

Li₄SiO₄ 回收 CO₂ 的实验研究

吕国强, 阳书文, 马文会, 王 华

(昆明理工大学 冶金能源学院, 云南 昆明 650093)

摘 要: CO₂ 资源化利用 对实现节能 减排意义重大, 在利用 HSC5.1 热力学数据库对 Li₄SiO₄ 吸附 CO₂ 的热力学进行分析的基础上, 采用自行研制的热天平分析研究 Li₄SiO₄ 吸收 CO₂ 的性能, 用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜(SEM)分别观察和评价在不同温度下 Li₄SiO₄ 吸收 CO₂ 后的物相组成与 Li₄SiO₄ 吸收 CO₂ 前后表面微观形貌的变化特征。分析与实验结果发现, 材料在 600~720 °C 段吸收 CO₂ 反应最为活跃, 最高吸收量可达 29.16%(wt) 左右; 材料吸收 CO₂ 后在 750 °C 开始脱出 CO₂, 再生为 Li₄SiO₄; CO₂ 的体积百分含量对 Li₄SiO₄ 吸收 CO₂ 的速度和吸收量有明显影响; 气氛相同时, 气体流量对吸收速度和吸收量的影响不明显。

关 键 词: 硅酸锂; 吸收; 二氧化碳

中图分类号: X511 文献标识码: A

引 言

温室效应引起的全球气候变化已经成为全球关注的重大问题之一。CO₂ 作为最主要的温室气体之一其在大气中的浓度正在逐年增加, 为遏制温室效应的加剧, 其排放越来越受到严格限制。目前全世界每年向大气中排放的 CO₂ 总量近 290 亿 t, 而 CO₂ 的总利用量仅为 1 亿 t^[1], 因此研究如何分离、回收、储存以及利用 CO₂ 具有重大的意义。目前对于 CO₂ 的处理与回收采取的对策主要有限制 CO₂ 的排放, 利用植物吸收, 深埋储存于气井、地下含水层和海洋, 利用膜分离技术进行吸收以及将 CO₂ 转化制成其它物质等。

化石燃料的燃烧是大气 CO₂ 的主要贡献者, 其中我国发电用煤的燃烧排放的 CO₂ 占总排放的 85% 以上。从电站锅炉以及工业炉窑排放的 CO₂ 通常温度较高(> 300 °C)难以直接被吸收剂吸收并加以分离。如何在这样高的温度下吸收和制取纯净的 CO₂ 气体、寻找和制备价格低廉且能再生循环使用的 CO₂ 吸收回收材料对 C 循环开发利用的研究具

有重要价值。国内外一些学者在这方面作过许多有益探索。日本的 Balagopal N. Nair et al、Nakagawa et al、Kato M 及北京大学的王银杰等人对硅酸锂(Li₂SiO₄)在高温(500~750 °C)下直接吸收 CO₂ 作过详细研究^[3-6], 用热分析仪(TG)在 700 °C 保持 15 min 吸收量可达 43%(wt)左右。本研究通过热力学计算以及采用自行改造完成的热天平对压片成型的硅酸锂(Li₄SiO₄)吸收以及脱出 CO₂ 性能进行了分析。硅酸锂(Li₄SiO₄)吸收以及脱出 CO₂ 的原理如图 1 所示。Li₄SiO₄ 吸收 CO₂ 的研究对于实现废气资源的再利用及 C 循环经济技术的发展都具有重要科学意义和广泛的应用前景。

