

## 硅酸锂粉末吸收二氧化碳的性能分析\*

董红英<sup>1)\*</sup> 任艳萍<sup>1)</sup> 张建勇<sup>1)</sup> 丑明月<sup>1)</sup> 马文<sup>2)\*\*\*</sup>

1)(内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

2)(内蒙古工业大学材料学院, 呼和浩特 010051)

**摘要:** 采用 TG-DSC、XRD、SEM 等技术手段对所合成的硅酸锂粉末吸收二氧化碳的性能进行了分析。结果表明,从室温—1000℃—室温的循环过程中,硅酸锂经历了吸收—解吸—吸收二氧化碳的循环。硅酸锂吸收解吸二氧化碳可自发进行,并可循环使用。对硅酸锂吸收解吸二氧化碳过程中的物相分析表明,反应是按照  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$  可逆反应进行的。并测算了实际过程中硅酸锂吸收二氧化碳的速度、吸收量、解吸温度范围等,其中当二氧化碳分压为 80% 时,700℃ 时的吸收速率可达  $3.91\% \cdot \text{min}^{-1}$ ,吸收量为 31%,解吸温度范围为 728 ~ 1 000℃。

**关键词:** 硅酸锂粉末;高温二氧化碳吸收材料;吸收性能

## Properties of lithium silicate powder for carbon dioxide absorption

Dong Hongying<sup>1)</sup>, Ren Yanping<sup>1)</sup>, Zhang Jianyong<sup>1)</sup>, Chou Mingyue<sup>1)</sup>, Ma Wen<sup>2)</sup>

1)(School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2)(School of Materials Sciences and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**Abstract:** The  $\text{CO}_2$  sorption property of the synthesized  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  was characterised by TG-DSC, XRD and SEM methods. The results indicate that  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  undergoes sorption-desorption-sorption cycle during cycling process from room temperature to 1 000℃ followed to room temperature.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  can absorb and desorb  $\text{CO}_2$  spontaneously, as well as can be used circularly. After careful phase analysis during sorption-desorption process of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , the process can be described as the following reaction formula:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ . The  $\text{CO}_2$  sorption rate, sorption amount, as well as desorption temperature range of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  were estimated, which are  $3.91 \text{ wt. \%} \cdot \text{min}^{-1}$ , 31% and 728 ~ 1 000℃ respectively, at the  $\text{CO}_2$  partial pressure of 80% and the temperature of 700℃.

**Key words:** lithium orthosilicate powder; absorbents of  $\text{CO}_2$  at high temperature; sorption property

温室气体持续增加而导致全球气候变化的问题已受到世界各国的关注。二氧化碳作为主要温室气体之一,对温室效应的作用高达 76%。分离和处理二氧化碳,控制二氧化碳气体的排放是减缓温室效应的有效措施。因此,获得用于吸收二氧化碳的性能良好的固体材料——高温  $\text{CO}_2$  吸收材料,目前已成为一个重要的研究课题。

高温  $\text{CO}_2$  吸收材料主要基于固体金属氧化物与  $\text{CO}_2$  气体的化学反应实现分离。反应生成的金属碳酸盐在高温下重新分解为金属氧化物和  $\text{CO}_2$ ,实现  $\text{CO}_2$  的回收和吸收材料的再生。ZnO、CuO、MnO、PbO、 $\text{Li}_2\text{O}$  和 CaO 等金属氧化物都具有类似的反应特性,参照反应温度、再生温度和反应速度等方面的考虑,目前国际上高温吸收  $\text{CO}_2$  固体材料主要有

\* 留学回国人员项目;内蒙古自然科学基金项目(2009BS0802,2010BS0604)

