

УДК 536.7:662.74

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СИНТЕЗ РАНКИНИТА

МУРАТАЛИЕВА В.Ж.
izvestiya@ktu.aknet.kg

Проведен термодинамический анализ (программная система TERRA) синтеза ранкинита из известняка и кремнезема при различных давлениях ($p=10^{-6}$ –100 МПа). Показано, что температура синтеза уменьшается до $T=465$ К при понижении давления до $p=10^{-6}$ МПа и возрастает до $T=1220$ К при $p=100$ МПа. Тепловой эффект химической реакции Q_{xp} не зависит от давления. Затраты энергии на синтез ранкинита уменьшаются с понижением давления, КПД достигает 80 %.

The thermodynamic analysis (program system TERRA) synthesis rankinite from limestone and кремнезема is carried out, at various pressure ($p=10^{-6}$ -100 MPa). It is shown that the synthesis temperature decreases to $T=465$ K at pressure decline to $p=10^{-6}$ MPa and increases to $T=1220$ K at $p=100$ MPa. The thermal effect of chemical reaction Q_{cr} does not depend on pressure. Expenses of energy for synthesis rankinite decrease with pressure decline, the efficiency reaches 80 %.

Введение. Пиросиликат $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{c})$ – редкий минерал ранкинит. Встречается в доменных шлаках, ‘это ромежучочный продукт в производстве портландцемента [1]. Ранкинит синтезируют [2] путем нагрева известняка и кремнезема $3\text{CaCO}_3(\text{c}) + 2\text{SiO}_2(\text{c}) \leftrightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{c}) + 3\text{CO}_2$.

Ранкинит предлагается использовать в качестве фильтра для удаления углекислого газа в дымовых газах [2].

Цель работы заключается в проведении термодинамического анализа синтеза ранкинита при взаимодействии известняка с кремнеземом в зависимости от давления газовой смеси.

Метод исследования. Расчет термодинамических характеристик проводится по универсальной программе TERRA [3]. Задаются исходный состав, фиксированное давление $p=10^{-6}$ –100 МПа. Определяется температура синтеза путем пошагового увеличения температуры.

Рассмотрим методику расчета $p=0.1$ МПа. Исходный состав $\text{SiO}_2(\text{c})_{\text{исх}} = 2$ моля, $\text{CaCO}_3(\text{c})_{\text{исх}} = 3$ моля, нормируется в программе TERRA на массу 1 кг и имеет компоненты $\text{SiO}_2(\text{c})_{\text{исх}}=7.13543$ моль/кг, $\text{CaCO}_3(\text{c})_{\text{исх}}=4.75695$ моль/кг. Задаем температуру $T_0 = 300$ К, увеличиваем температуру с шагом $\Delta T=10$ К, находим компоненты продуктов реакции (рис. 1). При температуре $T=550$ К происходит синтез волластонита, выделяется углекислый газа. При дальнейшем повышении температуры до $T=750$ К происходит синтез ранкинита, выделяется углекислый газа.

