行新型、清洁、低碳的煤炭利用手段。

煤气化是煤炭清洁高效转化的核心,在高温(800~1 000 °C)和高压(3~7 MPa)下通过空气、氧气、水蒸气等气化介质,将煤炭转化为含有 H₂、CO、CO₂、CH₄ 以及其他杂质如 COS、H₂S 的合成气。采用水蒸气作为气化介质时可以提供大量氢元素,获得更高 H₂ 产量的合成气^[3]。常规的煤水蒸气气化过程根据温度和典型反应不同可分为脱水(120~300 °C)、挥发分逸出(350~670 °C)、冷凝(>700 °C)等阶段,其中挥发分重整和煤焦气化等制氢反应主要发生在第 2 阶段,包括煤热解产生 H₂、CO、CH₄ 等挥发分和煤焦分别与水蒸气发生包括水气变换、甲烷蒸汽重整、煤焦气化和其他大分子产物裂解等反应^[4]。但受反应热力学平衡限制,无法通过煤的水蒸气气化获得含有高浓度 H₂ 的合成气,因此需进一步改进煤气化流程以提高合成气中 H₂ 浓度。笔者综述近年来钙基材料捕集 CO₂ 强化煤气化制氢技术的国内外研究进展,讨论系统流程优化、钙基材料功能化设计和煤气化中污染物脱除,并对未来可能的研究方向进行展望。

1 钙基材料捕集 CO₂ 强化煤水蒸气气化制氢机理和系统

钙基材料捕集 CO₂ 强化煤水蒸气气化是一种能够同时实现煤炭清洁低碳利用和高效制氢的技术,该技术主要流程^[5]如图 1 所示。

该技术利用水蒸气作为气化介质,通过 CaO 原位捕集煤气化产生的 CO₂(式(1)),强化煤气化反应向制氢方向移动。未反应的焦炭和反应生成的 CaCO₃ 被送入煅烧反应器,其中焦炭与补充燃料在富氧燃烧条件下燃烧为 CaCO₃ 分解提供热量,使其分解为 CaO 和 CO₂(式(2))。因此,在煅烧反应器中可获得高浓度 CO₂,实现 CO₂ 富集,以便资源化利

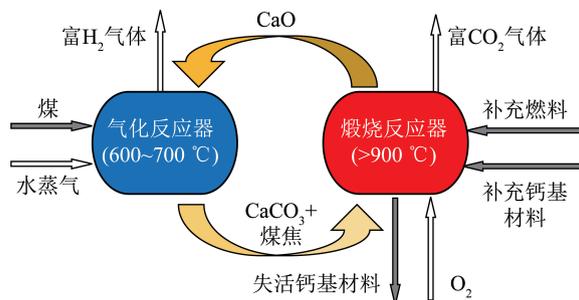
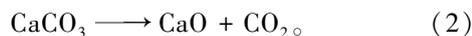
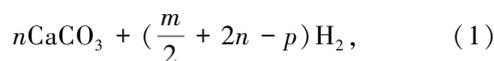
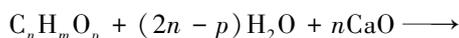


图 1 钙基材料强化煤气化制氢流程

Fig.1 Process of sorption-enhanced steam gasification of coal using CaO-based materials

用。再生之后的 CaO 送入气化反应器中再次进行强化煤气化制氢,同时排出失活钙基材料并补充未反应的钙基材料。钙基材料捕集 CO₂ 强化煤气化制氢技术利用石灰石、白云石等天然矿物或电石渣、钢渣等固体废弃物作为钙基材料前驱体,储量丰富且成本低廉,实现煤炭资源低碳利用和高效制氢,且系统设备易于建设,具有良好的应用前景^[6]。



通常,煤气化产生合成气中 CO₂ 体积分数在 5%~15%,根据钙基材料碳酸化温度 T 和 CO₂ 分压 P_{CO_2} 的热力学平衡(式(3)),可知由 5% 和 15% 的 CO₂ 分压确定的反应平衡温度分别为 718 和 778 °C^[7]。虽然提高煤气化温度可以提高煤气化转化率,促进挥发分析出,但过高的温度不利于钙基材料有效捕集 CO₂,强化煤气化制氢。因此,为使煤气化过程中钙基材料能获得较强的碳酸化性能,气化温度在一定程度上应低于该 CO₂ 分压下碳酸化反应的平衡温度,故 600~700 °C 为气化反应器中常规温度范围^[8-11]。SIEFERT 等^[12] 研究表明,气化温度由 700 °C 升至 900 °C 后, CaO 强化次烟煤气化的转化率提高了 40%,但合成气中 H₂ 体积分数由 68% 降至 61%。WEI 等^[13] 研究了气化温度对钙基材料强化生物质气化特性的影响,发现气化温度由 450 °C 提高至 900 °C,合成气中 H₂ 浓度先升后降,而 CO₂ 浓度呈相反趋势,600 °C 时达到最低值,气化温度在 600~700 °C 时,合成气中 H₂ 体积分数保持在 50% 以上。因此,钙基材料的 CO₂ 捕集性能是实现高效强化煤气化制氢的关键,而气化温度的选择对脱碳和

制氢性能有重要影响,实际过程中需根据不同煤气化工况,如压力、气氛等因素确定最合适的气化温度。

$$\lg P_{\text{eq}} = 7.079 - 8308/(T + 273) \quad (3)$$

钙基材料通过碳酸化反应原位捕集 CO_2 促进煤气化制氢反应(式(1)), CaO 和 CO_2 反应后在材料表面形成 CaCO_3 产物层^[14](图2),此时碳酸化反应速率较快,之后外部 CO_2 需扩散通过 CaCO_3 产物层和内部 CaO 继续反应,产物层达到一定厚度时, CO_2 和 O^{2-} 在其中的扩散阻力较大,使碳酸化速率逐渐降低,最终趋于稳定^[15]。根据钙基材料的碳酸化速率和产物层厚度,可将该过程划分为碳酸化速率较快的化学反应控制阶段和较慢的扩散控制阶段。因此,钙基材料强化煤气化制氢过程一般通过突破前、突破、突破后3个阶段进行,其中突破前阶段钙基材料碳酸化和制氢反应速率最快,从而获得较高的 H_2 浓度和 CO_2 捕集性能^[16]。此外,煤气化过程中部分挥发分难以有效转化为小分子产物而形成焦油,易造成结渣或尾部烟道堵塞,而钙基材料既对焦油裂解有一定催化作用,还能通过原位 CO_2 捕集以强化焦油重整,但在焦油作用下钙基材料易发生表面积碳而失活^[17]。煤中硫元素在高浓度水蒸气作用下以 H_2S 形式存在,并与 CaO 反应形成 CaS ,随后在煅烧反应器的氧化气氛中转化为 CaSO_4 。 CaSO_4 的形成可实现硫的脱除,但 CaSO_4 无法在煅烧反应器的温度下分解,而在钙基材料中持续累积,从而影响钙基材料整体的 CO_2 捕集和强化制氢性能^[18]。多次煤气化/煅烧循环中的高 CO_2 浓度和高温易造成钙基材料烧结,即晶粒聚集且融合造成孔隙结构损失,使钙基材料各项反应活性随循环次数增加迅速衰减^[7]。因此钙基材料在强化煤气化制氢系统中具有重要作用。钙基材料捕集 CO_2 强化煤气化制氢技术受限于钙基材料较低的抗烧结性能,导致系统 CO_2 捕集与制氢性能随循环次数增加而迅速衰减,且钙基材料无法直接催化煤气化中一系列重整制氢反应,另外系统总体能量效率亟需提高,从而限制了技术的推广应用^[19]。

