

<https://doi.org/10.21122/1029-7448-2026-69-4-342-355>

УДК 549.742.121+662.765

Расчетно-экспериментальное исследование сорбции углекислого газа с применением доломита

С. В. Василевич¹⁾, С. О. Стойко¹⁾, К. К. Кадирбекова²⁾

¹⁾Белорусская государственная академия авиации (Минск, Республика Беларусь),

²⁾Ташкентский государственный транспортный университет
(Ташкент, Республика Узбекистан)

Реферат. На сегодняшний день в промышленно развитых странах продолжают совершенствовать такие направления переработки биомассы, как пиролиз, газификация, ожижение. Среди современных технологий энергетического использования растительной биомассы наиболее универсальной, эффективной и дешевой является термохимическая конверсия методом пиролиза. Актуальное направление развития энергетики Республики Беларусь – широкое использование древесного биотоплива, а наиболее перспективное – бескислородная термохимическая конверсия биомассы. Разработка и внедрение нового энергоэффективного оборудования термохимической конверсии древесной биомассы позволят снизить энергетическую зависимость, а также уменьшить негативное влияние энергетической отрасли на окружающую среду. Использование в количестве, не превышающем ее ежегодный прирост, нейтрально в отношении выбросов диоксида углерода в атмосферу, что способствует снижению выбросов этого парникового газа, а следовательно, соответствует решению предотвращения экологической катастрофы на планете. Пиролиз позволяет получать качественное, экологически безопасное твердое, жидкое и газообразное топливо практически из любого сырья, содержащего органические углеводородные компоненты. Один из существенных недостатков процесса термохимической конверсии биомассы – образование большого количества диоксида углерода, составляющего при определенных условиях до 50 % объема получаемого газа. Следствие этого – невысокая теплотворная способность продуктов термохимической конверсии, что существенно снижает эффективность данного процесса. С точки зрения баланса CO₂ в природе, биомасса является нейтральным топливом, однако для увеличения удельной теплоты сгорания топливных газов необходима их очистка от CO₂. Кроме увеличения теплоты сгорания, удаление CO₂ приводит к снижению затрат на транспортировку и предохраняет трубопроводы от коррозии. Полная очистка топливных газов от CO₂ способна значительно повысить их теплотворную способность.

Ключевые слова: биомасса, доломит, пиролиз, углекислый газ, карбонизация, кинетика, механизм реакции, энергия активации, предэкспонента

Для цитирования: Василевич, С. В. Расчетно-экспериментальное исследование сорбции углекислого газа с применением доломита / С. В. Василевич, С. О. Стойко, К. К. Кадирбекова // *Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ*. 2026. Т. 69, № 4. С. 342–355. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2026-69-4-342-355>

Адрес для переписки

Василевич Сергей Владимирович
Белорусская государственная академия авиации
ул. Уборевича, 77,
220096, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 249-97-65
svasilevich@yandex.ru

Address for correspondence

Vasilevich Sjarhei V.
Belarusian State Academy of Aviation
77, Uborevich str.,
220096, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 249-97-65
svasilevich@yandex.ru

Computational and Experimental Study of Carbon Dioxide Sorption Using Dolomite

S. V. Vasilevich¹⁾, S. O. Stoiko¹⁾, K. K. Kadirbekova²⁾

¹⁾Belarusian State Academy of Aviation (Minsk, Republic of Belarus),

²⁾Tashkent State Transport University (Tashkent, Republic of Uzbekistan)

Abstract. Nowadays, such areas of biomass processing as pyrolysis, gasification, and liquefaction continue to be improved in industrialized countries. Among modern technologies for the energy use of plant biomass, thermochemical conversion by pyrolysis is the most versatile, efficient, and cost-effective. A promising area for the development of the energy sector in the Republic of Belarus is the widespread use of wood biofuels, while the most promising one is oxygen-free thermochemical conversion of biomass. The development and implementation of new energy-efficient equipment for the thermochemical conversion of wood biomass will provide a reduction of energy dependence and mitigate of the negative impact of the country's energy sector on the environment. The use of it in an amount not exceeding its annual increase is neutral with respect to carbon dioxide emissions into the atmosphere, which contributes to reducing emissions of this greenhouse gas, and therefore corresponds to the solution of preventing an environmental catastrophe on the planet. Pyrolysis makes it possible to obtain high-quality, environmentally friendly solid, liquid and gaseous fuels from almost any raw material containing organic hydrocarbon components. One of the significant disadvantages of the thermochemical conversion of biomass is the formation of large amount of carbon dioxide, which under certain conditions can account for up to 50 % of the volume of the gas being obtained. This results in a low calorific value of the thermochemical conversion products, significantly reducing the efficiency of the process. Biomass is a neutral fuel in terms of the CO₂ balance in nature. However, to increase the specific heat of combustion of fuel gases, CO₂ removal is necessary. In addition to increasing the heat of combustion, CO₂ removal reduces transportation costs and protects pipelines from corrosion. Complete CO₂ removal from fuel gases can significantly increase their calorific value.

Keywords: biomass, dolomite, pyrolysis, carbon dioxide, carbonization, kinetics, reaction mechanism, activation energy, pre-exponential factor

For citation: Vasilevich S. V., Stoiko S. O., Kadirbekova K. K. (2026) Computational and Experimental Study of Carbon Dioxide Sorption Using Dolomite. *Energetika. Proc. CIS Higher Educ. Inst. and Power Eng. Assoc.* 69 (4), 342–355 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2026-69-4-342-355>

Введение

Топливные газы, полученные путем пиролиза биомассы, могут существенно отличаться по своим параметрам в зависимости от условий протекания процесса [1, 2]. Как известно, с ростом температуры процесса пиролиза увеличивается выход газообразных продуктов, что наряду с падением теплотворной способности газов приводит к существованию некоторого оптимального температурного режима. В то же время очистка пиролизных газов от CO₂ может повысить их теплотворную способность до теплотворной способности природного газа, что в свою очередь позволит использовать уже существующие тепловые машины для выработки электрической и тепловой энергии.

