# 煤基化学链燃烧技术的 NiO / NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>氧载体研究

**赵海波,刘黎明,徐**迪,郑楚光,刘国军,蒋林林 (华中科技大学煤燃烧国家重点实验室,武汉 430074)

摘 要: 直接以煤为燃料的化学链燃烧技术首先需要解决的关键问题是高性能氧载体.通过溶胶 凝胶法制备了 几种不同 ND含量、不同烧结温度和不同煅烧时间的 ND/NALO4氧载体,并对其物化性质进行了表征.实验结 果表明,超过 850 时 ND/NALO4与神府煤焦的还原反应快速进行,而 60% (质量分数) ND含量、1 300 烧结 6 h的 ND/NALO4氧载体具有更好的还原反应性;在与煤焦 空气的单循环还原 氧化反应中,ND/NALO4表现 出良好的循环反应性.实验结果证明基于 ND/NALO4氧载体、燃用固体燃料煤焦的化学链燃烧技术是可行的.

关键词:化学链燃烧;煤炭;氧载体;溶胶凝胶法;NO/NALO<sub>4</sub> 中图分类号:TQ534 **文献标志码**:A **文章编号**:1006-8740(2009)01-0022-06

# NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion Fueled by Coal

ZHAO Hai-bo, LU Liming, XU Di, ZHENG Chu-guang, LU Guo-jun, JANG Lin-lin (State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The primary key issue of chemical looping combustion (CLC) directly fueled by coal is the development of oxygen carriers with high physical-chemical properties. Several kinds of sol-gel-derived N D /N iA  $\frac{1}{2}O_4$  oxygen carriers were prepared with different N D content, sintering temperature and time, and then were physicochemically characterized. The experimental results shows that when the reactor temperature is higher than 850 , N D /N iA  $\frac{1}{2}O_4$  starts to react rapidly with char of Shenfu coal, of which the oxygen carriers with a content of 60% N D, sintered for 6 h under 1 300 , demonstrates comparatively good reduction reactivity; N D /N iA  $\frac{1}{2}O_4$  exhibits extremely good recyclability in the single-cycle reduction/oxidation reaction with char/air. The experimental results show the potential in the development of chemical boping combustion of coal based on N D /N iA  $\frac{1}{2}O_4$  oxygen carriers

Keywords: chemical looping combustion; coal; oxygen carriers; sol-gel; ND /NiAl2O4

基于循环氧载体的化学链燃烧 (chemical-boping combustion, CLC)是一个基于零排放理念的先进发展 方向. 它不再直接使用空气中的氧分子, 而是使用氧载体 (通常是金属氧化物)中的氧原子来完成燃料的 燃烧过程. 金属氧化物在燃料反应器中与燃料发生还 原反应, 生成 CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>O和被还原的金属, 只需经过低 能耗的冷凝过程就能实现 CO<sub>2</sub> 的高浓度富集; 金属颗

粒送入空气反应器与空气中的氧分子发生氧化反应, 释放出大量热量,所产生的金属氧化物送入燃料反应 器中循环.氧载体在两个反应器中循环实现氧的转 移,避免燃料与空气的直接接触.这种新颖的燃烧方 式和那些与空气直接接触、有火焰、一步化学反应、燃 烧温度高的传统燃烧方式相比,因其基于两步化学反 应,实现了化学能梯级利用<sup>111</sup>,所以具有更高的能量

作者简介:赵海波(1977—),男,博士,副教授.

收稿日期: 2007-05-10.

基金项目:国家重点基础研究发展计划 (973)资助项目 (2006CB705800).

通讯作者: 赵海波, hzhao@mail hust edu cn

转换效率.另外,由于燃料反应器和空气反应器内运 行温度均相对较低,在空气反应器内无热力 NO<sub>x</sub>和快 速 NO<sub>x</sub>产生;而在燃料反应器内,由于不与 O<sub>2</sub>接触, 没有燃料 NO<sub>x</sub>的产生.

目前绝大部分研究集中在燃用气体燃料的 CLC 系统.显然,气体燃料 (如 CH<sub>4</sub>、CO + H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、合成气、 煤气化产物等)与固体氧载体之间的高反应性将大大 便利于 CLC系统的实现以及高能量转换效率,但是对 于以煤这种高含碳量燃料为主要能源的国家 (如中 国)而言,需要寻求新的 CLC方式.

