

СТАТЬИ

УДК 662.61:66.071.9:66.074.3

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЫТЫ ПО УТИЛИЗАЦИИ CO<sub>2</sub> С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ**

<sup>1</sup>Досмухамедов Н.К., <sup>2</sup>Каплан В.А., <sup>1</sup>Жолдасбай Е.Е.,

<sup>1</sup>Курмансеитов М.Б., <sup>1</sup>Аргын А.А., <sup>1</sup>Егизеков М.Г.

<sup>1</sup>Satbaev University, Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru;

<sup>2</sup>Weizmann Institute of Science, Реховот

В работе приведены результаты технологических опытов по утилизации CO<sub>2</sub> из отходящих газов ТЭЦ, предварительно очищенных от SO<sub>2</sub> и NOx. Опыты проводились с использованием более совершенной конструкции электролизера, электродов и методики проведения электролиза, которая базировалась на результатах термодинамического и электрохимического анализа. Результаты составов газовой фазы, выделяющихся в катодном и анодном пространстве, показали, что катодный газ, получаемый при электролизе, содержит не менее 97% CO. Остаточная концентрация CO<sub>2</sub> в катодных газах была ниже предела обнаружения 0,5%. Анодный газ при электролизе в установившемся режиме содержал не менее 97% O<sub>2</sub>, при концентрации CO<sub>2</sub> – ниже предела обнаружения. Экспериментально измеренный методом линейной аппроксимации электрохимический потенциал разложения Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 800 и 900 °С, составил U<sub>d</sub> = 0,866 ± 0,014 В, что соответствовало эффективности электролиза 86 ± 5% в условиях проведенных опытов. Установлены причины снижения термодинамической эффективности электролиза: во-первых, это высокое перенапряжение катодной реакции ~80 мВ, которое составляет более половины общего перенапряжения 135 мВ и, во-вторых, влияние омического сопротивления графитового анода, 60 мВ. Показано, что скорость реакции разложения карбоната лития при нагревании на воздухе до своего оксида с выделением CO<sub>2</sub> зависит от парциального давления CO<sub>2</sub> над расплавом. Установлено, что разложение Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при нагреве увеличивается с ростом парциального давления CO<sub>2</sub> над расплавом. Карбонат лития полностью разлагается при температуре 900 °С в непрерывном потоке воздуха, который удаляет CO<sub>2</sub> по мере его производства в закрытом тигле.

**Ключевые слова:** карбонат лития, электролиз, монооксид углерода, парциальное давление, плотность тока, катод, анод, газ, перенапряжение

**TECHNOLOGICAL EXPERIENCES ON CO<sub>2</sub> UTILIZATION WITH RECEIPT OF COMMODITY PRODUCTS**

<sup>1</sup>Dosmukhamedov N.K., <sup>2</sup>Kaplan V.A., <sup>1</sup>Zholdasbay E.E.,

<sup>1</sup>Kurmanseitov M.B., <sup>1</sup>Argyn A.A., <sup>1</sup>Egizekov M.G.

<sup>1</sup>Satbayev University, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru;

<sup>2</sup>Weizmann Institute of Science, Rehovot

The paper presents the results of technological experiments on the utilization of CO<sub>2</sub> from waste gases of TPPs plants, previously purified from SO<sub>2</sub> and NOx. The experiments were carried out using a more advanced design of the electrolyzer, electrodes and electrolysis technique, which was based on the results of thermodynamic and electrochemical analysis. The results of the compositions of the gas phase released in the cathode and anode spaces showed that the cathode gas obtained during electrolysis contains at least 97% CO. The residual CO<sub>2</sub> concentration in the cathode gases was below the detection limit of 0.5%. During steady state electrolysis, the anode gas contained no less than 97% O<sub>2</sub>, and with CO<sub>2</sub> concentration, it was below the detection limit. The electrochemical decomposition potential of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 800 and 900 °C, experimentally measured by the method of linear approximation, was U<sub>d</sub> = 0.866 ± 0.014 V, which corresponded to the electrolysis efficiency of 86 ± 5% under the conditions of the experiments performed. The reasons for the decrease in the thermodynamic efficiency of electrolysis have been established: firstly, this is a high overvoltage of the cathodic reaction of ~ 80 mV, which is more than half of the total overvoltage of 135 mV and, secondly, the effect of the ohmic resistance of the graphite anode, 60 mV. It is shown that the rate of the decomposition reaction of lithium carbonate when heated in air to its oxide with the release of CO<sub>2</sub> depends on the partial pressure of CO<sub>2</sub> over the melt. It was found that the decomposition of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> upon heating increases with an increase in the partial pressure of CO<sub>2</sub> over the melt. Lithium carbonate decomposes completely at 900 °C in a continuous stream of air that removes CO<sub>2</sub> as it is produced in a closed crucible.