В настоящее время существует ряд способов удаления CO₂, которые традиционно использовали для повышения качества отходящих (топочных) газов и в процессах очистки в промышленном производстве аммиака и водорода. В промышленности нашли применение следующие способы удаления углекислого газа: химическое растворение, физическое растворе-

ние, поглощение с образованием карбонатов, адсорбция, разделение на мембранах, криогенные технологии [3].

Результаты экспериментальных исследований специалистов разных стран позволяют заключить, что данную проблему можно решить путем связывания CO_2 по реакции $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$ с использованием природных доломитов в качестве источника CaO [4–8].

Доломит является ископаемым минеральным сырьем, используемым в цементной промышленности, химическом производстве как сорбент и катализатор при очистке топливных газов [9–13]. Последнее применение доломита в настоящее время вызывает повышенный интерес у энергетиков, поскольку загрязненность генераторных газов является основным препятствием на пути создания дешевых и эффективных когенерационных установок [12–14].

Республика Беларусь располагает большими запасами растительной биомассы [15] и природных доломитов [16], что способствует производству топлива для двигателей внутреннего сгорания и других тепловых машин с применением технологий термохимической конверсии биомассы. Как известно, природный доломит является минералом двойного карбоната $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, содержащим также примеси свободного карбоната кальция CaCO_3 , окислов железа, алюминия и других элементов [17]. В процессе выдержки доломита на протяжении примерно 30 мин и выше при температуре порядка 1000 К происходят полное разложение (отжиг) соединений $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и CaCO_3 с выходом CO_2 в газовую фазу и, следовательно, превращение исходного сырья в смесь оксидов кальция, магния, железа, алюминия и т. д. [18].

Кинетика реакции взаимодействия CO_2 с отожженным доломитом зависит от размера и состава его частиц, условий отжига, проведения исследования и других факторов. Невозможность напрямую применять технологии по связыванию CO_2 доломитом, разработанные в других странах, требует экспериментального изучения собственных природных доломитов. Последнее и определяет актуальность как разработки технологий термохимической конверсии биомассы, так и технологий по очистке полученных продуктов от CO_2 , что в свою очередь указывает на важность исследования кинетики взаимодействия диоксида углерода и оксида кальция.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований карбонизации отожженного доломита путем сорбции CO_2 из пиролизных газов, полученных при термохимической конверсии древесной биомассы.

Цель работы – разработка модели сорбции CO_2 отожженным доломитом и определение механизмов и макрокинетических характеристик реакций поглощения и выделения CO_2 из доломита.

Метод экспериментального исследования

Опыты по кинетике реакции взаимодействия CO_2 с отожженным доломитом проводились на экспериментальной установке (рис. 1), включающей баллон 1 с азотом, пиролизный реактор 2, фильтр 4, конденсатор 5 и камеру 8 очистки пиролизных газов от CO_2 .

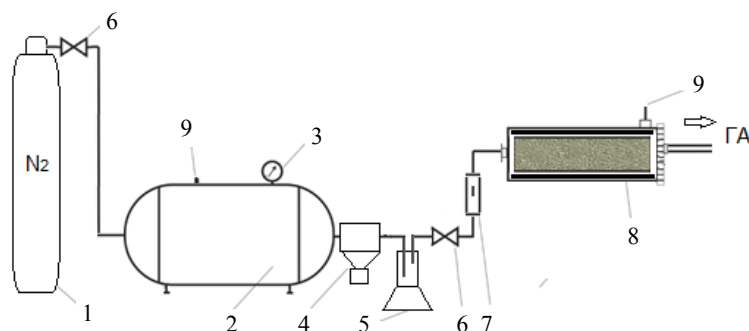


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по исследованию сорбции CO_2 отожженным доломитом: 1 – баллон с азотом; 2 – пиролизный реактор; 3 – манометр; 4 – фильтр; 5 – конденсатор; 6 – регулировочный вентиль; 7 – ротаметр; 8 – камера очистки пиролизного газа от CO_2 ; 9 – термопара

Fig. 1. Diagram of the experimental setup for studying CO_2 sorption by annealed dolomite: 1 – nitrogen cylinder; 2 – pyrolysis reactor; 3 – pressure gauge; 4 – filter; 5 – condenser; 6 – regulating valve; 7 – rotameter; 8 – CO_2 removal chamber for pyrolysis gas purification; 9 – thermocouple

Пиролизный реактор оснащен электрическим нагревателем, позволяющим поддерживать температуру в реакторе до 1273 К. Для контроля температур на реактор установлена термопара, подключенная к измерителю-регулятору температур «Сосна-002» 4, обеспечивающие возможность работы при измерении температур до 1373 К с точностью до $\pm 0,01$ К. Для контроля давления имеется манометр.

Камера представляет собой две цилиндрические емкости с различными диаметрами, расположенные соосно. Диаметр внутреннего цилиндра 80 мм, внешнего – 135 мм. Длина внутреннего цилиндра 200 мм, наружного – 250 мм. Торцевые поверхности внутреннего цилиндра представляют собой сетку из нержавеющей стали размером ячеек 1 мм. Во внутренний цилиндр засыпается отожженный доломит. Высота слоя засыпки составляет 500 мм, толщина – 120 мм. Камера 8 оснащена электрическим нагревателем (располагается между внутренним и наружным цилиндрами) и термопарой 9 для поддержания и контроля необходимых температурных режимов.

Содержание CO_2 в пиролизном газе на выходе из камеры 8 измерялось с помощью газоанализатора «Дэкос» 5, позволяющего измерять состав газовых смесей, температуру, давление, скорость течения, объемный расход с относительной погрешностью концентраций отдельных компонентов ± 5 %, температуры ± 2 К, давления ± 1 отн. %, скорости потока $\pm 0,01$ м/с. Расход пиролизных газов измерялся при помощи ротаметра 7 типа РМ (ГОСТ 13045–81).

Вход камеры соединялся с подводящим каналом, по которому из пиролизного реактора через фильтр и конденсатор поступал пиролизный газ.

В качестве сырья для получения пиролизных газов использовалась древесная щепка (береза) с размером частиц $17 \times 8 \times 6$ мм при атмосферном давлении, различных температурах и времени пиролиза. Влажность древесины составляет 14,2 %. Плотность древесины $506,4 \text{ кг/м}^3$, зольность 0,23 %.