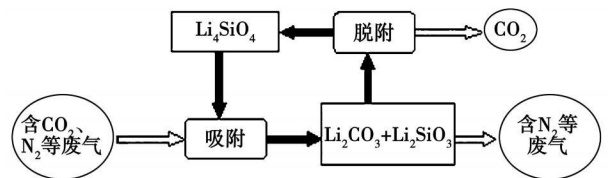


图 1 CO₂ 的吸收回收及材料再生的原理示意图

1 Li₄SiO₄ 吸收 CO₂ 反应的热力学

Li₄SiO₄ 对 CO₂ 的吸收反应, 描述为 $Li_4SiO_4 + CO_2(g) = Li_2CO_3 + Li_2SiO_3$ 。该反应在 0~1 100 °C 的热力学计算结果如表 1 所示。热力学计算表明, 在 700 °C 以下吉布斯自由能 $\Delta G < 0$, 说明 Li₄SiO₄ 对 CO₂ 的吸收反应能自发进行。在 800 °C 以上 $\Delta G > 0$, 吸收反应将不再发生。因此, 理论上吸收反应温度应不高于 800 °C, 结果还表明, 吸收反应焓变在 0~700 °C 范围内焓变 $\Delta H < 0$, 反应为放热反应。

热力学平衡的用 HSC5.0 进行计算。计算时假定体系中物质组成为 1 kmol 的 Li₄SiO₄ 和 1 kmol CO₂, 反应体系的压力为标准大气压。图 2 为 Li₄SiO₄

收稿日期: 2008-05-25; 修订日期: 2008-12-09

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划基金资助项目(NCET-07-0387); 云南省中青年学术带头人后备人才支持计划基金资助项目

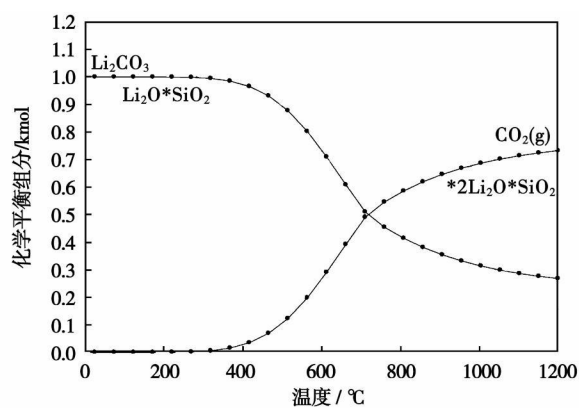
(2005PY01-33)

作者简介: 吕国强(1972-), 男, 甘肃静宁人, 昆明理工大学讲师。

$+\text{CO}_2(\text{g}) = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 在平衡状态时的物质组分,在 $0 \sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ 反应都可以向正反应进行,在 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 以后反应出现可逆反应。

表1 吸收反应的热力学计算

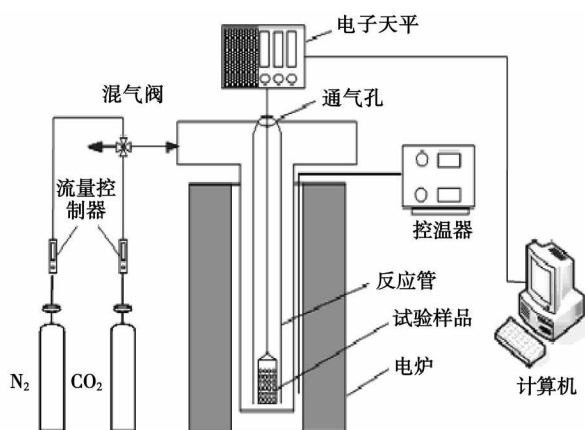
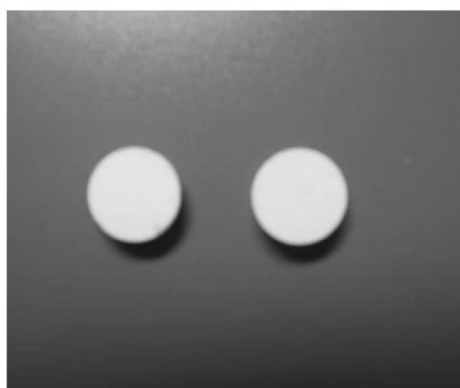
$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$		
温度/ $^\circ\text{C}$	$\Delta G/\text{kJ}$	$\Delta H/\text{kJ}$
0	-97.002	-142.215
100	-80.683	-140.428
200	-65.064	-136.987
300	-50.324	-132.075
400	-36.621	-124.952
500	-24.170	-117.410
600	-12.492	-111.023
700	-1.621	-103.295
800	4.817	-50.702
900	9.660	-43.462
1 000	13.903	-36.670
1 100	17.630	-30.322