实际上, CLC有望直接燃用固体燃料, 此时固体 燃料与固体氧载体之间的还原反应是首先需要解决的 关键问题,必须寻找高化学反应性和优良物理性能的 高性能氧载体. Fan课题组<sup>[2]</sup>在 TGA 上进行的实验初 步确认了 Fe氧化物作为燃用固体燃料 (萘)的 CLC系 统的氧载体的可行性,证明燃用固体燃料利用 CLC系 统产氢是完全可行的. Pan课题组<sup>[34]</sup>也初步提出了 固体燃料 CLC系统的研究思路,他们从过程分析的角 度出发考察了循环流化床实现固体燃料 CLC的可行 性,并挑选了 Cu基、Ni基、Co基氧载体作为固体燃料 CLC的循环介质:他们进一步研究了固体燃料(如煤、 生物质、固体废弃物)CLC中 CuO的还原反应性,表 明以 CuO为氧载体的煤基 CLC的可行性. 这些研究 者所选用的 Cu基和 Fe基金属氧载体虽然价格低廉, 但是其所能承受的最高反应温度通常较低,不利于实 现较高的 CLC系统整体能源转换效率<sup>[5]</sup>. 也不利于 固固反应的快速进行.如 Cu基氧载体在较高温度(> 600~900)循环使用时有凝聚及熔化相形成<sup>[6]</sup>,而 Fe基氧载体只能承受 950 左右的温度<sup>[5]</sup>. 沈来宏 等<sup>[7]</sup>研究了以 CaSO₄作为氧载体的串行流化床煤基 CLC技术,仿真结果表明 CaSO4 这种非金属氧化物 在载氧能力、还原反应性等方面具有较好的综合指 标,但是如何避免 CaSO<sub>4</sub>与 CO和 H<sub>2</sub>的竞争反应以 减少 SO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>S等污染物的生成是需要解决的重点 问题.

总体而言,固体燃料化学链燃烧技术的研究尚处 于概念验证和可行性分析阶段,目前研究焦点集中于 高性能氧载体,进展较慢.相对而言,对气体燃料 CLC的氧载体研究较为深入,笔者等<sup>[8]</sup>系统综述了气 体燃料 CLC氧载体的研究进展,总结了几种高性能气 体燃料 CLC氧载体的研究进展,总结了几种高性能气 体燃料 CLC氧载体,其中 Ni基氧载体性能最为优 越,特别是 ND/NiALO4 可承受 1 200 的反应温 度<sup>[9]</sup>,得到了广泛的应用.适合于气体燃料的氧载体 对于研究适合于固体燃料的氧载体将提供有益的借鉴 意义.本文研究 ND/NiALO4 氧载体用于煤基 CLC的 可行性. 气体燃料 CLC中,分散法制备的 ND/ NiAlO4<sup>[10]</sup>具有较低的氧化转化率和还原转化率,喷 雾干燥法制备的 ND/NiAlO4<sup>[9]</sup>需要较长时间才能达 到较高的氧化转化率和还原转化率,冷冻成粒法制备 的 ND/NiAlO4<sup>[11]</sup>具有较低的机械强度. 因此本文考 虑采用溶胶 凝胶法来制备 ND/NiAlO4 氧载体,并对 其物化性能进行表征,即通过对 ND/NiAlO4 与煤焦 还原反应和煤焦/空气单循环还原/氧化反应的研究, 表征其化学反应性和循环性能;通过检测反应过程中 氧载体的形貌、成分、比表面积等,对其物理性能进行 表征.

### 1 实验部分

#### 1.1 溶胶 凝胶法制备 ND /NiAl O4 氧载体

溶胶 凝胶法 (Sol-gel)是以金属有机或者无机化 合物 (前驱体)溶液为原料,经过水解、缩合反应生成 溶胶,再固化为凝胶,最后经过热处理而制得氧化物 或其它化合物固体材料的方法<sup>[12]</sup>.其优点是产品均 匀性好、产品微观结构可控、热处理温度低、化学计量 准确、产品纯度高等.