Влажность определялась с помощью влагомера «Фауна-М» (изготовитель ООО «Лента», РФ).

Доломит использовался в виде щебня размером около 5 мм, предварительно отожженного при температуре 1273 К в течение 2 ч.

В ходе экспериментов температуры в пиролизном реакторе и в камере очистки пиролизного газа от CO_2 выдерживались одинаковыми (823, 873, 973, 1023, 1073, 1103 и 1143 К). Пиролизный реактор и камера очистки выводились на требуемый температурный режим с помощью электрических нагревателей, при этом реактор и камера оставались пустыми. Затем реактор загружался древесным сырьем – примерно 1,5 кг. С помощью вентилей и ротаметра выставлялся постоянный расход газа (смесь пиролизного газа и азота из баллона), который составлял 10 л/ч. Расход газа контролировался и корректировался в течение всего эксперимента. Поскольку в ходе пиролиза древесины начинал выделяться пиролизный газ, а так как общий расход газовой смеси должен быть постоянным, подачу азота при этом необходимо снижать. Газовая смесь, включающая в себя пиролизный газ и азот, проходит через фильтр и конденсатор, где охлаждается и очищается от смол, потом поступает в камеру очистки. Но так как камера очистки не загружена отожженным доломитом, сорбция CO_2 не происходит. После камеры очистки газовая смесь поступает к газоанализатору, где производится непрерывный замер расхода газа и процентное содержание CO_2 .

После того как пиролиз древесины завершится (содержание CO_2 приблизится к нулю), открывали пиролизный реактор и выгружали твердые остатки (уголь). Далее в камеру очистки загружали отожженный доломит (около 2 кг), а в пиролизный реактор – древесное сырье (1,5 кг). Эксперимент повторяли в присутствии отожженного доломита.

Результаты и обсуждение

Графики изменения процентного содержания CO_2 в составе газовой смеси по времени для температур 823, 873, 973, 1023, 1073, 1103 и 1143 К приведены на рис. 2.

Из графиков видно, что в отсутствие доломита процентное содержание CO_2 быстро увеличивается, что соответствует началу пиролиза древесины и, как следствие, увеличению концентрации CO_2 в газовой смеси. Далее после достижения максимального значения процентной доли CO_2 снижается до тех пор, пока не достигает значений, близких к нулю. Этот момент характеризуется окончанием процесса пиролиза и выделения пиролизных газов, в составе которых есть CO_2 . Однако в присутствии отожженного доломита наблюдается снижение содержания CO_2 в смеси уже на стадии пиролиза. Кривые графиков располагаются ниже, чем графики, соответствующие аналогичным условиям, но без наличия отожженного доломита. Это указывает на сорбцию CO_2 и, как следствие, карбонизацию доломита. Однако на стадии окончания пиролиза древесины (момент «падения» кривых для случая отсутствия доломита) наблюдается увеличение содержания CO_2 в газовой смеси, затем – падение концентрации CO_2 до нуля.