**Keywords:** lithium carbonate, electrolysis, carbon monoxide, partial pressure, current density, cathode, anode, gas, overvoltage

Проблема стабилизации и улучшения качества окружающей среды, обеспечения экологической безопасности населения от деятельности металлургических предприятий и ТЭЦ приобретает острый характер и требует незамедлительного решения [1]. В этой связи разработка новых технологий, позволяющих проводить глубокую очистку отходящих газов от SO<sub>2</sub> с даль-

нейшей полной утилизацией парникового газа (CO<sub>2</sub>) из очищенных от серы газов ТЭЦ и металлургических предприятий, становится значимой не только в национальном, но и в международном масштабе.

Электрохимическое восстановление CO<sub>2</sub> считается одним из самых привлекательных способов хранения возобновляемых источников энергии, так как количество

$\text{CO}_2$  может быть уменьшено до газообразного  $\text{CO}$  или жидкого топлива: муравьиная кислота, метанол и углеводороды, технология переработки которых хорошо развита [2–4]. Поскольку скорость электродных реакций быстро увеличивается при нагревании, в настоящее время процессу электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  при высоких температурах уделяется особое внимание [5–7]. Высокотемпературный электролиз расплавленных карбонатов требует поиска решений, ввиду наличия серьезных проблем, связанных с материальной устойчивостью электролизера к агрессивным средам. В работах [8–10] показано, что механизм процесса электролиза сульфатно-карбонатных расплавов более сложный, чем механизм процесса электролиза чистых карбонатных расплавов, ввиду протекания значительного количества побочных реакций между сульфатами и карбонатами с образованием различных продуктов.

В настоящей работе приведены результаты технологических опытов по утилизации парниковых газов путем электролиза жидкого карбоната лития с получением чистого  $\text{CO}$  и кислорода.

#### Материалы и методы исследования

Технологические опыты проводили в сварной ячейке, изготовленной из титана.

Выбор и обоснование конструкции электролизера, электродов и методика проведения опытов базировалась на результатах термодинамического и электрохимического анализа и технологических опытов электролиза карбоната лития с получением  $\text{CO}$ , изложенных в работе [11].

Опыты проводились с рабочими электродами из титана и графита при 850 и 900 °C с использованием прибора VersaSTAT3–200 Princeton Applied Research (макс. 2,5 А) со скоростью сканирования 1–50 мВ/с. Для расчетов использовался программный

пакет V3-Studio. Длительный электролиз проводился при плотности катодного тока – 132 мА/см<sup>2</sup> и плотности анодного тока – 92 мА/см<sup>2</sup>.

Во всех опытах в качестве противоилектрода служила графитовая пластина размером 40×20×10 мм. Соотношение плотности тока между рабочими электродами и противоилектродом составляло 1:5.

Исходная масса  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в ячейке – 2,52 ± 0,05 кг, глубина расплава – 100 ± 5 мм.

Свободный объем катодного и анодного пространства над расплавом – 900 ± 100 см<sup>3</sup>.

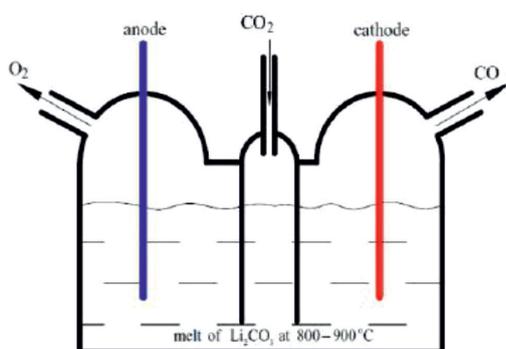
Анализ состава газа проводился с использованием хроматографа GOW-MAC серии 350 с детектором теплопроводности и двумя колонками: молекулярные сита (0,5 нм) и Porapak Q. Типичный объем пробы составлял 5 см<sup>3</sup>. Точность определения состава газа +/- 0,5%. Термогравиметрический анализ разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  был проведен с использованием прибора TGA SDT Q600 V8.3.

