

ПРИМЕРЫ НЕТРАДИЦИОННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

ЭНГЕЛЬШТ В.С., МУРАТАЛИЕВА В.Ж.

Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР
КГТУ им. И.Раззакова
izvestiya@ktu.aknet.kg

Проведен термодинамический анализ (программная система TERRA) сжигания кремнезема и углекислого газа с известью, при нормальном давлении. Вычислены компоненты продуктов экзотермических реакций. Определены адиабатическая температура, теплота химической реакции, теплосодержание, баланс энергии.

Thermodynamic analysis (software system TERRA) burning of silica and carbon dioxide with lime at normal pressure. Compute the components of products of exothermic reactions. Defined adiabatic temperature, the heat of the chemical reaction, the heat, the energy balance.

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 кремнезема и углекислого газа в извести в качестве примеров горения нестандартного топлива.

Цель работы заключается в проведении термодинамического анализа экзотермических реакций сжигания кремнезема и углекислого газа с известью.

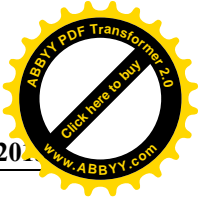
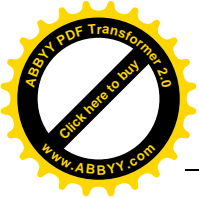
Метод исследования. Расчет адиабатической температуры и продуктов сгорания проводился по универсальной программе TERRA [4]. Рассмотрим методику расчета химической реакции $\text{SiO}_2(\text{c})_{\text{исх}} + \alpha \text{CaO}(\text{c})_{\text{исх}}$ при $\alpha=0.5$, (с) – конденсированное состояние. В состав вводится минимальное количество азота $\text{N}_2=10^{-5}\%$, что необходимо для программы TERRA в присутствии газовой компоненты. Давление $p=0.095\text{МПа}$. Исходный состав $\text{SiO}_2 = 1\text{моль}$, $\text{CaO} = 0.5\text{моля}$, нормируется в программе TERRA на массу 1кг и имеет компоненты $\text{SiO}_2(\text{c})_{\text{исх}}=11.348\text{моль/кг}$, $\text{CaO}(\text{c})_{\text{исх}}=5.674\text{моль/кг}$.

Вычисляем энтальпию образования исходного сырья

$$I_{\text{исх}} = M_{\text{SiO}_2(\text{c})_{\text{исх}}} \cdot \Delta_f h_{\text{SiO}_2(\text{c})}^0 + M_{\text{CaO}(\text{c})_{\text{исх}}} \cdot \Delta_f h_{\text{CaO}(\text{c})}^0,$$

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

$$I_{\text{исх}} = 11.348 \cdot [-910.701] + 5.6738 \cdot [-635.091] = -13938.2 \text{ кДж/кг}$$



Вводим в программу TERRA энтальпию образования, исходные компоненты, давление. Получаем адиабатическую температуру $T_{ад}=820\text{K}$ и продукты реакции $\text{SiO}_2(\text{c})=5.6738$ моль/кг, $\text{CaSiO}_3(\text{c})=5.6738$ моль/кг.

Продукты реакции и результаты анализа в таблице 1.

Таблица 1

Продукты реакции и результаты анализа.

$$\alpha = 0.5, I_{исх} = -13938.2 \text{ кДж/кг}, T = 820 \text{ K}, p = 0.095 \text{ МПа}$$

Вещество	M моль/кг	Δh_{820} кДж/моль	$\Delta H = M \cdot \Delta h_{820}$ кДж/кг	$\Delta_f h^0$ кДж/моль	$\Delta_f H^0 = M \cdot \Delta_f h^0$ кДж/кг	Q_{xp} кДж/кг
$\text{SiO}_2(\text{c})$	5.6738	32.307	183.3	-	-	
$\text{CaSiO}_3(\text{c})$	5.6738	56.737	321.9	-	-	
Σ			505.2	-	-	
				1074.641	14443.46	505.3

Здесь M – мольные доли компонентов, Δh_{820} – теплосодержание вещества при температуре $T=820\text{K}$, Q_{xp} – теплота химической реакции, $\Delta_f h^0$ и ΔH – соответствующие величины с учетом мольной доли вещества.

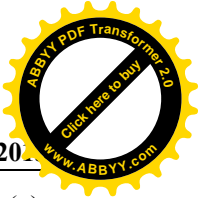
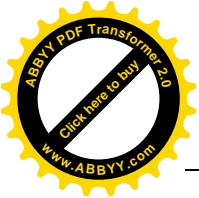
Найдем теплоту химической реакции Q_{xp} [5]:

$$Q_{xp} = 5.6738 \Delta_f h^0_{\text{SiO}_2(\text{c})} + 5.6738 \Delta_f h^0_{\text{CaSiO}_3(\text{c})} - 11.348 \Delta_f h^0_{\text{SiO}_2(\text{c})_{исх}} - 5.6738 \Delta_f h^0_{\text{CaO}(\text{c})_{исх}} = -505.3 \text{ кДж/кг}$$

Теплосодержание системы вычисляется по вспомогательной программе TERRA (см таб. 1) $\Delta H = \sum_i M_i \Delta h_{i(820)} = 505.2 \text{ кДж/кг}$.