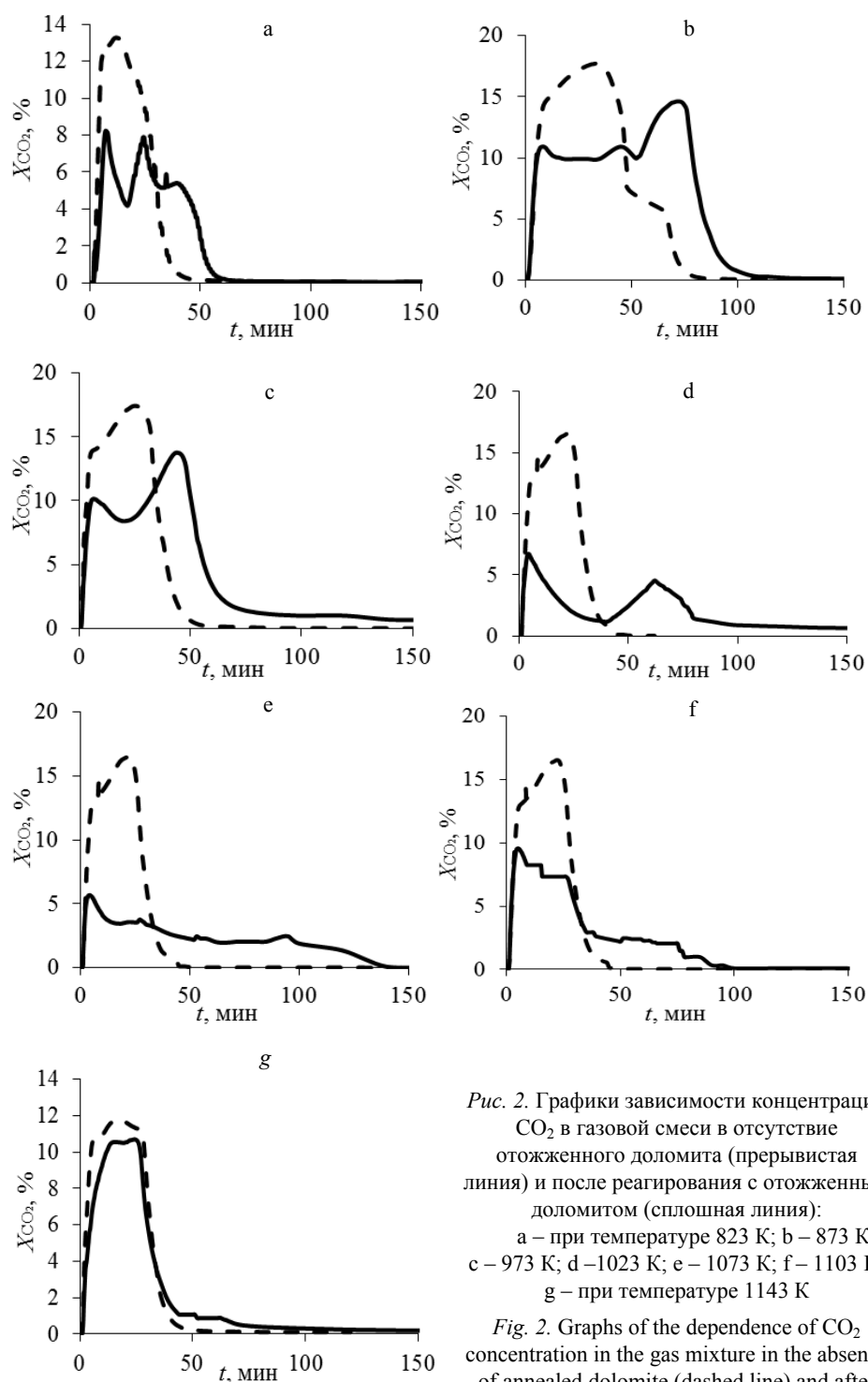


Рис. 2. Графики зависимости концентрации CO_2 в газовой смеси в отсутствие отожженного доломита (прерывистая линия) и после реагирования с отожженным доломитом (сплошная линия): а – при температуре 823 К; б – 873 К; с – 973 К; д – 1023 К; е – 1073 К; ф – 1103 К; г – при температуре 1143 К

Fig. 2. Graphs of the dependence of CO_2 concentration in the gas mixture in the absence of annealed dolomite (dashed line) and after reaction with annealed dolomite (solid line): а – at a temperature of 823 К; б – at a temperature of 873 К; с – at a temperature of 973 К; д – at a temperature of 1023 К; е – at a temperature of 1073 К; ф – at a temperature of 1103 К; г – at a temperature of 1143 К

Для анализа полученных результатов допустим, что при нагреве доломита в среде газовой смеси, содержащей CO_2 , одновременно протекают две независимые реакции:

– прямая (термическое разложение доломита) [19–21]



– обратная реакция (карбонизация CaO и MgO)



Степень завершенности прямой и обратной реакций определяется как:

$$\alpha_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} - m_t}{m_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} - m_{\text{CaOMgO}}}; \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{обр}} = \frac{m_t - m_{\text{CaOMgO}}}{m_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} - m_{\text{CaOMgO}}}. \quad (2)$$

Здесь m_t – масса доломита к моменту времени t , кг; $m_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ – то же доломита до отжига, кг; m_{CaOMgO} – то же полностью отожженного доломита, кг,

$$m_{\text{CaOMgO}} = \frac{\mu_{\text{CaOMgO}}}{\mu_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}} m_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}, \quad (3)$$

$\mu_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ – молекулярная масса исходного доломита, кг/моль; μ_{CaOMgO} – то же отожженного доломита, кг/моль.

В процессе протекания прямой реакции происходит выделение CO_2 и, как следствие, повышение концентрации CO_2 в газовой смеси, обратной реакции – поглощение CO_2 из газовой смеси с уменьшением концентрации CO_2 в газе.

Если скорость разложения ограничивается кинетикой двух независимых химических процессов (1), (2), то изменение массы компонентов описывается уравнениями:

$$\frac{dm_{(1)}}{dt} = \frac{d\alpha_{\text{пр}}}{dt} (m_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} - m_{\text{CaOMgO}}); \quad (4)$$

$$\frac{dm_{(2)}}{dt} = \frac{d\alpha_{\text{обр}}}{dt} (m_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} - m_{\text{CaOMgO}}). \quad (5)$$

Значение $dm_{(1)}/dt$ соответствует изменению массы твердого компонента ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$) и равно массе CO_2 , выделенной из доломита в единицу времени, кг/мин.

Значение $dm_{(2)}/dt$ равно массе CO_2 , поглощенного доломитом из газовой смеси в единицу времени, кг/мин.

Тогда концентрацию CO_2 в газовой смеси определим по формуле

$$X_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2}^0 + \frac{1}{G_r} \cdot \left[\frac{dm_{(1)}}{dt} - \frac{dm_{(2)}}{dt} \right] \cdot 100 \%, \quad (6)$$

где $X_{\text{CO}_2}^0$ – концентрация CO_2 в газовой смеси до реакции с доломитом (в данном случае $X_{\text{CO}_2}^0$ – концентрация CO_2 в газовой смеси, полученной

в ходе эксперимента без участия доломитовой засыпки в камере очистки), %; G_r – массовый расход газовой смеси, кг/мин.

Так как доломит предварительно был отожжен, темп протекания прямой реакции напрямую зависит от степени завершенности обратной реакции. Тогда уравнение (6) с учетом выражений (4) и (5) можно записать следующим образом:

$$X_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2}^0 + \frac{(m_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2} - m_{\text{CaOMgO}}) \left(\alpha_{\text{обр}} \frac{d\alpha_{\text{пр}}}{dt} - \frac{d\alpha_{\text{обр}}}{dt} \right)}{G_r} \cdot 100 \%. \quad (7)$$

В ходе анализа данных экспериментов выявлено, что наилучшим образом прямая реакция описывается моделью Аврами – Ерофеева [22–24]

$$\alpha_{\text{пр}} = 1 - \exp \left[- (k_{\text{пр}} t)^n \right], \quad (8)$$

где $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции, мин^{-1} ; t – время протекания реакции, мин; n – степенной показатель (в данном случае $n = 4$).

Тогда $\frac{d\alpha_{\text{пр}}}{dt}$ определяется как

$$\frac{d\alpha_{\text{пр}}}{dt} = 4k_{\text{пр}}^4 t^3 \exp \left[- (k_{\text{пр}} t)^4 \right]. \quad (9)$$

Обратная реакция описывается моделью Аврами – Ерофеева со степенным показателем $n = 2,5$:

$$\alpha_{\text{обр}} = 1 - \exp \left[- (k_{\text{обр}} t)^{2,5} \right]; \quad (10)$$

$$\frac{d\alpha_{\text{обр}}}{dt} = 2,5 k_{\text{обр}}^{2,5} t^{1,5} \exp \left[- (k_{\text{обр}} t)^{2,5} \right]. \quad (11)$$

Здесь $k_{\text{обр}}$ – константа скорости обратной реакции, мин^{-1} .