Во время опыта электролит контактировал с  $\text{CO}_2$ , который поглощался через поверхность. Скорость поглощения  $\text{CO}_2$  увеличивалась постепенно от начала электролиза, а через 10 ч была постоянной. Электролиз проводили в течение 120 ч непрерывно. За 700 ч общего времени работы изменения в плотности тока в сумме составляли 5%. Это указывает на достижение равновесия между электрохимическим восстановлением карбонатного иона  $\text{CO}_3^{2-}$  и поглощением расплавом газообразного  $\text{CO}_2$ .

Титановый корпус ячейки, титановый катод и часть графитового анода, погруженного в расплав, во всех проведенных опытах признаков коррозии не показали.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Конструкция электролизера и его общий вид показан на рис. 1.



а)



б)

Рис. 1. Конструкция (а) и общий вид (б) электролизера

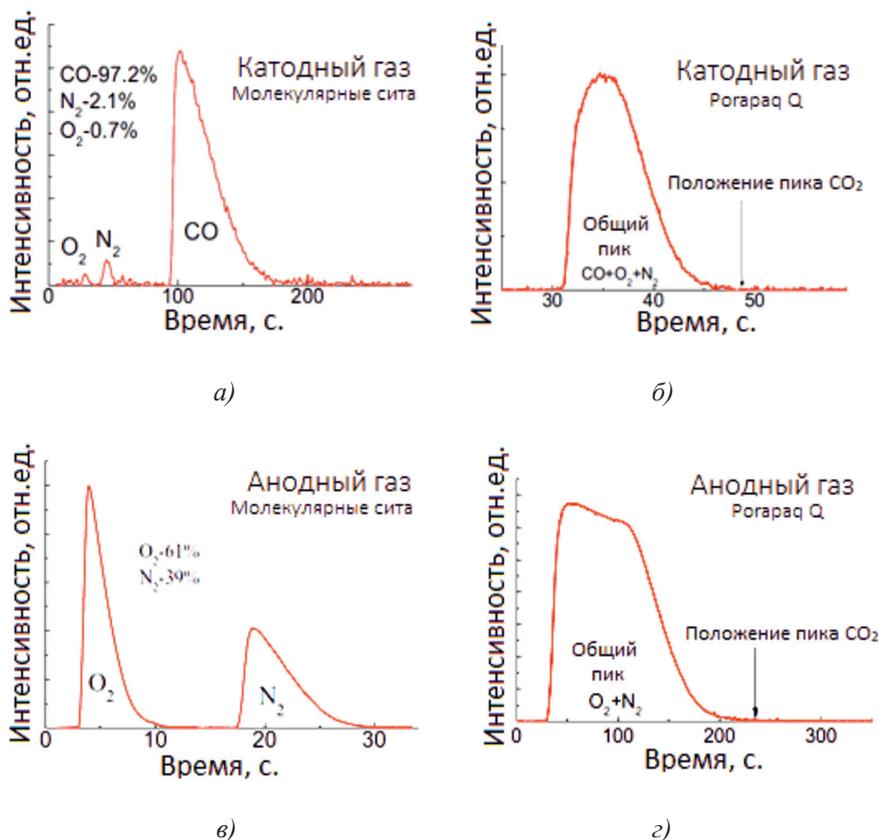


Рис. 2. Результаты составов газовой фазы, выделяющихся в катодном и анодном пространстве: а) катодный газ на колонке с молекулярными ситами; б) катодный газ на колонке Porapak Q ( $\text{CO}_2$  отсутствует); в) анодный газ на колонке с молекулярными ситами; г) анодный газ на колонке Porapak Q ( $\text{CO}_2$  отсутствует)

Ячейка изготовлена из сварных титановых пластин. Конструктивные размеры рабочего отсека (ширина  $\times$  длина  $\times$  высота): 120  $\times$  110  $\times$  260 мм. Ячейка внутри разделена стенками из титана на три секции – анодную, катодную и газопоглощающую.

Часть расплава контактировала в отдельном отсеке с чистым газом  $\text{CO}_2$  99,9% при атмосферном давлении (рис. 1). В качестве электрода сравнения использовалась платиновая проволока или емкость с титаном. Из-за медленной коррозии Pt проволоки в расплаве каждый эксперимент с Pt проволокой проводился со свежим электролитом. Для каждого опыта использовался свежий Ti-электрод.