图2 标准大气压下 1 kmol CO_2 、 $1\text{ kmol Li}_4\text{SiO}_4$ 反应的化学平衡组分

2 实验与讨论

2.1 实验设备

图3为课题组自行设计改造完成的实验装置示意图。主要有电子天平、控温电炉、电脑、储气瓶、流量控制器、混气阀、反应管和样品托盘等部件组成。控温电炉通过温度控制器来控制升温速率,实现稳定连续升温的吸收反应条件,最大温度可达 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 。将样品托盘上实验样品置于炉内的反应管中,通以 CO_2 或 CO_2 和 N_2 混合气体进行吸收反应,样品的重量变化和通过与样品托盘连接的电子天平称量后将信号传电脑,在电脑上连续在线显示。

图3 吸收 CO_2 的实验装置示意图图4 Li_4SiO_4 实验样品照片

2.2 Li_4SiO_4 实验样品的制备

原料 Li_2CO_3 、 SiO_2 和无水乙醇,均为国产分析纯试剂。按摩尔比 $2:1$ 称取 Li_2CO_3 和 SiO_2 ,加入一定量的无水乙醇作为溶剂在研钵中充分研磨,至混合均匀后除去溶剂,装入坩埚置于 SSX2-8-16 型控温马弗炉中在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h ,待冷炉后用天津产的 769YP-24B 粉末压片机压成直径 $D=15\text{ cm}$,厚度 $\sigma=3\sim 5\text{ mm}$ 的薄片,成型压力为 37.8 MPa ,即得图4的 Li_4SiO_4 实验样品。

2.3 实验结果讨论

2.3.1 CO_2 气流速度对吸收效果的影响

图5为在不同 CO_2 气氛下 Li_4SiO_4 吸收 CO_2 的实验曲线。曲线1表示在 100% 的 CO_2 气氛下,气流速度为 20 ml/min ,以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率的 Li_4SiO_4 质量的变化情况。从室温到 $500\text{ }^\circ\text{C}$,样品质量基本没有发生变化; $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 段样品质量开始缓慢增加; $600\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ 段样品增重快速加快;温度高于 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 后,样品质量开始快速减少,发生失重现象;到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,试样失重到实验最初时的水平。

由前面热力学计算表明,吸收反应 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 理论上在 $0 \sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ 之间都可以进行,然而,温度 $< 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于反应速度非常缓慢,实验分析基本检测不到样品质量的变化;随着温度的升高,化学反应速度也逐渐加快,在 $600 \sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ 段吸收反应最为活跃,吸收曲线陡峭上升,试样增重非常明显;温度 $> 720\text{ }^\circ\text{C}$, $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3)$ 开始脱出 CO_2 气体,试样质量开始减少,到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3)$ 基本脱收完全,再生为 Li_4SiO_4 。图 5 中在 $100\% \text{CO}_2$ 气氛下,气流流量为 20 和 40 ml/min 的两种曲线(分别为 1 和 5),气流流量对 Li_4SiO_4 吸收 CO_2 吸收量的影响并不明显。

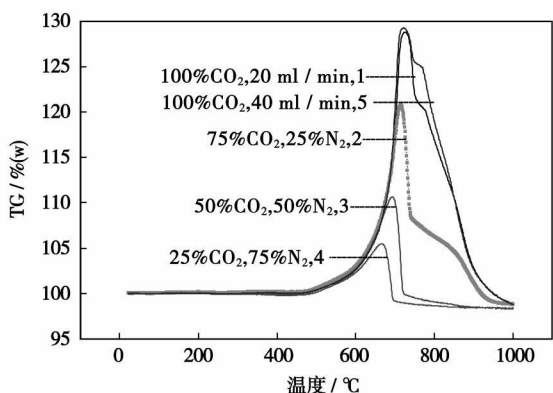


图 5 不同气氛下 Li_4SiO_4 吸收 CO_2 的曲线图

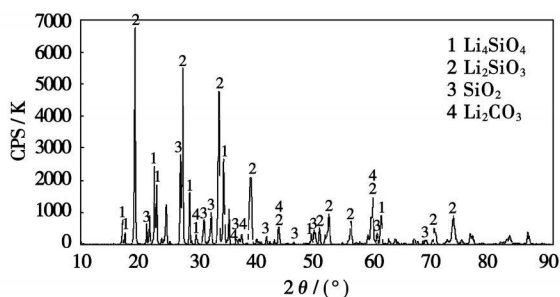
2.3.2 CO_2 含量对 Li_4SiO_4 吸收效果的影响

在不同 CO_2 的含量(分压)下, Li_4SiO_4 对 CO_2 的吸收效果也明显不同。从图 5 中可以看出,在 $100\% \text{CO}_2$ 气氛下,气体流量为 40 ml/min 时 Li_4SiO_4 吸收 CO_2 的速度最快,最大吸收量达 29%;在 $75\% \text{CO}_2, 25\% \text{N}_2$ 气氛下, Li_4SiO_4 吸收速度较快,最大吸收量在 21% 左右;在 $50\% \text{CO}_2, 50\% \text{N}_2$ 气氛下, Li_4SiO_4 吸收速度较慢,最大吸收量在 11% 左右;在 $75\% \text{CO}_2, 25\% \text{N}_2$ 气氛下, Li_4SiO_4 吸收 CO_2 的速度最慢,最大吸收量只有 7% 左右。由此可见, CO_2 的含量(分压)对 Li_4SiO_4 吸收 CO_2 的速度和吸收量有明显影响, CO_2 的含量(分压)越大,吸收速度越快,吸收量越大。

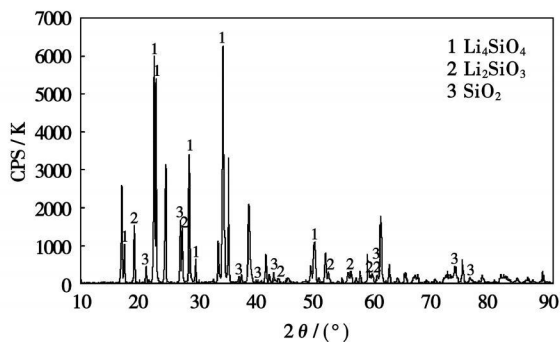
2.3.3 样品吸收过程 XRD 衍射图

图 6 是 Li_4SiO_4 样品在吸收 CO_2 过程的 XRD 图,气体为 $100\% \text{CO}_2$, 通气流量 20 ml/min。图 6(a) 表示从室温到 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 样品吸收 CO_2 后的 XRD 图,样品中有 $\text{Li}_4\text{SiO}_4, \text{Li}_2\text{SiO}_3, \text{SiO}_2$ 和 Li_2CO_3 。其中 Li_2SiO_3 为主要物相, Li_2SiO_3 来自 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 。 SiO_2 来自未反应的 SiO_2 ; 图 6(b) 表示从 $720 \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 样品的 XRD 图,样品中有 $\text{Li}_4\text{SiO}_4, \text{Li}_2\text{SiO}_3$

和 SiO_2 。其中 Li_4SiO_4 为主要物相,而 Li_2SiO_3 和 SiO_2 均为杂相。 Li_2SiO_3 有来自反应 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$, 也有部分 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2(\text{g})$, 而 SiO_2 来自未反应的物质 SiO_2 。



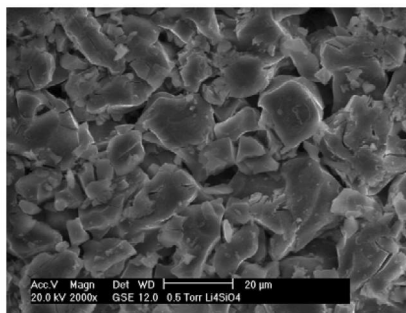
(a) $20 \sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ 样品吸收 CO_2 后的 XRD 图