Константы скорости прямой и обратной реакций определяется по уравнению Аррениуса:

$$k_{\text{пр}} = A_{\text{пр}} \exp \left[- \frac{E_{\text{пр}}}{R \cdot T} \right]; \quad k_{\text{обр}} = A_{\text{обр}} \exp \left[- \frac{E_{\text{обр}}}{RT} \right], \quad (12)$$

где $E_{\text{пр}}$, $E_{\text{обр}}$ – энергии активации прямой и обратной реакции, Дж/моль; $A_{\text{пр}}$, $A_{\text{обр}}$ – предэкспоненты прямой и обратной реакции, мин^{-1} ; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К.

В ходе анализа полученных экспериментальных данных определено, что $E_{\text{пр}}$ и $A_{\text{пр}}$ зависят от температуры, кроме того, $A_{\text{пр}}$ зависит от концентрации CO_2 в газовой смеси на входе в камеру очистки:

$$A_{\text{пр}} = (1 - X_{\text{CO}_2}^0) \cdot \exp [13,651 + 0,0032T]; \quad E_{\text{пр}} = 203,62T - 28438. \quad (13)$$

Это объясняется тем, что доломит представляет собой смесь магнезита и кальцита. В области температур порядка 900 К и выше магнезит пол-

ностью распадается до оксида магния и диоксида углерода [20]. А при температурах выше 900 К начинается активное разложение кальцита с образованием СаО и СО₂. Энергия активации термического разложения магнетита ниже, чем энергия активации термического разложения кальцита. Поэтому суммарные значения предэкспоненты и энергии активации доломита при низких температурах (порядка 823 К) ближе к соответствующим значениям A и E разложения магнетита, а с увеличением температуры и, как следствие, повышением доли участия кальцита в процессе разложения доломита, предэкспонента и энергия активации изменяются (увеличиваются) и стремятся к значениям, соответствующим реакции разложения кальцита.

Ранее было определено, что энергия активации магнетита, входящего в состав доломита, составляет 142700 Дж/моль, а энергия активации кальцита – 203000 Дж/моль [25, 26]. Эти значения хорошо согласуются с расчетными значениями энергии активации, полученными по формуле (13). Так, при температуре 823 К энергия активации разложения доломита равна 138000 Дж/моль, а при 1143 К – 201500 Дж/моль.

Для случая обратной реакции на значение предэкспоненты значительно влияет концентрация СО₂ в газовой смеси на входе в камеру очистки, в то время как влияние температуры незначительно:

$$A_{\text{обр}} = X_{\text{CO}_2}^0 \cdot 9,36.$$

Значения энергий активации обратной реакции $E_{\text{обр}}$ не зависят от температуры и равны 32000 Дж/моль

Это согласуется со значениями энергии активации, установленными авторами исследования [27], а также другими исследователями [28, 29]. По данным [28], энергия активации обратной реакции на стадии, контролируемой химическим взаимодействием СО₂ и СаО, составляет 31,78 кДж/моль. Это значение авторы [28] получили на основании экспериментальных исследований, выполненных в области 773–1123 К. Авторы [29] изучали процесс карбонизации СаО в области 773–873 К и определили значение энергии активации обратной реакции (30,2 кДж/моль) на стадии, контролируемой химическим взаимодействием.

Подставив уравнения (8)–(14) в (7), получим выражение для расчета концентрации СО₂ в газовой смеси

$$\begin{aligned} X_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2}^0 + \frac{m_{\text{CaOMgO}}}{G_r} \left(\frac{\mu_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}}{\mu_{\text{CaOMgO}}} - 1 \right) \times \\ \times \left[\left(1 - \exp \left[- (k_{\text{обр}} t)^{2,5} \right] \right) 4k_{\text{пр}}^4 t^3 \exp \left[- (k_{\text{пр}} t)^4 \right] - \right. \\ \left. - 2,5k_{\text{обр}}^{2,5} t^{1,5} \exp \left[- (k_{\text{обр}} t)^{2,5} \right] \right] \cdot 100 \%. \end{aligned} \quad (14)$$

На рис. 3 приведены сравнительные графики изменения концентрации СО₂, полученные экспериментальным и расчетным путем. Видно, что кривые, полученные расчетным путем с помощью предложенной модели, хорошо согласуются с результатами экспериментов. Отсутствие сглаженно-

сти расчетных графиков (в сравнении с экспериментальными) объясняется небольшими изменениями расхода $X_{\text{CO}_2}^0$ газовой смеси, исключить которые в ходе эксперимента не было возможности.