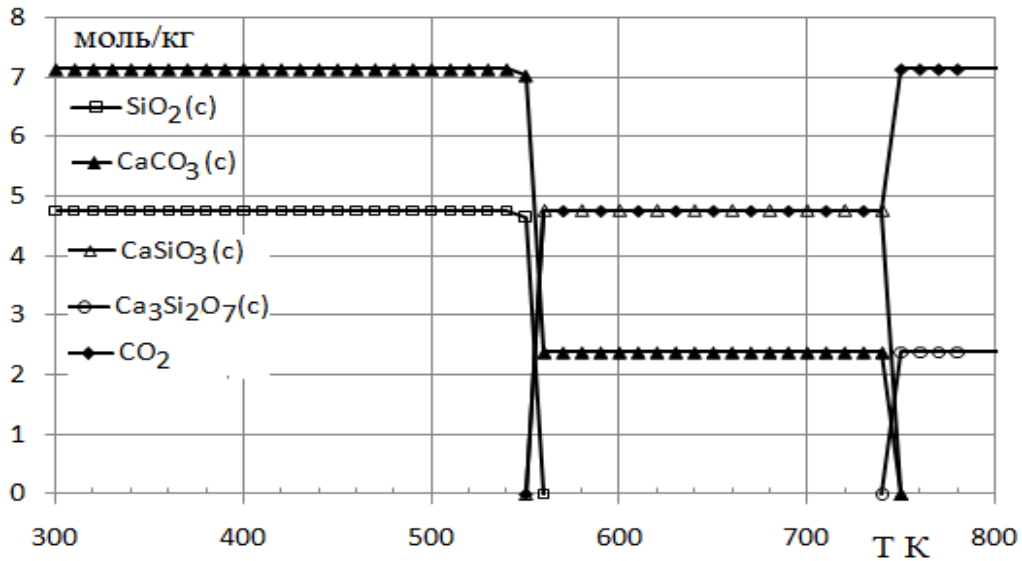


Рис. 1. Синтез волластонита (T=550K), ранкинита (T=750K)

При температуре синтеза ранкинита T=750K вычисляем теплосодержание ΔH, теплоту химической реакции Q_{хр}, приращение энтальпии ΔI = I - I₀ (табл.1)

$I = \sum_i M_i \Delta_f h_i^0 + \Delta H$, I₀ – энтальпия исходного сырья, Δ_fh⁰ – энтальпия образования вещества при стандартных условиях [кДж/моль], M – мольные доли компонентов [моль/кг].

Таблица 1. Продукты реакции и результаты анализа
I = -11808.5 кДж/кг, T = 750 K, p = 0.1 МПа

| Вещество | M моль/кг | Δh ₇₅₀ кДж/моль | ΔH=M·Δh ₇₅₀ кДж/кг | Δ _f h ⁰ кДж/моль | Δ _f H ⁰ = M·Δ _f h ⁰ кДж/кг | Q _{хр} кДж/кг | ΔI кДж/кг |
|--|--------------|-------------------------------|----------------------------------|---|---|---------------------------|--------------|
| Ca ₃ Si ₂ O ₇ (с) | 2.37848 | 115.944 | 275.77 | -3961.003 | -9421.17 | 712.53 | 1133.3 |
| CO ₂ | 7.13543 | 20.3203 | 144.99 | -393.540 | -2808.08 | | |
| Σ | | | 420.76 | | -12229.24 | | |

Найдем теплоту химической реакции Q_{хр} [4].

$$Q_{хр} = 2.37848 \Delta_f h^0_{Ca_3Si_2O_7(c)} + 7.13543 \Delta_f h^0_{CO_2} - 7.13543 \Delta_f h^0_{SiO_2(c)} - 4.75695 \Delta_f h^0_{CaCO_3(c)} = 712.53 \text{ кДж/кг}$$

Теплосодержание системы вычисляется по вспомогательной программе

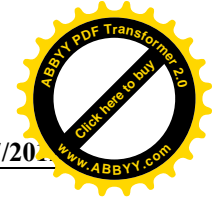
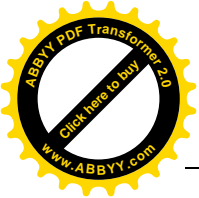
$\Delta H = \sum_i M_i \Delta h_{i(750)} = 420.76 \text{ кДж/кг}$, где Δh₇₅₀ – теплосодержание вещества при температуре T =750K.

Приращение энтальпии ΔI = I - I₀ = -11808.5+12941.8=1133.3 кДж/кг

Баланс энергии $\Delta H + \Delta_f H^0 = I$ или $\Delta I = \Delta H + Q_{хр}$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

На рис.2 показаны компоненты энергии ΔI, ΔH, Q_{хр} и температура синтеза T ранкинита в зависимости от давления.