\*\* 董红英(1974-),女,博士,副教授。E-mail: donghongying@imut.edu.cn

\*\*\* 通讯作者:马文(1973-),男,博士。E-mail: wma@imut.edu.cn

收稿日期:2011-03-18

$\text{CaO}$  与  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  [1-2]。 $\text{CaO}$  具有良好的  $\text{CO}_2$  吸收能力,在理想情况下吸收量可达到 78.6 % (每克吸收材料吸收  $\text{CO}_2$  的质量)。出于原料来源、成本及制备工艺的考虑, $\text{CaO}$  曾被视为  $\text{CO}_2$  高温吸收材料的首选材料。但是  $\text{CaO}$  颗粒与  $\text{CO}_2$  反应时,颗粒外层的  $\text{CaO}$  转化为  $\text{CaCO}_3$ ,其摩尔体积 ( $36.9\text{cm}^3/\text{mol}$ ) 大于  $\text{CaO}$  摩尔体积 ( $16.9\text{cm}^3/\text{mol}$ ),因而易引起产物层微孔的堵塞, $\text{CO}_2$  难以扩散到颗粒内部与  $\text{CaO}$  进一步反应,导致  $\text{CaO}$  转化率下降。反应完全的吸收材料在  $800\sim 900^\circ\text{C}$  下煅烧, $\text{CaCO}_3$  分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{CaO}$ ,实现吸收材料的再生。但是在  $800\sim 900^\circ\text{C}$  的煅烧温度下  $\text{CaO}$  颗粒容易烧结,引起表面积和孔隙率减少,也将导致吸收材料的转化率下降,影响其  $\text{CO}_2$  吸收能力 [3-5]。王银杰等 [6] 采用高温固相法制备的锆酸锂 ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) 吸收材料在 20%  $\text{CO}_2$  (80% 空气) 气氛下,于  $500^\circ\text{C}$  下保持 3h,吸收量达到 ( $25\pm 0.6$ ) % (质量分数)。Kato [7] 等人用锆酸锂制备的高温  $\text{CO}_2$  吸收剂,吸收温度范围为  $450\sim 700^\circ\text{C}$ 。但锆酸锂吸收量较低,反应速度较慢 [8]。硅酸锂 ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) 作为一种新型的二氧化碳吸收材料,是少数几种能够在高温环境下吸收二氧化碳并通过解吸进行循环利用的材料之一。此材料作为高温  $\text{CO}_2$  吸收材料,其吸收量大,吸附速度快,再生循环性好 [9-10],而且由更轻、更便宜的  $\text{SiO}_2$  合成,成本更低 [11-12],被看成是高温吸收  $\text{CO}_2$  的首选材料。金属氧化物吸收剂吸收  $\text{CO}_2$  的气固反应机理目前仍存在很多争议,高温煅烧引起的再生吸收剂烧结问题也未得到彻底的解决,影响了吸收剂的转化率和循环反应活性。国内目前对此研究较少,而且文献报道的硅酸锂材料 [13-16] 存在合成温度较高,反应时间较长,吸收容量较低等问题。因此,本文在低温制备出硅酸锂粉末的基础上,对其吸收二氧化碳的性能及机理进行了研究。

## 1 试验

采用固相反应法经  $700^\circ\text{C}$  下恒温 6h 获得了组分单一、形态特征较好的硅酸锂材料 [17],图 1 为合成的硅酸锂材料的 XRD 及 SEM 分析。样品纯度较高,为  $5\sim 10\mu\text{m}$  粒径的均匀小颗粒。使用德国 NETZSCH 公司生产的 STA409 同步热分析仪对所制备的硅酸锂样品的二氧化碳吸收性能进行了测试,重点分析了硅