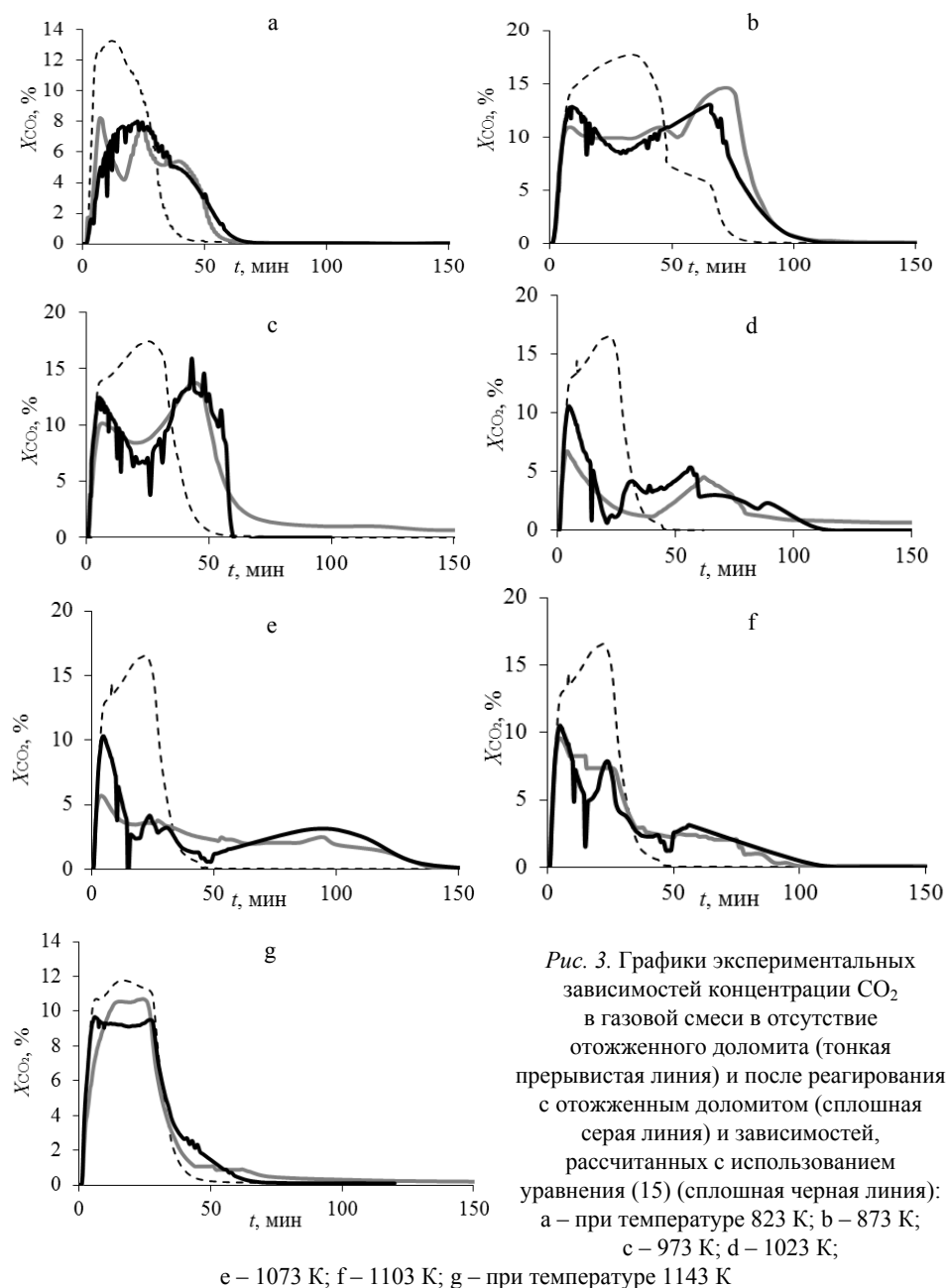


Fig. 3. Graphs of experimental dependences of CO_2 concentration in the gas mixture in the absence of annealed dolomite (thin dashed line) and after reaction with annealed dolomite (solid gray line) as well as dependences calculated using equation (15) (solid black line): а – at a temperature of 823 K; б – 873 K; в – 973 K; д – 1023 K; е – 1073 K; ф – 1103 K; г – at a temperature of 1143 K

В то же время одновременный учет прямой и обратной реакций, а также влияние температур и состава исходной газовой смеси на макрокинетические параметры приводит к результату расчета процентного содержания CO_2 , делая его качественно достоверным.

ВЫВОДЫ

1. Выполнено расчетное и экспериментальное исследование процесса сорбции углекислого газа с применением отожженного доломита. Получены новые экспериментальные данные кинетики прямой $\text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2 = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и обратной $\text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2 = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ реакций, выполненных в изотермических условиях при температурах 823, 873, 973, 1023, 1073, 1103 и 1143 К.

2. Установлено, что кинетика прямой и обратной реакций описывается моделью Аврами – Ерофеева и характеризуется наличием типичных для гетерогенных процессов периодов, таких как индукция, ускорение и замедление.

3. Определены макрокинетические параметры первичной и вторичной реакций. Показано, что для малых температур параметры первичной реакции близки к значениям, характерным для реакции термического разложения магнезита, а для высоких температур – термического разложения кальцита.

4. Полученные в настоящем исследовании результаты обладают практической значимостью, так как могут быть включены в различные методики расчета сорбционно-каталитических систем очистки газа на основе доломита, повышая достоверность описания процесса и качество прогнозирования его параметров. При этом нельзя игнорировать то обстоятельство, что переход к аппаратурному оформлению технологического процесса очистки генераторного газа требует не только знаний о реакции материала на те или иные воздействия, но и адекватной модели функционирования аппарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Косивцов, Ю. Ю. Современные каталитические методы получения энергии из возобновляемого сырья и органических отходов / Ю. Ю. Косивцов, Э. М. Сульман // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 49–56.
2. Bridgwater, A. V. Review of fast pyrolysis and product upgrading / A. V. Bridgwater // Biomass and bioenergy. 2012. Vol. 38. P. 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
3. Поглощение CO_2 : традиционные подходы и современные методы, основанные на использовании ионных жидкостей / Е. И. Привалова, П. Мяки-Арвела, Д. Ю. Мурзин, Ю.-П. Миккола // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 5. С. 435–457.
4. Stendardo, S. Carbon Dioxide Capture with Dolomite: a Model for Gas-Solid Reaction Within the Grains of a Particulate Sorbent / S. Stendardo, P. U. Foscolo // Chemical Engineering Science. 2009. Vol. 64, No 10. P. 2343–2352. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.009>
5. Hot gas Cleaning and Upgrading with a Calcined Dolomite Located Downstream A Biomass Fluidized Bed Gasifier Operating with Steam-Oxygen Mixtures / P. Pérez, P. M. Aznar,

- M. A. Caballero [et al.] // *Energy and Fuels*. 1997. Vol. 11, № 6. P. 1194–1197. <https://doi.org/10.1021/ef970046m>
6. Catalytic hot Gas Cleaning of Gasification Gas / P. Simell, E. Kurkela, P. Ståhlberg, J. Hepola // *Catalysis Today*. 1996. Vol. 27, No 1–2. P. 55–62. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00172-7](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00172-7)
 7. Orio, A. Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air / A. Orio, J. Corella, I. Narvaez // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1996. Vol 36, Iss. 9. P. 3800–3808. <https://doi.org/10.1021/ie960810c>
 8. Biomass gasification: Produced Gas Upgrading by In-Bed Use of Dolomite / A. Olivares, M. P. Aznar, M. A. Caballero [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997. Vol. 36, No 12. P. 5220–5226. <https://doi.org/10.1021/ie9703797>
 9. Preparation and Characterization of Malaysian Dolomites as a Tar Cracking Catalyst in Biomass Gasification Process / M. A. A. Mohammed, I. A. Salmiaton, I. W. A. K. Wan Azlina [et al.] // *Journal of Energy*. 2013. Vol. 2013. Art. ID 791582. <https://doi.org/10.1155/2013/791582>
 10. Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts / Z. Hu, S. Xu, S. Li [et al.] // *Fuel Processing Technology*. 2006. Vol. 87, No 5. P. 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.07.008>
 11. Effects of Chinese Dolomites on tar Cracking in Gasification of Birch / Q. Z. Yu, C. Brage, T. Nordgreen, K. Sjoström // *Fuel*. 2009. Vol. 88, No 10. P. 1922–1926. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.04.020>
 12. Доброго, К. В. Макрокинетические модели термического разложения доломита для расчета сорбционных систем газогенераторов / К. В. Доброго // *Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ*. 2015. № 5. С. 51–59.
 13. Catalytic Tar Decomposition of biomass Pyrolysis Gas with a combination of Dolomite and Silica / C. Myren, C. Hornell, E. Bjornbom, K. Sjoström // *Biomass and Bioenergy*. 2002. Vol. 23, No 3. P. 217–237. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00049-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00049-1)
 14. Han, J. The Reduction and Control Technology of Tar During Biomass Gasification / Pyrolysis: an Overview / J. Han, H. Kim // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008. Vol. 12, No 2. P. 397–416. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.015>
 15. Ковалевич, А. И. Лесные ресурсы как возобновляемый энергетический потенциал Беларуси / А. И. Ковалевич // *Возобновляемые источники энергии: потенциал, достижения, перспективы: материалы Междунар. семинара экспертов (Минск, 22–24 февр. 2011 г.)* / под ред. А. А. Михалевича. Минск: Беларуская навука, 2011. С. 101–114.
 16. Полезные ископаемые Беларуси: к 75-летию БелНИГРИ / редкол.: П. З. Хомич [и др.]. Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002. С. 395–398.
 17. Горная энциклопедия / под ред. Е. А. Козловского. М.: Сов. энцикл., 1984. Т. 1. С. 172.
 18. Сорбент на основе природного доломита для извлечения радионуклидов кобальта / А. И. Ратько, А. И. Иванец, И. О. Сахар [и др.] // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, № 6. С. 534–537.
 19. McIntosh, R. M. The thermal decomposition of dolomite / R. M. McIntosh, J. H. Sharp, F. W. Wilburn. *Thermochimica Acta*. 1990. Vol. 165, No 2. P. 281–296. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80228-q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80228-q)
 20. Белоусов, М. В. Обоснование технологии силикотермического получения магния из уральского доломитового сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / М. В. Белоусов; Уральский федеральный университет имени Б. Н. Ельцина. Екатеринбург, 2013. 24 с.
 21. Beruto, D. T. Solid Products and Rate-Limiting Step in the Thermal Half Decomposition of Natural Dolomite in CO₂(g) Atmosphere / D. T. Beruto, R. Vecchiattini, M. Giordani // *Thermochimica Acta*. 2003. Vol. 405. P. 183–194. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00190-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00190-4)
 22. Vyazovkin, S. Model-Free and Model-Fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data / S. Vyazovkin, C. A. Wight // *Thermochimica Acta*. 1999. Vol. 340–341. P. 53–68. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00253-1)
 23. Han, Yu. Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics: Theses and Dissertations / Yu. Han. Lexington. Kentuki. USA, 2014. URL: https://uknowledge.uky.edu/me_etds/35/

24. Ebrahimi-Kahrizsangi, R. Evaluation of Realibity of Coats-Redfern Method for Kinetic Analysis of Non-Isothermal TGA / R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M. H. Abbasi // Transactions of Non-ferrous Metals Society of China. 2008. Vol. 18. P. 217–221. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(08\)60039-4](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(08)60039-4)
25. Экспериментальное исследование кинетики термического разложения белорусских доломитов / М. В. Малько, С. В. Василевич, В. Н. Богач, Д. В. Дегтерев // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2015. № 1. С. 95–101.
26. Kinetic study of the Thermal Decomposition of Calcium Carbonate by Isothermal Methods of Analysis / I. Halikia, L. Zoumpoulakis, E. Christodoulou, D. Prattis // European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. 2001. Vol. 1, No 2. P. 89–102.
27. Экспериментальное исследование кинетики карбонизации оксида кальция в изотермических условиях / М. В. Малько, С. В. Василевич, В. Н. Богач, Д. В. Дегтерев // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2016. № 2. С. 66–73.
28. Rashidi, N. F. Kinetic Model of Firing and Carbonization of Anadar Granoz / N. F. Rashidi, M. Mohamed, S. Yusup // International Journal of Renewable Energy Research-IJRER. 2012. Vol. 2, No 3. P. 497–503.
29. Wu, S. F. A Kinetic Model of Nano-CaO Reactions with CO₂ in a Sorption Complex Catalyst / S. F. Wu, P. Q. Lan // AIChE Journal. 2012. Vol. 58, No 5. P. 1570–1577. <https://doi.org/10.1002/aic.12675>

Поступила 10.12.2025 Подписана в печать 14.02.2026 Опубликовано онлайн 31.07.2026