Составы газовой фазы, выделяющиеся в катодном и анодном пространстве, показаны на рис. 2.

Катодный газ содержал не менее 97% CO (рис. 2, а). Концентрация  $\text{CO}_2$  была ниже предела обнаружения 0,5%, (рис. 2, б). Анодный газ в установившемся режиме составил не менее 97%  $\text{O}_2$  (рис. 2, в). Концентрация  $\text{CO}_2$  – ниже предела обнаружения (рис. 2, г).

Достигнута высокая эффективность электролиза, которая составила не менее 96%.

Экспериментально измеренный методом линейной аппроксимации электрохимический потенциал разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при 800 и 900  $^\circ\text{C}$ , составил  $U_d = 0,866 \pm 0,014$  В (рис. 3), что соответствует эффективности электролиза  $86 \pm 5\%$  в условиях проведенных опытов.

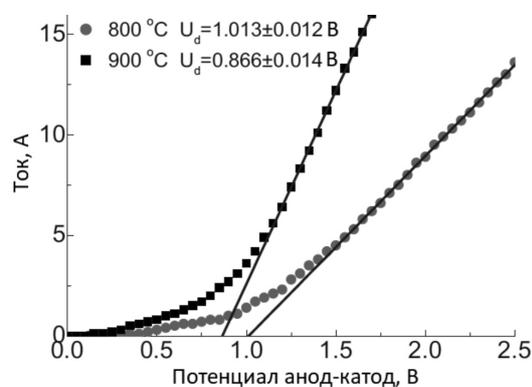


Рис. 3. Электрохимический потенциал разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Можно предположить существование двух возможных источников снижения эффективности электролиза. Во-первых, перенапряжение катодной реакции при 132 мА/см<sup>2</sup> составила ~80 мВ, которая в условиях эксперимента была эквивалентна более половины общего перенапряжения равного 135 мВ. Во-вторых, немаловажный вклад в снижение эффективности процесса вносит омическое сопротивление графитового анода – 60 мВ.

#### Стабильность электролита

При нагревании на воздухе, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> разлагается с образованием оксида лития и газа CO<sub>2</sub>, скорость которого зависит от парциального давления CO<sub>2</sub> над расплавом.

Согласно результатам работы [12], равновесное давление CO<sub>2</sub> над чистым Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 900 °С составляет 36 Торр, что намного выше парциального давления CO<sub>2</sub> в атмосфере (0,24 Торр). Авторы работы [13] показали, что при парциальном давлении CO<sub>2</sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1 атм. и температуре 1000 °С, карбонат лития сохраняет свою стабильность. Для проверки этих предположений были проведены экспериментальные исследования с использованием термогравиметрического анализа Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Количество исходной навески – 10 мг, подвергали термической обработке со скоростью нагрева 10 °С/мин. Установлено, что термическое разложение Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> увеличивается с ростом парциального давления CO<sub>2</sub> над расплавом (рис. 4, а).

Разложение всей навески Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> достигнуто при температуре 900 °С при подаче непрерывного потока воздуха, который удалял CO<sub>2</sub> по мере его производства в закрытом тигле. Установленный факт легко интерпрети-

руется исходя из фазовой диаграммы состояния Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O [14]. Согласно фазовой диаграмме Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O (рис. 4, б), предел растворимости Li<sub>2</sub>O в Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 900 °С составляет 24% (моль.). Следовательно, в результате плавления Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> образуется раствор, представляющий растворенный в Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> оксид лития.

Если электролиз проводится при 900 °С без внешнего источника CO<sub>2</sub>, то Li<sub>2</sub>O накапливается в расплаве, и в конечном итоге суспензия мелких кристаллов Li<sub>2</sub>O размером 0,1 мм образуется у поверхности электролита.

Когда электролиз проводится при 900 °С с внешним источником CO<sub>2</sub>, расплав электролита находится в устойчивом состоянии в течение сотен часов и образования кристаллов не наблюдается. Кроме того, как упоминалось выше, концентрация CO<sub>2</sub> в катодном и анодном пространстве электролизера ниже 0,5%, то есть 3,8 Торр, хотя на аноде должен выделяться CO<sub>2</sub>. Это означает, что парциальное давление CO<sub>2</sub>, находящегося в равновесии с расплавом в электролизной ячейке, ниже 3,8 Торр. Поэтому CO<sub>2</sub> газ, образующийся в результате анодной реакции и термического разложения, полностью поглощается расплавом.

