

КРУГОВОРОТ ЭНЕРГИИ И ВЕЩЕСТВА ИЗВЕСТНЯКА

В.С. Энгельшт¹, В.Ж Мураталиева²¹Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР, г. Бишкек²Кыргызский государственный технический университет, г. Бишкек

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

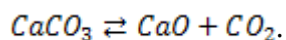
Аннотация

Проведен термодинамический анализ (программная система TERRA) синтеза и разложения известняка. Изучено влияние давления ($p=10^{-10}$ –100 МПа) на разложение и синтез известняка. Разложение известняка $\text{CaCO}_3(\text{с}) = \text{CaO}(\text{с}) + \text{CO}_2$. Температура диссоциации изменяется от $T_{\text{дис}}=537,1\text{К}$ ($p=10^{-10}$ МПа) до $T_{\text{дис}}=1155,8\text{К}$ ($p=0,1\text{МПа}$) и $T_{\text{дис}}=2193,1\text{К}$ ($p=100\text{МПа}$). Определены параметры плавления известняка. При температуре 1602–1604 К и $p=12,6$ –100 МПа происходит плавление $\text{CaCO}_3(\text{с})$, $Q_{\text{пл}} \approx 320 \text{ кДж/кг}$. Теплота химической реакции не зависит от давления и равна $Q_{\text{хр}} \approx 1778 \text{ кДж/кг}$. Баланс энергии: $\Delta I = \Delta H + Q_{\text{хр}}$, где ΔI – приращение энтальпии, ΔH – теплосодержание. Синтез известняка $\text{CaO}(\text{с}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3(\text{с})$. Происходит экзотермическая реакция. Адиабатическая температура понижается при уменьшении давления $T_{\text{ад}}=1603,1\text{К}$ ($p=100\text{МПа}$), до $T_{\text{ад}}=1155,8\text{К}$ ($p=0,1\text{МПа}$) и $T_{\text{ад}}=537,1\text{К}$ ($p=10^{-10}\text{МПа}$). Синтез завершается при давлении более 12,6 МПа и температуре $T_{\text{ад}}=1603,1\text{К}$. С увеличением давления увеличивается теплота химической реакции достигая максимального значения $Q_{\text{хр}} = -1778 \text{ кДж/кг}$ при $p=12,6\text{МПа}$ и более. При плавлении выполняется баланс энергии $Q_{\text{хр}} = \Delta H + Q_{\text{пл}}$. Синтез известняка $\text{CaO}(\text{с}) + \text{CO}_2(\text{т}) = \text{CaCO}_3(\text{с})$, $\text{CO}_2(\text{т})$ – «сухой лед». При использовании «сухого льда» при фиксированном объеме повышается давление за счет сублимации и происходит дальнейшее сжигание его с известью. Адиабатическая температура, теплосодержание и теплота химической реакции отличаются несущественно при переходе от газового $\text{CO}_2(\text{г})$ к конденсированному $\text{CO}_2(\text{т})$. В продуктах повышено содержание $\text{CaCO}_3(\text{с})$. Выделяющееся тепло компенсирует затраты на сублимацию. Использование «сухого льда» может исключить необходимость в компрессировании углекислого газа. Последовательные эндо- и экзотермические реакции обуславливают круговорот энергии и вещества известняка.

Ключевые слова: энергия, известняк, программная система, синтез, диссоциация

Введение

Известняк (кальцит) CaCO_3 – главный породообразующий минерал карбонатных пород (мела, известняка, мрамора) – широко распространен в природе. Температура конгруэнтного плавления кальцита $T=1603\text{К}$ под давлением CO_2 $p=100\text{МПа}$ [1]. Большой интерес представляют термическая диссоциация известняка на оксид кальция и углекислый газ



Применяют известняк в строительной индустрии, сырье для получения извести. Синтетический карбонат кальция CaCO_3 получают при взаимодействии извести с диоксидом углерода, используют как наполнитель бумаги и резины [1]. Углекислый газ применяют в пищевой промышленности, в пожаротушении. CO_2 идет на изготовление «сухого льда», кото-

рый дает большой охлаждающий эффект. На угольных разработках «сухой лед» используют при взрывных работах [2].

Современный термодинамический анализ позволяет по исходным компонентам вычислить конечный состав и все термодинамические параметры. Такую возможность предоставляет универсальная программа TERRA [3]. Данная программа позволяет проводить теоретические исследования экзо- и эндотермических реакций, а также детально изучить, уточнить и детализировать различные процессы.

Например, с помощью программы TERRA были проведены исследования сжигания водно-графитовой суспензии, при котором происходит газофазное горение [4]. В другом примере рассмотрены горение кремния в кислороде [5], горение кремния в азоте [6], горение кремнезема в извести [7] и сжигание углекислого газа с известью [8]. Здесь рассматриваются разложение известняка и горение углекислого газа

и «сухого льда» в извести, в качестве примера горения нестандартного топлива. Природный известняк разлагаем на известь и углекислый газ $\text{CaCO}_3(\text{c}) = \text{CaO}(\text{c}) + \text{CO}_2$ с затратами энергии $Q_{\text{xp}} = 1778,12 \text{ кДж/кг}$ при давлении $p = 0,1 \text{ МПа}$. Получаемые $\text{CaO}(\text{c})$ и CO_2 вступают в экзотермическую реакцию с выделением тепла $Q_{\text{xp}} = 914 \text{ кДж/кг}$ ($p = 0,1 \text{ МПа}$), завершается круговорот. КПД преобразования энергии составляет $\eta = 51 \%$. При оптимальных условиях, а именно без учета теплосъема и работы сжатия-расширения, затраты на диссоциацию $Q_{\text{xp}} = 1778 \text{ кДж/кг}$. Максимальное выделяемое тепло равно этой же величине $|Q_{\text{xp}}| = 1778 \text{ кДж/кг}$ при $p \geq 12,6 \text{ МПа}$. КПД преобразования $\eta = 100\%$. В случае применения «сухого льда» предельное $|Q_{\text{xp}}| = 1389,7 \text{ кДж/кг}$, $\eta = 78\%$. Содержание синтезируемого известняка при применении «сухого льда» больше, чем для газового диоксида.

В данной работе была усовершенствована методика расчета по программе TERRA, которая получила дальнейшее развитие программы. Мелкошаговый расчет по энтальпии позволяет определить температуру плавления и разложения, а также детально изучить их температурные диапазоны. Цель работы заключается в проведении термодинамического анализа разложения известняка, экзотермической реакции сжигания углекислого газа и «сухого льда» с известью, при давлении от 10^{-10} МПа до 100 МПа .

Метод исследования

Расчет термодинамических характеристик проводился по универсальной программе TERRA[3]. 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.

Разложение

Изучается следующий состав: $100\% \text{ CaCO}_3(\text{c})$, где (с) – конденсированное состояние. В состав вводится минимальное количество азота $\text{N}_2 = 10^{-5} \%$, что необходимо для программы TERRA в присутствии газовой компоненты. Энтальпия образования при $T = 298,15 \text{ К}$, $I_0 = -12055,3 \text{ кДж/кг}$, давление задается фиксированным $p = 10^{-10} - 100 \text{ МПа}$. Вычисляются компоненты состава, температура, теплосодержание ΔH , теплота химической реакции Q_{xp} , приращение энтальпии $\Delta I = I - I_0$.

Рассмотрим методику расчета термодинамических параметров на примере разложения известняка при $p = 0,1 \text{ МПа}$. Исходный состав $\text{CaCO}_3(\text{c})_{\text{исх}} = 1 \text{ моль}$, нормируется в программе TERRA на массу 1 кг , что соответствует мольной доле известняка $M = 9,99109 \text{ моль/кг}$. Последовательно пошагово увеличиваем энтальпию, находим компоненты разложения, температуру диссоциации, приращение энтальпии (рис.1). При увеличении энтальпии от $\Delta I = 930$ до $\Delta I = 2650 \text{ кДж/кг}$ происходит разложение известняка на $\text{CaO}(\text{c})$ и CO_2 при постоянной температуре $T_{\text{дис}} = 1155,8 \text{ К}$.

Пример расчета в табл.1 и ниже-следующем тексте.

Здесь $\Delta h_{1155,8}$ – теплосодержание вещества при температуре $T = 1155,8 \text{ К}$,

$\Delta_f h^0$ – энтальпия образования вещества при стандартных условиях, $\Delta_f H^0$,

ΔH – соответствующие величины с учетом мольной доли вещества.

Найдем теплоту химической реакции [9]:

$$Q_{\text{xp}} = 6,985 \Delta_f h_{\text{CaO}(\text{c})}^0 + 6,985 \Delta_f h_{\text{CO}_2}^0 + 3,006 \Delta_f h_{\text{CaCO}_3(\text{c})}^0 - 9,99109 \Delta_f h_{\text{CaCO}_3(\text{c})}^0 = 1243,14 \text{ кДж/кг}.$$

Теплосодержание системы вычисляется по вспомогательной программе TERRA (см. табл. 1) $\Delta H = M \cdot \Delta h_{1155,8} = 889,605 \text{ кДж/кг}$.