REFERENCES

1. Kosivtsov Yu. Yu., Sulman E. M. (2006) Modern Catalytic Methods for Obtaining Energy from Renewable Raw Materials and Organic Waste. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in industry*, (2), 49–56 (in Russian).
2. Bridgwater A. V. (2012) Review of Fast Pyrolysis and Product Upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
3. Privalova E., Mäki-Arvela P., Murzin, D. Y., Mikkola J. P. (2012) Capturing CO₂: Conventional versus Ionic-Liquid Based Technologies. *Russian Chemical Reviews*, 81 (5), 435–457. <https://doi.org/10.1070/rc2012v081n05abeh004288>
4. Stendardo S., Foscolo P. U. (2009) Carbon Dioxide Capture with Dolomite: A Model for Gas–Solid Reaction within the Grains of a Particulate Sorbent. *Chemical Engineering Science*, 64 (10), 2343–2352. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.009>
5. Pérez P., Aznar P., Caballero M.A., Gil J., Martín J.A., Corella J. (1997) Hot Gas Cleaning and Upgrading with a Calcined Dolomite Located Downstream a Biomass Fluidized Bed Gasifier Operating with Steam-Oxygen Mixtures. *Energy & Fuels*, 11 (6), 1194–1203. <https://doi.org/10.1021/ef970046m>
6. Simell P., Kurkela E., Ståhlberg P., Hepola J. (1996) Catalytic Hot Gas Cleaning of Gasification Gas. *Catalysis Today*, 27(1–2), 55–62. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00172-7](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00172-7)
7. Orío A., Corella J., Narváez I. (1997) Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (9), 3800–3808. <https://doi.org/10.1021/ie960810c>
8. Olivares A., Aznar M. P., Caballero M. A., Gil J., Francés E., Corella J. (1997). Biomass Gasification: Produced Gas Upgrading by In-Bed Use of Dolomite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (12), 5220–5226. <https://doi.org/10.1021/ie9703797>
9. Mohammed M. A. A., Salmiaton A., Wan Azlina W. A. K. G., Mohamad Amran M. S., Taufiq-Yap Y. H. (2013) Preparation and Characterization of Malaysian Dolomites as a Tar Cracking Catalyst in Biomass Gasification Process. *Journal of Energy*, 2013, 791582. <https://doi.org/10.1155/2013/791582>
10. Hu G., Xu S., Li S., Xiao C., Liu S. (2006) Steam Gasification of Apricot Stones with Olivine and Dolomite as Downstream Catalysts. *Fuel Processing Technology*, 87 (5), 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.07.008>

11. Yu Q.-Z., Brage C., Nordgreen T., Sjöström K. (2009). Effects of Chinese Dolomites on Tar Cracking in Gasification of Birch. *Fuel*, 88 (10), 1922–1926. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.04.020>
12. Dobrego K. V. (2015) Dolomite Thermal-Decomposition Microkinetic Models for Evaluation of the Gasgenerators Sorbent Systems. *Energetika. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii i Energeticheskikh Ob'edinenii SNG = Energetika. Proceedings of CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations*, (5), 51–59 (in Russian).
13. Myrén C., Hörnell C., Björnbom E., Sjöström K. (2002) Catalytic Tar Decomposition of Biomass Pyrolysis Gas with a Combination of Dolomite and Silica. *Biomass and Bioenergy*, 23 (3), 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00049-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00049-1)
14. Han J., Kim H. (2008) The Reduction and Control Technology of Tar During Biomass Gasification/Pyrolysis: An Overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2), 397–416. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.015>
15. Kovalevich A. I. (2011) Forest Resources as a Renewable Energy Potential of Belarus. *Renewable Energy Sources: potential, achievements, prospects: Proceedings of the International Expert Seminar (Minsk, Belarus, February 22–24, 2011)*. Minsk, Bielarakaya navuka Publ., 101–114 (in Russian).
16. Gudak S. P., Sinichkina A. M., Khomich P. Z. (eds.) (2002) *Minerals of Belarus*. Minsk, Adukatsyya i vykhavanne Publ., 395–398 (in Russian).
17. Kozlovsky E. A. (ed.). (1984) *Mining Encyclopedia. Vol. 1*. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ. 172 (in Russian).
18. Rat'ko A. I., Ivanets A. I., Sakhar I. O., Davydov D. Yu., Toropova V. V., Radkevich A. V. (2011) A Sorbent Based on Natural Dolomite for Recovery of Cobalt Radionuclides. *Radiochemistry*, 53 (6), 633–637. <https://doi.org/10.1134/S1066362211060105>
19. McIntosh R. M., Sharp J. H., Wilburn F. W. (1990) The Thermal Decomposition of Dolomite. *Thermochimica Acta*, 165 (2), 281–296. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80228-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80228-Q)
20. Belousov M. V. (2013) *Justification of the Technology of Silicothermic Production of Magnesium from Ural Dolomite Raw Materials* [dissertation abstract]. Ekaterinburg, Ural Federal University named after B. N. Yeltsin. 24 (in Russian).
21. Beruto D. T., Vecchiattini R., Giordani M. (2003). Solid Products and Rate-Limiting Step in the Thermal Half Decomposition of Natural Dolomite in a CO₂(g) Atmosphere. *Thermochimica Acta*, 405 (2), 183–194. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00190-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00190-4)
22. Vyazovkin S., Wight C.A. (1999). Model-Free and Model-Fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 340–341, 53–68. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00253-1)
23. Han Yu. (2014) *Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics*. Theses and Dissertations. Lexington. Kentuki. USA. Available at: https://uknowledge.uky.edu/me_etds/35/
24. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Abbasi M. H. (2008) Evaluation of Reliability of Coats-Redfern Method for Kinetic Analysis of Non-Isothermal TGA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18 (1), 217–221. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60039-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60039-4)
25. Malko M. V., Vasilevich S. V., Degterov D. V., Bohach V. N. (2015). Experimental Study of the Kinetics of Thermal Decomposition of Belarusian Dolomites. *Vestsi Natsyyanal'nai Akademii Navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, (1), 95–101 (in Russian).
26. Halikia I., Zoumpoulakis L., Christodoulou E., Prattis D. (2001) Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Calcium Carbonate by Isothermal Methods of Analysis. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 1 (2), 89–102.
27. Malko M. V., Vasilevich S. V., Bohach V. N., Degterov D. V. (2016) Experimental Study of the Kinetics of Calcium Oxide Carbonation under Isothermal Conditions. *Vestsi Natsyyanal'nai Akademii Navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, (2), 66–73 (in Russian).
28. Rashidi N. A., Mohamed M., Yusup S. (2012). The Kinetic Model of Calcination and Carbonation of Anadara Granosa. *International Journal of Renewable Energy Research*, 2 (3), 497–503.
29. Wu S.F., Lan P.Q. (2012) A kinetic Model of Nano-CaO Reactions with CO₂ in a Sorption Complex Catalyst. *AIChE Journal*, 58 (5), 1570–1577. <https://doi.org/10.1002/aic.12675>