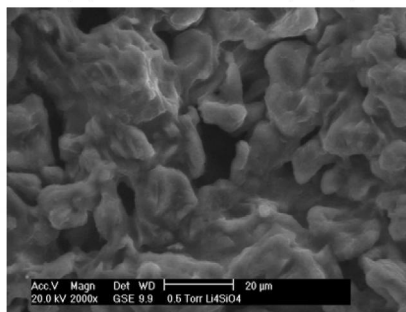
(b) $720 \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 样品的 XRD 图

图 6 $20 \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 样品的 XRD 图

2.3.4 样品吸收前后 SEM 微观形貌分析



(a) 吸收前样品的 SEM 图 ($\times 2000$)



(b) 吸收后样品的 SEM 图 ($\times 2000$)

图 7 反应前后 Li_4SiO_4 样品的 SEM 图

使用扫描电镜对吸收前后的 Li_4SiO_4 样品进行微观形貌分析, 图 7 是 Li_4SiO_4 样品在吸收前和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时吸收 CO_2 后的 SEM 图。从图中可以看出, 片状 Li_4SiO_4 样品在吸收 CO_2 前后其微观形貌发生了显著变化。吸收前材料表面有很多小孔, 颗粒大小基本均匀, 但形状差异较大, 微观表面粗糙。材料在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 吸收 CO_2 后, 材料表面的气孔数量减少, 颗粒与颗粒反应后粘连在一起, 造成颗粒径增大, 颗粒表面较之吸收前的颗粒表面变的光滑圆润。

3 结 论

(1) 用固相合成法在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h 合成用来循环使用的吸收 CO_2 的 Li_4SiO_4 陶瓷材料。材料在 $600\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ 段吸收 CO_2 反应最为活跃, 最高吸收量可达 29.16% (wt) 左右; 材料吸收 CO_2 后在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 后开始脱出 CO_2 , 到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右能脱除完全, 再生为 Li_4SiO_4 , 从而达到循环使用的目的。

(2) CO_2 的体积百分含量(分压)对 Li_4SiO_4 吸收 CO_2 的速度和吸收量有明显影响, CO_2 的含量(分

压)越大, 吸收速度越快、吸收量越大; 气氛相同时, 气流流量对 Li_4SiO_4 吸收 CO_2 的速度和吸收量的影响并不明显。

参考文献:

- [1] LU WEI, MA YITAI. Image of energy consumption of well off society in China[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45: 1357-1367.
- [2] 黄煜煜, 李振山, 蔡宁生. 高温 CO_2 吸附/吸收剂的研究进展[J]. 热能动力工程, 2005, 20(6): 557-561.
- [3] NAIR BALAGOPAL N, TAKEO YAMAGUCHI, HIROTO KAWAMURA. Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: structure and properties of the Powders[J]. J AM Ceram Soc, 2004, 87(1): 68-74
- [4] NAKAGAWA R, OHASHI T. A novel method of CO_2 capture from high temperature gases[J]. Electrochem Soc, 1998, 145: 1344-1346.
- [5] KATO M, YOSHIKAWA S, NAKAGAWA R. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentration[J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21(2): 485-487.
- [6] 王银杰, 其 鲁, 汪卫军. 高温下硅酸锂吸收 CO_2 的研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(2): 268-272.

(编辑 何静芳)

新技术、新工艺

GE 公司的 OC 4000 控制系统应用

据《Gas Turbine World》2009 年 1—2 月号报道, GE Energy 与 CNEEC(中国国家电力设备公司)签订了一份 370 万美元的合同, 为 Azerenerji Joint Stock Company 拥有的阿塞巴疆最大的烧重油超临界锅炉装置提供控制和保护系统。

在合同范围内, GE Energy 将供应全装置的 OC 4000 自动控制系统, 以便对所有最重要的电站过程进行实时数字监测和控制。GE 的供货包括用于汽轮机的数字液压控制、紧急跳闸系统以及用于电站所有子系统控制、监测和保护的网络。GE OC 4000 系统采集并加工来自整个装置的超过 32 000 多个现场数据。