一般选用异丙醇铝 (A1(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>)制备勃姆石 (ADOH)溶胶. 按照 A1(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O HNO<sub>3</sub>物质 的量比等于 1 100 0.07的比例,将 A1(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>粉 末缓慢加入 85 的蒸馏水中,在搅拌的条件下水解 1.5 h后,升温至 90 时排除胶体溶液中的醇,随后 用 HNO<sub>3</sub>胶溶,并继续保持 90 回流 12 h,再次排除 胶体溶液中的醇,得到稳定透明的勃姆石 ADOH溶 胶. 在强烈搅拌的条件下,将达到相应负载量的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液 (氧载体中 ND的质量分数为 60%或 40%)滴入上述溶胶中,滴加完毕后继续搅拌 0.5 h, 即可制得 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>分散状况较好的勃姆石 ADOH 绿色湿凝胶.

将上述湿凝胶在 80 干燥 36 h, 在 100 、150 和 200 分别干燥 5 h后,得到浅灰绿色的 Ni(OH)<sub>2</sub> / A½O<sub>3</sub> 固体.将 Ni(OH)<sub>2</sub> /A½O<sub>3</sub> 固体在 450 、650 分 别预烧 3 h,得到淡黄色的 ND /A½O<sub>3</sub> 固体.随后,在 1 300 或 1 400 烧结 6 h或 10 h后,得到绿黄色的 ND /NiA½O<sub>4</sub> 固体.将 ND /NiA½O<sub>4</sub> 固体研磨、筛分, 即可得到粒径为 125 ~ 180 μm 的 ND /NiA½O<sub>4</sub> 氧 载体.

基于不同的 ND 含量、不同的烧结温度、不同的烧结时间, 共制备了 6种不同参数的 ND /NiA LO4 氧载体, 如表 1所示.

氧载体	NIO质量分数 /%	烧结温度/	烧结时间 /h	神府煤焦 氧载体 (质量比)
N6AN1306	60	1 300	6	3 50
N6AN1310	60	1 300	10	3 50
N6AN1406	60	1 400	6	3 50
N4AN1306	40	1 300	6	2 50
N4AN1310	40	1 300	10	2 50
N4AN1406	40	1 400	6	2 50

表 1 ND/NALO4 氧载体

### 1.2 氧载体的物化表征

· 24 ·

采用美国 Thermo Cahn 公司的 Thermax500型热 重 (升温速率为 15 /min)分析仪,研究了 ND/ NiA  $_{2}O_{4}$  与煤焦 /空气的化学反应性.选取小于粒径 150 µm的神府煤,采用国标方法制备煤焦;根据煤焦 的工业分析数据,基于煤焦中固定碳与氧载体中活性 氧完全反应生成 CO<sub>2</sub> 的化学当量比,计算确定实验中 煤焦与氧载体的混合质量比 (见表 1).

氧载体的物相组成由荷兰帕纳公司生产的 X ' Pert PRO型 X射线衍射仪 (XRD)测定,采用陶瓷 光管,最大功率 2 2 kW (Cu靶),最大管压 60 kV,最 大管流 55 mA,扫描范围 2 =10 °~90 ° 氧载体的微 观形貌由 FEI公司生产的 Sirion200型场发射扫描电 子显微镜 (FSEM)进行观测.氧载体的孔结构由美国 麦克仪器公司生产的 ASAP2000型比表面积与孔径测 定仪 (BET)进行测定.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 ND / NALO<sub>4</sub> 与煤焦的化学反应性

ND/NiAlO4 氧载体与煤焦发生还原反应过程的 热重分析曲线如图 1~图 2所示.图中温度曲线显示 了实验中的温度变化过程;曲线 4为空白实验,利用 惰性物质 SD2代替 ND/NiAlO4 氧载体与煤焦按相同 比例混合,可显示出煤焦与惰性物质 SD2的混合物在实 验过程中,由于煤焦中残余水分、挥发分的挥发而产生的 质量变化;曲线 1,2,3则分别显示了不同型号的 ND/ NiAlO4 与煤焦发生化学反应而导致的质量变化过程.

