

Научная статья
УДК 662.613.1

КИНЕТИКА СУХОЙ КАРБОНИЗАЦИИ СаО

**Анастасия Константиновна Матюхина,
Георгий Евгеньевич Масленников¹, Александр Филиппович Рыжков**

Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

g26m12@gmail.com

Аннотация. В работе рассматривается применение модели случайных пор (RPM) для расчета карбонизации СаО в изотермических условиях. Опыты проводились с помощью термогравиметрического анализатора (ТГА) NETZSCH STA 449 F3.

Ключевые слова: степень конверсии, карбонизация, CO₂, СаО, модель карбонизации СаО

Для цитирования: Матюхина А. К., Масленников Г. Е., Рыжков А. Ф. Расчёт кинетики реакции карбонизации CO₂ с использованием экспериментов ТГА // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика. Даниловские чтения — 2021 = Energy and Resource Saving. Power Supply. Non-traditional and Renewable Energy Sources. Nuclear Energy. Danilov Readings — 2021 : сборник научных трудов. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2023. С. 578–584.

Original article

KINETICS OF THE DRY СаО CARBONATION

Anastasiya K. Matyukhina, George E. Maslennikov¹, Alexander F. Ryzhkov

Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russia

g26m12@gmail.com

Abstract. The paper considers the use of a random pore model (RPM) for calculating CaO carbonation under isothermal conditions. The experiments were carried out using a NETZSCH STA 449 F3 thermogravimetric analyzer (TGA).

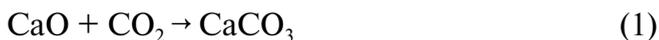
Keywords: conversion rate, carbonation, CO₂, CaO, CaO carbonation model

For citation: Matyukhina A. K., Maslennikov G. E., Ryzhkov A. F. (2023). Raschet kinetiki reaktsii karbonizatsii CO₂ s ispol'zovaniyem eksperimentov TGA [Calculation of the kinetics of the CO₂ carbonation reaction using TGA experiments]. *Ehnergo- i resursosberezhenie. Ehnergoobespechenie. Netradicionnyye i vozobnovlyaemye istochniki ehnergii. Atomnaya ehnergetika. Danilovskie chteniya — 2021* [Energy and Resource Saving. Power Supply. Non-traditional and Renewable Energy Sources. Nuclear Energy. Danilov Readings — 2021]. Ekaterinburg : Ural University Publishing House, 2023. P. 578–584. (In Russ).

Выбросы CO₂ в атмосферу при производстве тепла и электроэнергии на основе ископаемого топлива являются серьезной проблемой во всем мире. Эффективным подходом к ограничению воздействия таких выбросов является внедрение современной технологии улавливания и хранения углерода (Carbon Capture and Storage (CCS) — улавливание и хранение углерода) [1]. Одним из перспективных методов является минерализация CO₂ путем карбонизации материалов с повышенным содержанием основных оксидов.

В нашей работе рассматривается применение модели случайных пор (RPM) для расчета конверсии CaO [2]. Для этого были проведены эксперименты на термогравиметрическом анализаторе NETZSCH STA 449 F3.

Реакция карбонизации CaO описывается формулой:



Конверсия CaO осложнена тем, что происходит в две стадии: кинетическая (рис. 1, *a–c*) и диффузионная (рис. 1, *d, e*). [2]. Переходный период между поверхностным кинетическим режимом и диффузией в слое продукта характеризуется постепенным блокированием мелких пор продуктом CaCO₃ [2].

Существует множество моделей конверсии CaO. Разработаны сложные общие модели карбонизации, достаточно точно описывающие процесс конверсии [2]. В данной работе для расчетов выбрана простая модель случайных пор RPM model (*random pore model*), приведенная в обзорной части статьи [2]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dt} = \frac{k_s S_0 (C - C_e)}{1 - \varepsilon_0} (1 - X)^{\frac{2}{3}}, X < X_c \\ \frac{dX}{dt} = \frac{k_s S_0 (C - C_e)}{1 - \varepsilon_0} \frac{(1 - X)^{\frac{2}{3}}}{1 + \beta \frac{3(1 - X)^{\frac{1}{3}}}{(1 + (Z - 1)X)^{\frac{1}{3}}} [(1 + (Z - 1)X)^{\frac{1}{3}} - (1 - X)^{\frac{1}{3}}]}, X \geq X_c, \end{array} \right. (2)$$

где X — степень конверсии CaO; t — время реакции, с; k_s — константа скорости реакции, $\text{м}^4/(\text{моль} \cdot \text{с})$; S_0 — начальная площадь поверхности CaO на единицу объема твердой частицы, $\text{м}^2/\text{м}^3$; C — концентрация газа внутри частицы, $\text{моль}/\text{м}^3$; C_e — равновесная концентрация газа, $\text{моль}/\text{м}^3$; ε_0 — начальная пористость; β — параметр модели; Z — отношение молярного объема твердого продукта к молярному объему твердого реагента.

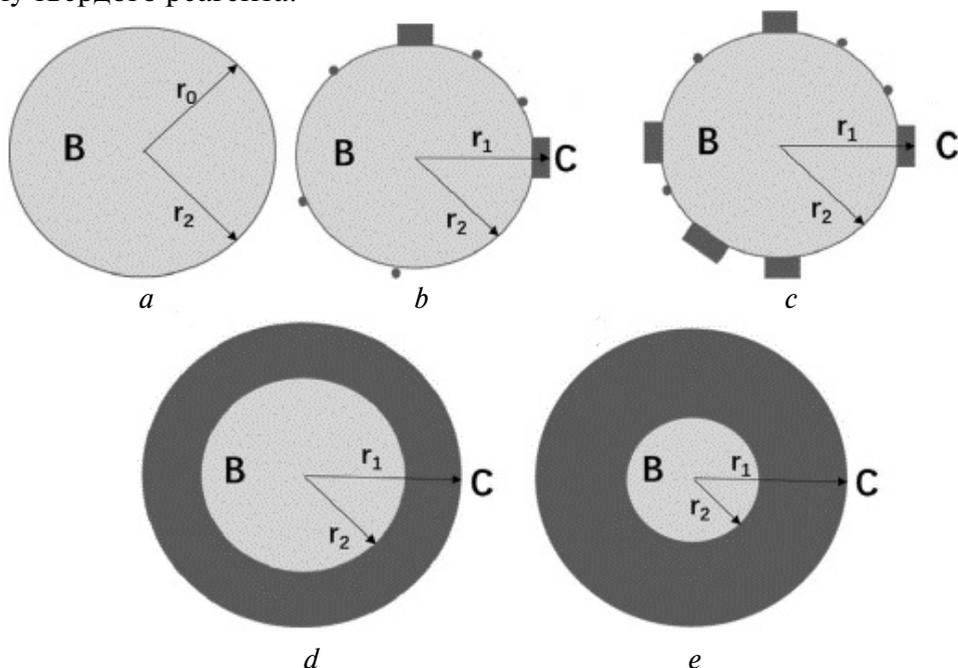


Рис. 1. Схема образования и роста твердых продуктов реакции на поверхности зерна [2]

Модель представляет собой кусочную функцию, для расчета требуется задаваться критической степенью конверсии X_c , необходимой для разделения расчетной области на кинетическую и диффузионную стадии.

В расчете, с учетом того, что авторы не располагали подробными данными о структуре частицы, произведена замена

$$k_1 = \frac{k_s S_0}{1 - \varepsilon_0}, \quad (3)$$

$$k_2 = \beta.$$

Проведены три изотермических опыта при температурах 700, 500 и 400 °С. Сравнение кривых полученных экспериментальных данных с расчетными кривыми представлено на рис. 2.

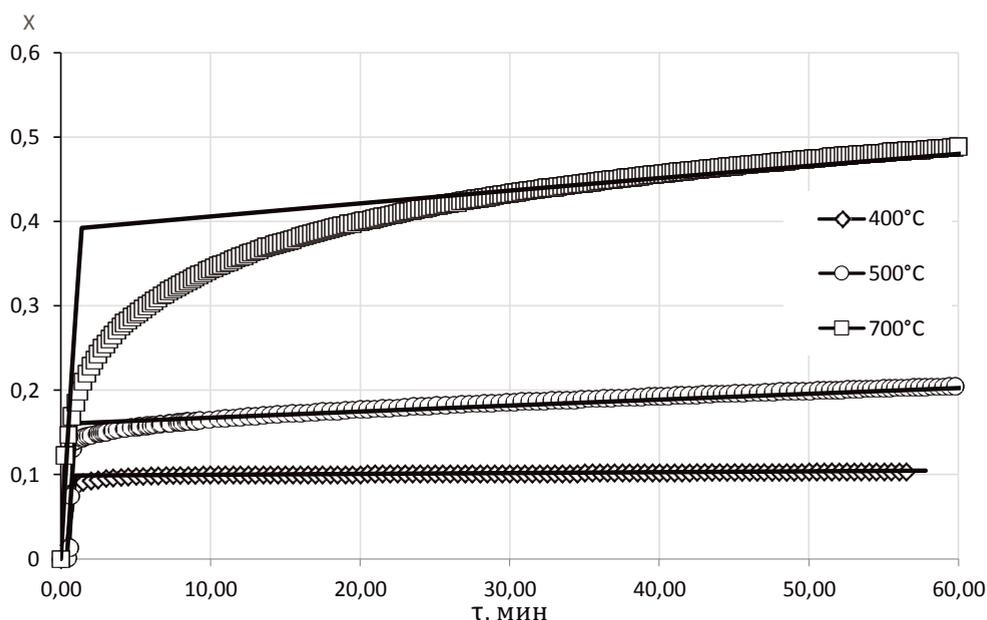


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных и расчетных кривых

Для нахождения кинетических характеристик использовано уравнение Аррениуса

$$k_i = A_i \cdot e^{\frac{E_{a_i}}{RT_i}}, \quad (4)$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

Уравнение, описывающее вид кривой, имеет общий вид:

$$y = -ax + b, \quad (5)$$

$$\ln k_i = A_i - \frac{Ea_i}{R} \frac{1}{T}. \quad (6)$$

Построены графики зависимости модельных констант от температуры, они представлены на рис. 3. В результате определены параметры A и E_a . Расчетные данные приведены в табл.