系统的交付、安装和调试目前正在进行中, 预期将于 2010 年年中完成。

装置升级改进的主要目标是, 该电站 8 台 LMZ K-300 汽轮机每台机组的输出功率从 300 MW 增加到 330 MW。这些 LMZ 汽轮机是由属于俄罗斯动力机械集团的 JIM3(列宁格勒金属工厂)制造的。

(吉桂明 摘译)

Li₄SiO₄ 回收 CO₂ 的实验研究 = **Experimental Study of CO₂ Recovery by Using Li₄SiO₄** [刊, 汉] / LU Guo-qiang, YANG Shu-wen, MA Wen-hui, et al (College of Metallurgy and Energy Source, Kunming University of Science and Technology, Kunming, China, Post Code: 650093) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(5). — 644 ~ 647

The CO₂ resource-oriented utilization is of major significance for realizing energy savings and harmful gas emissions reduction. On the basis of a thermodynamic analysis of Li₄SiO₄ adsorbing CO₂ conducted by using HSC 5.1 thermodynamics database, the authors have analyzed and studied the performance of Li₄SiO₄ adsorbing CO₂ by employing a self-developed thermal scale. They have also observed and evaluated respectively the material-phase composition after absorption of CO₂ by Li₄SiO₄ at various temperatures and the microscopic surface morphological change characteristics before and after the absorption. It has been found from an analysis and test results that the material is most active in reactions for absorbing carbon dioxide at a temperature ranging from 600 °C to 720 °C and the maximal absorption quantity can reach about 29.16% (by weight). After absorption of CO₂, the material begins to release CO₂ at 750 °C and then is regenerated to Li₄SiO₄. The volume percentage content of CO₂ has a notable influence on the absorption velocity and quantity of carbon dioxide by Li₄SiO₄. In an identical atmosphere, the gas flow rate has no conspicuous effect on the absorption velocity and quantity. **Key words:** lithium silicate, absorption, carbon dioxide

O₂/CO₂ 气氛下痕量元素迁移特性试验研究 = **Experimental Study of Trace Element Migration Characteristics in an O₂/CO₂ Atmosphere** [刊, 汉] / LU Jun-ying, CHEN Xiao-ping, DUAN Lun-bo, et al (College of Energy Source and Environment, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(5). — 648 ~ 651

On a tubular boiler, conducted was a combustion test of Xuzhou-originated bituminous coal and determined were the ash slag remnants from combustion by using an inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS). The migration characteristics of trace elements were studied under various temperatures and combustion atmospheres (including air and O₂/CO₂ atmosphere). The research results show that during the coal combustion process, such trace elements as Cr, Mn, Ni, Zn, Cd and Pb become enriched in the ash slag, and the As volatilization rate is over 70%. With an increase of temperature, the contents of the majority of trace elements in the ash slag will decrease. However, the contents of Mn, Ni and Cr in the ash slag are relatively stable. In an O₂/CO₂ atmosphere, the changing tendency of various elements with temperature was not affected. In the O₂/CO₂ atmosphere, as a whole, the contents of various trace elements in the ash slag are greater than those in air atmosphere. With an increase of temperature, the above-mentioned contents in the O₂/CO₂ atmosphere are more and more close to those in the air atmosphere, indicating that the influence of the combustion atmosphere on the migration of trace elements is weakened with an increase of temperature. **Key words:** O₂/CO₂ combustion, trace element, migration characteristics, tubular boiler

弧齿锥齿轮分流传动系统几何接触分析 = **Geometrical Contact Analysis of the Flow-dividing Transmission System of an Arc-tooth Cone Gear** [刊, 汉] / GU Jian-gong, FANG Zong-de (College of Electromechanical Engineering, Northwest Polytechnic University, Xi'an, China, Post Code: 710072), YU Dong-yang (CSIC Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(5). — 652 ~ 655

The flow-dividing transmission systems of an arc-tooth cone gear are applicable for complex power flow-dividing cases. The authors have analyzed the power flow direction under different operating conditions when the systems in question are applied in a marine transmission plant. With a typical operating condition serving as an example, proposed was a method for analyzing the geometrical contact of the above transmission system. On the basis of the contact analysis of an arc-tooth