通过图 1~图 2可以看出,ND/NALO4 氧载体 与煤焦的混合物,自 850 左右开始其质量急剧下 降,下降的速度、幅度较空白实验要高许多,这说明 此时 ND/NALO4 氧载体与煤焦的还原反应快速进 行,由此初步论证了煤基化学链燃烧技术的可行性.

通过图 1还可以发现,3种氧载体 N6AN1306、 N6AN1310、N6AN1406 与煤焦的化学反应性依次减

小;同样由图 2可以看出, N4AN系列氧载体的化学 反应性也基本符合上述规律、但 N4AN1306 较 N4AN1310的化学反应性稍低,重复实验的结果也是 如此,经初步分析,在这种制备条件下,其中的 NiAlO 为热力学不稳定的 Ni-Al-O相, 在还原反应过程中并 非完全惰性而损失了 ND中的一部分活性氧,具体原 因尚需从制备方法、反应动力学入手进一步探讨. 假 设NO/NALO4 氧载体中的活性氧与煤焦中的固定碳 完全反应,产物为 CO<sub>2</sub>,计算可知,N6AN系列氧载体 与煤焦的混合物完全反应后的质量,应为其初始质量 的 83.3%, 对于 N4AN系列氧载体则应为 88.7%. 考 察图 1~图 2中的反应混合物质量分数的变化可知, 氧载体 N6AN1306的化学反应性最为优良, 180 min 之后混合物质量为初始质量的 86.5%,表明绝大部分 ND/NA104与煤焦均参与了化学反应,也进一步证明 这种氧载体可以满足煤基化学链燃烧技术的基本要求.



图1 N6AN 系列氧载体与煤焦的化学反应



氧载体 N6AN1306 与煤焦 空气的循环反应过程 如下:首先 N6AN1306 与煤焦发生还原反应 (反应温 度为 900 ), 然后被还原的 Ni与空气中的 O<sub>2</sub> (实验 中, 气体流量为 100 mL/min, 反应温度为 1 000 发生氧化反应,重新恢复为 NO. 在煤基 CLC系统 中,还原氧化反应循环进行,但是在热重分析仪上进 行实验时,无法在反应过程中实现固体燃料的连续循 环给样,所以笔者只研究了 N6AN1306 与煤焦 空气 的单次还原 氧化循环反应过程,结果如图 3所示,曲 线 2显示了实验中的温度变化过程,曲线 1显示了反 应混合物的质量变化过程. 当曲线 1质量分数减小至 86.5%时,混合物质量有一小段快速下降的过程,这 是由于此时通入热重中的空气与混合物中未反应的煤 焦快速反应所致;随后,氧载体与煤焦反应后生成的 金属 Ni被空气快速氧化,氧载体质量分数急剧上升, 由于此时氧载体中含有煤焦反应后残留的灰分,氧载 体的最终质量分数达到了约 96%,高于其最初在混 合物中所占的 94.3%,主要是焦炭化学链燃烧后有 少量残灰的缘故,但整体而言与煤焦反应后的氧载 体被空气氧化恢复状况良好. 残灰的存在将影响氧 载体的循环性能,在实际循环实验中可以考虑利用 残灰与氧载体颗粒的密度差异来对两者进行分离.



图 3 N6AN1306与煤焦 /空气的循环反应

#### 2.2 物相组成测定

新鲜 N6AN1306 的物相组成测定 (XRD)分析如 图 4所示,氧载体中只含有 ND、NiAlO4 两种物相, 没有 AlO3 物相存在,这说明 AlO3 与 ND 彻底反应 生成了 NiAlO4. NiAlO4 为惰性载体,在反应过程中 不具备载氧能力,在制备氧载体过程中使 AlO3 和过 量的 ND完全反应生成 NiAlO4,可避免氧载体在使 用过程中由于反应生成 NiAlO4,可避免氧载体在使 用过程中由于反应生成 NiAlO4 而影响其载氧能力. N6AN1306与煤焦反应后的 XRD分析如图 5所示,残 留物中含有惰性 NiAlO4、未反应的金属氧化物 ND, 以及被还原的金属 Ni等共三种物相. N6AN1306与煤 焦 空气进行单次循环反应后的 XRD 分析如图 6所 示,此时残留物中只含有 ND、NiALO4 两种物相, ND 被煤焦还原后生成的金属 Ni被空气完全氧化,氧载 体的晶格氧得以完全恢复.