酸锂吸收二氧化碳的过程及机理,并研究了不同二氧化碳分压对二氧化碳吸收性能的影响。

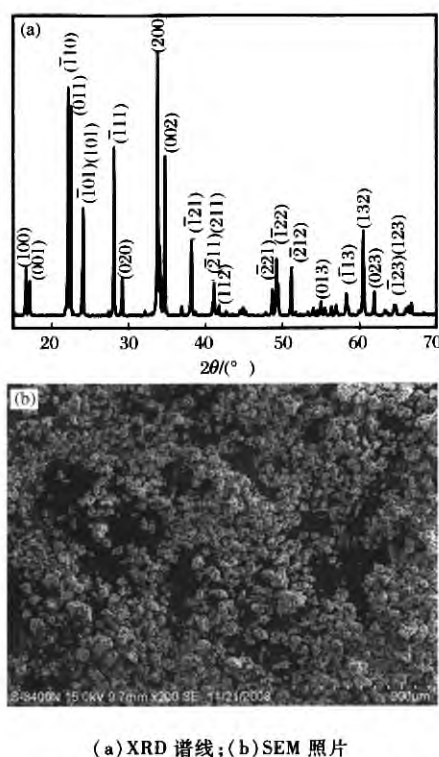


图 1 固相法合成的硅酸锂的 XRD 及 SEM 照片  
Fig. 1 XRD pattern and SEM micrograph of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  by solid state reaction method

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅酸锂粉末吸收解吸二氧化碳机理分析

#### 2.1.1 硅酸锂吸收二氧化碳的热重曲线

图 2 是利用同步热分析仪在常压、80%  $\text{CO}_2$  (体积分数,以下同)、20%  $\text{N}_2$ , 气体流速  $20\text{ml}/\text{min}$ , 升/降温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的条件下硅酸锂吸收二氧化碳的热重曲线图。从图中可以看到,在室温到  $480^\circ\text{C}$  (ab 段) 这一阶段,样品的重量基本没有变化;而在  $480\sim 728^\circ\text{C}$  (bc 段) 这一阶段随着温度的升高,曲线的斜率变化可分为两个阶段, $480\sim 675^\circ\text{C}$  范围内曲线斜率较小, $675\sim 728^\circ\text{C}$  范围内曲线斜率较大。这说明样品对  $\text{CO}_2$  吸收速率加快,相比较而言,在  $675\sim 728^\circ\text{C}$  范围内吸收二氧化碳的速率较快,在  $728^\circ\text{C}$  时达到最大的吸收量 31.4%。此结果与文献 [11]、[18] 相似,分析认为,此阶段发生的化学反应为:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 。 $728\sim 1\,000^\circ\text{C}$  段 (cd 段) 为样品的失重阶段,随着温度的升高,样品

重量减小,表现为失去二氧化碳的现象。文献[19]、[20]分析认为在此阶段中发生的化学反应为: $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$ 。ef 段为降温过程中随着温度的降低试样重新出现了增重的现象,增重来源于  $\text{CO}_2$  的吸收,最大的吸收量为 25%。此热重曲线反映了硅酸锂随着温度的变化对二氧化碳的吸收解吸的过程,可以看出硅酸锂对  $\text{CO}_2$  具有自行吸收解吸的性能,为实现下一次的吸收奠定基础。

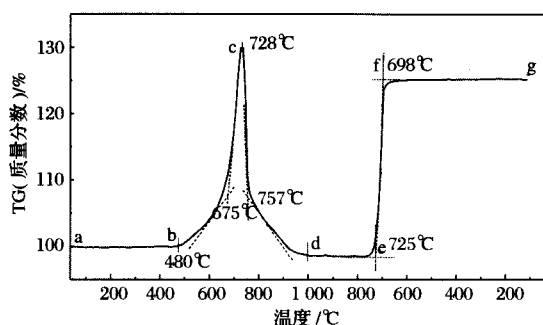


图 2  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  吸收  $\text{CO}_2$  的热重曲线

Fig. 2 TG curve of  $\text{CO}_2$  absorption for  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

### 2.1.2 硅酸锂粉末吸收二氧化碳过程中的物相变化

为进一步研究硅酸锂吸收二氧化碳的机理,设计了两组试验:(1)将硅酸锂样品放入管式炉中,通入  $\text{CO}_2$  气体,分别在升温到 600℃、700℃及 1 000℃ 的温度下恒温 10min,保持  $\text{CO}_2$  气氛随炉冷却至室温。(2)对硅酸锂在室温~1 000℃ 进行三次循环加热冷却,经过三次吸收  $\text{CO}_2$ 、解吸  $\text{CO}_2$  的过程后,在最后一循环中自然冷却过程中分别实行撤去  $\text{CO}_2$  气氛和保持  $\text{CO}_2$  气氛,检测物质变化。