С повышением давления (10^{-6} – 100 МПа) увеличиваются температура синтеза ранкинита ($T=465-1220\text{K}$), приращение энтальпии ($\Delta I=853.3-1646.2\text{кДж/кг}$), теплосодержание ($\Delta H=140.73-933.61\text{кДж/кг}$). Теплота химической реакции остается неизменной ($Q_{xp}=712.53\text{кДж/кг}$).

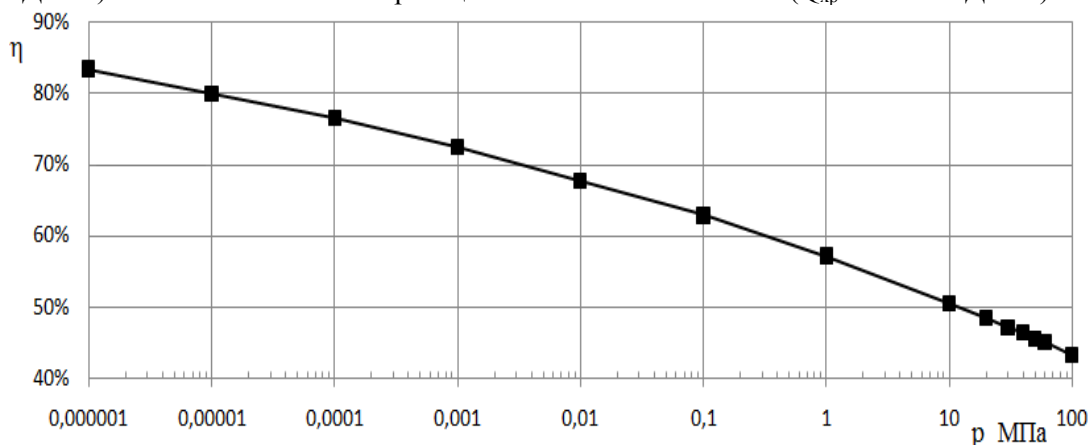


Рис.2. Компоненты энергии и температура синтеза ранкинита.

Коэффициент полезного действия синтеза ранкинита равен $\eta = \frac{Q_{xp}}{\Delta I}$ и зависит от давления p (рис.3). При уменьшении давления КПД синтеза ранкинита возрастает и достигает 84 %.

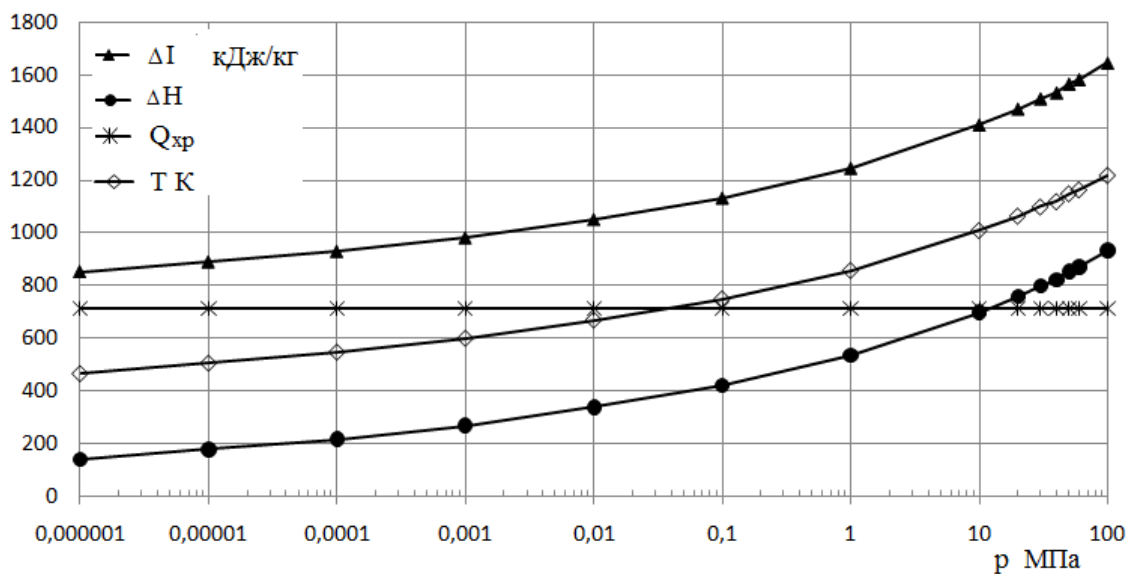
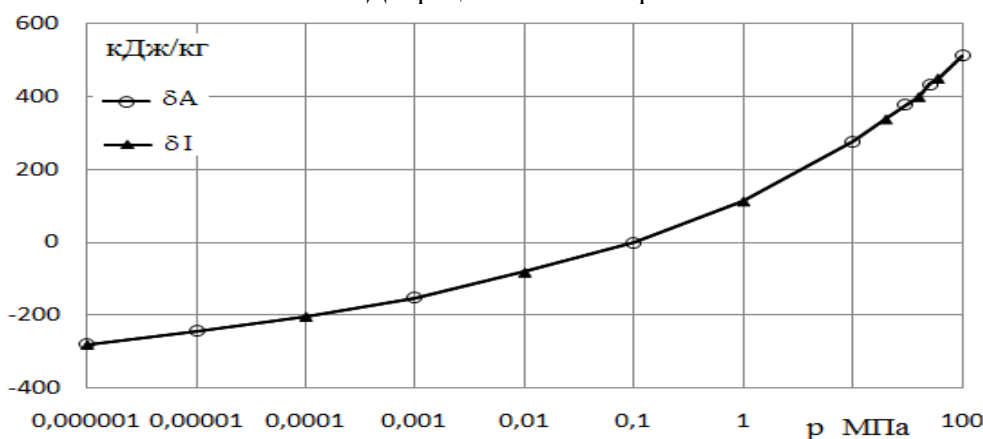