钙基材料捕集 CO_2 强化煤气化制氢系统在国内已有较多大规模示范工程建设,如浙江大学的近零排放煤气化燃烧利用系统^[20]、中国科学院工程热物理研究所的煤制氢零排放系统^[21]、日本的 HyPr-RING 系统^[22]、美国的零排放煤炭系统^[23] 和德国斯图加特大学的 20 kW 级吸收强化重整系统^[24]。以上系统均利用钙基材料的原位 CO_2 捕集以提高煤气化制氢性能,且分别耦合煤焦燃烧供热、煤加氢或发

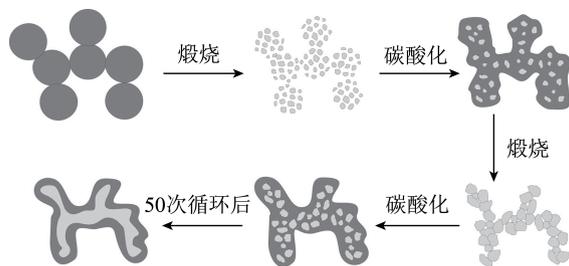


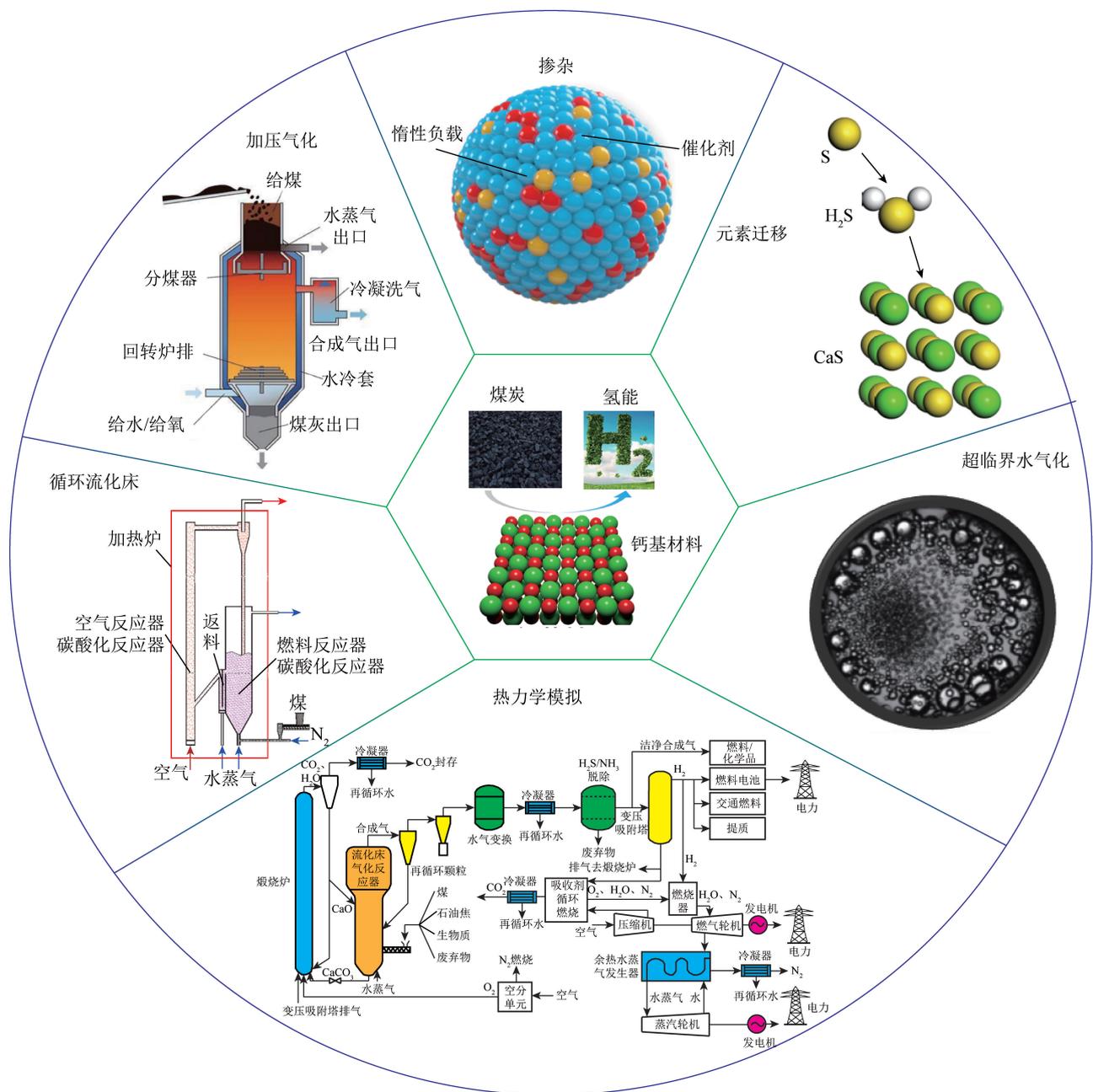
图2 碳酸化/煅烧循环中钙基材料表面产物层演变机理^[14]
Fig.2 Evolution mechanism for production layer of CaO-based materials during carbonation/calcination cycles^[14]

电等流程,在获取富氢合成气的同时实现多联产或污染物脱除。然而受限于石灰石、白云石等天然钙基矿物较低的 CO_2 捕集性能、循环稳定性和催化制氢性能,难以获得含高纯 H_2 的合成气。此外,根据 CaCO_3 分解的热力学平衡,煅烧反应器内温度高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时才能使 CaCO_3 有效分解,煅烧反应器高能耗限制了系统整体的能量效率。因此,钙基材料强化煤水蒸气气化制氢系统的流程优化十分重要。钙基材料强化煤气化制氢技术相关研究方向如图3所示。