图 3 为不同温度热处理后硅酸锂吸收二氧化碳后样品的 XRD 图谱。从图中可以看到 600℃ 吸收后样品的衍射峰与  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  相比发生了变化, $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的衍射峰强度减弱,还观察到较弱的  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  的衍射峰。700℃ 吸收后的样品 XRD 衍射图谱发生了明显的变化,没有观察到  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的衍射峰,样品为  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的混合物。当吸收温度达到 1 000℃ 后,图谱中的衍射峰无论在峰位置的  $2\theta$  角还是峰强度方面都与 700℃ 时相似,主相为  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。文献[5]、[18]、[21]、[22]提出了双壳机理,很好的解释了硅酸锂吸收—解吸  $\text{CO}_2$  时发生的化学反应  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

结合热重、XRD 结果及参考文献分析认为,在测试温度范围内,即从室温—1 000℃—室温的循环

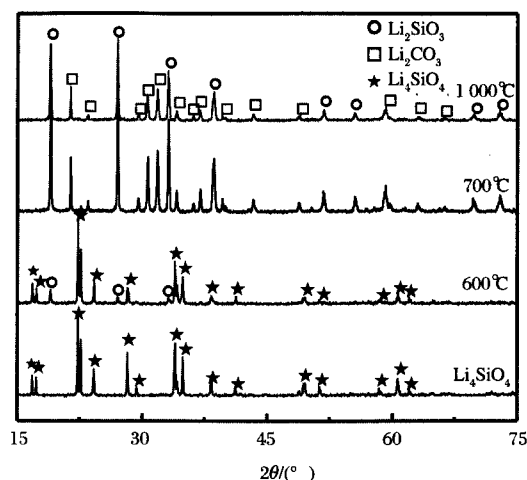


图 3  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  吸收  $\text{CO}_2$  过程中的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  in  $\text{CO}_2$  absorption

过程中, $\text{CO}_2$  的吸收解吸过程如下。

室温~480℃:无反应。

480~728℃:吸收  $\text{CO}_2$ 。化学反应为  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

728~1 000℃: $\text{CO}_2$  解吸。化学反应为  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$ 。

1 000~725℃:无反应。

725~698℃:吸收  $\text{CO}_2$ 。化学反应为  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

698℃~室温:无反应。

此过程中  $\text{CO}_2$  的吸收发生两次,分别为:升温阶段中,从 480℃ 开始至 728℃ 结束;降温阶段中,从 725℃ 开始至 698℃ 结束。 $\text{CO}_2$  的解吸在此温度循环过程中只发生一次,即在升温过程中的 728~1 000℃ 范围。

根据前面的热分析结果,当升温至 600℃ 及 700℃ 然后降至室温,此过程只涉及一个反应,即: $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ ,只是由于温度不同,而反应程度有所不同,因此,经 600℃ 处理后,观察到  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,而经 700℃ 处理后,产物为  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和极少量  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 。可以认为,吸收反应  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$  经 700℃ 后已基本完成。当升温至 1 000℃ 然后降至室温后,反应涉及所有热分析过程中的三个反应,反应最后产物为  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,没有观察到  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的衍射峰,说明反应进行得比较完全。而且 XRD 检测结果中没有发现文献[23]中提到的  $\text{SiO}_2$  相,因此,分析

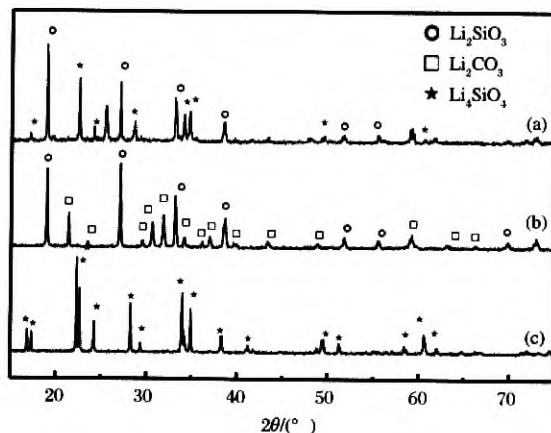
认为  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  吸收  $\text{CO}_2$  过程中没有发生文献[23]中报道的反应:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

