

УДК 536.7:662.74

## СЖИГАНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С ИЗВЕЩЬЮ

В.С. Энгельшт<sup>1</sup>, В.Ж Мураталиева<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР, г. Бишкек<sup>2</sup>Кыргызский государственный технический университет, г. Бишкек

E-mail: ven.m.j@rambler.ru

## Аннотация

Проведен термодинамический анализ (программная система TERRA) взаимодействия углекислого газа с известью при всех возможных соотношения смеси ( $\alpha=0-100$ ). Исследована экзотермическая реакция сжигания углекислого газа с известью. Определены продукты химической реакции, адиабатическая температура, теплота химической реакции, теплосодержание, баланс энергии. Вычислен химический недожог горения смеси. Изучено влияние давления на энергетические параметры и температуру синтеза. При увеличении давления  $p=0.1-100$  МПа температура синтеза возрастает от  $T = 1152$  К до  $T = 1603$  К. Коэффициент полезного действия сжигания углекислого газа с известью возрастает с давлением от  $\eta=51\%$  при  $p=0.1$  МПа до  $\eta=100\%$  при  $p=100$  МПа. Теплотворная способность стехиометрической смеси  $\text{CaO}(с) + \text{CO}_2$  составляет около 10% от теплотворной способности при сжигании графита в кислороде.

**Ключевые слова:** углекислый газ, горение, смеси, химическая реакция

## Введение

Известны многочисленные экзо- и эндотермические реакции. Например, при сжигании водно-графитовой суспензии идет газофазное горение [1]. В другом примере рассмотрены горение кремния в кислороде [2] и горение кремния в азоте [3]. Здесь рассматривается горение углекислого газа в извести, в качестве примера горения нестандартного топлива.

Цель работы заключается в проведении термодинамического анализа экзотермической реакции сжигания углекислого газа с известью, при всех возможных соотношения смеси ( $\alpha=0-100$ ) и давлении от 0.1 МПа до 100 МПа.

## Метод исследования

Расчет адиабатической температуры и продуктов горения проводился по универсальной программе TERRA [4]. Программа TERRA основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию о термодинамическом анализе. Программа предназначена для расчета

произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями.

Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии [5]

$$I_{\text{пр}}(T_{\text{ад}}) = I_{\text{исх}}(T_0),$$

$$I_{\text{исх}}(T_0) = \sum_j M_j \Delta_f h_j^0,$$

$$I_{\text{пр}}(T_{\text{ад}}) = \sum_i M_i \Delta_f h_i^0 + \sum_i M_i \int_{T_0}^{T_{\text{ад}}} C_p dT,$$

где  $I_{\text{исх}}(T_0)$  – сумма энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f h_i^0$  с учетом их мольной доли  $M$ ,

$I_{\text{пр}}(T_{\text{ад}})$  – сумма энтальпий образования продуктов переработки и энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0=298.15$  К до адиабатической температуры  $T_{\text{ад}}$ ,

$C_p$  – удельная теплоемкость.

Изучается следующий состав  $\text{CO}_2 + \alpha\text{CaO}(с)$ , где  $\alpha=0-100$  – избыток извести, (с) – конденсированное состояние. Давление смеси  $p=0.1$  МПа, 1 МПа, 10 МПа, 100 МПа.

Рассмотрим методику оценки энергетики химических реакций на примере взаимодействия углекислого газа с известью при  $\alpha = 1$  и давлении  $p = 0.1$  МПа.

Исходный состав  $\text{CO}_{2\text{исх}} = 1$  моль,  $\text{CaO(c)}_{\text{исх}} = 1$  моль, нормируется в программе TERRA на массу 1 кг, и имеет компоненты

$\text{CO}_{2\text{исх}} = 9.991$  моль/кг,  $\text{CaO(c)}_{\text{исх}} = 9.991$  моль/кг.

