

А. Н. КЕТОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, В. В. ЛАРИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ ОКСИ КАЛЬЦИЯ*

Проблема сероочистки топочных газов в настоящее время занимает одно из важнейших мест в области исследований по очистке атмосферных загрязнений. Промышленные опыты по сухому известковому методу [1] очистки топочных газов от сернистого ангидрида дали удовлетворительные результаты. Однако для обоснования и определения оптимального режима сероочистки необходимы более глубокие исследования по изучению механизма и кинетики реакций, протекающих в системе $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$.

Данная работа посвящена изучению систем $\text{CaO}-\text{CO}_2$ и $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Это вызвано тем, что процесс карбонизации, который идет параллельно с сульфатизацией при улавливании сернистого ангидрида по сухому известковому способу, приводит к уменьшению содержания окиси кальция и, следовательно, к уменьшению эффективности очистки дымовых газов. Литературные данные по взаимодействию окиси кальция с двуокисью углерода малочисленны и противоречивы [2—5], а сведения по системе $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ нами не было обнаружено. Цель работы — изучение механизма и скорости карбонизации окиси кальция в зависимости от ее природы, предварительной термической обработки, концентрации двуокиси углерода и наличия паров воды в газах.

Опыты проводили с окисью кальция, полученной прокаливанием известняка (состав: CaCO_3 — 85,7; MgCO_3 — 1,3; CaSO_4 — 0,7; R_2O_3 — 0,5; SiO_2 + нерастворимые — 12,1%); мела (состав: CaCO_3 — 96,5; MgCO_3 — 0,5; R_2O_3 — 0,15, нерастворимые — 2,7%) и химически чистого препарата.

Термографический анализ проводили на установке ФРУ-64 с автоматической скоростью нагрева, равной 7—8 град/мин. Вес исследуемых образцов составлял 1,5—2 г. Снятие термограмм в токе фильтрующегося газа осуществляли по известной методике [6].

Кинетический и термогравиметрический анализ осуществляли на установке, которая состояла из двух вертикальных трубчатых печей: реакционной и вспомогательной для получения CaO и предварительной термической обработки ее. Изменение веса вещества контролировали с помощью торсионных весов типа ВТ-200 с чувствительностью 0,1 мг. Навеску образца перед опытом выдерживали при температуре опыта во вспомогательной печи в течение 15 мин., после чего переносили в реакционную печь. Предварительную термическую обработку проводили в интервале температур 900—1200°С. Температуру в реакционной печи поддерживали в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$. Величина навески не превышала 0,09 г. Скорость газов в реакционном объеме составляла 17—20 см/мин.

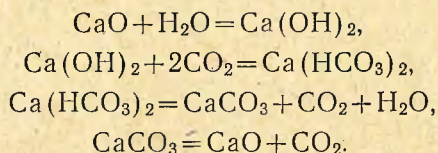
* Сообщение 4 из серии работ «Сухой известковый метод очистки топочных газов ТЭЦ от сернистого ангидрида».

Насыщение парами воды CO_2 осуществляли барбатажом газа через нагретую до температуры $70\text{--}75^\circ\text{C}$ воду. Влажность газов при этом составляла $226,5\text{ г/м}^3$.

ИК-спектрограммы снимались на спектрометре ИКС-14А. Образцы готовились методом растирания в вазелиновом масле с последующим нанесением на пластинки.

На рис. 1 приведены дифференциальные кривые систем CaO--CO_2 и $\text{CaO--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$. На термограмме карбонизации CaO сухим углекислым газом имеются два эффекта. Экзотермический эффект при 560°C обусловлен образованием карбоната кальция, что подтверждается данными ИК-спектроскопического анализа по характерным максимумам поглощения для иона CO_3^{2-} при 1440 см^{-1} и 820 см^{-1} [7]. Вторым эффектом — эндотермический — при 880°C соответствует разложению CaCO_3 . Все дифференциальные кривые образования CaCO_3 при поглощении двуокиси углерода CaO мел, CaO изв. и CaO х. ч.* одинаковы и различаются лишь величинами эффектов при 560°C .