2 钙基材料的设计和研究进展

2.1 未修饰钙基材料强化煤气化制氢

石灰石作为一种最常用的钙基材料,储量丰富且成本低,其中 CaO 含量较高,一般可达 95% 以上,常用于燃烧后 CO_2 捕集和强化煤气化制氢。GRASA 等^[27] 研究了多种来源石灰石燃烧后 CO_2 捕集性能,发现其碳酸化转化率在前 20 次碳酸化/煅烧循环中均出现明显衰减,500 次循环后保持约 0.075 g/g 的 CO_2 吸收量,这主要是由于煅烧过程中的高温导致材料烧结。SHUAI 等^[28] 通过离子交换法和湿混合法使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 负载于酸洗褐煤,研究了负载 Ca 组分后的酸洗褐煤气化制氢特性,结果表明添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使 H_2 体积分数提高了 38%,同时有效降低了 30% 的煤焦产量和 77% 的焦油产量,主要是由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对水气变换反应的催化作用,且与酸洗协同作用提高了 H_2/CO 体积比。LI 等^[29] 研究了 CaO 对酸洗褐煤气化制氢的影响,发现煤焦中不仅存在 CaO 物相,同时形成了 $\text{R}_1\text{-O-Ca-O-R}_2$ 官能团 (R 代表芳香族或脂类组分),影响煤焦的气化制氢。张攀威等^[30] 研究了 CaO 与烟煤机械混合后热解和烟煤单独热解制备煤焦的气化制氢性能,结果表明混合后热解获得的煤焦气化速率提高了 1.82 倍,主要是由于混合热解过程提高了 CaO 在煤焦中的分散度,提高了 CaO 对煤焦气化的促进作用。ZHANG

图 3 钙基材料强化煤气化制氢技术主要研究方向^[25-26]Fig.3 Major research aspects of sorption-enhanced steam gasification of coal using CaO-based materials^[25-26]

等^[31]研究了 CaO 对烟煤气化的影响,发现 CaO 作用下烟煤气化过程根据温度和反应速率可分为 3 个过程,CaO 和水蒸气的共存提高了合成气中 H₂、CO 和 CO₂ 浓度,且 CaO 促进了煤焦油裂解,提高了 H₂/CO 体积比。荣甯等^[32]研究发现 CaO 的存在促进了烟煤的热解反应速率,提高合成气产量,降低液态和固态产物量,且提高 CaO/C 物质的量比能促进合成气生成。范良士院士团队研究发现 CaO 的存在极大提高了煤气重整制氢性能,使 CO 转化率和 H₂ 体积分数达 99% 以上,且在温和煅烧条件下(700 °C、N₂氛围)经历 9 次重整/煅烧循环中制氢性能保持稳定^[33]。

2.2 多种前驱体的钙基材料强化煤气化制氢

多种天然钙基矿物如石灰石、白云石和钙基固废如电石渣、钢渣、白泥等均可作为钙基材料的前驱体,而前驱体的选取对钙基材料的 CO₂ 捕集和强化煤气化制氢性能具有重要影响。白云石主要由 CaCO₃ 和 MgCO₃ 组成,因此煅烧后 MgO 使材料具有较高的抗烧结性能和循环稳定性。LIU 等^[34]研究了白云石作用下褐煤水蒸气气化制氢性能,分析了温度、CaO/C 物质的量比、水/煤比等参数对碳转化率和合成气成分的影响,结果表明虽然 MgO 无法有效催化制氢,但白云石的存在使 H₂ 产量提高了 60%。电石渣主要成分为 Ca(OH)₂,但其中的 Cl 会

加剧材料在气化/煅烧循环中的高温烧结,不利于高效强化煤气化制氢的进行。YANG等^[35]利用FactSage计算发现提高温度有利于电石渣强化煤气化制氢性能,然而气化温度高于727℃后对H₂产量具有不利影响。WANG等^[36]研究了电石渣作用下烟煤气化过程中表面官能团的演变特性,结果表明煤热解过程中的缩聚反应产生C—O基团,进一步与CaO结合形成类COOCa结构,使CaO组分在煤焦中具有高分散度,从而有效促进大分子多环芳香烃的裂解,有利于获得较高的制氢性能。钢渣是一种钢铁冶金过程中的固体废弃物,含有丰富的Fe,与CaO发生反应生成的Ca₂Fe₂O₅能促进挥发分重整和焦油裂解,从而提高制氢性能。ZHANG等^[37]研究了钢渣对煤气重整的影响,结果表明源于钢渣的钙基材料中含有一定Al₂O₃和Fe₃O₄组分,分别具有较高的抗烧结性能和催化制氢性能,10次重整/煅烧循环后在突破前阶段能使H₂体积分数达82%。此外,高炉渣也使煤气加压重整获得了良好的制氢性能^[38]。因此,富Ca固废作为钙基材料前驱体强化煤气化制氢潜力巨大。

2.3 修饰钙基材料强化煤气化制氢

CaO、石灰石、电石渣等常规钙基材料的CO₂捕

集性能和抗烧结性能较低,且无法直接催化挥发分重整和煤焦气化,因此通过引入惰性负载或催化剂以获得更高的煤气化制氢特性。由于Al和Mg可有效提高钙基材料的循环稳定性,且成本较低,常用于增强钙基材料的抗烧结特性,部分文献中Al或Mg修饰钙基材料的合成、测试方法和CO₂捕集性能见表1。添加的Al前驱体会在制备过程中分解生成Al₂O₃,并进一步与CaO发生固相反应生成Ca₁₂Al₁₄O₃₃或Ca₃Al₂O₆,2种钙铝酸盐均可作为惰性负载框架支撑钙基材料的微观结构,因此多次循环后Al修饰钙基材料具有较高的CO₂吸收量。MgO是一种可有效提高钙基材料的惰性负载,不与CaO发生反应,因此活性CaO并未被Mg组分的掺杂而消耗,多次碳酸化/煅烧循环中Mg修饰钙基材料也获得了良好的CO₂捕集性能。AN等^[47]研究了1kW级双流化床中Ca₁₂Al₁₄O₃₃修饰钙基材料对煤气化特性的影响,发现2h持续循环运行过程中材料磨损率降至33.8%,产气中CO₂浓度也较低。然而,添加Al、Mg等负载仅改善了钙基材料的抗烧结性能,自身无法直接催化煤气化中的水气变换、甲烷重整、煤焦气化等制氢反应,因此对合成气中H₂浓度的提升作用有限。

表1 Al或Mg修饰钙基材料的CO₂捕集性能

Table 1 CO₂ capture of Al and Mg-modified CaO-based materials

前驱体	合成方法	CaO 质量分数/%	碳酸化条件	煅烧条件	循环次数	CO ₂ 吸收量/(g·g ⁻¹)	文献
氢氧化铝	共沉淀	80	650℃、15% CO ₂ 、10 min	900℃、He、5 min	30	0.20	[39]
硝酸铝	湿混合	75	690℃、14% CO ₂ 、30 min	850℃、N ₂ 、10 min	13	0.56	[40]
硝酸铝	溶胶凝胶	82	750℃、40% CO ₂ 、20 min	750℃、N ₂ 、20 min	30	0.53	[41]
高岭土	浆混合	85	700℃、15% CO ₂ 、30 min	850℃、N ₂ 、10 min	25	0.40	[42]
醋酸镁	湿混合	75	650℃、30% CO ₂ 、25 min	800℃、N ₂ 、5 min	15	0.45	[43]
硝酸镁	共沉淀	90	700℃、90% CO ₂ 、10 min	700℃、He、30 min	20	0.42	[44]
硝酸镁	溶胶凝胶	80	650℃、15% CO ₂ 、2.5 min	950℃、N ₂ 、2.5 min	20	0.34	[45]
氧化镁	溶胶凝胶	75	700℃、20% CO ₂ 、10 min	730℃、N ₂ 、10 min	20	0.36	[46]

为了提高钙基材料强化煤气化过程中的制氢反应,可对钙基材料进行催化剂掺杂,使其捕集CO₂的同时有效促进催化制氢反应。K组分对挥发分重整和煤焦气化有较强的催化作用,因此多将K修饰钙基材料用于强化煤气化制氢,主要试验参数和结果见表2。将K负载至煤或钙基材料中均能提高合成气中H₂浓度和碳转化率,且多次循环后制氢性能仍较强。LIU等^[54]研究了CaO、Na₂CO₃和K₂CO₃对煤气化制氢特性的影响,发现Na₂CO₃和K₂CO₃在反应过程中被还原为金属态Na和K,可在还原性气氛下

于煤焦中扩散,从而促进大分子芳香族化合物的裂解。ZHOU等^[48]研究了气化压力对K修饰CaO强化煤气化制氢特性的影响,发现压力由2.0MPa提高至3.5MPa时,煤气化涉及的一系列反应由吸热转为放热,且气化反应器和煅烧反应器中煤焦转化率均明显提高,H₂浓度在6次循环中保持稳定。WANG等^[49]研究发现KOH、K₂CO₃、KNO₃等K组分对煤气化制氢的作用机理主要通过提高O原子在CaO表面至煤颗粒表面迁移,促进焦炭颗粒向气体产物转化。FAN等^[55]使用鸡蛋壳作为CaO前驱

体,研究了 K₂CO₃ 修饰蛋壳对煤气化特性的影响,结果表明在 15% K₂CO₃ 和 5% 蛋壳的协同作用下煤

气化反应活化能降低了 38%,使合成气中 H₂ 物质的量和产量分别为 1.34 mol 和 62%。

表 2 K 修饰钙基材料强化煤气化制氢特性

Table 2 H₂ production from steam gasification of coal using K-modified CaO-based materials

K 质量分数/%	煤种	气化条件	煅烧条件	循环次数	H ₂ 体积分数/%	文献
10	烟煤	程序升温至 700 °C、86% H ₂ O	900 °C、空气、90 min	6	76.0	[12]
10	烟煤	700 °C、50% H ₂ O、150 min	900 °C、空气、40 min	6	70.0	[48]
10	石油焦	750 °C、H ₂ O/N ₂ 、90 min	—	1	66.7	[49]
10	烟煤	700 °C、50% H ₂ O、150 min	—	1	83.0	[50]
22	煤焦	600 °C、180 min	—	1	95.0	[51]
20	无灰褐煤	675 °C、75% H ₂ O、30 min	—	1	85.0	[52]
20	褐煤	675 °C、75% H ₂ O、30 min	—	1	~85.0	[53]

除 K 基催化剂外,其他催化剂也能提高钙基材料强化煤气化制氢特性。LU 等^[56]通过浸渍法制备了 Fe 修饰钙基材料以强化褐煤气化,结果表明 α-Fe 和 CaO 反应生成的 Ca₂Fe₂O₅ 物相使材料中生成大量活性位点,促进焦油裂解和小分子挥发分重整反应的进行。ZHAO 等^[57]研究发现,添加 5% 熔融态 Na₂O 能进一步增强 Fe 修饰钙基材料对烟煤气化制氢的促进作用,使 H₂/CO 体积比从 1.50 提高至 3.75,但 Na 组分与灰分通过共熔作用降低了灰熔融温度。MUSAMALI 等^[58]通过等体积浸渍法合成了 NiLi 修饰钙基材料强化甲烷重整,发现 Ni 和 Li 的共存降低了重整反应后材料的平均晶粒尺寸,更有利于制氢反应的进行,复合材料的存在使甲烷转化率和 H₂ 体积分数分别为 65.7% 和 38.3%。SUN 等^[59]将 CaO 通过湿混合法负载至 MgO 5A 分子筛,发现获得的复合材料具有丰富的孔隙结构,且多次碳酸化/煅烧循环后孔隙保留完好,复合材料的存在使煤气化合成气中的 H₂ 体积分数超过 80%。LU 等^[60]研究了 Ca-Al-Si 组分的相互作用对煤气化特性的影响,发现 SiO₂ 加剧了煤焦颗粒的聚集从而抑制煤焦气化,此外 CaSiO₃、Ca₂SiO₄ 和 Ca₂Al₂SiO₇ 等物相的生成对煤在水蒸气气氛中气化制氢特性产生不利影响。JIANG 等^[61]研究了 Al 修饰钙基材料作用下褐煤的气化制氢特性,结果表明焦油产量降低了 87.3%,H₂ 产量达 1.24 m³/kg,并建立动力学数学模型准确预测了钙基材料在水气变换反应中的转化率。

2.4 煤气化中污染物脱除和微量元素转化

煤气化过程中,煤中 N 和 S 元素转化为 NH₃、H₂S 等氮化物和硫化物存在于合成气中,不仅影响 H₂ 浓度,还会腐蚀设备等^[62]。钙基材料能在强化煤气化制氢的同时影响 N、S 元素的迁移路径,一定程度上实现氮化物和硫化物的固定。TSUBOUCHI^[63]

研究了 CaO 对褐煤在 He 气氛热解过程中 N、S 转化的影响,发现提高气化温度促进了 N₂ 和 H₂S 析出,添加 CaO 促进煤焦-N 向 N₂ 转化,同时与 H₂S 反应生成 CaS。RAMKUMAR 等^[64]发现水蒸气分压较低时,煤气重整产生的绝大多数 H₂S 被 CaO 转化为 CaS,使合成气中 H₂S 体积分数低于 1×10⁻⁶,同时 H₂ 体积分数超过 99%。SIEFERT 等^[12,65]发现 CaO 对煤气重整过程中 CO₂ 和 H₂S 均具有较强的原位捕集作用,且 KOH 的掺杂可进一步增强对 H₂S 的脱除。HAN 等^[66]研究了 CaO 对高硫烟煤和高硫煤焦气化特性的影响,S 质量分数分别为 4.15% 和 4.49%,CaO/C 物质的量比提高至 2 时可有效固定 S 元素,合成气中 H₂S 的体积分数分别为 0.28% 和 2.19%。MATJIE 等^[67]和 ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ 等^[68]研究了白云石对褐煤气化特性的影响,发现白云石煅烧产物 CaO 和 MgO 均可有效脱除 H₂S 生成 (Ca,Mg)S,且 K₂CO₃ 也可促进 H₂S 向固体产物的转化。由于 CaS 无法高效捕集 CO₂,因此需多次气化/煅烧循环后排出一定量的钙基材料和煤灰,同时补充相应的新鲜钙基材料以保证系统的 CO₂ 捕集效率,且防止煤灰在系统中富集^[69]。洗圣贤^[70]研究了煤在循环流态化气化过程中 S、N 元素的迁移规律,发现随 H₂O/C 物质的量比的增加,气相 S 组分的脱除率先升高后降低,石灰石的添加使 S 组分向 CaS 和硫酸盐转化,N 元素主要以 NH₃ 形式存在,其产率随 H₂O/C 物质的量比的增加而降低,而 HCN 浓度较低。