Продукты реакции и результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Продукты реакции и результаты анализа:  $\alpha = 1$ ,  $I_{\text{исх}} = -10277.05$  кДж/кг,  $T_{\text{ад}} = 1152$  К,  $p = 0.1$  МПа

Вещество	$M$ моль/кг	$\Delta h_{1152}$ кДж/моль	$\Delta H = M \cdot \Delta h_{1152}$ кДж/кг	$\Delta_f h^0$ кДж/моль	$\Delta_f H^0 = M \cdot \Delta_f h^0$ кДж/кг	$Q_{\text{xp}}$ кДж/кг
$\text{CaCO}_3(\text{c})$	5.1089	96.506	493.04	-1206.601	-6164.40	-909.33
$\text{CaO(c)}$	4.8822	43.481	212.28	-635.091	-3100.64	
$\text{CO}_2$	4.8822	41.786	204.01	-393.540	-1921.34	
$\Sigma$			909.33		-11186.38	

Здесь  $\Delta_f h^0$  – энтальпия образования вещества при стандартных условиях, [кДж/моль],  $\Delta h_{1152}$  – теплосодержание вещества при температуре  $T_{\text{ад}} = 1152$  К, [кДж/моль],  $Q_{\text{xp}}$  – теплота химической реакции, [кДж/кг],  $\Delta_f H^0$  и  $\Delta H$  – соответствующие величины с учетом мольной доли вещества [кДж/кг],  $I_{\text{исх}}$  – энтальпия образования исходных компонентов.

Вычислим энтальпию образования исходного сырья

$$I_{\text{исх}} = M_{\text{CO}_2} \cdot \Delta_f h_{\text{CO}_2}^0 + M_{\text{CaO}} \cdot \Delta_f h_{\text{CaO}}^0,$$

$$I_{\text{исх}} = 9.991 \cdot [-393.54] + 9.991 \cdot [-635.091] = -10277.05 \text{ кДж/кг}$$

Задаем энтальпию образования  $I = -10277.05$  кДж/кг. Вводим в программу TERRA. Получаем адиабатическую температуру  $T_{\text{ад}} = 1152$  К и продукции реакции  $\text{CaCO}_3(\text{c}) = 5.1089$  моль/кг,  $\text{CaO(c)} = 4.8822$  моль/кг,  $\text{CO}_2 = 4.8822$  моль/кг.

Вычисляем энтальпию продуктов реакции

$$I_{\text{прод}} = M_{\text{CaCO}_3(\text{c})} \cdot \Delta_f h_{\text{CaCO}_3(\text{c})}^0 + M_{\text{CaO(c)}} \cdot \Delta_f h_{\text{CaO(c)}}^0 + M_{\text{CO}_2} \cdot \Delta_f h_{\text{CO}_2}^0$$

$$I_{\text{прод}} = 5.1089 \cdot [-1206.601] + 4.8822 \cdot [-636.091] + 4.8822 \cdot [-393.54] = -11186.39 \text{ кДж/кг}$$

Найдем тепловой эффект химической реакции  $Q_{\text{xp}}$  [5]

$$Q_{\text{xp}} = -5.1089 \Delta_f h_{\text{CaCO}_3(\text{c})}^0 + 4.8822 \Delta_f h_{\text{CaO}}^0 + 4.8822 \Delta_f h_{\text{CO}_2}^0 - 9.991 \Delta_f h_{\text{CO}_2}^0 + 9.991 \Delta_f h_{\text{CaO}}^0 = -909.33 \text{ кДж/кг}$$

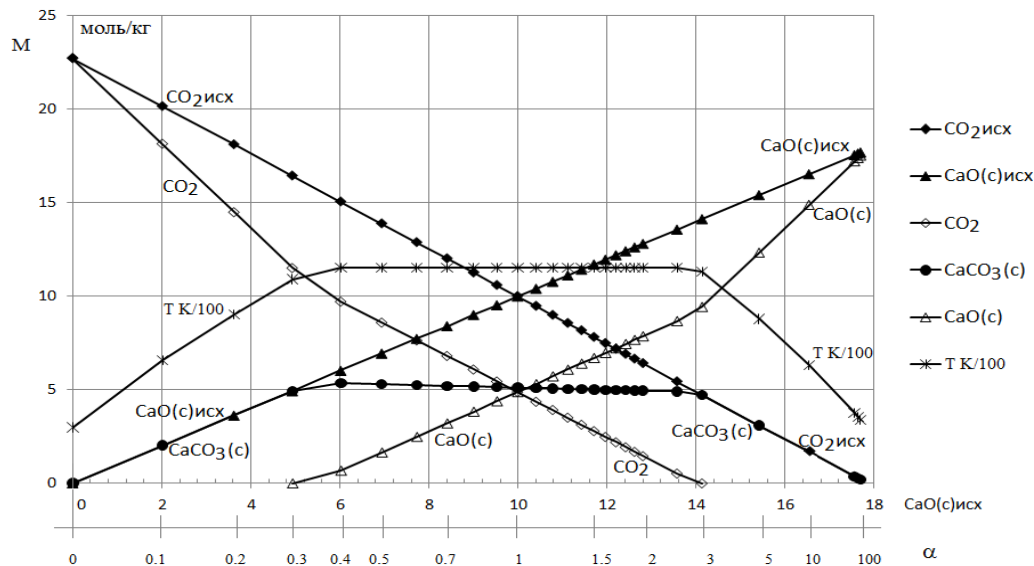
Теплосодержание системы вычисляется по вспомогательной программе TERRA  $\Delta H = \sum_i M_i \Delta h_{i(1152)} = 909.33$  кДж/кг

Расчет по программе TERRA выполняется согласно равенству  $\Delta H + \Delta_f H^0 = I_{\text{исх}}$  Результаты, приведенные в таб. 1, показывают, что условие выполнено

$$\begin{array}{rcl} \Delta H & + & \Delta_f H^0 & = & I_{\text{исх}} \\ 909.33 & & -11186.38 & & -10277.05 \\ \Sigma & = & -10277.05 & \text{кДж/кг} & \end{array}$$

### Продукты химической реакции при $p = 0.1$ МПа

На рис.1 показаны исходные компоненты  $\text{CaO(c)}_{\text{исх}}$ ,  $\text{CO}_{2\text{исх}}$  и продукты реакции  $\text{CaO(c)}$ ,  $\text{CaCO}_3(\text{c})$ ,  $\text{CO}_2$  [моль/кг]. На оси абсцисс приведена равномерная шкала  $\text{CaO(c)}_{\text{исх}}$ , и неравномерная шкала избытка окислителя  $\alpha = 0 \div 100$ , по оси ординат указано содержание компонентов моль/кг.

Рис.1 – Компоненты химической реакции,  $p = 0.1$  МПа,  $T$  – адиабатическая температура

При взаимодействии  $\text{CaO}(c)$  с  $\text{CO}_2$  синтезируется  $\text{CaCO}_3(c)$  проявляется экзотермический эффект, выделяется тепловая энергия, увеличивается температура.

Эволюцию синтеза  $\text{CaCO}_3(c)$  можно проследить на следующих этапах:

$\alpha = 0-0.3$ . Увеличивается содержание  $\text{CaCO}_3(c)$ . Уменьшается содержание  $\text{CO}_2$ . Среди продуктов реакции нет  $\text{CaO}(c)$ . Повышается адиабатическая температура от  $T = 298.15\text{K}$  до  $T = 1090\text{K}$ .

$\alpha = 0.3-3$ . Содержание  $\text{CaCO}_3(c)$  достигает максимального значения и сохраняется практически постоянной. Появляется и увеличивается свободный оксид кальция, уменьшается содержание  $\text{CO}_2$  до полного исчерпания. При  $\alpha = 1$  продукты реакции составляют 50% от исходного состава. Химический недожог равен 50%. Адиабатическая температура достигает максимального значения и сохраняется постоянной  $T = 1152\text{K}$ .

$\alpha = 3-100$ . Уменьшается содержание  $\text{CaCO}_3(c)$  до полного исчерпания. Увеличивается свободный  $\text{CaO}(c)$ . Адиабатическая температура понижается до  $T = 300\text{K}$ .

### Компоненты энергии при $p = 0.1$ МПа

Эволюцию энергии можно проследить на следующих этапах:

$\alpha = 0-0.3$ . Увеличивается теплота химической реакции, адиабатическая температура, теплосодержание.

$\alpha = 0.3-3$ . Теплота химической реакции, температура и теплосодержание достигают максимального значения и сохраняются постоянными.

$\alpha = 3-100$ . Температура, теплота химической реакции, теплосодержание уменьшаются до комнатной температуры.

На рис.2 приведены приращение энтальпии исходных и продуктов реакции. Приращение  $\Delta I_{\text{исх}}$  линейно возрастает с увеличением исходного  $\text{CaO}(c)$ , приращение  $\Delta I_{\text{прод}}$  отражает эволюцию состава продуктов реакции. Характерно, что  $\delta(\Delta I) = \Delta I_{\text{прод}} - \Delta I_{\text{исх}} = Q_{\text{хр}}$ . Выполняется баланс энергии  $\Delta H = Q_{\text{хр}}$ .

### Влияние давления

Проведен расчет термодинамических характеристик реакции  $\text{CO}_2 + \alpha \text{CaO}(c)$  при давлении  $p = 0.1, 1, 10, 100$  МПа.

Наблюдается следующая картина эволюции:

$p = 0.1$  МПа.  $\alpha = 1$ . Кальцит ( $\text{CaCO}_3(c)$ ) синтезируется 50% от исходного состава. Температура синтеза  $T = 1552\text{K}$ , теплота химической реакции равна теплосодержанию  $Q_{\text{хр}} = \Delta H = 909$  кДж/кг. Химический недожог 50%.

$p = 1$  МПа.  $\alpha = 1$ . Кальцит синтезируется 65% от исходного состава. Температура синтеза  $T = 1334\text{K}$ . Теплота химической реакции равна теплосодержанию  $Q_{\text{хр}} = \Delta H = 1152$  кДж/кг. Химический недожог равен 35%.

$p = 10$  МПа.  $\alpha = 1$ . Кальцит синтезируется 86% от исходного состава. Температура синте-

за  $T=1588$  К. Теплота химической реакции равна теплосодержанию  $Q_{xp} = \Delta H = 1524$  кДж/кг. Химический недожог равен 14%.

$p=100$  МПа.  $\alpha=1$ . Содержание кальцита достигает максимального значения. Температура синтеза  $T=1603$ К. Теплота химической реакции  $Q_{xp}=1778$ кДж/кг. Теплосодержание  $\Delta H=1576$ кДж/кг. Теплота химической реакции больше теплосодержания  $Q_{xp} > \Delta H$ . Химический недожог отсутствует.

Соответствующие предельные характеристики показаны на рис. 3–4.

При  $\alpha = 0-1$  увеличивается содержание  $CaCO_3(c)$  до максимального значения. Уменьшается содержание  $CO_2$  до полного исчерпания. При  $\alpha = 1-100$  содержание кальцита уменьшается до полного исчерпания. Увеличивается свободный  $CaO$ . Температура синтеза повышается до  $1603$ К при  $\alpha = 1$ .

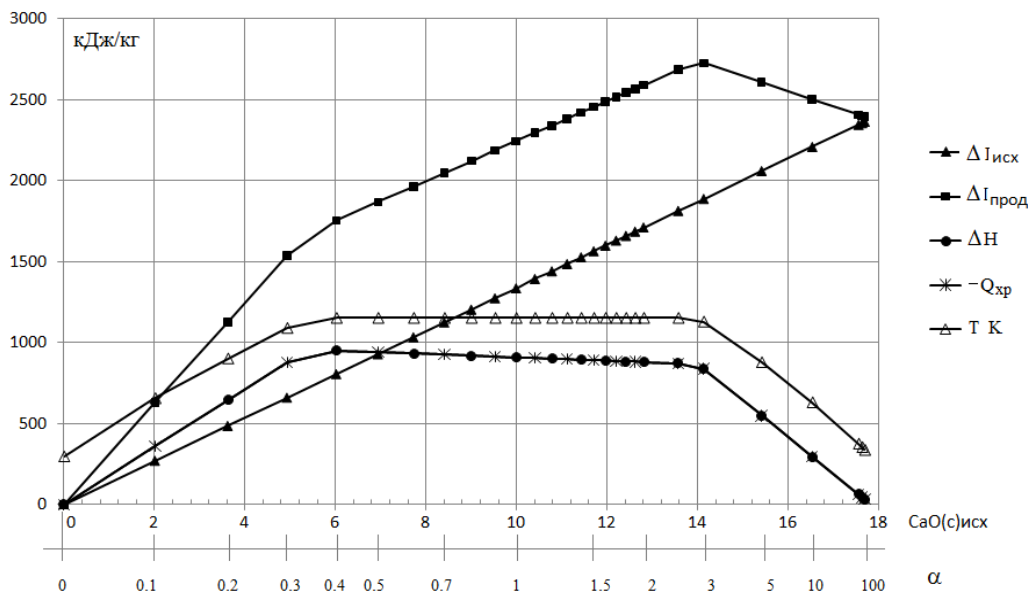


Рис.2 – Компоненты энергии,  $p=0.1$  МПа,  $T$ – адиабатическая температура

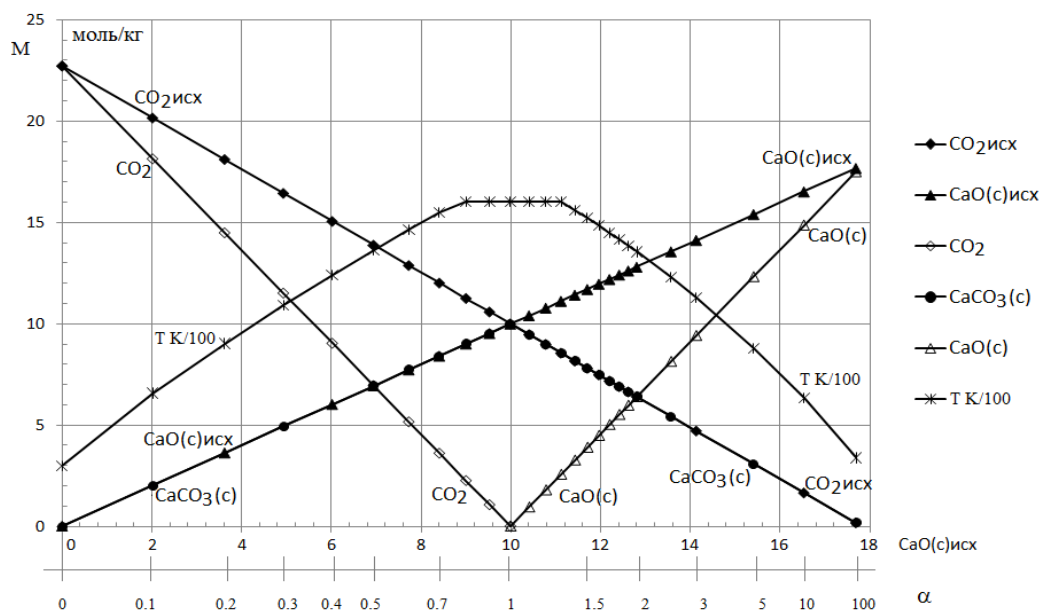
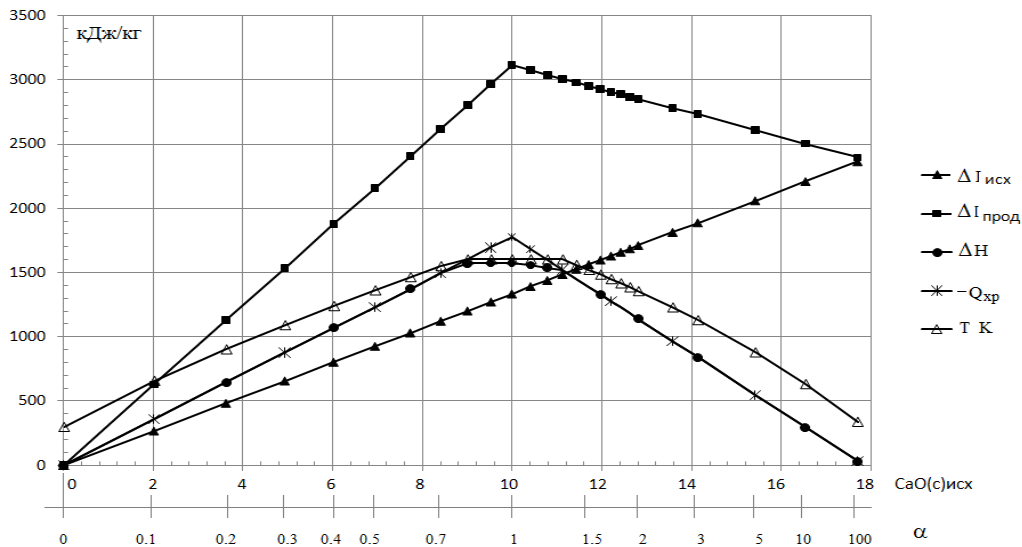
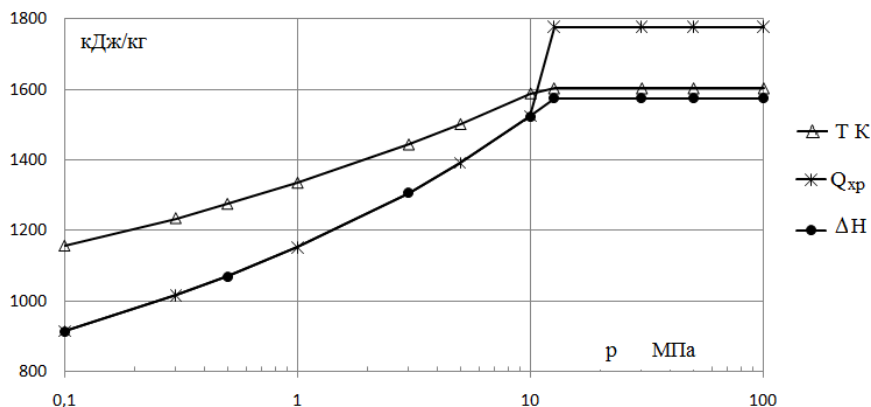


Рис.3 – Компоненты химической реакции,  $p=100$  МПа,  $T$ – адиабатическая температура

Рис. 4 – Компоненты химической энергии,  $p = 100$  МПа,  $T$  – адиабатическая температура

При  $\alpha = 0-1$  увеличивается теплота химической реакции и достигает максимального значения  $Q_{хр} = 1778$  кДж/кг. При  $\alpha = 0.7-1.3$  теплота химической реакции превышает теплосодержание, здесь  $Q_{хр} = \Delta H + q_{пл}$ . Теплота химической реакции затрачивается на теплосодержание и теплоту плавления.

При температуре  $T = 1603$  К происходит плавление  $CaCO_3(c)$ , что соответствует справочным данным [6]. При этой температуре ( $T = 1603$  К) выполняется баланс  $Q_{хр} = \Delta H + q_{пл}$  (см. рис 5). Теплота плавления по нашим расчетам  $q_{пл} = 20.3$  кДж/моль, тогда как в литературе [6]  $q_{пл} = 36$  кДж/моль.

Рис.5 – Влияние давления на компоненты энергии,  $\alpha = 1$ ,  $T$  – адиабатическая температура

С увеличением давления повышается температура синтеза. В диапазоне давления  $p = 12.6-100$  МПа температура синтеза равна температуре плавления ( $T = 1603$  К). Теплота химической реакции превышает теплосодержание. Избыток тепловой энергии затрачивается на плавление известняка. Эволюция компонентов при увеличении давления показана на рис. 6.

При увеличении давления уменьшается содержание  $CaO(c)$  и  $CO_2$ , увеличивается со-

держание  $CaCO_3(c)$  и при  $p = 100$  МПа достигает максимального содержания. Химический недожог равен нулю.

Коэффициент полезного действия (КПД) сжигания углекислого газа с известью определяется как отношение теплоты химической реакции  $Q_{хр}$  к максимальной теплоте химической реакции  $Q_{хр(max)}$  ( $p = 100$  МПа,  $\alpha = 1$ )

$$\eta = \frac{Q_{хр}}{Q_{хр(max)}}$$

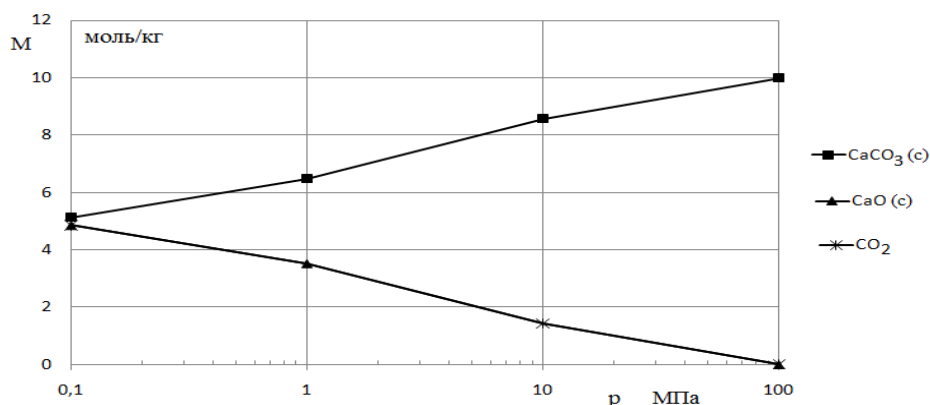
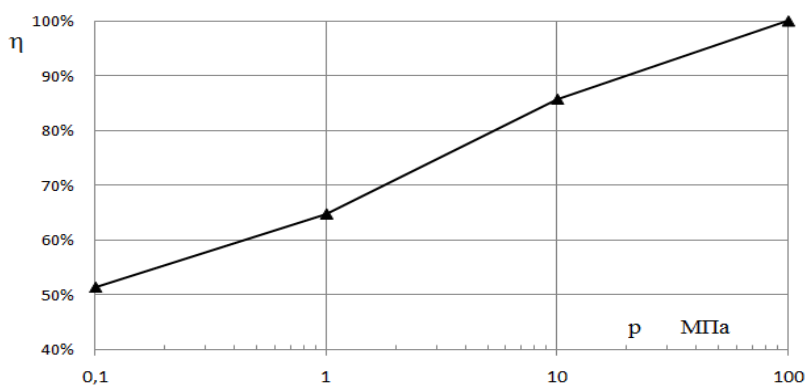
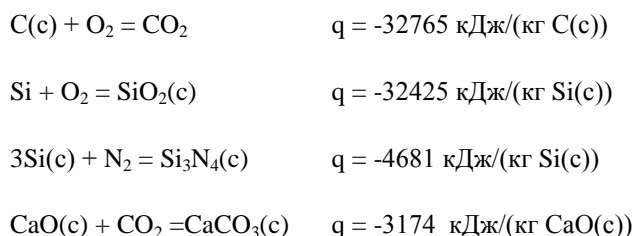


Рис. 6 – Компоненты реакции при увеличении давления

Рис. 7 – КПД сжигания углекислого газа с известью,  $\alpha = 1$ 

Как видно из рис.6 КПД сжигания углекислого газа с известью равен 51% при  $p=0,1$  МПа и увеличивается с давлением до 100% при  $p=100$  МПа.

Теплотворная способность стехиометрической смеси примерно равна теплотворной способности при сжигании кремния в азоте, и составляет около 10% от теплотворной способности при сжигании графита или кремния в кислороде.



### Заключение

Построена теория (метод, закономерности, обобщение) сжигания углекислого газа с известью. Рассматривается экзотермическая реакция  $\text{CO}_2 + \alpha \text{CaO} = \alpha \text{CaCO}_3$ ,  $\alpha=0-100$ ,  $p=0,1-100$  МПа.

Получены компоненты реакции взаимодействия углекислого газа и оксида кальция

при всех возможных их соотношениях. Найдены температура синтеза, теплота химической реакции, теплосодержание.

Исследовано влияние давления на синтез  $\text{CaCO}_3$ ,  $p=0,1, 1, 10, 100$  МПа. При увеличении давления температура синтеза возрастает от  $T=1152\text{K}$  до  $T=1603\text{K}$ , возрастает теплота химической реакции и теплосодержание. Кальцит плавится при давлении  $p=12,6$  МПа – 100 МПа при температуре  $T=1603\text{K}$ .

Коэффициент полезного действия сжигание углекислого газа с известью равен 51% при  $p=0,1$  МПа и увеличивается с давлением до 100% при  $p=100$  МПа.

Теплотворная способность стехиометрической смеси  $\text{CaO(c)} + \text{CO}_2$  составляет около 10% от теплотворной способности при сжигании графита в кислороде.

Сжигание углекислого газа с известью представляет интерес с точки зрения развития энергетики и экологии.

### Литература

1. Энгельшт В.С., Балан Р.К. Химическая термодинамика парокислородной газификации графита// Теплофизика высоких температур. Москва. 2011. Т. 49. №5. С. 1-8.