Расчет по программе TERRA выполняется согласно равенству $\Delta H + \Delta_f H^0 = I$.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что условие выполнено:

$$\begin{array}{rcl} \Delta H & + & \Delta_f H^0 = I \\ 889,61 & - & 10812,03 = -9922,5 \\ \Sigma & = & -9922,43 \text{ кДж/кг} \end{array}$$

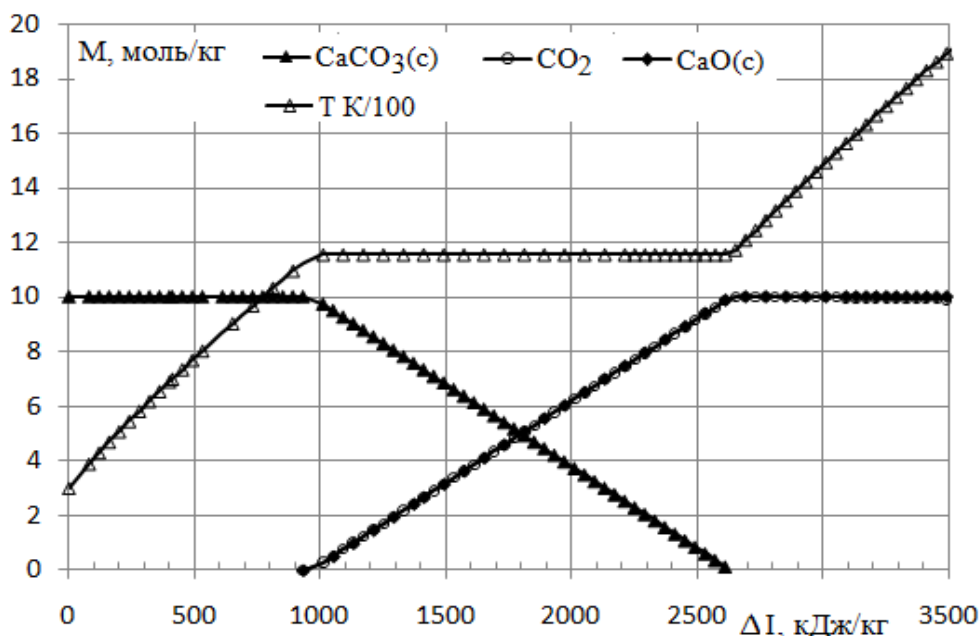
Рис. 1 – Компоненты разложения известняка. $p=0,1$ МПа. T – температура

Таблица 1 – Продукты реакции разложения и результаты анализа: $I = -9922,5$ кДж/кг, $p = 0,1$ МПа, $\Delta I = 2131$ кДж/кг, $T_{\text{дис}} = 1155,8$ К

Вещество	M , моль/кг	$\Delta h_{1155,8}$, кДж/моль	$\Delta H = M\Delta h_{1155,8}$, кДж/кг	$\Delta_f h^0$, кДж/моль	$\Delta_f H^0 = M \cdot \Delta_f h^0$, кДж/кг	Q_{xp} , кДж/кг
$\text{CaSiO}_3(\text{c})$	3,006	96,945	291,417	-1206,601	-3627,04	1243,14
$\text{CaO}(\text{c})$	6,985	43,664	304,993	-635,091	-4436,11	
CO_2	6,985	41,975	293,195	-393,54	-2748,88	
Σ	-	-	889,605	-	-10812,03	

Синтез

Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной

системы находится на основе закона сохранения энергии [9]:

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

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

здесь $I_{\text{исх}}(T_0)$ – 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 и энтальпий их нагрева от начальной температуры $T_0=298,15$ К до адиабатической температуры $T_{\text{ад}}$,

C_p – удельная теплоемкость.

Изучается состав $\text{CO}_2 + \text{CaO}(\text{c})$. Давление смеси задается $p = 10^{-10}$ –100 МПа.

Рассмотрим методику оценки энергетики химических реакций на примере взаимодействия углекислого газа с известью при давлении $p = 0,1$ МПа.

Исходный состав $\text{CO}_{2\text{исх}} = 1$ моль, $\text{CaO}(\text{c})_{\text{исх}} = 1$ моль, нормируется в программе TERRA на массу 1 кг, и имеет компоненты $\text{CO}_{2\text{исх}} = 9,991$ моль/кг, $\text{CaO}(\text{c})_{\text{исх}} = 9,991$ моль/кг.

Продукты реакции и результаты анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Продукты реакции синтеза и результаты анализа: $I_{исх} = -10277,05$ кДж/кг, $T_{ад} = 1155,8$ К, $p = 0,1$ МПа

Вещество	M моль/кг	$\Delta h_{1155,8}$ кДж/моль	$\Delta H = M \cdot \Delta h_{1155,8}$ кДж/кг	$\Delta_f h^0$ кДж/моль	$\Delta_f H^0 = M \cdot \Delta_f h^0$ кДж/кг	Q_{xp} кДж/кг
$CaCO_3(c)$	5,1334	96,949	497,68	-1206,601	-6193,97	-913,69
$CaO(c)$	4,8577	43,666	212,12	-635,091	-3085,08	
CO_2	4,8577	41,977	203,91	-393,540	-1911,70	
Σ	-	-	913,71	-	-11190,75	

Здесь $\Delta_f h^0$ – энтальпия образования вещества при стандартных условиях,

$\Delta h_{1155,8}$ – теплосодержание вещества при температуре $T_{ад} = 1155,8$ К.

Вычислим энтальпию образования исходного сырья

$$I_{исх} = M_{CO_2} \cdot \Delta_f h_{CO_2}^0 + M_{CaO} \cdot \Delta_f h_{CaO}^0,$$

$$I_{исх} = 9,991 \cdot [-393,54] + 9,991 \cdot [-635,091] = -10277,05 \text{ кДж/кг}$$

Задаем энтальпию образования $I_{исх} = -10277,05$ кДж/кг. Вводим в программу TERRA. Получаем адиабатическую температуру $T_{ад} = 1155,8$ К и продукты реакции $CaCO_3(c) = 5,1334$ моль/кг, $CaO(c) = 4,8577$ моль/кг, $CO_2 = 4,8577$ моль/кг.

Вычисляем энтальпию продуктов реакции

$$I_{прод} = M_{CaCO_3(c)} \cdot \Delta_f h_{CaCO_3(c)}^0 + M_{CaO(c)} \cdot \Delta_f h_{CaO(c)}^0 + M_{CO_2} \cdot \Delta_f h_{CO_2}^0,$$

$$I_{прод} = 5,1334 \cdot [-1206,601] + 4,8577 \cdot [-635,091] + 4,8577 \cdot [-393,54] = -11187,7 \text{ кДж/кг}$$

Найдем тепловой эффект химической реакции Q_{xp} [9]:

$$Q_{xp} = 5,1334 \Delta_f h_{CaCO_3(c)}^0 + 4,8577 \Delta_f h_{CaO}^0 + 4,8577 \Delta_f h_{CO_2}^0 - 9,991 \Delta_f h_{CO_2}^0 - 9,991 \Delta_f h_{CaO}^0 = -913,69 \text{ кДж/кг}$$

Теплосодержание системы вычисляется по вспомогательной программе TERRA

$$\Delta H = \sum_i M_i \Delta h_{i(1155,8)} = 913,69 \text{ кДж/кг}$$

Расчет по программе TERRA выполняется согласно равенству $\Delta H + \Delta_f H^0 = I_{исх}$.

Результаты, приведенные в таб. 2, показывают, что условие выполнено

$$\begin{array}{rcl} \Delta H & + & \Delta_f H^0 \\ 913,69 & - & 11190,75 \\ \hline \Sigma & = & -10277,06 \text{ кДж/кг} \end{array}$$

В данной работе ради полноты картины проведены расчеты в широком диапазоне давлений от $p = 10^{-10}$ до $p = 100$ МПа.

Влияние давления на разложение известняка $CaCO_3(c) = CaO(c) + CO_2$

Сводная информация разложения известняка представлена в табл.3.

Здесь p – давление газа,

ΔI – приращение энтальпии,

$T_{дис}$ – температура диссоциации,

$T_{пл}$ – температура плавления,

$\delta(\Delta I)$ – диапазон разложения $\delta(\Delta I) = \Delta I_{к,разл} - \Delta I_{н,разл}$, где $\Delta I_{н,разл}$, $\Delta I_{к,разл}$ – энтальпия начало и конца разложения,

Q_{xp} – теплота химической реакции,

ΔH – теплосодержание,

v – удельный объем, δA – работа сжатия-расширения $\delta A = \Delta H_p - \Delta H_{p=0,1}$.

Работа сжатия-расширения определяется по методике [10].

На рис.2 показана энергетика разложения известняка в зависимости от давления.

Таблица 3 – Параметры разложения известняка $\text{CaCO}_3(\text{с}) = \text{CaO}(\text{с}) + \text{CO}_2$
 $\text{CaCO}_3(\text{с}) = 9,99109$ моль/кг, $I_{\text{исх}} = -12055,3$ кДж/кг.

р, МПа	ΔI , кДж/кг	$T_{\text{дис}}$, К	$T_{\text{пл}}$, К	$\delta(\Delta I)$, кДж/кг	$Q_{\text{хр}}$, кДж/кг	ΔH , кДж/кг	v , м ³ /кг	δA , кДж/кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10^{-10}	2000	537,1		1760	1778,11	221,74	$4,5 \cdot 10^8$	-652,85
10^{-9}	2040	570,5		1760	1778,11	261,84	$4,9 \cdot 10^7$	-612,75
10^{-8}	2080	608,4		1760	1778,11	301,83	$5,2 \cdot 10^6$	-572,76
10^{-7}	2120	651,8		1760	1778,11	341,84	$5,6 \cdot 10^5$	-532,76
10^{-6}	2160	702,0		1680	1778,11	381,83	57196,6	-492,76
10^{-5}	2240	760,9		1680	1778,11	461,84	6272,17	-412,75
10^{-4}	2320	831,0		1680	1778,11	541,84	687,987	-332,75
10^{-3}	2400	915,9		1680	1778,12	621,83	75,4179	-252,76
10^{-2}	2520	1021,3		1680	1778,12	741,83	8,4458	-132,76
0,1	2651	1155,8		1640	1778,12	874,59	0,94798	0
1	2840	1334,9		1600	1778,23	1061,75	0,10868	187,16
3	2960	1443,7		1560	1778,39	1205,25	0,039106	330,66
5	3040	1501,4		1560	1778,58	1261,44	0,024625	386,85
10	3150	1588,5		1550	1779,01	1371,03	0,012543	496,44
12,6	3200	1625,5	1602-1604	1280	1779,31	1420,92	0,010358	546,33
13	3200	1631,2	1602-1604	1280	1779,31	1420,93	0,010016	546,34
30	3440	1809,5	1602-1604	1120	1782,12	1658,31	0,004952	783,72
50	3560	1947,9	1602-1604	1040	1784,37	1776,15	0,003189	901,56
100	3840	2193,1	1602-1604	880	1789,81	2050,12	0,001686	1175,53

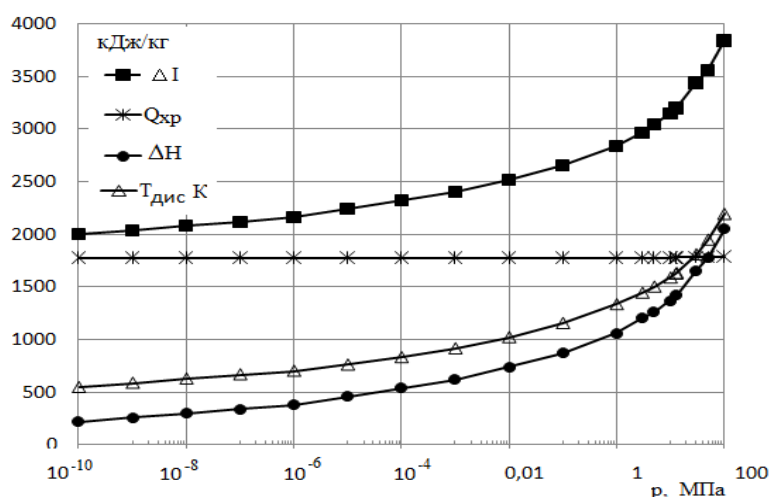


Рис.2 – Энергетика разложения известняка

Температура диссоциации при стандартных условиях $p = 0,1$ МПа равна $T_{\text{дис}} = 1155,8$ К, что соответствует известной $T = 1158$ К [1].

При повышении давления температура диссоциации достигает $T_{\text{дис}} = 2193,1$ К, $p = 100$ МПа.

С уменьшением давления температура диссоциации понижается до $T_{\text{дис}} = 537,1$ К при

$p = 10^{-10}$ МПа, что уменьшает затраты на получение извести. Теплота химической реакции равна $Q_{\text{хр}} \approx 1778$ кДж/кг и не зависит от давления.

Теплосодержание ΔH синхронно возрастает с увеличением температуры $T_{\text{дис}}$ и приращением энтальпии ΔI . Выполняется баланс энергии $\Delta I = Q_{\text{хр}} + \Delta H$.

Диапазон разложения $\delta(\Delta I)$ уменьшается с увеличением давления, что можно интерпретировать как ускорение процесса.

Коэффициент полезного действия η_1 диссоциации известняка определяется как отношение полезной энергии к полной затраченной

$$\eta_1 = \frac{Q_{xp}}{\Delta I + \delta A}$$

В технике предусмотрен возврат основной части энергии при разрежении в расширительной машине и при сжатии при вращении турбины, известно также высокая эффективность теплосъема [10].

Тогда коэффициент полезного действия η_2 увеличивается

$$\eta_2 = \frac{Q_{xp}}{\Delta I}$$

В целом КПД диссоциации известняка оказывается достаточно высоким (рис.3).

При разложении известняка образуются CaO(s) и CO_2 . Для предотвращения обратного процесса при получении извести необходимо удалить углекислый газ.

Это может быть достигнуто частично путем продувки [11], либо полностью – поршнем [12].

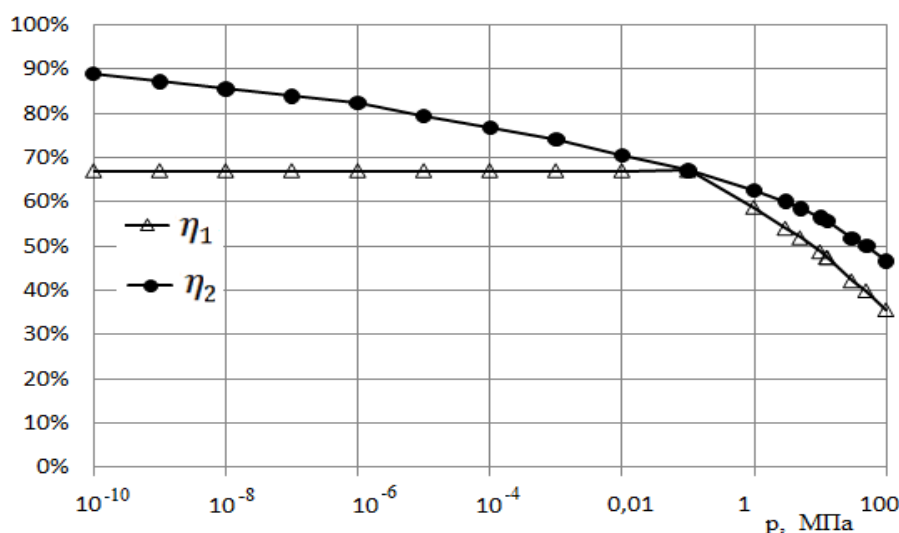


Рис.3 – КПД разложения

Эволюция разложения известняка

При давлениях $p = 10^{-10} - 10$ МПа наблюдаем разложение известняка, при давлениях $p=12,6-100$ МПа наблюдаем плавление и разложение известняка.

Здесь дана детализировка разложения известняка при характерных значениях давлениях $p=10^{-6}$ МПа когда нет плавления известняка и $p=12,6$ МПа, $p=100$ МПа, когда наблюдается плавление.

$p = 10^{-6}$ МПа

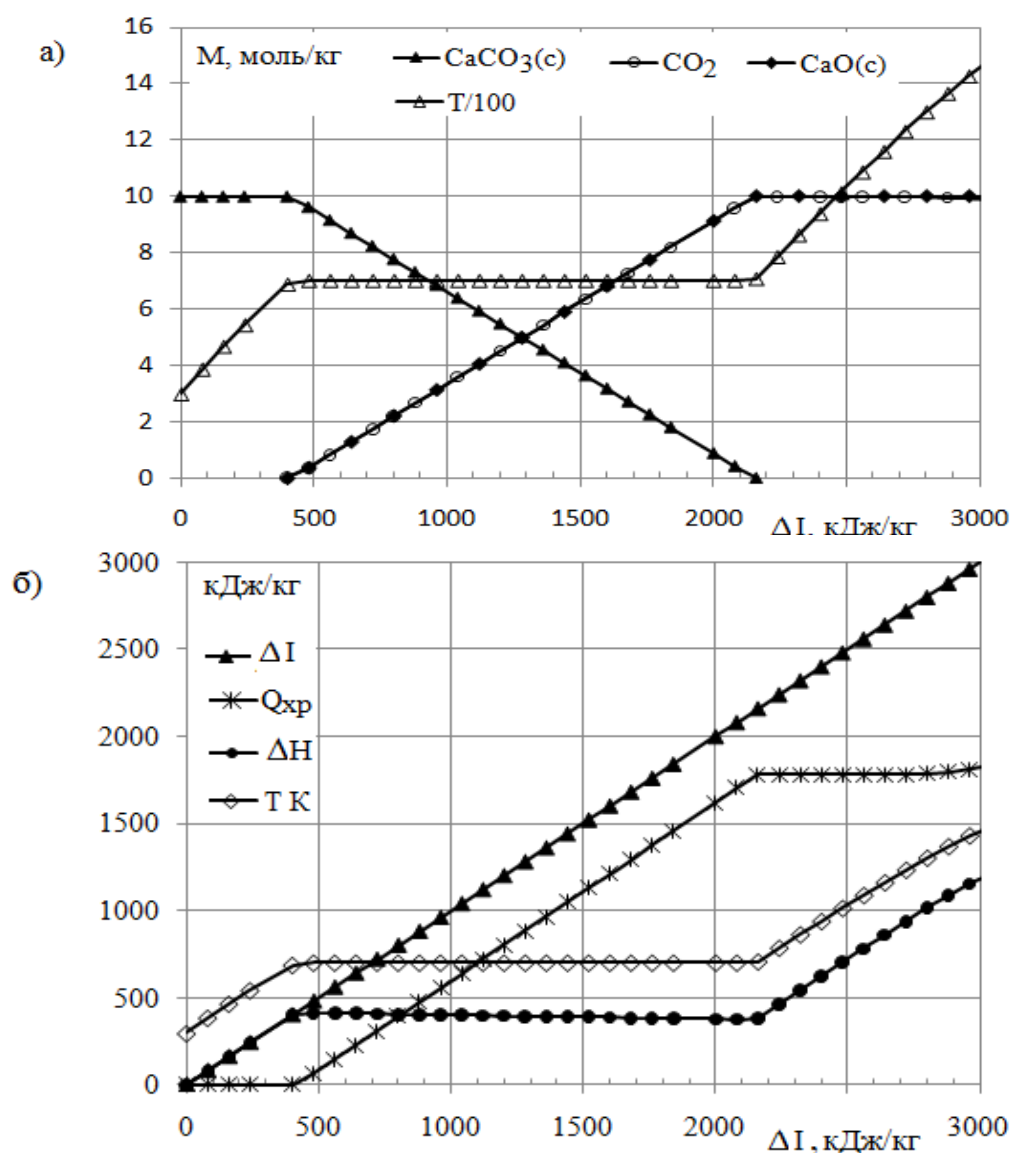
По ходу приращения ΔI происходит разложение $\text{CaCO}_3(\text{c})$ ($\Delta I = 480 \div 2160$ кДж/кг) и образование CaO(s) и CO_2 (рис.4а).

Температура $\text{CaCO}_3(\text{c})$ возрастает от комнатной до температуры диссоциации $T_{\text{дис}}=702,02$ К.

При разложении известняка температура сохраняется постоянной, далее температура смеси $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2$ возрастает.

Рис.4б. По условию энтальпия монотонно возрастает. В интервале от $\Delta I = 0$ до $\Delta I = 480$ кДж/кг теплосодержание синхронно возрастает $\Delta I = \Delta H$.

В диапазоне разложения $\Delta I = 480 \div 2160$ кДж/кг, где температура диссоциации постоянно теплосодержание так же постоянно. При увеличении энтальпии теплосодержание CaO(s) и CO_2 повышается.

Рис. 4 – Компоненты разложения (а) и энергии (б) известняка. $p=10^{-6}$ МПа

Теплота химической реакции образования $\text{CaO}(\text{c})$ и CO_2 из известняка равна нулю при $\Delta I = 0 \div 480$ кДж/кг, здесь пока нет реакции образования.

В диапазоне разложения $\Delta I = 480 \div 2160$ кДж/кг теплота химической реакции возрастает и достигает максимального значения $Q_{\text{xp}} = 1778,11$ кДж/кг и сохраняется постоянной в соответствии с постоянством продуктов реакции.

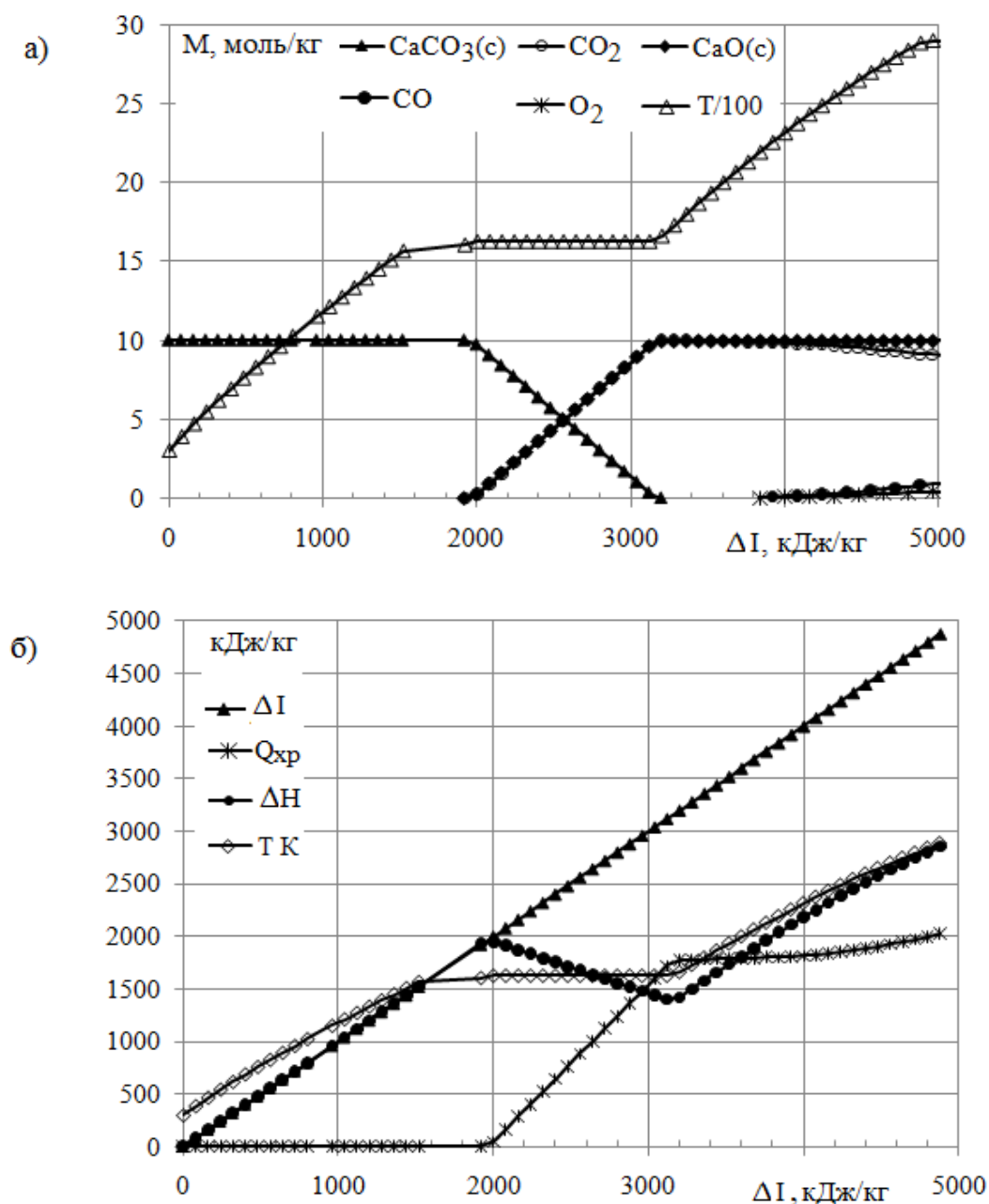
$p = 12,6$ МПа

В диапазоне от $\Delta I = 1640$ кДж/кг до $\Delta I = 1920$ кДж/кг завершается плавление известняка.

В последующей реакции разложения участвует расплавленный известняк, образуются газ CO_2 и твердая известь $\text{CaO}(\text{c})$ (рис 5а).

Плавление известняка происходит при температуре $T = 1602-1604$ К, $\Delta T = 2$ К, тогда как в литературе [1], указано, что плавление происходит под давлением CO_2 $p = 100$ МПа и $T_{\text{пл}} = 1603$ К.

Вслед за плавлением $\text{CaCO}_3(\text{c})$ идет разложение ($T = 1625,45$ К) расплавленного известняка.

Рис 5 – Компоненты разложения (а) и энергии (б) известняка. $p = 12,6 \text{ МПа}$

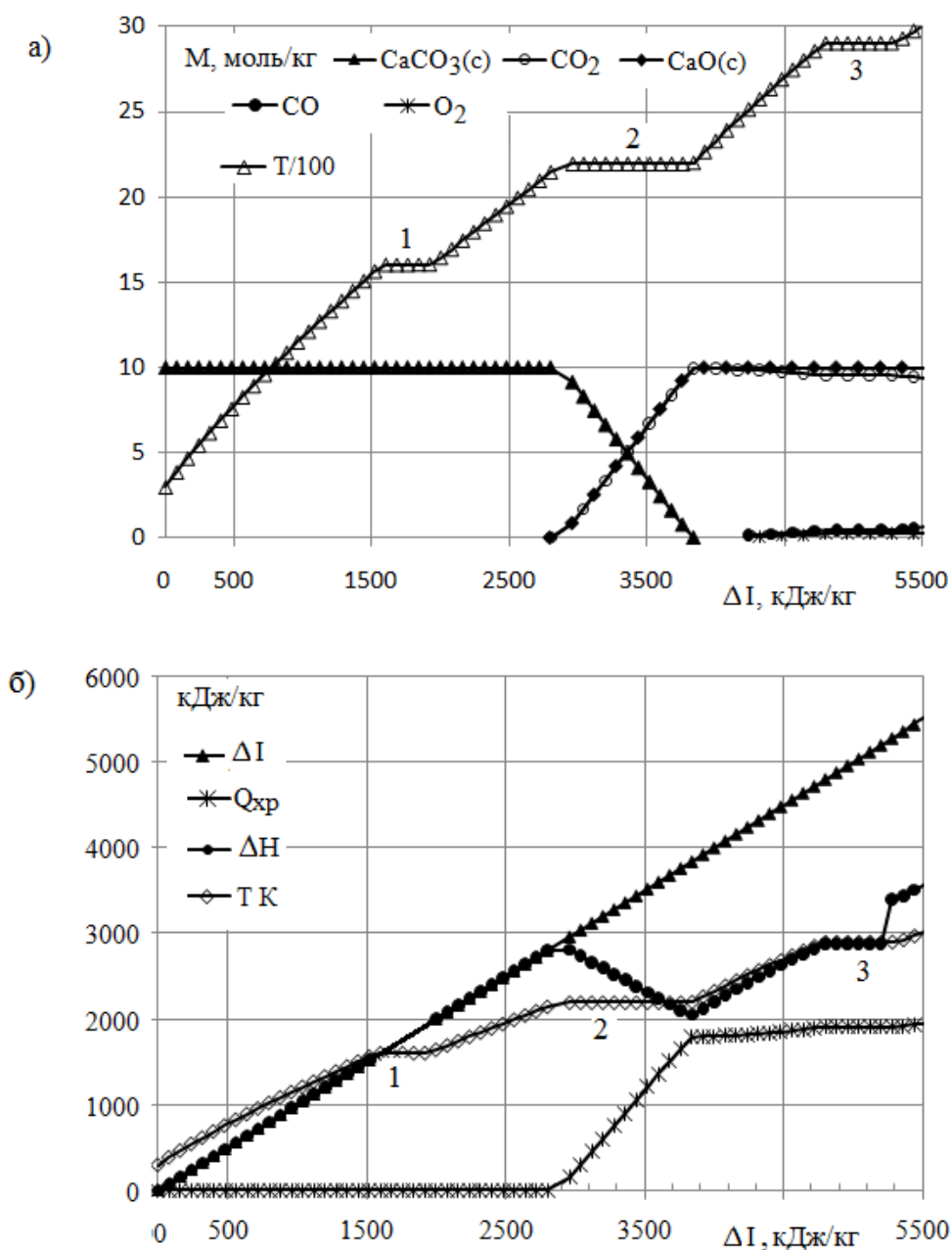
В диапазоне плавления $\Delta I = \Delta H$ (Рис.5б). Теплота плавления $Q_{\text{пл}} = 1920 - 1640 = 280 \text{ кДж/кг}$. Затраты энергии на плавление составляет величину $\frac{Q_{\text{пл}}}{\Delta I} = \frac{280}{1920} = 14,6 \%$.