На термограмме системы $\text{CaO--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ имеются три экзотермических и один эндотермический эффекты. Первый экзотермический эффект при $105\text{--}396^\circ\text{C}$ вызван образованием гидроксида кальция. Для доказательства этого была снята термограмма системы $\text{CaO--H}_2\text{O--N}_2$ (см. рис. 1) и ИК-спектрограмма продуктов реакции после эффекта $105\text{--}396^\circ\text{C}$, на которой максимумы поглощения 3570 см^{-1} относятся к колебаниям группы OH^- . Вторым эффектом при 530°C обязан разложению Ca(OH)_2 , а третий — при 660° соответствует образованию бикарбоната кальция. Чтобы подтвердить его образование был синтезирован $\text{Ca(HCO}_3)_2$ по известной методике [8] и сняты термограмма и ИК-спектр. Совпадение максимумов поглощения ($1420, 1380\text{ см}^{-1}$) на ИК-спектрограммах продукта реакции при 660° и синтезированного бикарбоната кальция с литературными данными [7, 9] еще раз подтвердили это. Таким образом, на основании изложенного процесс карбонизации в присутствии паров воды может быть описан следующими реакциями:



На рис. 2 представлены экспериментальные кинетические кривые для системы CaO--CO_2 . Для системы $\text{CaO--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ они имеют такой

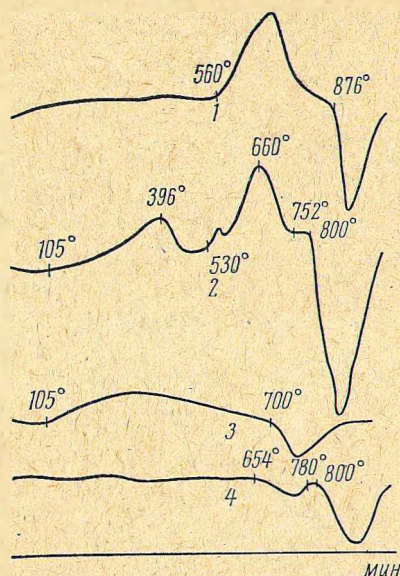


Рис. 1. Дифференциальные кривые термограмм для систем:

1 — CaO--CO_2 ; 2 — $\text{CaO--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$; 3 — $\text{CaO--H}_2\text{O}$; 4 — $\text{Ca(HCO}_3)_2$.

* Здесь и ниже CaO мел, CaO изв. и CaO х. ч. — окись кальция, полученная из мела, известняка и химически чистого препарата.

же вид и различаются лишь величиной степени карбонизации при прочих одинаковых условиях. Из рис. 2 видно, что наибольшая степень карбонизации у СаО мел, а у СаО изв. и СаО х. ч. величины степени карбонизации отличаются незначительно.

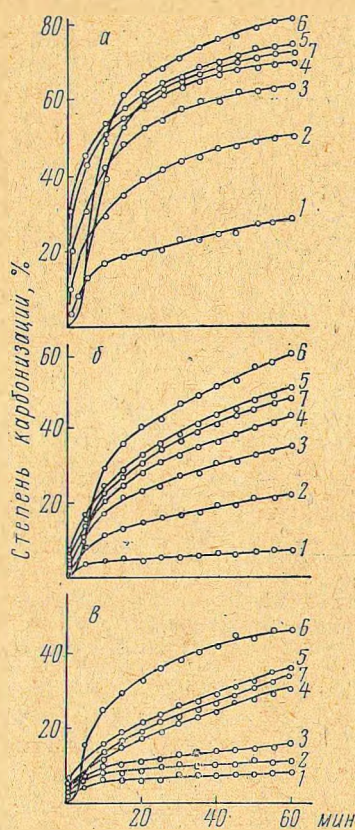


Рис. 2. Зависимость степени карбонизации окиси кальция от продолжительности опыта для СаО мел (а), СаО изв. (б) и СаО х. ч. (в) при температуре:

1 — 575° С; 2 — 625° С; 3 — 675° С; 4 — 700° С; 5 — 750° С; 6 — 800° С; 7 — 850° С.