Engel'sht V.S, Balan R. K. Chemical Thermodynamics of the Vapor–Oxygen Gasification of Graphite//High Temperature. 2011. V.49. No.5. P.736-743. © Pleiades Publishing, Ltd. 2011.

2. Энгельшт В.С., Балан Р.К. Экзотермический эффект при взаимодействии азота с кремнием. Международный семинар «Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики». КРСУ, Бишкек, 2005. С.53-61

3. Энгельшт В.С., Балан Р.К., Антонова Н.М. Термодинамический анализ сжигания кремния//Вестник КНУ им. Ж.Баласагына. Серия 3. Вып.3. Бишкек.2005.С.43-48.

4. Трусов Б.Г. Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах. 3-й международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сб. материалов – Т.І. – Иваново, 2002. С. 217-220

5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: Т.1,Кн1. -/ Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др - М.: Наука,1978-1982

6. Химическая энциклопедия: т.2: Даффа – Меди / Редкол.: Кнуныц И.Л. (гл. ред.) и др.–М.: Сов. энцикл., 1990.–671 с.

Дата поступления 3 июня 2012 г.

## BURNING CARBON DIOXIDE WITH LIME

V.S. Engel'sht<sup>1</sup>, V.J. Muratalieva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physicotechnical Problems and Materials Science of NAS of Kyrgyz Republic, Bishkek

<sup>2</sup>Kyrgyz State Technical University, Bishkek

### Abstract

Thermodynamic analysis (software system TERRA) interaction of carbon dioxide with lime at all possible mixing ratio ( $\alpha = 0-100$ ). Investigated the exothermic combustion of carbon dioxide and lime. The products of the chemical reaction, adiabatic temperature, the heat of the chemical reaction, the heat, the energy balance. Calculated chemical underburning combustion mixture. The effect of pressure on the energy parameters and the temperature of synthesis. With increasing pressure  $p = 0.1-100\text{MPa}$  synthesis temperature increases from  $T=1152\text{K}$  to  $T = 1603\text{K}$ . The efficiency of the combustion of carbon dioxide and lime with pressure from  $\eta = 51\%$  for  $p = 0.1\text{ MPa}$  and  $\eta = 100\%$  at  $p = 100\text{MPa}$ . The calorific value of a stoichiometric mixture of  $\text{CaO}(\text{c}) + \text{CO}_2$  is about 10% of the calorific value of the burning graphite in oxygen.

## КӨМІРҚЫШҚЫЛ ГАЗЫН ӘКПЕН ЖАҒУ

В.С. Энгельшт<sup>1</sup>, В.Ж. Мураталиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ҚР ҰҒА Материалтану және физика-техникалық проблемалар институты, Бішкек қ.

<sup>2</sup>Қырғыз мемлекеттік техникалық университеті, Бішкек қ.

E-mail: ven.m.j@rambler.ru

### Аңнотация

Қоспаның барлық мүмкін қатынасында ( $\alpha=0-100$ ) көмірқышқыл газы мен әктің әрекеттесуінің термодинамикалық (TERRA бағдарламалық жүйесі) талдауы жүргізілді. Көмірқышқыл газын әкпен жағу кезіндегі экзотермиялық реакциясы зерттелді. Энергия балансы, жылу ұстағыш, химиялық реакцияның жылуы, адиабаталық температурасы, химиялық реакция өнімдері анықталды. Қоспаның химиялық толық жанбауы есептелді. Синтез температурасы және энергетикалық параметрлеріне қысымның әсері зерттелді. Қысымды  $p=0.1-100\text{MPa}$  жоғарылатқанда синтез температурасы  $T = 1152\text{K}$ -дан  $T = 1603\text{K}$ -ге көтеріледі. Көмірқышқыл газын әкпен жағу кезіндегі пайдалы әсер коэффициенті қысым  $p=0.1\text{ MPa}$  кезінде  $\eta=51\%$  -дан  $p=100\text{MPa}$ -да  $\eta = 100\%$  жоғарылайды. Графитті оттегіде жағу кезінде жылу шығару қабілетінен  $\text{CaO}(\text{c}) + \text{CO}_2$  стехиометриялық жүйесінің жылу шығару қабілеті 10% құрайды