В диапазоне разложения $\Delta I = 1920 - 3200 \text{ кДж/кг}$ теплосодержание уменьшается и далее возрастает в соответствии с увеличением

температуры. Выполняется баланс энергии $\Delta I = Q_{xp} + \Delta H$.

$p = 100 \text{ МПа}$

На участке 1 наблюдается плавление известняка $T = 1602 - 1604 \text{ К}$, на участке 2 – разложение расплавленного известняка $T_{\text{раз}} = 2193,1 \text{ К}$, на участке 3 – плавление извести $T = 2899 - 2901 \text{ К}$ (рис.6).

Рис.6 – Компоненты разложения (а) и энергии (б) известняка. $p=100$ МПа

Теплота плавления $Q_{\text{пл}} = 1920 - 1600 = 320$ кДж/кг. Затраты энергии на плавление составляет величину $\frac{Q_{\text{пл}}}{\Delta I} = \frac{280}{1920} = 16,7 \%$.

Теплота химической реакции $Q_{\text{xp}} = 1789,8$ кДж/кг. Выполняется баланс энергии $\Delta I = Q_{\text{xp}} + \Delta H$.

Расплавленный известняк полезен для производства высокотемпературной керамики,

а так же в виде жидкого огненного шлака для утилизации твердых бытовых отходов [13].

Экзотермический синтез известняка $\text{CaO}(\text{c}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3(\text{c})$

Рассматривается процедура сжигания извести с углекислым газом. Проявляется экзотермический эффект. Тепловой эффект реакции Q_{xp} преобразуется в физическое тепло

ΔH . Повышается адиабатическая температура $T_{ад}$ и теплосодержание ΔH . Баланс энергии $|Q_{хр}| = \Delta H$.

Сводная информация синтеза известняка представлена в табл.4. Здесь $CaO(c)_{исх}$, $CO_2_{исх}$ – исходные компоненты, $I_{исх}$ – энтальпия образования исходных компонентов,

$CaCO_3(c)$, $CaO(c)$, CO_2 – продукты реакции, $T_{ад}$ – адиабатическая температура, $I_{прод}$ – энтальпия продуктов реакции, $Q_{хр}$ – теплота химической реакции, ΔH – теплосодержание, v – удельный объем, δA – работа сжатия-расширения $\delta A = \Delta H_p - \Delta H_{p=0,1}$.

Таблица 4 – Параметры синтеза известняка. $CaO(c) + CO_2$, $CaO(c)_{исх} = 9,991 \text{ моль/кг}$, $CO_{2исх} = 9,991 \text{ моль/кг}$, $I_{исх} = -10277,05 \text{ кДж/кг}$

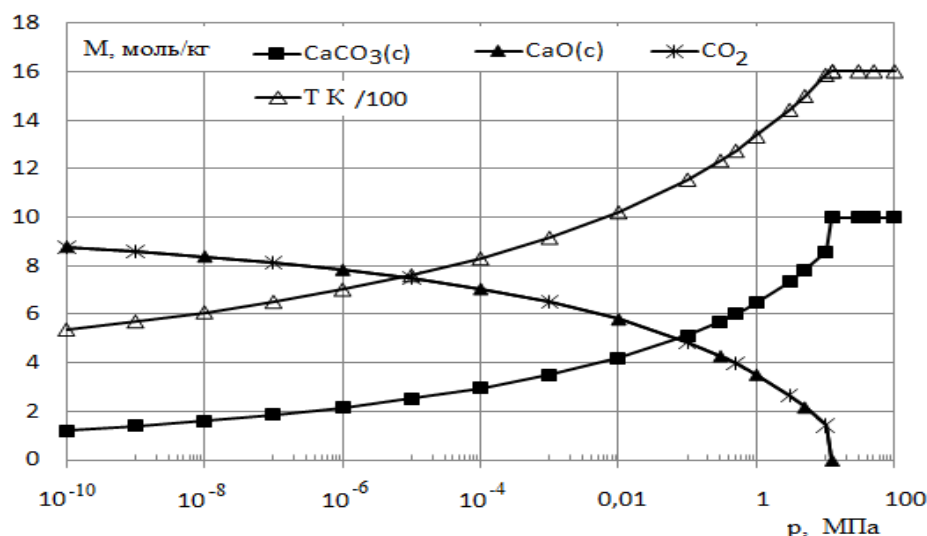
р, МПа	$CaCO_3(c)$, моль/кг	$CaO(c)$, моль/кг	CO_2 , моль/кг	$T_{ад}$, К	$I_{прод}$, кДж/кг	$Q_{хр}$, кДж/кг	ΔH , кДж/кг	v , м ³ /кг	δA , кДж/кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10^{-10}	1,2081	8,783	8,783	537,1	-10491,4	-215,11	215,08	$3,9 \cdot 10^8$	-697,91
10^{-9}	1,3938	8,5973	8,5973	570,5	-10524,4	-248,16	248,13	$4,1 \cdot 10^7$	-665,58
10^{-8}	1,6084	8,3827	8,3827	608,4	-10562,4	-286,35	286,30	$4,2 \cdot 10^6$	-627,41
10^{-7}	1,8593	8,1318	8,1318	651,8	-10606,9	-331,00	330,98	$4,5 \cdot 10^5$	-582,73
10^{-6}	2,156	7,8351	7,8351	702,0	-10659,6	-383,8	383,79	45731,6	-529,92
10^{-5}	2,5122	7,4789	7,4789	760,9	-10722,7	-447,19	447,19	4731,55	-466,52
10^{-4}	2,9476	7,0435	7,0435	831,0	-10800,0	-524,68	524,66	486,0	-389,05
10^{-3}	3,4921	6,499	6,499	915,9	-10896,5	-621,59	621,57	49,4932	-292,14
10^{-2}	4,1932	5,7979	5,7979	1021,2	-11020,9	-746,36	746,36	4,92297	-167,35
0,1	5,1334	4,8577	4,8577	1155,8	-11187,7	-913,69	913,71	0,466802	0
0,3	5,7071	4,284	4,2839	1234,3	-11289,4	-1015,75	1015,77	0,146549	102,06
0,5	6,0113	3,9798	3,9798	1274,9	-11343,4	-1069,93	1069,91	0,084373	156,2
1	6,4707	3,5203	3,5203	1334,9	-11424,8	-1151,58	1151,64	0,039072	237,93
3	7,3371	2,653	2,6529	1443,7	-11577,5	-1304,81	1305,86	0,010616	392,15
5	7,816	2,1749	2,1747	1501,4	-11663,2	-1390,82	1391,05	0,00543	477,34
10	8,5655	1,4256	1,4254	1588,5	-11796,3	-1524,42	1524,4	0,001883	610,69
12,6	9,9911	0	0	1603,1	-12049,3	-1778,21	1575,5	0	661,79
13	9,9911			1603,1	-12049,3	-1778,21	1575,5	0	661,79
30	9,9911			1603,1	-12049,3	-1778,21	1575,5	0	661,79
50	9,9911			1603,1	-12049,3	-1778,21	1575,5	0	661,79
100	9,9911			1603,1	-12049,3	-1778,21	1575,5	0	661,79

При увеличении давления содержания $CaO(c)$ и CO_2 уменьшаются, увеличивается содержание $CaCO_3(c)$. Концентрация синтезируемого известняка достигает максимального значения при давлении $p \geq 12,6 \text{ МПа}$ (рис.7).

Адиабатическая температура возрастает с увеличением давления от $T_{ад} = 537,1 \text{ К}$ при $p = 10^{-10} \text{ МПа}$ до $T_{ад} = 1155,8 \text{ К}$ при $p = 0,1 \text{ МПа}$ и $T_{ад} = 1603,1 \text{ К}$ при $p = 12,6 \text{ МПа}$. При

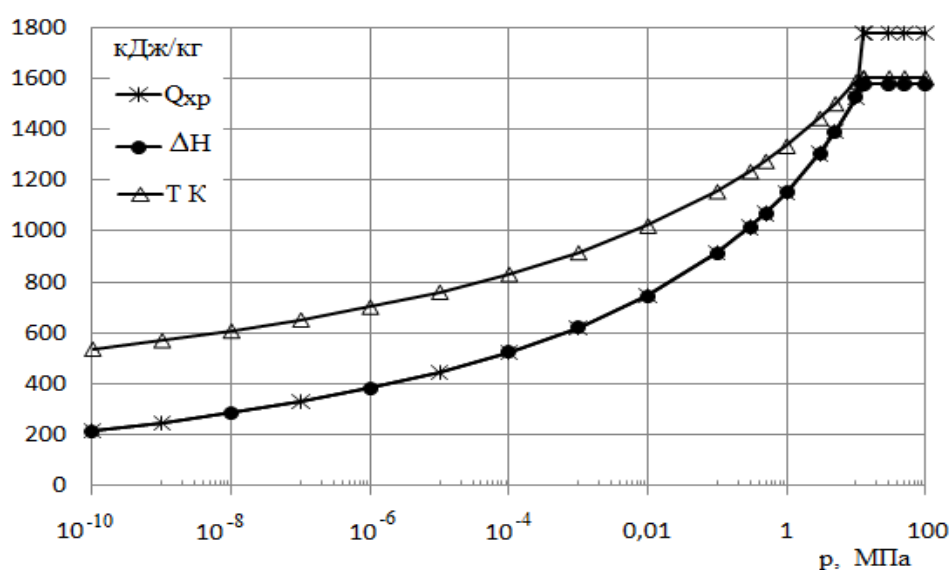
температуре $T_{ад} = 1603 \text{ К}$ происходит плавление известняка.

Теплота химической реакции $Q_{хр}$, теплосодержание ΔH и адиабатическая температура $T_{ад}$ синхронно возрастают при увеличении давления. Максимальное значение теплоты химической реакции точно равна по модулю теплоте химической реакции разложения.