图 4 新鲜 N6AN1306 的 XRD 分析



图 5 N6AN1306 与煤焦反应后的 XRD 分析



图 6 N6AN1306 与煤焦/空气进行 1 次循环 反应后的 XRD 分析

#### 2.3 微观形貌分析

对新鲜氧载体 N6AN1306 进行微观形貌分析 (FSEM),其观测结果如图 7所示,氧载体颗粒表面由 粒径在 1 µm以下的细小颗粒组成,氧载体颗粒表面 含有众多的细小孔隙,但也有部分孔隙较大,该结构 有利于增加氧载体的比表面积,提高氧载体的化学反 应活性.

氧载体 N6AN1306与煤焦 /空气进行 1次循环反 应后的微观形貌如图 8所示,反应后氧载体颗粒表面 的颗粒粒径明显增大,一般在 1~2 µm之间,这一点 不利于其循环反应性;与此同时,氧载体颗粒表面的孔



· 26 ·

图 7 新鲜 N6AN1306 的微观形貌分析照片



图 8 N6AN1306 与煤焦/空气进行 1 次循环反应后的 微观形貌分析照片

隙也明显增大,这一点有利于促进氧载体与煤焦粉末的接触.单个氧载体颗粒内部出现的上述烧结现象, 原因在于多孔氧载体的表面能(表面张力),在高温下 导致氧载体所含组分向粒子内部孔隙处迁移,这一点 是不可避免的.需要特别指出的是,热重实验中,包 括氧载体 N6AN1306在内的众多的 ND/NiA bO4 氧载 体颗粒之间并未出现任何烧结现象.

2.4 孔结构测定

对新鲜氧载体 ND/NALO4 的孔结构测定的 BET 分析如表 2所示. 随着烧结时间的延长、烧结温度的 升高,氧载体的比表面积、内孔容积、平均孔径均明显 减小. 这是由于在热处理过程中,氧载体所含组分向 颗粒内部孔隙处迁移,界面减少、结构致密化,其反应 的推动力来源于多孔氧载体的表面能(表面张力). 但 是,此时上述氧载体的比表面积、内孔容积、平均孔径 仍然足够大,可用于化学链燃烧技术. 同系列氧载体 (如 N6系列或 N4系列)与煤焦的化学反应性与其比 表面积、内孔容积和平均孔径呈正相关关系,但是不 同系列氧载体的反应性还取决于活性 ND的比例,比 例越高(如 N6系列),其反应性越强.

氧载体 N6AN1306 循环反应前后的 BET分析如 表 2所示.氧载体与煤焦 空气进行 1次循环反应后, 其比表面积、内孔容积与平均孔径均有较小幅度的增 加,这其中含有煤焦反应后残留的极少量灰分的有限 影响.总体而言,氧载体的孔结构保持稳定.

氧载体	比表面积 / $(m^2 \cdot g^{-1})$	内孔容积 / (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔径 /mm
新鲜 N6AN1306	2 360	0. 025	11. 240 8
单次循环反应后 N6AN1306	2. 457	0. 026	11. 891 5
新鲜 N6AN1310	1. 940	0. 017	9. 932 4
新鲜 N6AN1406	0. 729	0. 008	8. 612 3
新鲜 N4AN1306	3. 092	0. 034	22. 904 7
新鲜 N4AN1310	2 408	0. 028	12. 140 3
新鲜 N4AN1406	0. 679	0. 006	6. 640 7

表 2 反应前后氧载体 ND /NALO₄的 BET分析

## 3 结 论

(1) 采用溶胶 凝胶法成功制备的系列 ND/ NiA LO4 氧载体中,氧载体 N6AN1306 (60% (质量分数)ND含量、1 300 高温下烧结 6 h)的孔结构、与 煤焦的还原反应性最好,其与煤焦 空气的还原 氧化 单次循环反应也表现良好. (2) 制备的新鲜 ND /NA lo4 氧载体一般只含有 ND和 NA lo4 两种成分,而与煤焦发生还原反应后 的混合物主要为 NA lo4 和 Ni,也有少量 ND未被还 原.与煤焦 /空气进行单次循环反应后,混合物成分 完全恢复为 ND和 NA lo4.