图 4 为硅酸锂在室温  $\sim 1\,000^\circ\text{C}$  经过三次循环后,撤去  $\text{CO}_2$  气氛和保持  $\text{CO}_2$  气氛冷却后的 XRD 图谱,为了便于比较,图中也给出了  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的 XRD 图谱。在保持  $\text{CO}_2$  气氛的情况下,XRD 图谱中只含有  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  两种物质,结合热重结果分析,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  粉末进行了吸收—解吸—吸收循环后反应比较完全,仅为  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,说明  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  粉末具有良好的  $\text{CO}_2$  吸收解吸性能。而在冷却过程中撤去  $\text{CO}_2$  后,XRD 检测有  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  以及极微弱的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  衍射峰,说明在撤去  $\text{CO}_2$  后,发生了吸收—解吸反应,而且进行得不太完全,仍存在  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  及极微量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,这可能是由于降温过程为随炉冷却,在高温阶段降温速率过快而导致解吸过程不能充分进行,因此转化率较低。

### 2.1.3 硅酸锂吸收二氧化碳前后的 SEM 分析

图 5 为硅酸锂吸收  $\text{CO}_2$  前及在  $700^\circ\text{C}$  吸收  $\text{CO}_2$  后的显微形貌,图 5 (a) 为未吸收二氧化碳  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的显微形貌,图 5 (b) 为  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  吸收  $\text{CO}_2$  后的显微

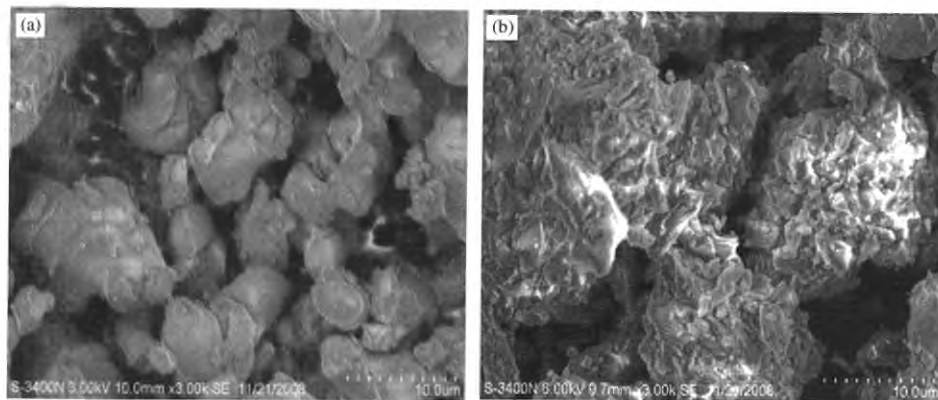
形貌。从照片中可以看到,未吸收  $\text{CO}_2$  的  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  为颗粒状,表面光滑,符合  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的岛状硅酸盐结构;而吸收了  $\text{CO}_2$  后颗粒为层片状颗粒。



(a)  $1\,000^\circ\text{C}$  循环后撤去  $\text{CO}_2$  气氛; (b)  $1\,000^\circ\text{C}$  循环后保持  $\text{CO}_2$  气氛; (c)  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

图 4  $1000^\circ\text{C}$  不同气氛下粉末的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the powders in different atmosphere: (a) without  $\text{CO}_2$  after cycling at  $1\,000^\circ\text{C}$ ; (b) keeping  $\text{CO}_2$  after cycling at  $1\,000^\circ\text{C}$ ; (c) XRD pattern of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$



(a) 吸收  $\text{CO}_2$  前; (b) 吸收  $\text{CO}_2$  后

图 5  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  吸收  $\text{CO}_2$  前后的 SEM 显微形貌