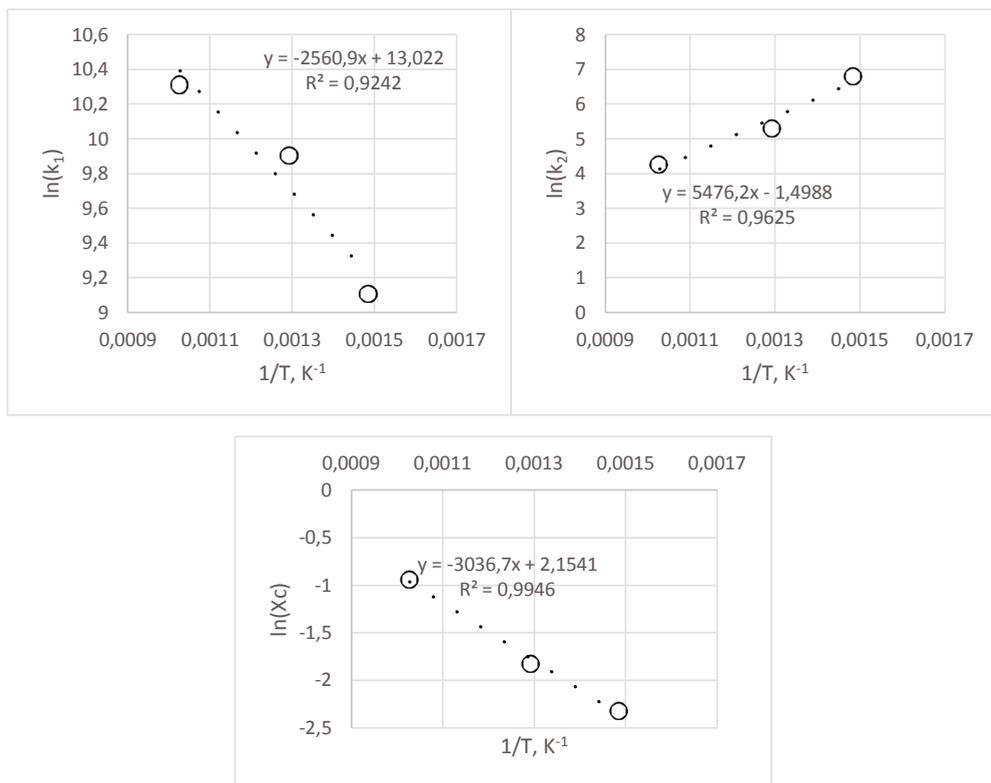


Рис. 3. Зависимость $\ln(k_1)$, $\ln(k_2)$ и $\ln(X_c)$ от $1/T$

Таблица

Кинетические данные расчета

Параметры	700 °С	500 °С	400 °С	A_i	Ea_i , кДж/моль
k_1 , см ³ /(моль·с)	30 000	20 000	9 000	$452,3 \cdot 10^3$	21,29
$k_{2 \text{ расч}}$	70	200	900	0,2234	-45,53
X_c	0,39	0,16	0,098	8,620	25,25

В работе рассмотрено применение простой кусочной модели RPM для расчета карбонизации СаО. Полученная модель удовлетворитель-

но описывает процесс конверсии при низких и средних температурах, однако для высоких температур нужна более точная модель, учитывающая заметную переходную область процесса. Такая зерновая модель на основе сжимающегося ядра (*shrinking-core-based grain model*) предложена в [3].

Список источников/References

1. Outlook of carbon capture technology and challenges / T. Wilberforce, A. Baroutaji, B. Soudan, A. H. Al-Alami, A. G. Olabi // Science of the Total Environment. 2019. Vol. 657. P. 56–72. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.11.424.
2. Li, Zhenshan. General rate equation theory for gas-solid reaction kinetics and its application to CaO carbonation // Chemical Engineering Science. 2020. Vol. 227 (4). P. 115902. DOI:10.1016/j.ces.2020.115902.
3. Alvarez D., Abanades J. C. Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO₂// Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005. Vol. 44 (15). P. 5608–5615. DOI:10.1021/ie050305s.

Информация об авторах

Анастасия Константиновна Матюхина — магистрант Уральского энергетического института Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия), nastasiya_mak@mail.ru

Георгий Евгеньевич Масленников — аспирант, инженер кафедры тепловых электрических станций Уральского энергетического института Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия), g26m12@gmail.com

Александр Филиппович Рыжков — доктор технических наук, профессор кафедры тепловых электрических станций Уральского энергетического института Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия), a.f.ryzhkov@urfu.ru

Information about the authors

Anastasiya K. Matyukhina — Undergraduate Student of the Ural Power Engineering Institute of the Ural Federal University (Ekaterinburg, Russia), nastasiya_mak@mail.ru

George E. Maslennikov — Postgraduate Student, Engineer of the Department of Thermal Power Plants of the Ural Power Engineering Institute of the Ural Federal University (Ekaterinburg, Russia), g26m12@gmail.com

Alexander F. Ryzhkov — Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Thermal Power Plants of the Ural Power Engineering Institute of the Ural Federal University (Ekaterinburg, Russia), a.f.ryzhkov@urfu.ru