煤中微量元素含量不高,但赋存形态较多,因此研究钙基材料对煤气化过程中微量元素迁移路径的影响意义重大。郭学文^[71]研究了准东煤气化过程中 Na 元素的迁移路径,发现飞灰中 Na 的赋存形态主要为 NaCl、NaAlSi₂O₆、NaAlSiO₄,气化温度提高使

NaAlSiO₄含量增加。KUMABE等^[72]通过FactSage计算研究了钙基材料强化煤气化过程中Na、Mg、As、Hg、Pb等微量或次量元素的迁移规律,发现气化反应后Na和Pb元素以固相组分存在,而燃烧后以气相、固相共存,Mg元素以固相组分存在,As元素一般以气相组分存在同时有一定量固相As组分共存,Hg元素以气相组分存在。

3 钙基材料强化煤流态化和超临界气化

循环流化床内部物料快速混合、热质交换剧烈,且温度一致,较适合作为钙基材料强化煤气化的反应器,流态化下钙基材料强化煤气化制氢的部分文献见表3。CHEN等^[73]通过Aspen plus热力学计算模拟了双循环流化床反应器中钙基材料强化煤气化制氢系统的可行性和过程优化,结果表明水蒸气流量和CaO循环倍率分别为80和30 mol/s时,合成气中H₂体积分数达96%,提高气化压力会降低H₂

产量和浓度,同时提高甲烷产率,这是由于提高压力会导致CaCO₃煅烧温度升高,从而加剧钙基材料的高温烧结。AN等^[26,39]在1 kW级常压双循环流化床反应器中研究了水泥修饰钙基材料强化烟煤和褐煤气化特性,结果表明褐煤气化合成气中H₂浓度较高,且钙基材料在循环中保持了良好的循环稳定性和机械强度。SHAIKH等^[74]模拟了350 MW级双循环流化床反应器中钙基材料强化煤气化特性,发现H₂体积分数最高可达83.2%,同时获得了54.93%的净发电效率。ZHAO等^[75]将钙基材料强化煤气化过程解耦为煤气化和吸收2个过程,研究了气化-吸收-燃烧3段内联流化床系统中的煤气化特性,结果表明H₂体积分数和CO₂捕集效率分别可达32.60%和85.17%。WANG等^[76]发现提高气化压力、CaO/C物质的量比、H₂O/C物质的量比能有效增强鼓泡流态化下煤气化的制氢性能和CO₂捕集性能,H₂体积分数最高为77.98%。

表3 流态化下钙基材料强化煤气化制氢特性

Table 3 H₂ production from steam gasification of coal using CaO-based materials in fluidized conditions

煤种	流化状态	气化条件	煅烧条件	循环倍率	H ₂ 体积分数/%	文献
褐煤	双循环流化床	700 °C、H ₂ O/N ₂	900 °C、空气	71(循环次数)	53.00	[26]
烟煤	双循环流化床	740 °C、H ₂ O/N ₂	900 °C、空气	—	16.10	[39]
烟煤	双循环流化床	700 °C、H ₂ O	900 °C、CO ₂	30 mol/s(CaO)	96.00	[73]
烟煤	双循环流化床	700 °C、H ₂ O	900 °C、CO ₂ 、1 MPa	100 t/h(烟煤)	83.20	[74]
烟煤	3段内联流化床	620 °C、H ₂ O	975 °C、CO ₂	180 kg/h(CaO)	95.94	[75]
烟煤	加压鼓泡流化床	750 °C、H ₂ O/N ₂ 、0.4 MPa	—	535 g/h(煤)	77.98	[76]

KUMABE等^[77]研究了亚临界条件下CaO强化煤气化制氢特性,发现提高气化温度能增大煤焦气化的反应动力学常数,而CaO的原位CO₂捕集增强了焦油在亚临界水中的裂解,从而提高制氢特性。FAKI等^[78]研究了亚临界条件下褐煤/生物质共气化特性,结果表明在500 °C、26.9 MPa条件下,CaO存在时,合成气中H₂体积分数为48.9%,Na₂CO₃和K₂CO₃的引入也获得了接近的合成气组分和产量。程乐明等^[79]研究了CaO对褐煤超临界水气化制氢特性的影响,研究表明在600 °C、28 MPa气化条件下,CaO的存在使H₂产量提高了2.5倍,H₂体积分数达到88.1%,且提高温度和压力有助于增强CaO对褐煤超临界气化制氢性能。ZHANG等^[80]设计了10 kg/h褐煤超临界气化系统,并采用KOH和CaO强化系统的制氢性能,研究发现CaO和KOH的存在能够催化褐煤的超临界气化和水气变换反应,随气化温度由500 °C提高至650 °C,H₂产量由24.67 mL/g增至135.73 mL/g。

4 钙基材料强化煤气化系统的模拟和优化

ESMAILI等^[81]通过Aspen plus建立了CaO强化煤气化制氢热力学系统,研究了温度、压力、气氛、CaO/煤质量比对制氢特性的影响,结果表明,气化温度由1 100 K增至1 600 K,H₂浓度逐渐增加而CO₂浓度逐渐降低,CaO/煤质量比对合成气组分具有类似的影响。WEI等^[82]分析了钙基材料强化煤气化制氢系统的经济性,发现钙基材料的引入在提高制氢性能的同时增加了系统运行成本,这主要是由于钙基材料CO₂捕集和制氢性能的衰减与颗粒磨损,使钙基材料的补充成本比较高,且煅烧反应器中较高的温度和O₂分离也增加了系统能耗。HABIBI等^[83]合成了Cu修饰钙基材料作为媒介,强化煤气化系统和化学链燃烧系统耦合,煅烧反应器采用Cu基载氧体的化学链燃烧提供热量以降低能耗,系统仅需111 MW外部热源将甲烷和水蒸气加热至

600 °C, H₂ 和 CO₂ 产率分别为 4.68 和 51.85 kg/s, CO₂ 捕集效率和热效率分别达到 91.11% 和 66.55%。钙基材料强化煤气化/热化学储能耦合系统流程如图 4 所示,ZHANG 等^[84] 将钙基材料强化生物质气化制氢系统与 CaO/Ca(OH)₂ 热化学储能系统耦合,