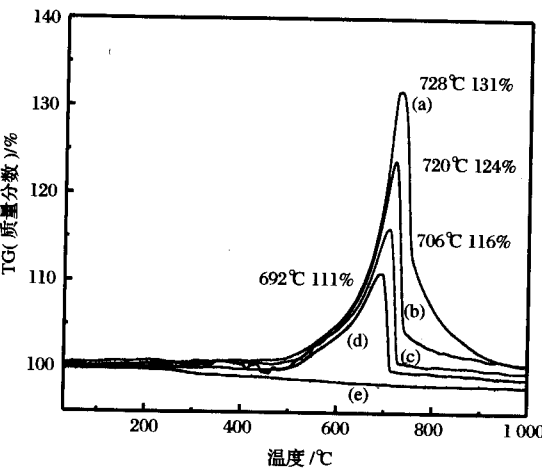
Fig. 5 SEM micrographs of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ : (a) before absorbing  $\text{CO}_2$  and (b) after absorbing  $\text{CO}_2$

## 2.2 二氧化碳分压对硅酸锂吸收性能的定量分析

前面分析认为,硅酸锂吸收二氧化碳的反应方程式为:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3(\text{s}) + \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s}) - Q(\text{放热反应})$ 。这是一个有气体参加的反应,  $\text{CO}_2$  气体的分压增大会对反应的自由能  $\Delta G_{R,T}$  产生影响,反应将向正方向移动,从物质传递的方面来说,温度的升高和浓度的加大也会使反应的平衡常

数向正向移动。这就加深了反应的进行,使得吸收量增加。因此,不同二氧化碳分压对硅酸锂吸收性能,如吸收速度、最高吸收温度、吸收量、解吸温度范围等都有很大的影响。

图 6 显示了硅酸锂样品在不同的  $\text{CO}_2$  分压下的吸收热重曲线。测试条件为:常压,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,气体流速为  $20\text{ml}/\text{min}$ ,气氛条件分别为:



(a) 80% CO<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub>; (b) 60% CO<sub>2</sub>, 40% N<sub>2</sub>;  
(c) 40% CO<sub>2</sub>, 60% N<sub>2</sub>; (d) 20% CO<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>; (e) 100% N<sub>2</sub>

图 6 CO<sub>2</sub> 分压对 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸收性能的影响

Fig. 6 Influence of partial pressure of CO<sub>2</sub> on absorption properties of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

(a) 为 80% CO<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub>; (b) 为 60% CO<sub>2</sub>, 40% N<sub>2</sub>; (c) 为 40% CO<sub>2</sub>, 60% N<sub>2</sub>; (d) 为 20% CO<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>; (e) 为 100% N<sub>2</sub>。从图中可以看出, 尽管 CO<sub>2</sub> 分压不同, 但所得的曲线形状较为接近, 可以分为四个阶段, 第一阶段: 室温到约 500℃ (分压不同, 此温度亦不同), 为低温无吸收阶段, 此阶段由于温度较低, 没有 CO<sub>2</sub> 吸收反应发生。第二阶段: 慢速吸收阶段, 此阶段温度较高, 满足了吸收反应发生的热力学条件, 但从反应动力学角度来看, 吸收速率较低。第三阶段: 快速吸收阶段, 此阶段温度进一步升高, 吸收 CO<sub>2</sub> 的速率达到峰值, 吸收量最高。第四阶段: 解吸阶段, 此阶段温度增加而样品重量下降, 主要是由于释放 CO<sub>2</sub> 造成的。从图中可以看出 CO<sub>2</sub> 分压不同主要影响了吸收温度范围、吸收速率、最高吸收温度、吸收量和解吸温度范围。表 1 是分析图 6 数据所得的结果。

表 1 不同 CO<sub>2</sub> 分压对 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸收性能的比较  
Table 1 Influence of partial pressure of CO<sub>2</sub> on absorption properties of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