Попытка измерить концентрацию Li<sub>2</sub>O в расплаве во время стационарного электролиза не увенчалась успехом, поскольку при охлаждении и последующем извлечении электролита он активно поглощает CO<sub>2</sub> из атмосферы. Однако, в зависимости от количества переданного заряда и количества газообразных продуктов, комбинированных анодных и катодных реакций, концентрацию Li<sub>2</sub>O в расплаве при электролизе можно оценить следующим образом.

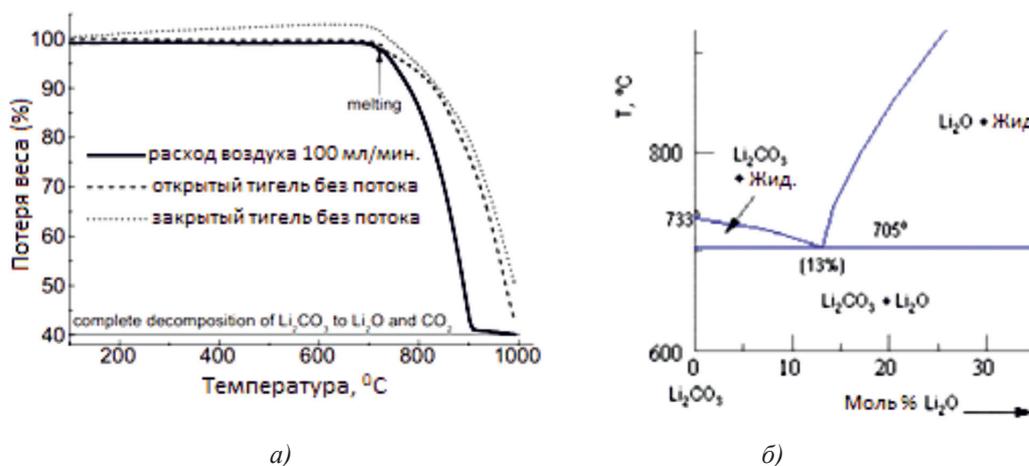


Рис. 4. Термогравиметрический анализ разложения Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: а) зависимость потери веса Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> от температуры; б) фазовая диаграмма состояния Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O [14]

Количество  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при стационарном режиме зависит как от процесса электролитического разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , так и от его термического разложения. За 10 ч электролиза расплава в количестве 2,52 кг до достижения установившегося равновесного состояния, при токе 18 А, общий переносимый заряд  $6,48 \times 10^5$  производит 3,36 моль кислорода при эффективности Фарадея 100%. Если не учитывать поступающий извне  $\text{CO}_2$ , который может взаимодействовать с оксидным ионом в расплаве с образованием карбоната, молярное отношение этого количества оксид-иона к карбонату составляет 0,1 (2,52 кг  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  составляет приблизительно 34 моля). Принимая во внимание количество  $\text{CO}_2$ , поступающее извне, можно предположить, что установленное отношение будет ниже. Уравнение термического разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при  $900^\circ\text{C}$  приводит к равновесному давлению  $\text{CO}_2$  над расплавом,  $P_{\text{CO}_2} = 37$  Торр [12]. В случае, если объем анодного или катодного пространства электролизера (рис. 4) менее 1 л, то  $P_{\text{CO}_2} = 37$  Торр будет соответствовать  $8 \times 10^{-4}$  молей  $\text{CO}_2$ . Тогда равное молярное количество кислорода будет присутствовать в расплаве. Это связано с тем, что давление газа  $\text{CO}_2$  над расплавом в катодном или анодном пространстве меньше, чем 3,8 Торр. Следовательно, количество ионов оксида лития в расплаве, образующиеся в результате термического разложения карбоната лития, будет незначительным. При этом верхняя граница молярного отношения оксида лития к его карбонату в равновесном расплаве будет равна 0,1.

Полученные результаты по равновесному давлению  $\text{CO}_2$  над расплавом  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{CO}_3$  позволяют сделать важный вывод для практики. Поскольку равновесное давление  $\text{CO}_2$  в электродных отсеках электролизера составляет 3,8 Торр (0,5% атм), расплав может абсорбировать  $\text{CO}_2$  из любой газовой смеси, содержащей парциальное давление  $\text{CO}_2$  выше 3,8 Торр. На практике это означает, что отходящие газы, содержащие 75–80%  $\text{N}_2$ , 15–20%  $\text{CO}_2$ , являются подходящим источником  $\text{CO}_2$  для электрохимического процесса, описанного выше.