将强化煤气化制氢后活性降低的钙基材料用于热化学储能,实现了钙基材料的 CO₂ 捕集性能和强化制氢性能的再活化,梯级利用钙基材料的反应活性,研究表明,系统 H₂ 产量为 1.08 m³/kg,能量效率、烟效率和 CO₂ 捕集效率分别为 42.1%、39.4% 和 96.6%。

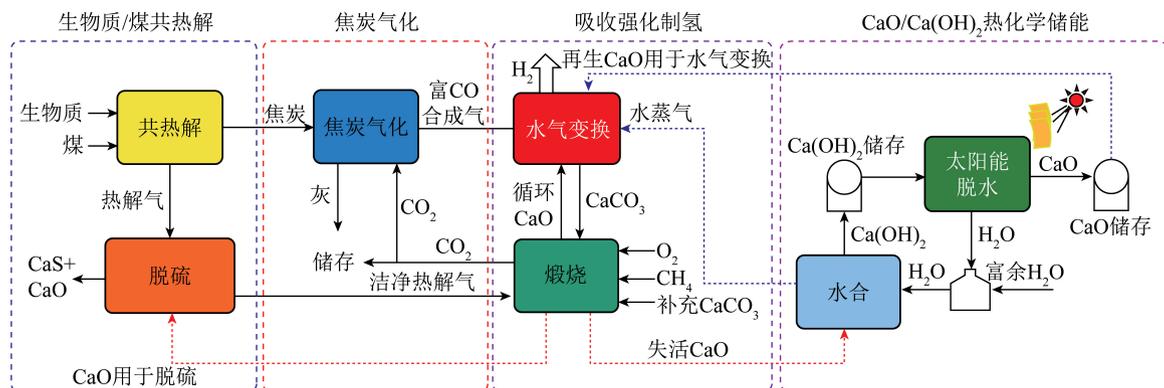


图 4 钙基材料强化煤气化/热化学储能耦合系统流程^[84]

Fig.4 Process of coupled coal gasification and thermal energy storage system using CaO-based materials^[84]

5 结语与展望

钙基材料捕集 CO₂ 强化煤气化制氢技术近年来受到广泛关注,钙基材料作为碳载体和热载体在系统中具有重要作用,大量研究表明通过改善钙基材料的循环稳定性和反应活性能获得更高的制氢性能,对钙基材料强化煤气化制氢系统的模拟和优化有望进一步实现系统的工业化应用。

1) 钙基材料具有储量丰富、成本低廉等优势,但抗烧结性能和催化制氢性能较差。对钙基材料进行惰性负载和催化剂修饰能增强煤气化/煅烧循环中的制氢性能,然而目前难以通过引入添加剂同时提高系统的 CO₂ 捕集、焦油裂解、挥发分重整、煤焦化等反应性能,且过量添加剂会导致活性 CaO 质量分数降低,不利于获得较高的效率。

2) 钙基材料能有效实现煤中 S 元素的脱除和固定,对 N 元素转化也有一定脱除作用。但 CaO 对煤中 Na、Mg 等碱金属或碱土金属元素和 As、Hg 等微量元素的迁移转化路径尚不明确,因此系统中难以实现上述有害元素的有效控制。

基于目前钙基材料强化煤气化制氢技术取得的研究进展和存在的挑战,从以下方面提出发展建议:

1) 通过 DFT 计算高通量筛选可同时提高钙基材料 CO₂ 捕集、焦油裂解、挥发分重整、煤焦化性能的催化剂类型,从而在增强煤气化制氢性能的同时保证良好的 CO₂ 捕集性能。

2) 煤气化过程由若干平行或次序发生的反应

耦合组成,可将其解耦为热解、挥发分重整、焦油裂解、焦炭气化等子反应,采用钙基材料可实现单独优化控制单个子反应,以定向获得理想产物。

3) 生物质是一种碳中性的可再生能源,采用煤/生物质共气化可降低对煤炭的依赖性,且生物质引入大量挥发分,可有效提高煤焦油的裂解、气化反应速率、合成气热值。

4) 研究 CaO 作用下煤中各微量元素的迁移路径和转化机理及对煤气化制氢性能的影响,从而有针对性地处理此类污染物。

5) 将钙基材料强化煤气化制氢系统与其他新型可再生能源系统结合是一种降低能耗、提高经济性的有效手段,有望成为该技术工业化应用的重要方向之一。

参考文献 (References):

- [1] ALANNE K, CAO S. An overview of the concept and technology of ubiquitous energy [J]. Applied Energy, 2019, 238: 284-302.
- [2] DAGGASH H A, PATZSCHKE C F, HEUBERGER C F, et al. Closing the carbon cycle to maximise climate change mitigation: Power-to-methanol vs. power-to-direct air capture [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2(6): 1153-1169.
- [3] KOTHARI R, BUDDHI D, SAWHNEY R L. Comparison of and economic aspects of various hydrogen production methods [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(2): 553-563.
- [4] GUO Z, ZHANG L, WANG P, et al. Study on kinetics of coal pyrolysis at different heating rates to produce hydrogen [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 107: 23-26.
- [5] PFEIFER C, PUCHNER B, HOFBAUER H. Comparison of dual

- fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO_2 [J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, 64(23): 5073–5083.
- [6] CHEN J, DUAN L, SUN Z. Review on the development of sorbents for calcium looping [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(7): 7806–7836.
- [7] LEE D K. An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 100(1): 71–77.
- [8] ZENG P, DOU B, ZHANG H, et al. Chemical looping steam reforming of ethanol without and with in-situ CO_2 capture [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(10): 6552–6568.
- [9] DOU B, WANG C, SONG Y, et al. Solid sorbents for in-situ CO_2 removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 536–546.
- [10] DOU B, ZHANG H, CUI G, et al. Hydrogen production by sorption-enhanced chemical looping steam reforming of ethanol in an alternating fixed-bed reactor: Sorbent to catalyst ratio dependencies [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 155: 243–252.
- [11] JIANG B, DOU B, WANG K, et al. Sorption enhanced steam reforming of biodiesel by-product glycerol on Ni-CaO-MMT multifunctional catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 207–216.
- [12] SIEFERT N S, SHEKHAWAT D, LITSTER S, et al. Steam-coal gasification using CaO and KOH for in situ carbon and sulfur capture [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(8): 4278–4289.
- [13] WEI L, YANG H, LI B, et al. Absorption-enhanced steam gasification of biomass for hydrogen production: Effect of calcium oxide addition on steam gasification of pyrolytic volatiles [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 15416–15423.
- [14] LYSIKOV A I, SALANOV A N, OKUNEV A G. Change of CO_2 carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation-decomposition cycles [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(13): 4633–4638.
- [15] SCALTSOYIANNES A, ANTZARAS A, KOILARIDIS G, et al. Towards a generalized carbonation kinetic model for CaO-based materials using a modified random pore model [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127207.
- [16] MA X, LI Y, HUANG X, et al. Sorption-enhanced reaction process using advanced Ca-based sorbents for low-carbon hydrogen production [J]. *Process Safety and Protection*, 2021, 155: 325–342.
- [17] 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(2): 1671–1680.
- [18] 孟楠. 超临界水煤气化过程中重金属和硫的迁移 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [19] VALVERDE J M, MEDINA S. Crystallographic transformation of limestone during calcination under CO_2 [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(34): 21912–21926.
- [20] 王勤辉, 沈洵, 骆仲泱, 等. 新型近零排放煤气化燃烧利用系统 [J]. *动力工程*, 2003, 23(5): 2711–2715, 2675. WANG Qinhui, SHEN Xun, LUO Zhongyang, et al. New near zero emissions coal utilization technology with combined gasification and combustion [J]. *Power Engineering*, 2003, 23(5): 2711–2715, 2675.
- [21] 肖云汉. 煤制氢零排放系统 [J]. *工程热物理学报*, 2001, 22(1): 13–15. XIAO Yunhan, Hydrogen from coal with zero emission [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2001, 22(1): 13–15.
- [22] LIN S Y, SUZUKI Y, HATANO H, et al. Hydrogen production from hydrocarbon by integration of water-carbon reaction and carbon dioxide removal (HyPr-RING method) [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(2): 339–343.
- [23] ZIOCK H, ANTHONY E, BROSHA E, et al. Technical progress in the development of zero emission coal technologies [M]. Los Alamos; Los Alamos National Lab. (LANL), 2002.
- [24] HAWTHORNE C, POBOSS N, DIETER H, et al. Operation and results of a 200 kW_{th} dual fluidized bed pilot plant gasifier with adsorption-enhanced reforming [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2012, 2(3): 217–227.
- [25] ESMAILI E, MOSTAFAVI E, MAHINPEY N. Economic assessment of integrated coal gasification combined cycle with sorbent CO_2 capture [J]. *Applied Energy*, 2016, 169: 341–352.
- [26] AN H, SONG T, SHEN L, et al. Hydrogen production from a Victorian brown coal with in situ CO_2 capture in a 1 kW_{th} dual fluidized-bed gasification reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(40): 13046–13053.
- [27] GRASA G S, ABANADES J C. CO_2 capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(26): 8846–8851.
- [28] SHUAI C, HU S, HE L, et al. The synergistic effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the process of lignite steam gasification to produce hydrogen-rich gas [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 15506–15516.
- [29] LI N, LI Y, ZHOU H, et al. Direct production of high hydrogen syngas by steam gasification of Shengli lignite/chars: Significant catalytic effect of calcium and its possible active intermediate complexes [J]. *Fuel*, 2017, 203: 817–824.
- [30] 张攀威, 王波, 田文栋, 等. 混合方式对 CaO/煤焦水蒸气气化反应的影响 [J]. *煤炭学报*, 2016, 41(8): 2097–2105. ZHANG Panwei, WANG Bo, TIAN Wendong, et al. Influences of mixing methods on CaO/char steam gasification [J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(8): 2097–2105.
- [31] ZHANG H, DOU B, ZHANG H, et al. Study on non-isothermal kinetics and the influence of calcium oxide on hydrogen production during bituminous coal pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 150: 104888.
- [32] 荣鼎, 王勤辉, 樊宏韬, 等. 添加 CaO 对煤热解行为影响的实验研究 [J]. *化学工程*, 2018, 46(11): 57–62. RONG Nai, WANG Qinhui, FAN Hongtao, et al. Effects of CaO-

- based additives on the behavior of bituminous coal pyrolysis[J]. *Chemical Engineering*, 2018, 46(11): 57-62.
- [33] RAMKUMAR S, FAN L S. Calcium looping process (CLP) for enhanced noncatalytic hydrogen production with integrated carbon dioxide capture [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(8): 4408-4418.
- [34] LIU Z, PARK C S, NORBECK J M. Sorption enhanced steam hydrogasification of coal for synthesis gas production with in-situ CO₂ removal and self-sustained hydrogen supply [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(17): 7016-7025.
- [35] YANG J, LIU S, MA L. Thermodynamic analysis of hydrogen production from carbide slag used as oxygen carrier, hydrogen carrier and in-situ carbon capture agent during the gasification of lignite[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 244: 114456.
- [36] WANG N, MAO M, MAO G, et al. Investigation on carbide slag catalytic effect of Mongolian bituminous coal steam gasification process[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128500.
- [37] ZHANG B, CHEN Y, KANG B, et al. Hydrogen production via steam reforming of coke oven gas enhanced by steel slag-derived CaO[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(24): 13231-13244.
- [38] DUAN W, YU Q, LIU J, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production from COG-steam reforming process using blast furnace slag as heat carrier[M]//LI L, GUILLEN D P, NEEL-AMEGGHAM N R, et al. *Energy Technology*. Cham:Springer International Publishing, 2016: 23-29.
- [39] FLORIN N H, BLAMEY J, FENNELL P S. Synthetic CaO-based sorbent for CO₂ capture from large-point sources [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(8): 4598-4604.
- [40] LI Z S, CAI N S, HUANG Y Y, et al. Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(4): 1447-1452.
- [41] TONG X, LIU W, YANG Y, et al. A semi-industrial preparation procedure of CaO-based pellets with high CO₂ uptake [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 193: 149-158.
- [42] WANG K, GUO X, ZHAO P, et al. Cyclic CO₂ capture of CaO-based sorbent in the presence of metakaolin and aluminum (hydr)oxides[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 50(1): 41-46.
- [43] HU Y, LIU W, CHEN H, et al. Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO₂ capture [J]. *Fuel*, 2016, 181: 199-206.
- [44] DAUD F D M, VIGNESH K, SREEKANTAN S, et al. Improved CO₂ adsorption capacity and cyclic stability of CaO sorbents incorporated with MgO[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(1): 231-237.
- [45] LUO C, ZHENG Y, YIN J, et al. Effect of support material on carbonation and sulfation of synthetic CaO-based sorbents in calcium looping cycle [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(8): 4824-4831.
- [46] LAN P, WU S. Mechanism for self-reactivation of nano-CaO-based CO₂ sorbent in calcium looping [J]. *Fuel*, 2015, 143: 9-15.
- [47] AN H, SONG T, SHEN L, et al. Coal gasification with in situ CO₂ capture by the synthetic CaO sorbent in a 1 kW_{th} dual fluidised-bed reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(19): 14195-14204.
- [48] ZHOU X, YANG X, LI J, et al. Pressurized catalytic calcium looping hydrogen generation from coal with in-situ CO₂ capture [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 198: 111899.
- [49] WANG Z, OUYANG P, CUI L, et al. Valorizing petroleum coke into hydrogen-rich syngas through K-promoted catalytic steam gasification [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2544-2549.
- [50] ZHOU X, ZHAO J, GUO S, et al. High quality syngas production from pressurized K₂CO₃ catalytic coal gasification with in-situ CO₂ capture [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(36): 17091-17099.
- [51] ZHANG J, ZHANG G, QI M, et al. Co-production of hydrogen-rich gas and porous carbon by partial gasification of coal char [J]. *Chemical Papers*, 2018, 72(2): 273-287.
- [52] RASI N M, MOSTAFAVI E, RETUTA M A, et al. Potassium-catalyzed steam gasification of ash-free lignite coal with CO₂ capture [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2018, 96(1): 250-258.
- [53] MOSTAFAVI E, MAHINPEY N, RAHMAN M, et al. High-purity hydrogen production from ash-free coal by catalytic steam gasification integrated with dry-sorption CO₂ capture [J]. *Fuel*, 2016, 178: 272-282.
- [54] LIU X, XIONG B, HUANG X, et al. Effect of catalysts on char structural evolution during hydrogasification under high pressure [J]. *Fuel*, 2017, 188: 474-482.
- [55] FAN S, YUAN X, ZHAO L, et al. Experimental and kinetic study of catalytic steam gasification of low rank coal with an ly friendly, inexpensive composite K₂CO₃-eggshell derived CaO catalyst [J]. *Fuel*, 2016, 165: 397-404.
- [56] LU Q, ZHANG N, YANG Q, et al. Influence of calcium promoter on catalytic pyrolysis characteristics of iron-loaded brown coal in a fixed bed reactor [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(2): 695-710.
- [57] ZHAO R, WANG Y, BAI Y, et al. Effects of fluxing agents on gasification reactivity and gas composition of high ash fusion temperature coal [J]. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2015, 21: 343-350.
- [58] MUSAMALI R, ISA Y M. A novel catalyst system for methane decomposition [J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42(14): 4372-4382.
- [59] SUN Z, XIANG W, CHEN S. Sorption enhanced coal gasification for hydrogen production using a synthesized CaO-MgO-molecular sieve sorbent [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(39): 17323-17333.
- [60] LU G, BAI Y, LV P, et al. Ca-Si-Al interactions induced char structure and active site evolution during gasification: A comparative study based on different gasifying agent [J]. *Fuel*, 2022, 316: 123382.