Рис.7 – Компоненты реакции $\text{CaO}(\text{c}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3(\text{c})$. T – адиабатическая температура

При адиабатической температуре меньше температуры плавления известняка выполняется баланс энергии $|Q_{\text{xp}}| = \Delta H$. При адиабатической температуре $T_{\text{ад}} = 1603$ К происходит плавление известняка (рис.8). Выполняется баланс энергии $Q_{\text{xp}} = \Delta H + Q_{\text{пл}}$.

Теплота плавления при синтезе $Q_{\text{пл}} = 203$ кДж/кг, что несколько отличается от значения полученного при разложении $Q_{\text{пл}} = 280-320$ кДж/кг. В справочнике [1] теплота плавления известняка равна $Q_{\text{пл}} = 360$ кДж/кг.

Рис. 8 – Энергетика синтеза известняка. T – адиабатическая температура

КПД сжигания извести с углекислым газом представлен в виде:

$$\eta = \frac{M_{\text{CaCO}_3(\text{c})}}{M_{\text{CaO}(\text{c})_{\text{исх}}}} \equiv \frac{Q_{\text{xp}}}{Q_{\text{xp max}}},$$

где Q_{xp} – теплота химической реакции при заданном давлении,

$Q_{\text{xp max}}$ – максимальная теплота химической реакции.

Как видно, с увеличением давления КПД процесса возрастает и достигает максимального значения при давлении 12,6 МПа и более (рис.9).

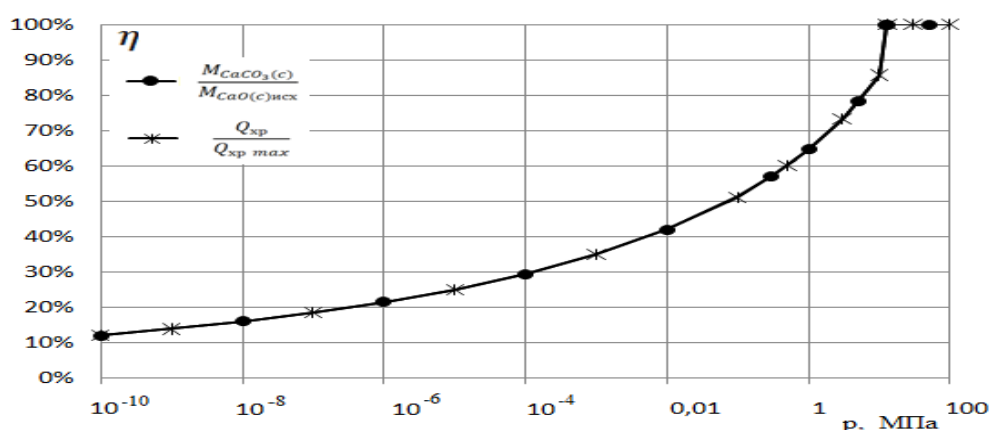


Рис. 9 – КПД сжигания извести с углекислым газом

Сжигание извести с «сухим льдом»

«Сухой лед» – это компактный, твердый диоксид углерода. Плотность «сухого льда» 1,5 кг на 1 литр. В объеме 1 литр «сухого льда» находится 34 моля CO_2 . Тогда как один моль углекислого газа имеет объем 467 л при нормальных условиях. Применение «сухого льда» позволяет использовать меньший объем исходной смеси.

Исходный состав $\text{CO}_2(\text{лед}) = 9,991$ моль/кг, $\text{CaO}(\text{с})_{\text{исх}} = 9,991$ моль/кг. Задается исходная энтальпия и фиксированный удельный объем $v = 2,9 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Особенности расчета при анализе «сухого льда».

Энтальпия образования «сухого льда» $\Delta_f h_{\text{CO}_2(\text{лед})}^0$ находится следующим образом [1]:

$$\Delta_f h_{\text{CO}_2(\text{лед})}^0 = \Delta_f h_{\text{CO}_2}^0 + q_{\text{пл}} + q_{\text{исп}} + q_{\Delta h},$$

где $\Delta_f h_{\text{CO}_2}^0 = -394,08 \text{ кДж/моль}$ – энтальпия образования углекислого газа при стандартных условиях,

$q_{\text{пл}} = 9,39 \text{ кДж/моль}$ – теплота плавления «сухого льда»,

$q_{\text{исп}} = 25,14 \text{ кДж/моль}$ – теплота испарения «сухого льда»,

$q_{\Delta h} = 3,83 \text{ кДж/моль}$ – теплота нагрева «сухого льда» от температуры сублимации ($t = -78,5^\circ\text{C}$) до комнатной ($t = 25^\circ\text{C}$)

$$\Delta_f h_{\text{CO}_2(\text{лед})}^0 = -394,077 - 9,3856 - 25,14 - 3,83 = -432,433 \text{ кДж/моль}$$

Вычислим энтальпию исходного сырья

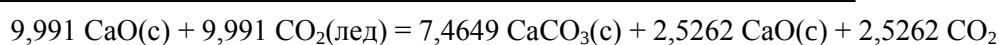
$$I_{\text{исх}} = M_{\text{CO}_2(\text{лед})} \cdot \Delta_f h_{\text{CO}_2(\text{лед})}^0 + M_{\text{CaO}(\text{с})} \cdot \Delta_f h_{\text{CaO}(\text{с})}^0$$

$$I_{\text{исх}} = 9,991 \cdot [-432,433] + 9,991 \cdot [-635,091] = -10665,63 \text{ кДж/кг}$$

Задаем исходную энтальпию $I_{\text{исх}} = -10665,63 \text{ кДж/кг}$ и удельный объем. Вводим в программу TERRA, получаем адиабатическую температуру $T_{\text{ад}}$ и продукты реакции $\text{CaCO}_3(\text{с})$, $\text{CaO}(\text{с})$, CO_2 .

Вычисляем теплоту химической реакции, теплосодержание.

Уравнение реакции на примере $v = 0,2428 \text{ м}^3/\text{кг}$



Получаем тепловой эффект реакции

$$Q_{\text{хр}} = 7,4679 \Delta_f h_{\text{CaCO}_3(\text{с})}^0 + 2,5262 \Delta_f h_{\text{CaO}(\text{с})}^0 + 2,5262 \Delta_f h_{\text{CO}_2}^0 -$$

$$-9,991\Delta_f h_{CO_2(лед)}^0 - 9,991 \Delta_f h_{CaO(c)}^0 = -940,13 \text{ кДж/кг}$$

Получаем адиабатическую температуру $T_{ад}=1155,8\text{К}$, давление $p=0,1$ МПа. Теплосодержание вычисляется обычным способом.

Сводная информация синтеза известняка из «сухого льда» с известью представлена в табл.5. Здесь $CaO(c)_{исх}$, $CO_2(лед)_{исх}$ – исходные компоненты, $I_{исх}$ – энтальпия образования

исходных компонентов, $CaCO_3(c)$, $CaO(c)$, CO_2 – продукты реакции, v – удельный объем, $T_{ад}$ – адиабатическая температура, $I_{прод}$ – энтальпия продуктов реакции, $Q_{хр}$ – теплота химической реакции, ΔH – теплосодержание, δA – работа сжатия-расширения $\delta A = \Delta H_p - \Delta H_{p=0,1}$.

Таблица 5 – Параметры синтеза известняка. $CaO(c) + CO_2(лед)$: $CaO(c)_{исх} = 9,991 \text{ моль/кг}$, $CO_2(лед)_{исх} = 9,991 \text{ моль/кг}$, $I_{исх} = -10665,63 \text{ кДж/кг}$

v , м ³ /кг	$CaCO_3(c)$, моль/кг	$CaO(c)$, моль/кг	CO_2 , моль/кг	$T_{ад}$, К	p , МПа	$I_{прод}$, кДж/кг	$Q_{хр}$, кДж/кг	ΔH , кДж/кг	δA , кДж/кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$2,9 \cdot 10^8$	3,4163	6,5747	6,5747	537,1	10^{-10}	-10883,0	-219,50	219,50	-720,57
$3,0 \cdot 10^7$	3,6067	6,3844	6,3844	570,5	10^{-9}	-10916,9	-253,49	253,39	-686,68
$3,1 \cdot 10^6$	3,8269	6,1642	6,1642	608,4	10^{-8}	-10955,9	-292,68	292,59	-647,49
$3,2 \cdot 10^5$	4,0845	5,9066	5,9066	651,8	10^{-7}	-11001,6	-338,52	338,42	-601,65
$3,3 \cdot 10^4$	4,3894	5,6017	5,6017	702,0	10^{-6}	-11055,7	-392,78	392,69	-547,38
3312,1	4,7559	5,2352	5,2352	760,9	10^{-5}	-11120,7	-458,01	457,91	-482,16
330,74	5,2043	4,7868	4,7868	831,0	10^{-4}	-11200,2	-537,80	537,70	-402,37
915,95	5,7659	4,2252	4,2252	915,9	10^{-3}	-11299,9	-637,76	637,67	-302,4
2,9723	6,4906	3,5005	3,5005	1021,3	10^{-2}	-11428,4	-766,74	766,64	-173,43
0,2428	7,4649	2,5262	2,5262	1155,8	0,1	-11601,2	-940,13	940,07	0
0,066	8,0609	1,9302	1,9302	1234,3	0,3	-11706,9	-1046,20	1046,11	106,04
0,0342	8,3774	1,6137	1,6137	1274,9	0,5	-11763,1	-1102,53	1102,43	162,36
0,0126	8,8559	1,1352	1,1352	1334,9	1	-11847,9	-1187,69	1187,59	247,52
0,0009	9,7612	0,22982	0,22982	1443,7	3	-12008,4	-1348,72	1348,71	408,64
10^{-6}	9,9908	0,00031	0,00031	1470,4	3,85	-12055,2	-1389,64	1389,54	448,94
10^{-7}	9,99106	0	0	1470,4	4,13	-12055,3	-1389,7	1389,7	449,63
10^{-8}	9,99108	0	0	1470,5	6,88	-12055,3	-1389,7	1389,7	449,63

При уменьшении удельного объема увеличивается концентрация известняка (табл.5). При $v=10^{-6}$ м³/кг (10^{-3} л) синтезируется известняк до максимальной величины, при этом давление достигает $p = 3,85$ МПа, адиабатическая температура $T_{ад} = 1470,4$ К. Таким образом, насыщение реакции при использовании «сухого льда» достигается раньше ($p=3,85$ МПа), чем при использовании углекислого газа ($p=12,6$ МПа). Для «сухого льда» максимальная адиабатическая температура $T_{ад}=1470,5\text{К}$, тогда как при

использовании углекислого газа – $T_{ад}=1603,1\text{К}$. Отметим, что содержание известняка при применении «сухого льда» больше, чем для газового диоксида.

Теплота химической реакции $Q_{хр}$, теплосодержание ΔH и адиабатическая температура $T_{ад}$ синхронно возрастают при уменьшении удельного объема. Выполняется баланс энергии $|Q_{хр}| = \Delta H$. При уменьшении удельного объема увеличивается давление от $p=10^{-10}$ МПа при $v=2,9 \cdot 10^8$ м³/кг до $p=6,88$ МПа при $v=10^{-8}$ м³/кг.

Адиабатическая температура изменяется с уменьшением удельного объема от $T_{ад}=537,1\text{ К}$ ($v=2,9\cdot 10^8\text{ м}^3/\text{кг}$) до $T_{ад}=1470,4\text{ К}$ ($v=10^{-6}\text{ м}^3/\text{кг}$) и при дальнейшем сжатии адиабатическая температура сохраняется $T_{ад}=1470,4\text{ К}$ ($v=10^{-8}\text{ м}^3/\text{кг}$). При этой температуре ($T_{ад}=1470,4\text{ К}$) плавление известняка не достигается. Для обеспечения плавления известняка при использовании «сухого льда» необходимо ввести энергию от внешнего источника, равная теплоте плавления «сухого льда», а именно $\Delta I = 388,58\text{ кДж/кг}$. Например, путем

предварительного нагрева извести или контейнера. Адиабатическая температура, теплосодержание и теплота химической реакции отличаются несущественно при переходе от газового диоксида углерода $\text{CO}_2(\text{г})$ к конденсированному $\text{CO}_2(\text{т})$.

При давлении меньше насыщения теплоты химической реакции «сухого льда» $Q_{хр}(\text{лед})$ и углекислого газа $Q_{хр}(\text{газ})$ примерно одинаковы. При давлении больше насыщения $Q_{хр}(\text{газ})$ отличается от $Q_{хр}(\text{лед})$ на величину теплоты сублимации:

$$q_{суб} = I(\text{исх.лед}) - I(\text{исх.газ}) = 10665,63 - 10277,05 = 388,58\text{ кДж/кг}$$

Повышенное содержание $\text{CaCO}_3(\text{с})$ показывает, что выделяется теплота, компенсирующая затраты на сублимацию «сухого льда». При давлении меньше насыщения выполняется равенство $Q_{хр}(\text{газ}) \approx Q_{хр}(\text{лед})$. При насыщении затраты на сублимацию сохраняются.

КПД сжигания извести с «сухим льдом» определяется при условии достижения максимальной теплоты химической реакции для газового диоксида

$$\eta = \frac{Q_{хр}(\text{лед})}{Q_{хр}(\text{газ})_{\text{max}}},$$

где $Q_{хр}(\text{лед})$ – теплота химической реакции при использовании «сухого льда»,

$Q_{хр}(\text{газ})_{\text{max}}$ – максимальная теплота химической реакции при использовании газового диоксида.

На рис. 10 приведен КПД сжигания извести с «сухим льдом» и углекислым газом.

Сопоставим процедуры сжигания извести с углекислым газом и с «сухим льдом».

Углекислый газ

В емкость вводится конденсированная известь, нагнетается (компрессируется) углекислый газ до заданного давления, давление поддерживается плавающим поршнем. Проводится экзотермическая реакция, выделяется тепло, повышается температура и давление, образуется известняк. Удаляется остаток углекислого газа.

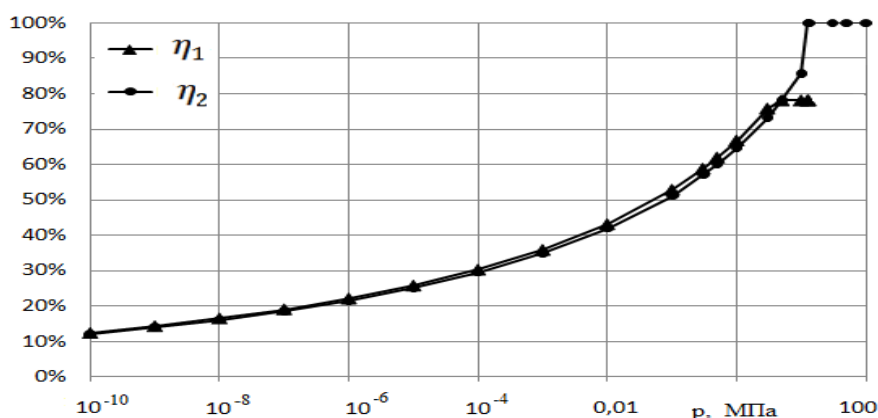
«Сухой лед»

В емкость заданного объема вводится конденсированная известь и твердый «сухой лед». Проводится экзотермическая реакция, выделяется тепло, повышается температура и давление, образуется известняк, удаляется углекислый газ. Процесс выполняется автоматически, нет необходимости в компрессировании.

Последовательные эндо- и экзотермические реакции обуславливают круговорот энергии и вещества известняка. При подаче энергии происходит диссоциация $\text{CaCO}_3(\text{с})=\text{CaO}(\text{с})+\text{CO}_2$.

Получаемые $\text{CaO}(\text{с})$ и CO_2 вступают в экзотермическую реакцию с выделением тепла и образования известняка. Например при нормальном давлении $p=0,1\text{ МПа}$, затраты на диссоциацию $Q_{хр}=1778,12\text{ кДж/кг}$, тогда как при синтезе выделяемая энергия $Q_{хр}=914\text{ кДж/кг}$. КПД преобразования энергии $\eta=51\%$. При оптимальных условиях, а именно без учета теплосъема и работы сжатия-расширения, затраты на диссоциацию $Q_{хр}=1778\text{ кДж/кг}$. Максимальное выделяемое тепло равно этой же величине $|Q_{хр}| = 1778\text{ кДж/кг}$ при $p \geq 12,6\text{ МПа}$. КПД преобразования $\eta=100\%$. В случае применения «сухого льда» предельное $|Q_{хр}| = 1389,72\text{ кДж/кг}$, $\eta=78\%$.

Обратим внимание, что при разложении известняка может осуществляется с помощью низкосортного топлива (отходы угля, опилки, торф и т.д.).

Рис. 10 – КПД сжигания известки с «сухим льдом» η_1 и углекислым газом η_2

Обобщение

Разложение известняка

Развит мелкошаговый расчет по энтальпии, который позволяет детально изучить эволюцию плавления, разложения. При термическом разложении известняка получаем известь и углекислый газ. Температура разложения зависит от давления. С уменьшением давления температура диссоциации уменьшается до 550 К. Плавление известки происходит при температуре $T=1602-1604$ К (диапазон плавления $\Delta T=2$ К) и давлении $p \geq 12,6$ МПа. Затраты энергии на плавление составляет 15-17%. Расплавленный известняк можно использовать при получении высокотемпературной керамики, а так же в виде жидкого огненного шлака для утилизации твердых бытовых отходов. КПД диссоциации известняка оказывается достаточно высоким в среднем около 70%.

Синтез известняка

При взаимодействии известки с углекислым газом происходит горение, выделяется тепловая энергия, повышается температура. Баланс энергии $|Q_{xp}| = \Delta H$. Вся химическая энергия переходит в физическое тепло. При увеличении давления $p \geq 12,6$ МПа содержание известняка увеличивается, происходит полное сжигание, что составляет 10% от сжигания угля. Теплота химической реакции Q_{xp} , теплосодержание ΔH и адиабатическая температура $T_{ад}$ синхронно возрастают при увеличении давления. С увеличением давления КПД процесса

возрастает и достигает максимального значения $\eta=100\%$ при давлении $p \geq 12,6$ МПа.

Синтез «сухого льда»

В одном объеме «сухого льда» находится в 700 раз больше молей, чем в газе. Использование «сухого льда» при фиксированном объеме повышает давление за счет сублимации и происходит дальнейшее сжигание его с известью. Сжигание используется без компрессирования. Для получения расплавленного известняка, нужно добавить энергию, которая затрачивается на сублимацию. Технология получения расплавленного известняка без компрессирования.

Заключение

Развита теория термодинамического анализа синтеза и разложения известняка (метод, закономерности, обобщение).

Диссоциация реализуется в диапазоне температур от $T_{дис}=537,1$ К ($p=10^{-10}$ МПа) до $T_{дис}=1155,8$ К ($p=0,1$ МПа) и $T_{дис}=2193,1$ К ($p=100$ МПа). Затраты на диссоциацию $Q_{xp} \approx 1778$ кДж/кг. КПД диссоциации без учета теплосъема и работы сжатия – расширения изменяется от 47% до 88%. Определены параметры плавления известняка. При температуре 1602-1604К и $p=12,6-100$ МПа происходит плавление $CaCO_3(c)$. Впервые определен диапазон плавления известняка $\Delta T=2$ К.

Экзотермический синтез из известки и углекислого газа происходит в диапазоне температур $T_{ад}=537,1$ К ($p=10^{-10}$ МПа) до $T_{ад}=1155,8$ К ($p=0,1$ МПа) и $T_{ад}=1603,1$ К ($p=100$ МПа). Синтез завершается при

давлении $p \geq 12,6$ МПа. Выделяемая энергия возрастает с увеличением давления $Q_{xp} = -215,08$ кДж/кг при $p = 10^{-10}$ МПа до $Q_{xp} = -913,69$ кДж/кг при $p = 0,1$ МПа и $Q_{xp} = -1778,21$ кДж/кг при $p = 100$ МПа. КПД синтеза возрастает от 12% до 100% при увеличении давления.

Исследован экзотермический синтез извести с «сухим льдом» при фиксированном удельном объеме. Температура синтеза варьируется от $T_{ад} = 537,1$ К ($v = 2,9 \cdot 10^8$ м³/кг, $p = 10^{-10}$ МПа) до $T_{ад} = 1470,5$ К ($v = 10^{-8}$ м³/кг, $p = 6,88$ МПа).

Последовательные эндо- и экзотермические реакции обуславливают круговорот энергии и вещества известняка. При оптимальных параметрах КПД преобразования энергии как отношение выделяемой энергии при синтезе к затраченной при диссоциации составляет 78-100%.

Литература

1. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Кальция карбонат // Химическая энциклопедия. Т.2 / Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энцикл., 1990. С. 297.
2. Романьков Ю.И. Углерода двуокись // Химическая энциклопедия. Т.5 / Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энцикл., 1967. С. 314.
3. 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.1. – Иваново, 2002. С. 217-220
4. 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.
5. 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.
6. 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
7. Энгельшт В.С., Мураталиева В.Ж. Экзотермический эффект при взаимодействии оксидов кальция и кремния // Теплофизика высоких температур. Москва. 2013. Т. 51. №5. С. 717-723.
Engel'sht V.S, Muratalieva V.Zh The Exothermal Effect upon Interaction of Calcium and Silicon Oxides // High Temperature. 2013. Vol. 51. No. 5. pp. 645–651.
8. Энгельшт В.С., Мураталиева В.Ж. Сжигание углекислого газа с известью // Горение и плазмохимия. Алматы. 2012. Т. 10. №3. С. 233-239.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: Т.1, Кн1. – Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др - М.: Наука, 1978-1982
10. Хоффман Е. Энерготехническое использования угля. М.: Энергоатомиздат, 1983. 328 с.
11. Бутт. Ю.М. Цементы // Химическая энциклопедия. Т.5 / Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энцикл., 1967. С. 803.
12. Энгельшт В.С., Мураталиева В.Ж. Удаление углекислого газа волластонитом из газовых смесей // Теплофизика и аэромеханика. Новосибирск. 2013. том 20. № 3. С. 355-357.
Engel'sht V.S, Muratalieva V.Zh. Removal of carbon dioxide from gas mixtures by wollastonite // Thermophysics and Aeromechanics, 2013, Vol. 20, No. 3. pp. 347–349.
13. Гречко А.В., Денисов В.Ф., Калнин Е.И. О новой отечественной технологии переработки твердых бытовых отходов в барботируемом расплаве шлака (в печи Ванюкова). Москва. Энергетика. 1996. № 12. с. 15-17.

THE CYCLING OF ENERGY AND SUBSTANCE OF THE LIMESTONE

V.S. Engel'sht¹, V.J. Muratalieva²

¹Institute of Physicotechnical Problems and Materials Science of National Academy of Sciences,

Kyrgyz Republic, Bishkek
² Kyrgyz State Technical University, Bishkek

Abstract

The thermodynamic analysis (program system TERRA) of the synthesis and expansion of the limestone had been conducted at a pressure $p=10^{-10}$ –100 MPa. Expansion of the limestone $\text{CaCO}_3(\text{c})=\text{CaO}(\text{c})+\text{CO}_2$. The temperature of dissociation varies from $T_{\text{diss}}=537,1\text{K}$ ($p=10^{-10}$ MPa) till $T_{\text{diss}}=1155,8\text{K}$ ($p=0,1$ MPa) and $T_{\text{diss}}=2193,1\text{K}$ ($p=100$ MPa). At a temperature 1602-1604K and $p=12,6$ –100 MPa is melted $\text{CaCO}_3(\text{c})$, $Q_{\text{pl}}\approx 320\text{kJ/kg}$. The heat of the chemical reaction equals $Q_{\text{chr}}\approx 1778\text{ kJ/kg}$ and does not depend on pressure. The energy balance: $\Delta I=\Delta H+Q_{\text{chr}}$, where ΔI – accretion of enthalpy, ΔH – enthalpy. Synthesis of the limestone $\text{CaO}(\text{c})+\text{CO}_2=\text{CaCO}_3(\text{c})$. An exothermic reaction takes place. The adiabatic temperature decreases with decreasing pressure $T_{\text{ad}}=1603,1\text{K}$ ($p=100$ MPa), till $T_{\text{ad}}=1155,8\text{K}$ ($p=0,1$ MPa) and $T_{\text{ad}}=537,1\text{K}$ ($p=10^{-10}$ MPa). The synthesis is completed at a pressure of more than 12,6 MPa and temperature $T_{\text{ad}}=1603\text{K}$. With the increasing pressure, the heat of chemical reaction increases reaching a maximum value $Q_{\text{chr}}=1778\text{ kJ/kg}$ at $p=12,6$ MPa and over. When melting there is an energy balance performed $Q_{\text{chr}}=\Delta H+Q_{\text{ml}}$. Synthesis of the limestone $\text{CaO}(\text{c})+\text{CO}_2(\text{f})=\text{CaCO}_3(\text{c})$, $\text{CO}_2(\text{f})$ – «dry ice». When using the "dry ice" for a fixed volume increases pressure by sublimation and is further burning it with lime. Adiabatic temperature, enthalpy and the heat of the chemical reaction differs insignificantly during the transition from the gas $\text{CO}_2(\text{g})$ to the condensed $\text{CO}_2(\text{f})$. The content of $\text{CaCO}_3(\text{c})$ in the products is increased. The heat that is released compensates the costs for sublimation. Applying the «dry ice» can eliminate the need for compressing the carbon dioxide. The successive endo- and exothermic reactions cause the cycling of energy and substance of the limestone.

ӘҚТАС ЗАТЫНЫҢ ЭНЕРГИЯЛЫҚ АЙНАЛЫМЫ

¹ В.С Энгельшт, ² В.Ж Мураталиева

¹Физико-техникалық мәселелер мен материалтану институты НАН ҚР, Бішкек қ.
 Қырғыз мемлекеттік техникалық университеті, Бішкек қ.
 E-mail: ven.m.j@rambler.ru

Аннотация

Әктастың таралуы мен синтезделуіне термодинамикалық талдау (TERRA программалық жүйесі) жүргізілді. Осы таралу мен синтезделуге қысымның ($p=10^{-10}$ – 100МПа) әсері анықталды. Әктастың таралуы мына тендеумен көрсетіледі: $\text{CaCO}_3(\text{c}) = \text{CaO}(\text{c}) + \text{CO}_2$. Температураның диссипациясы мына аралықтарда өзгереді: $T_{\text{дис}}=537,1\text{K}$ ($p=10^{-10}$ МПа) до $T_{\text{дис}}=1155,8\text{K}$ ($p=0,1\text{МПа}$) и $T_{\text{дис}}=2193,1\text{K}$ ($p=100\text{МПа}$). Әктастың балқу параметрлері анықталды. $\text{CaCO}_3(\text{c})$ $Q_{\text{пл}}=320\text{кДж/кг}$ балқуы 1602-1604К температура аралығы мен $p=12,6$ –100МПа қысым аралығында жүреді. Химиялық реакцияның жылуы қысымға тәуелді емес және ол $Q_{\text{хр}}=1778\text{кДж/кг}$ тең. Энергия балансы: $\Delta I=\Delta H+Q_{\text{хр}}$, мұндағы ΔI – энтальпияның қадамы, ΔH – жылу мөлшері. Әктастың синтезі: $\text{CaO}(\text{c}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3(\text{c})$. Экзотермиялық реакция жүреді. Қысым $T_{\text{ад}}=1603,1\text{K}$ ($p=100\text{МПа}$) төмендеген жағдайда адиабаттық температурада төмендейді, $T_{\text{ад}}=1155,8\text{K}$ ($p=0,1\text{МПа}$) и $T_{\text{ад}}=537,1\text{K}$ ($p=10^{-10}\text{МПа}$). Синтез 12,6МПа қысым мен $T_{\text{ад}}=1603,1\text{K}$ температурада аяқталады. Қысымның жоғарылауына $p=12,6\text{МПа}$ байланысты, химиялық реакцияның жылу мөлшері $Q_{\text{хр}}= -1778\text{кДж/кг}$ жоғарғы мәнге дейін өседі. Балқу кезіндегі энергия балансы: $Q_{\text{хр}}=\Delta H+Q_{\text{пл}}$. Әктастың синтезі $\text{CaO}(\text{c}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{c})$, $\text{CO}_2(\text{г})$ – «құрғақ мұз». Анықталған көлемде «құрғақ мұздың» қолданылуы кезінде сублимация есебінен қысым жоғарылайды және әрмен қарай әктастың жануы жүреді. Газды $\text{CO}_2(\text{г})$ – нің конденсирленген $\text{CO}_2(\text{т})$ – ге ауысуы кезінде химиялық реакцияның жылу мөлшері мен адиабаталық температурасының ерекшелігі болмайды. Өнім құрамында $\text{CaCO}_3(\text{c})$ – тың мөлшері жоғары болады. Құрғақ мұзды қолдану көмірқышқыл газының компрессирленуін болдырмауға алып келеді. Эндо және экзотермиялық реакциялар әктастың энергиялық айналымына негізделеді.