曲线	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
CO <sub>2</sub> 分压 (体积分数) / %	80	60	40	20	0
吸收温度范围 / °C	477 ~ 728	518 ~ 720	514 ~ 706	600 ~ 692	-
600℃ 速率 / (w · min <sup>-1</sup> )	0.55	0.50	0.45	0.42	-
650℃ 速率 / (w · min <sup>-1</sup> )	1.30	1.16	1.04	1.02	-
700℃ 速率 / (w · min <sup>-1</sup> )	3.91	2.96	1.25	-	-
最大吸收速率温度 / °C	728	720	706	692	-
吸收量 / %	31	24	16	11	-
解吸温度范围 / °C	728 ~ 1 000	720 ~ 956	706 ~ 731	692 ~ 713	-

结合表 1 及图 6 可以看出, CO<sub>2</sub> 分压对 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸收 CO<sub>2</sub> 的速率、吸收量、解吸温度范围等均有影响, 随着 CO<sub>2</sub> 分压的降低, 吸收温度范围缩小, 吸收速率降低, 最大吸收速率温度降低, 吸收量降低, 发生自行解吸温度范围缩小, 同一温度下的 CO<sub>2</sub> 吸收量随着 CO<sub>2</sub> 分压的降低而降低, 且吸收速率减慢。在试验范围内, 当 CO<sub>2</sub> 分压为 80% 时, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 可吸收自身重量 31% 的 CO<sub>2</sub>。可以认为 CO<sub>2</sub> 分压的增加有助于提高硅酸锂材料的吸收速率及吸收量, 而且从较低温度即可以进行吸收反应。CO<sub>2</sub> 分压的增加, 提高了 CO<sub>2</sub> 分子扩散穿过碳酸锂层的动力, 增大了其与硅酸锂分子接触反应的概率, 吸附速率提高。

3 结论

1) 分析 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸收 CO<sub>2</sub> 的过程认为, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

吸收解吸 CO<sub>2</sub> 可分为四个阶段。第一阶段: 室温至 480℃ 为低温无吸收阶段; 第二阶段: 480 ~ 675℃ 为慢速吸收阶段; 第三阶段: 675 ~ 728℃ 为快速吸收阶段; 第四阶段为解吸阶段, 释放 CO<sub>2</sub>。

2) 从室温—1000℃—室温的循环过程中发现, CO<sub>2</sub> 的吸收发生两次, 一次在升温阶段, 另一次发生在降温过程中; CO<sub>2</sub> 的解吸在此温度循环过程中只发生一次, 且解吸过程进行得较为完全, 可达到 100%。可认为: 硅酸锂吸收—解吸 CO<sub>2</sub> 可自行进行, 并可循环使用。

3) 对 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸收—解吸 CO<sub>2</sub> 过程中的物相分析表明, 反应是按照 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> ⇌ Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 可逆反应进行的。