- [61] JIANG L, HU S, SYED-HASSAN S S A, et al. Hydrogen-rich gas production from steam gasification of lignite integrated with CO₂ capture using dual calcium-based catalysts: An experimental and catalytic kinetic study[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1265-1275.
- [62] ROMANO M C, LOZZA G G. Long-term coal gasification-based power plants with near-zero emissions. Part A: Zecomix cycle [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(3): 459-468.
- [63] TSUBOUCHI N. Formation of molecular nitrogen and hydrogen sulfide during high-temperature pyrolysis of coals[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2015, 10(1): 154-162.
- [64] RAMKUMAR S, IYER M V, FAN L S. Calcium looping process for enhanced catalytic hydrogen production with integrated carbon dioxide and sulfur capture [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(3): 1716-1729.
- [65] SIEFERT N, SHEKHAWAT D, LITSTER S, et al. Molten catalytic coal gasification with in situ carbon and sulphur capture[J]. *Energy & Science*, 2012, 5(9): 8660-8672.
- [66] HAN L J, LI D, LI C S. Batch analysis of H₂-rich gas production by coal gasification using CaO as sorbent [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Effects*, 2016, 38(2): 243-250.
- [67] MATJIE R H, LESUFI J M, BUNT J R, et al. In situ capturing and absorption of sulfur gases formed during thermal treatment of South African coals [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(10): 14201-14212.
- [68] ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ R, CLEMENTE-JUL C. Oxidation of the sulphurised dolomite produced in the desulphurisation of the gasification gases[J]. *Fuel*, 2009, 88(12): 2507-2519.
- [69] LIN S, KIGA T, NAKAYAMA K, et al. Coal power generation with in-situ CO₂ capture-HyPr-RING method: Effect of ash separation on plant efficiency [J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 378-384.
- [70] 洗圣贤. 流化床煤温和气化过程中硫、氮迁移规律研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所), 2021.
- [71] 郭学文. 准东煤气化过程中钠、硫、氮的迁移规律研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所), 2017.
- [72] KUMABE K, MORITOMI H, ITO W, et al. Material balances of major and trace elements in hydrogen production process from coal with CO₂ recovery[J]. *Fuel*, 2013, 107: 40-46.
- [73] CHEN S, WANG D, XUE Z, et al. Calcium looping gasification for high-concentration hydrogen production with CO₂ capture in a novel compact fluidized bed: Simulation and operation requirements[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(8): 4887-4899.
- [74] SHAIKH A R, WANG Q, FENG Y, et al. Thermodynamic analysis of 350 MWe coal power plant based on calcium looping gasification with combined cycle[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 110: 103439.
- [75] ZHAO H, SONG G, SHEN L, et al. Novel technique route of coal gasification with CO₂ capture using CaO sorbents via three-stage interconnected fluidized beds[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(5): 2934-2941.
- [76] WANG Q, RONG N, FAN H, et al. Enhanced hydrogen-rich gas production from steam gasification of coal in a pressurized fluidized bed with CaO as a CO₂ sorbent [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(11): 5781-5792.
- [77] KUMABE K, HASEGAWA Y, MORITOMI H. Effect of hydrogen separation on coal char gasification with subcritical steam using a calcium-based CO₂ sorbent [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(1): 236-242.
- [78] FAKI E, ÜZDEN Ş T, SEÇER A, et al. Hydrogen production from low temperature supercritical water co-gasification of low rank lignites with biomass[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(12): 7682-7692.
- [79] 程乐明, 张荣, 毕继诚. CaO对褐煤在超临界水中制取富氢气体的影响[J]. *燃料化学学报*, 2007, 35(3): 257-261. CHENG Leming, ZHANG Rong, BI Jicheng. Effect of CaO on conversion of lignite to hydrogen-rich gas in supercritical water[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2007, 35(3): 257-261.
- [80] ZHANG R, JIANG W, CHENG L, et al. Hydrogen production from lignite via supercritical water in flow-type reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(21): 11810-11815.
- [81] ESMAILI E, MAHINPEY N, LIM C J. Modified equilibrium modelling of coal gasification with in situ CO₂ capture using sorbent CaO: Assessment of approach temperature [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, 91(7): 1361-1369.
- [82] WEI D, JIA Z, SUN Z, et al. Process simulation and economic analysis of calcium looping gasification for coal to synthetic natural gas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 218: 106835.
- [83] HABIBI R, MEHRPOOYA M. A novel integrated Ca-Cu cycle with coal/biomass gasification unit for clean hydrogen production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 228: 113682.
- [84] ZHANG C, LI Y, YANG L, et al. Analysis on H₂ production process integrated CaO/Ca(OH)₂ heat storage and sorption enhanced staged gasification using calcium looping [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 253: 115169.