### Закключение

1. Установлено, что электролиз расплавленного  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с Ti-катодом и графитовым анодом – эффективный метод для электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$  до СО. Показано, что в течение длительного электролиза (сотни часов), эффективность процесса при  $900^\circ\text{C}$  близка к 100%.

2. Показано, что термодинамический КПД электролиза при 100 мА/см<sup>2</sup> составляет не менее 85%. Установлено, что, несмо-

тря на некоторое разложение  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  до  $\text{Li}_2\text{O}$ , концентрация  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве не достигает предела растворимости.

3. Установлено, что электролиз может осуществляться непрерывно до тех пор, пока есть источник газа с хотя бы несколькими процентами  $\text{CO}_2$ .

*Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2020–2022 гг. по приоритетному направлению «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геологии, переработки, новых материалов и технологий, безопасных изделий и конструкций» проекта № AP08856384 «Разработка новой высокотехнологичной технологии утилизации  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  из отходящих газов ТЭЦ и металлургических предприятий с получением товарных продуктов».*

### Список литературы

1. Калугин В.Г. Промышленная экология. Учебное пособие для вузов. М.: Академия. 2010. 432 с.
2. Wang T., Lackner K.S. and Wright A.B. Moisture-swing sorption for carbon dioxide capture from ambient air: a thermodynamic analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15 (2). P. 504–514.
3. Lote D.A. Literature Survey on Electrochemical Reduction of  $\text{CO}_2$ . *International Journal of Electronic and Electrical Engineering*. 2014. Vol. 7, (4). P. 341–346.
4. Ross M.B., Phil De Luna, Li Y., Cao-Thang Dinh, Kim D., Yang P., Sargent E.H. Designing materials for electrochemical carbon dioxide recycling. *Review Article. Nature Catalysis*. 2019. P. 648–658.
5. Rosen J., Hutchings G.S., Qi Lu, Rivera S., Zhou Y., Dionisio G., Vlachos D.G., Jiao F. Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of  $\text{CO}_2$  to CO on Nanostructured Ag Surfaces. *ACS Catalysis*. 2015. Vol. 5. P. 4293–4299.
6. Ahmad F. Carbon Dioxide Electrochemical Reduction over Metal and Metal Free Nanostructures: Recent Progress and Future Perspective. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*. 2020. Vol. 3 (1). P. 70–93.
7. Yue X., Irvine J.T.S. Understanding of  $\text{CO}_2$  Electrochemical Reduction Reaction Process via High Temperature Solid Oxide Electrolysers. *ECS Transactions*. 2015. Vol. 68 (1). P. 3535–3551.
8. Wang X., Liu X., Licht G., Wang B., Licht S. Exploration of alkali cation variation on the synthesis of carbon nanotubes by electrolysis of  $\text{CO}_2$  in molten carbonates. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*. 2019. Vol. 34. P. 303–312.
9. Ren J., Lau J., Lefler M., Licht S. The Minimum electrolytic Energy Needed To Convert Carbon Dioxide to Carbon by Electrolysis in Carbonate Melts. *J. Phys. Chem.* 2015. Vol. 119. P. 23342–23349.
10. Dufek E.J., Lister T.E., McIlwain M.E. Influence of S Contamination on  $\text{CO}_2$  Reduction at Ag Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158 (11). P. B1384–B1390.
11. Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Жолдасбай Е.Е., Курмансеитов М.Б., Аргын А.А. Электрохимическое восстановление  $\text{CO}_2$  до СО в условиях электролиза карбоната лития при  $900^\circ\text{C}$  // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2021. № 3. С. 59–66.
12. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. Литий, его химия и технология // М.: Атомиздат, 1960. 200 с.
13. Yamauchi M., Itagaki Y., Aono H., Sadaoka Y. Lithium carbonate-metal oxide mixtures and its application for a  $\text{CO}_2$  absorbent. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006. Vol. 114 (1331). P. 648–650.
14. Смирнов М.В. Фазовая диаграмма системы карбонат лития – оксид лития // *Журнал неорганической химии*. 1971. № 16 (1). С. 251–257.