## 参考文献:

- [1] 李振山,蔡宁生,黄煜煜,等. 钙基二氧化碳吸收剂循环反应特性. 工程热物理学报,2006,27(增刊2): 215 - 218
- [2] Nair B N, Yamaguchi T, Kawamura H, et al. Processing of lithium zirconate for applications in CO<sub>2</sub> separation: structure and properties of the powders. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87 (1): 68 - 74
- [3] Abanades J C. Capture of CO<sub>2</sub> from combustion gases in a fluidized bed of CaO. AIChE Journal, 2004, 50 (7): 1614 - 1622
- [4] 黄煜煜,李振山,蔡宁生. 高温 CO<sub>2</sub> 吸附/吸收剂的研究进展. 热能动力工程, 2005, 20 (6): 557 - 561
- [5] 李莉,袁文辉,韦朝海. 二氧化碳的高温吸附剂及其吸附过程. 化工进展,2006,25(4):918 - 922
- [6] 王银杰,其鲁,王祥云. 高温下钨酸锂吸收二氧化碳的研究. 无机化学学报, 2003, 19 (5): 531 - 534
- [7] Kato M, Yoshikawa S, Nakagawa K. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21: 485 - 487
- [8] Nair B N, Burwood R P, Goh V J, et al. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation. Progress in Materials Science, 2009,54:511 - 541
- [9] Niitsuma T. Development of a novel membrane system based on lithium ceramics for high temperature CO<sub>2</sub> separation. Japan: University of Tokyo, 2003
- [10] Gauer C, Heschel W. Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide. Journal of Materials Science, 2006, 41 (8): 2405 - 2409
- [11] 袁文辉,梁杰,李莉. Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 的制备表征及 CO<sub>2</sub> 吸附与模拟. 化工进展,2009,28(增刊1):306 - 309
- [12] Bretado E, Velderrain V G, Cutiérriz D L. A new synthesis route to Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> as CO<sub>2</sub> catalytic/sorbent. Catalysis Today,2005, 107/108:863 - 867
- [13] Yong Z, Mata V, Rodrigues A E. Adsorption of carbon dioxide on chemically modified high surface area carbon-based adsorbents at high temperatures. Adsorption, 2001, 7 (1): 41 - 50
- [14] Burchell T D, Judkins R R, Rogers R, et al. A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures. Carbon, 1997, 35 (9): 1279 - 1294
- [15] 王银杰,其鲁,江卫军. 高温下硅酸锂吸收 CO<sub>2</sub> 的研究. 无机化学学报,2006,22 (2): 268 - 272
- [16] 王银杰,其鲁,代克化. Na 掺杂对硅酸锂吸收 CO<sub>2</sub> 性能的影响. 物理化学学报,2006,22 (7): 860 - 863
- [17] 董红英,马文,张建勇,等. 固相合成硅酸锂粉末的影响因素分析. 粉末冶金技术,2010,28 (6): 443 - 447
- [18] 任德刚. 硅酸锂吸附 CO<sub>2</sub> 的特性研究. 电力建设, 2010,31(8):63 - 66
- [19] Venegas M J, Fregoso-Israel E, Escamilla R, et al. Kinetic and reaction mechanism of CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: study of the particle size effect. Ind Eng Chem Res,2007,46: 2407 - 2412
- [20] 吕国强,阳书文,马文会,等. Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 回收 CO<sub>2</sub> 的实验研究. 热能动力工程,2009,24(5):644 - 647
- [21] Junichi I, Lin Y S. Mechanism of high-temperature CO<sub>2</sub> sorption on lithium zirconate. Environ Sci Technol,2003, 37:1999 - 2004
- [22] Okumura T, Enomoto K, Togashi N. CO<sub>2</sub> absorption reaction of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> studied by the rate theory using thermogravimetry, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, 115(8):491 - 497
- [23] 阳书文,于洁,吕国强,等. 可循环利用的 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸收 CO<sub>2</sub> 的实验研究. 中国稀土学报,2008,26: 657 - 660
- [5] Zhang Guojun, Yue Xuemei, Watanabe Tadahiko. Addition effects of aluminum and in situ formation of alumina in MoSi<sub>2</sub>. Mater Sci & Eng,1999(34):999 - 1000
- [6] Vasudevan A K, Petrovic J J. A comparative overview of molybdenum disilicide composite. Materials Science and Engineering,1999(A155):1 - 17
- [7] Zhang Juncai, Jia Chengchang. Preparation of nano Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> composite by SPS process. Advanced Materials Research, 2011, 284 - 286;2414 - 2419
- [8] Feng Peizhong, Wang Xiaohong, He Yaqiong, et al. Effect of high-temperature preoxidation treatment on the low-temperature oxidation behavior of a MoSi<sub>2</sub>-based composite at 500°C. Journal of Alloys and Compounds, 2009(473):185 - 189
- [9] Meschter P J. Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide. Metallurgical Transactions, 2002(6):1763 - 1772
- [10] Feng Peizhong, Xuanhui Qu, Islam S Humail, et al. Low-temperature oxidation behavior of MoSi<sub>2</sub> powders. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007,14(6):558 - 561
- [11] Cook J, Khan A, lee E, et al. Oxidation of MoSi<sub>2</sub>-based composites. Materials Science and Engineering, 1992(A155): 183 - 198

(上接第412页)