(3) 氧载体 N6AN1306在单次循环反应过程中, 单个氧载体颗粒内部出现了一定程度的烧结现象,但 众多的氧载体颗粒之间并没有出现任何烧结情况,氧 载体仍然表现为多孔结构.

(4) 氧载体 N6AN1306 与煤焦 /空气进行 1次循 环反应后,其比表面积、内孔容积和平均孔径均有较 小幅度的增加,氧载体仍然具有较高的比表面积和内 孔容积.

(5) 基于对氧载体与煤焦的还原反应性、氧载体 与煤焦 /空气的还原 氧化单次循环反应性,以及采用 XRD、FSEM和 BET等对反应产物的物化表征,证明 溶胶 凝胶法制备的 ND /NiAlo4 氧载体可望作为煤 基化学链燃烧技术的氧载体,其优点是氧载体中各组 分的混合均匀,氧载体颗粒的比表面积、内孔容积和 平均孔径等指标较高,具有较好的化学反应性.

#### 参考文献:

 [1] 金红光,洪 慧,王保群,等.化学能与物理能综合梯级利用原理[J].中国科学:工程科学、材料科学,2005, 35(3):299-313.

Jin Hongguang, Hong Hui, Wang Baoqun, et al A new principle of synthetic cascade utilization of chemical energy and physical energy [J]. *Science in China Series: Engineering and Materials Science*, 2005, 35(3): 299-313 (in Chinese).

- [2] Gupta P, Velazquez-Vargas L G, Thomas T, et al Chemical boping combustion of coal to produce hydrogen [C]// 30th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems Florida, USA, 2005.
- [3] Cao Y, Pan W P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels (I): Process analysis [J]. Energy and Fuels, 2006, 20(5): 1836-1844.
- [4] Cao Y, Casenas B, Pan W P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels ( ): Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier [J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20(5): 1845-1854.

- [5] Wolf J, Anheden M, Yan J Y. Comparison of nickel- and iron-based oxygen carriers in chemical looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in power generation [J]. *Fuel*, 2005, 84 (7/ 8): 993-1006.
- [6] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO<sub>2</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20(1): 34-44.
- [7] 沈来宏,肖 军,肖 睿,等.基于 CaSO<sub>4</sub> 的载氧体的 煤化学链燃烧分离 CO<sub>2</sub> 研究 [J].中国电机工程学报, 2007, 27(2): 69-74.
  Shen Laihong, Xiao Jun, Xiao Rui, et al Chemical boping combustion of coal in interconnected fluidized beds of CaSO<sub>4</sub> oxygen carrier [J]. Proceedings of the Chinese Society of E-
- lectrical Engineering, 2007, 27(2): 69-74 (in Chinese).
  [8] 刘黎明,赵海波,郑楚光. 化学链燃烧方式中氧载体的研究进展 [J]. 煤炭转化, 2006, 29(3): 83-93.
  Liu Lining, Zhao Haibo, Zheng Chuguang Advances on oxygen carriers of chemical-boping combustion [J]. Coal Conversation, 2006, 29(3): 83-93 (in Chinese).
- [9] Ishida M, Yamamoto M, Ohba T Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiA l<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle circulation at 1 200 [J]. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43 (9/10/11/12): 1469-1478
- [10] Jin H, Okamoto T, Ishida M. Development of a novel chemical-loop ing combustion: Synthesis of a solid loop ing material of NiO /NiA LO<sub>4</sub> [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(1): 126-132.
- [11] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chem ical-looping combustion [J]. *Fuel*, 2004, 83 (9): 1215-1225.
- [12] 苗鸿雁,孙正球,谈国强. 溶胶 凝胶法制备生物微晶玻 璃的研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20(1): 54-56.
  M iao Hongyan, Sun Zhengqiu, Tan Guoqiang Study of the bioglass-ceramic prepared by sol-gel processing [J]. *M aterials Review*, 2006, 20(1): 54-56 (in Chinese).