Рис.3. КПД процесса синтеза ранкинита.



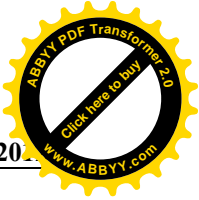
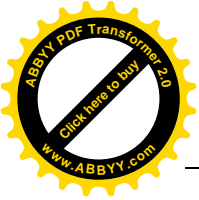


Рис.4. Работа сжатия – расширения.

На рис.4 показаны работа сжатия–расширения $\delta A = \Delta H_i - \Delta H_0$ и изменение энтальпии $\delta I = \Delta I_i - \Delta I_0$, где ΔH_0 и ΔI_0 – теплосодержание и приращение энтальпии при нормальном давлении $p=0.1$ МПа, ΔH_i и ΔI_i – теплосодержание и приращение энтальпии при фиксированном давлении. При повышении давления происходит работа сжатия, возрастает энтальпия δI . При уменьшении давления работа внешних сил отрицательна, уменьшается энтальпия δI .

Выводы

1. Температура синтеза ранкинита изменяется от $T = 465\text{K}$ при $p=10^{-6}$ МПа до $T=1220\text{K}$ при $p = 100\text{МПа}$.
2. Затраты энергии на получение ранкинита уменьшаются при понижении давления. $\Delta I=853.3\text{кДж/кг}$ при $p=10^{-6}$ МПа, $\Delta I=1646.2\text{кДж/кг}$ при $p=100\text{МПа}$.
3. КПД процесса с увеличением давления уменьшается и составляет $\eta = 84\%$ при $p = 10^{-6}$ МПа, при $p = 100\text{МПа} - \eta = 43\%$.

Автор признателен профессору Энгельшту В.С. за научное руководство работой.

Литература

1. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов: Учебник для хим.-технол. спец. вузов.– М.: Высш.шк., 1989, –384с.
2. Minghua Wang, Chao Li, Yuchun Zhai. Sorption-Desorption Behavior of CO_2 on $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ Absorbent // 2010 The Second China Energy Scientist Forum. Scientific Research. P.315-319
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. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: Т.1, Кн1. -/ Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др - М.:

