

УДК 662.613.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА НА РЕАКЦИЮ КАРБОНИЗАЦИИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ

А. В. Замятина¹, А. Д. Никитин², П. В. Осипов³, Т. Ф. Богатова⁴

^{1,2,3,4} Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¹ zanya97@yandex.ru

Аннотация. Изучено влияние добавки водяного пара на скорость карбонизации оксида кальция в температурном диапазоне до 1000 °С методом термогравиметрического анализа (ТГА). Проведена серия экспериментов с нагревом образцов оксида кальция с различными скоростями и вариациями концентраций водяного пара и диоксида углерода. Наличие водяного пара в 3–4 раза ускоряет реакцию карбонизации CaO.

Ключевые слова: оксид кальция, карбонизация, диоксид углерода, ТГА

A STUDY OF THE INFLUENCE OF WATER VAPOR ON THE CALCIUM OXIDE CARBONIZATION REACTION

A. V. Zamyatina¹, A. D. Nikitin², P. V. Osipov³, T. F. Bogatova⁴

^{1,2,3,4} Ural Federal University named after the First
President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

¹ zanya97@yandex.ru

Abstract. The influence of water vapor addition on the calcium oxide carbonization rate in the temperature range up to 1000 °C was studied by thermogravimetric analysis. A series of experiments with calcium oxide samples at different heating-rates and variations in the concentration of water vapor and carbon dioxide was carried out. The presence of water vapor speeds up the CaO carbonation reaction 3–4 times.

Keywords: calcium oxide, carbonization, carbon dioxide, TGA

Глобальная декарбонизация мировой энергетики требует разработки и реализации новых подходов к формированию энергоге-

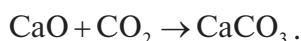
нерации с пониженными выбросами CO_2 . Одним из таких способов является использование природных твердых отходов энергетики для минерализации техногенных выбросов CO_2 [1].

При разработке указанных технологий карбонизации и минерализации необходимо учитывать карбонатную активность золошлаковых отходов, которая оценивается по стехиометрической формуле Стенуара и соответствует максимально возможной улавливающей способности золы:

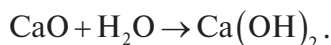
$$\text{CO}_2 (\%) = 0,785(\text{CaO} \% - 0,7\text{SO}_3 \% + 1,09\text{MgO} \% + 0,71\text{Na}_2\text{O} \% + 0,468\text{K}_2\text{O} \% .$$

Предполагается, что весь CaO (кроме связанного в CaSO_4) и прочие оксиды будут реагировать с образованием соответствующих карбонатов.

Реакция карбонизации оксида кальция описывается уравнением:



При наличии воды либо водяного пара параллельно с карбонизацией оксида кальция происходит реакция гидратации:



Указанные реакции обратимы. При атмосферном давлении интенсивное разложение карбоната кальция происходит при температуре выше 900°C , гидроксида кальция — при температуре выше 500°C .

Ранее исследована карбонизация летучей золы каменного угля в кипящем слое в диапазоне температур $30\text{--}60^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении [2]. За счет увлажнения потока газа получена достаточно высокая скорость поглощения CO_2 .

Целью настоящей работы является исследование влияния добавки водяного пара на скорость карбонизации оксида кальция в температурном диапазоне до 1000°C .

Исследования проведены методом термогравиметрического анализа на приборе NETZSCH STA 449F3, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos для анализа состава газа. В качестве материала для анализа использован чистый оксид кальция по ГОСТ 8677–76. Навеска массой около 30 мг нагревалась с заданной скоростью нагрева (2,5; 5 и 20 К/мин) от комнатной температуры до 1000°C при непрерывной продувке смесью $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с заданным содержанием компонентов. Расход смеси составлял 8 л/ч. Варьиро-

валось содержание CO_2 в смеси: 100, 75, 50, 25 и 15 % (об.). До начала подачи пара установка предварительно разогревалась до 170°C , осуществлялась изотермическая выдержка 10 мин и далее шел разогрев со скоростью 20 K/мин до 1000°C .

На рис. 1 видно, что в эксперименте 1 со скоростью нагрева 20 K/мин масса навески возросла на 50 %. При взаимодействии с CO_2 образуется наибольшее давление среды, что само способствует лучшим условиям к взаимодействию со щелочным оксидом CaO [3].

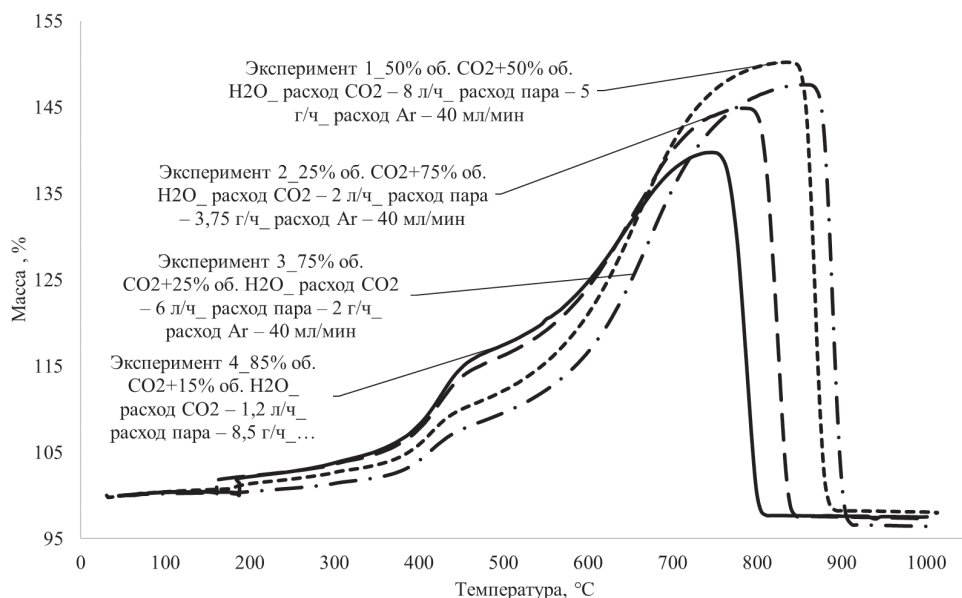


Рис. 1. Данные термического анализа при взаимодействии CaO с CO_2 и H_2O

Высокая скорость нагрева выбрана для максимизации термодинамического неравновесия при проведении эксперимента. Дополнительно проведена серия экспериментов с уменьшением скорости нагрева при карбонизации CaO в чистом CO_2 для оценки скорости реакции при уменьшении термодинамического неравновесия с массой навески 20–30 мг (рис. 2). Максимальное увеличение массы получено при скорости нагрева $2,5\text{ K/мин.}$, следовательно, наименьшая скорость нагрева обеспечивает большее количество реагирования CaO с CO_2 [3].

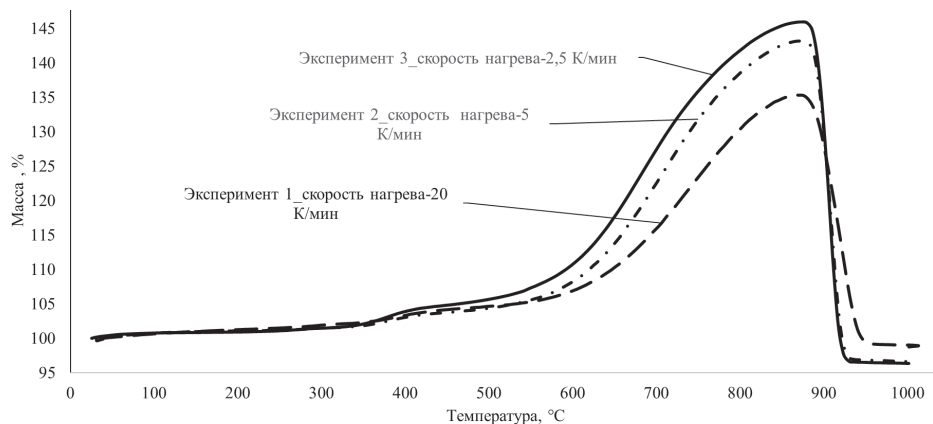


Рис. 2. Сравнение параметров карбонизации образца CaO при различных скоростях нагрева в среде CO₂

По результатам экспериментов видно, что наличие водяного пара значительно (в 3–4 раза) ускоряет реакцию карбонизации CaO. Температура начала разложения CaCO₃ с уменьшением концентрации CO₂ в газе снижается, что соответствует термодинамическому равновесию реакции. На кривых термогравиметрии выделяются участки с увеличенной скоростью роста массы навески в температурном диапазоне от 400 до 500 °С, в котором происходит разложение Ca(OH)₂, т. е. разложение Ca(OH)₂ способствует образованию CaCO₃. При варьировании скорости нагрева полной карбонизации навески (что соответствует увеличению массы навески на 78 %) не достигнуто.

Список источников

1. Юлкин М. А. Глобальная декарбонизация и ее влияние на экономику России [Электронный ресурс]. URL: http://downloads.igce.ru/news/Yulkin_M_A_ext_abstract_IGCE_06022019.pdf (дата обращения: 12.11.2020).
2. Simultaneous capture and mineralization of coal combustion flue gas carbon dioxide (CO₂) [Electronic resource] / K. J. Reddy [et al.] // Energy Procedia. 2011. Vol. 4. P. 1574–1583. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.027 (date of access: 12.11.2020).
3. Dananjayan R. R. T., Kandasamy P., Andimuthu R. Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration [Electronic resource] // Journal of Cleaner Production. 2016. Vol. 112, p. 5. P. 4173–4182. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.05.145 (date of access 12.11.2020).