Наблюдаемое уменьшение степени карбонизации при 850°С объясняется тем, что при температурах выше 800°С начинается процесс декарбонизации, скорость которого достигает значительных величин [10]. На изотермических кривых карбонизации при 800° и 850° наблюдается инкубационный период, наличие которого наблюдал ранее Нич [3]. Однако, S-образный характер этих изотерм еще не говорит об автокатализе процесса. Более вероятно, что в этом случае поверхность тригональной окиси кальция покрывается кубической структурой, химически менее активной, так как уже при температуре 800°С начинается переход тригональной структуры в кубическую [10]. Пока карбонизируется кубическая структура СаО, процесс карбонизации несколько задерживается. Величина же инкубационного периода зависит от времени предварительной термической обработки.

Зависимость скорости карбонизации от температуры, природы окисла и присутствия паров воды изучалась нами. Из полученных данных видно, что скорость карбонизации уменьшается в ряду СаО мел, СаО изв. и СаО х. ч. Снижение скорости при температуре 850°С вызвано началом процесса декарбонизации. В присутствии паров воды наблюдается общее уменьшение скорости. Только при относительно низких температурах (550—625°С) скорость карбонизации при наличии паров воды в газах несколько выше, чем при карбонизации СаО сухим СО₂. Это некоторое увеличение скорости вызвано

образованием промежуточного продукта — бикарбоната кальция, относительно устойчивого соединения, что хорошо согласуется с данными Ерофеева [11].

Полученные кинетические данные удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса. Для расчета кажущейся энергии активации процесса карбонизации окиси кальция различной природы использовался метод наименьших квадратов [12]. Кажущаяся энергия активации для СаО х. ч. равна 9,55 ккал/моль, для СаО изв. — 12,2 ккал/моль и для СаО мел — 14,0 ккал/моль.

Как видно из данных термографического и кинетического анализа, скорость и степень карбонизации зависят от природы окиси кальция.

В табл. 1 приведены результаты термогравиметрических исследо-

ваний зависимости максимума степени карбонизации CaO от ее природы и предварительной термической обработки. Наибольшей активностью обладает CaO мел, что объясняется ее большей объемной массой и пористостью [10] по сравнению с CaO изв. и CaO х. ч. Предварительная термическая обработка мало влияет на CaO х. ч. и CaO изв. для обоих

Таблица 1

Зависимость максимальной степени карбонизации окиси кальция от ее природы и температуры термической обработки (продолжительность термообработки 30 мин.)

Вид окисла, система	Степень карбонизации при температуре, %			
	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
CaO мел—CO ₂	54	64,4	62,6	7,0
CaO мел—CO ₂ —H ₂ O	43	52,8	49,5	2,5
CaO изв.—CO ₂	16	16,4	15,5	1,2
CaO изв.—CO ₂ —H ₂ O	10	10,5	9,6	0,9
CaO х. ч.—CO ₂	13	13,2	12,5	0,9
CaO х. ч.—CO ₂ —H ₂ O	7,3	7,6	6,8	0,5

систем. Так, при температуре термической обработки CaO изв. 900°—1100°C степень карбонизации изменяется от 16 до 15,5%. В случае предварительной температурной обработки при 1200°C и выше карбонизация практически не наблюдается, так как уже при температуре выше 1100°C начинается спекание CaO [10]. При карбонизации CaO мел с предварительной термической обработкой в интервале температур 900°—1000°C происходит увеличение степени карбонизации, так как в этом интервале температур возникает крупнопористая структура CaO мел [10]. Возникновение крупных пор облегчает проникновение молекул CO₂ внутрь частиц твердой фазы, и несмотря на некоторое уменьшение удельной поверхности наблюдается увеличение степени карбонизации вследствие меньшего диффузионного сопротивления крупнопористой структуры по сравнению с мелкопористой. Все вышеуказанные закономерности характерны и для системы CaO—CO₂—H₂O. Опытные данные по зависимости степени карбонизации от предварительной температурной обработки хорошо согласуются со взглядами Павлюченко, Гилевич и Продана [13] на реакционную способность твердого тела.

Экспериментальные результаты зависимости степени карбонизации в первые 5 мин. при температуре 700°C от концентрации двуокиси угле-

Таблица 2

Зависимость степени карбонизации (1%) от концентрации двуокиси углерода в газовой фазе (температура 700°C)

Вид окисла, система	Концентрация, %									
	5		10		15		50		100	
	Минуты									
	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5
CaO мел—CO ₂	7,5	10,6	16,0	22,3	20	24,6	30,4	34,8	38,0	44,2
CaO мел—CO ₂ —H ₂ O	7	16,9	8,8	20,0	10,2	21,3	15,8	24,2	16,0	24,3
CaO изв.—CO ₂	3	6,2	8,9	11,5	11,8	13,5	13,2	15,2	13,8	16,0
CaO изв.—CO ₂ —H ₂ O	3,5	8,5	6,8	11,8	7,6	13,0	7,9	15,5	8,1	15,8
CaO х. ч.—CO ₂	0,9	1,0	3,9	5,5	6,0	7,2	7,6	9,0	8,0	9,1
CaO х. ч.—CO ₂ —H ₂ O	1,3	3,0	2,9	6,0	3,2	7,0	5,0	8,2	5,2	8,4

рода сведены в табл. 2. Эти данные показывают, что степень карбонизации для систем $\text{CaO}-\text{CO}_2$ и $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ зависит от концентрации CO_2 лишь в интервале концентраций 5—15%. Для CaO мел при карбонизации сухим углекислым газом и его концентраций в газах 5—100% наблюдается общий рост степени карбонизации от 7,5 до 44,2%. В присутствии паров воды в газе при концентрации CO_2 10—15% замечено снижение степени карбонизации в первые 5 мин. Это должно положительно отразиться на увеличении степени сероочистки при сухом известковом способе за счет увеличения количества свободной окиси кальция.

Выводы

1. Окись кальция х. ч. и полученная из известняка и мела начинает взаимодействовать с CO_2 при температуре 560°C, а в присутствии паров воды — при 540°C. Существенную роль при карбонизации CaO влажным CO_2 играет стадия образования бикарбоната кальция.

2. Присутствие паров воды в газе снижает скорость и степень карбонизации.

3. Предварительная термическая обработка при температуре 900—1100°C окиси кальция не оказывает заметного влияния на степень и скорость карбонизации за исключением CaO мел.

4. Реакция взаимодействия CaO с CO_2 с парами воды и без них протекает без автокатализа.

5. Наибольший рост степени карбонизации при увеличении содержания CO_2 в газах наблюдается в интервале концентраций 5—15%.

Литература

- [1] А. Н. Кетов, В. В. Печковский. Авт. свид. СССР № 168 837, кл. 26а, бюлл. 5 от 4. 03.1965. [2] E. H. Baker. I. Chem. Soc., February, 464 (1962). [3] W. Nitsch. Z. Elektrochem., 66, 8—9, 703 (1962). [4] R. Jagitsch. Ark. Kemi Mineral. Geol. (A), 15, 17, 89 (1942). [5] В. А. Шушунов, К. Г. Федяков. Уч. зап. ГГУ. Химия, 32, 13 (1958). [6] А. Н. Кетов, В. В. Печковский. Сб.: Физико-химический анализ. Новосибирск, 1963, 209. [7] A. Miller, H. Wilkens. Analyt. Chem., 24, 1253 (1952). [8] Naray—Szabo. Anorg. Chem, V.11. Berlin, 1962. [9] А. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1962. [10] А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. Минеральные вяжущие вещества. М., 1966. [11] Б. В. Ерофеев. Сб.: Катализ в высшей школе. Минск, 1962. [12] Л. М. Батунер, М. Е. Позин. Математические методы в химической технике. Л., 1960. [13] М. М. Павлюченко, М. Н. Гилевич, Е. А. Продан. Сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск, 1965, 7.