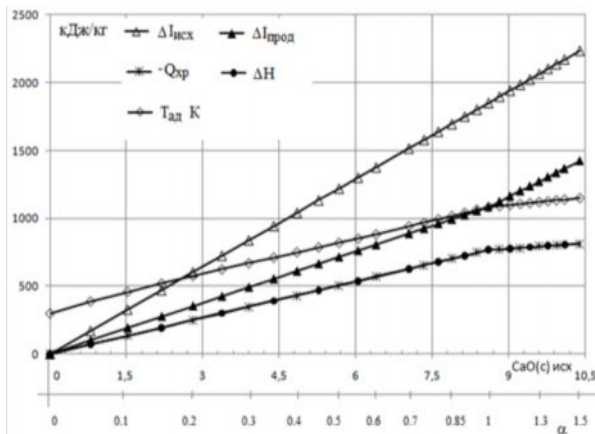
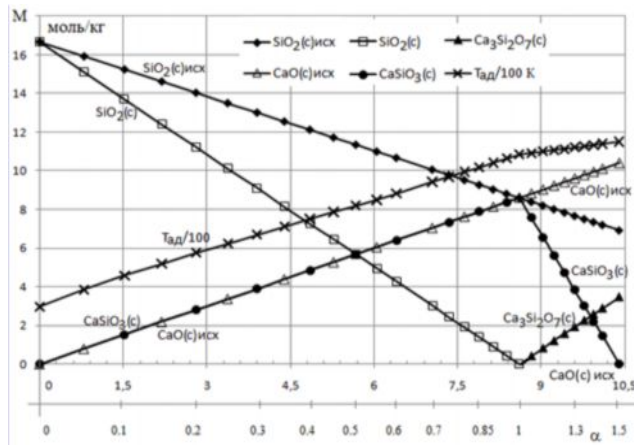
Аналогичные расчеты проводим для химических реакций $\text{CO}_2 + \alpha \text{CaO}(\text{c})$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА РЕАКЦИИ $\text{SiO}_2 + \alpha \text{CaO}$



На рис. 1а показаны исходные компоненты $\text{CaO}(c)_{\text{исх}}$, $\text{SiO}_2(c)_{\text{исх}}$, продукты реакции $\text{SiO}_2(c)$, $\text{CaO}(c)$, $\text{CaSiO}_3(c)$, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(c)$, адиабатическая температура $T_{\text{ад}}$. На оси абсцисс приведена равномерная шкала $\text{CaO}(c)_{\text{исх}}$, и неравномерная шкала избытка окислителя $\alpha = 0 \div 1.5$, по оси ординат указано содержание компонентов моль/кг.

Последовательно образуются стехиометрическое стекло ($\alpha=0.5, T_{\text{ад}}=820\text{K}$), волластонит ($\alpha=1, T_{\text{ад}}=1084\text{K}$), ранкинит ($\alpha=1.5, T_{\text{ад}}=1150\text{K}$).



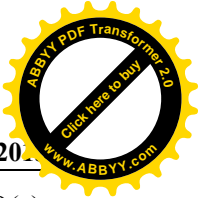
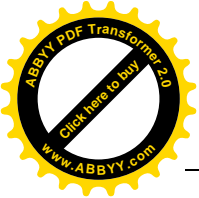
а)

б)

Рис. 1. Компоненты и энергии химической реакции $\text{SiO}_2 + \alpha\text{CaO}$. $T_{\text{ад}}$ – адиабатическая температура

По мере увеличения α синхронно возрастают теплота химической реакции $Q_{\text{хр}}$, теплосодержание ΔH , адиабатическая температура $T_{\text{ад}}$, и достигают максимального значения при $\alpha = 1.5$. Теплосодержание системы равно теплоте химической реакции $\Delta H = |Q_{\text{хр}}|$ (рис. 1.б).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА РЕАКЦИИ $\text{CO}_2 + \alpha\text{CaO}$



На рис.2а показаны исходные компоненты $\text{CaO}(c)_{\text{исх}}$, $\text{CO}_{2\text{исх}}$ и продукты реакции $\text{CaO}(c)$, $\text{CaCO}_3(c)$, CO_2 . На оси абсцисс приведена равномерная шкала $\text{CaO}(c)_{\text{исх}}$, и неравномерная шкала избытка окислителя $\alpha=0 \div 1.5$. по оси ординат указано содержание компонентов моль/кг.

При взаимодействии $\text{CaO}(c)$ с CO_2 синтезируется $\text{CaCO}_3(c)$, проявляется экзотермический эффект, выделяется тепловая энергия, увеличивается температура от $T=298.15\text{K}$ до $T=1152\text{K}$.

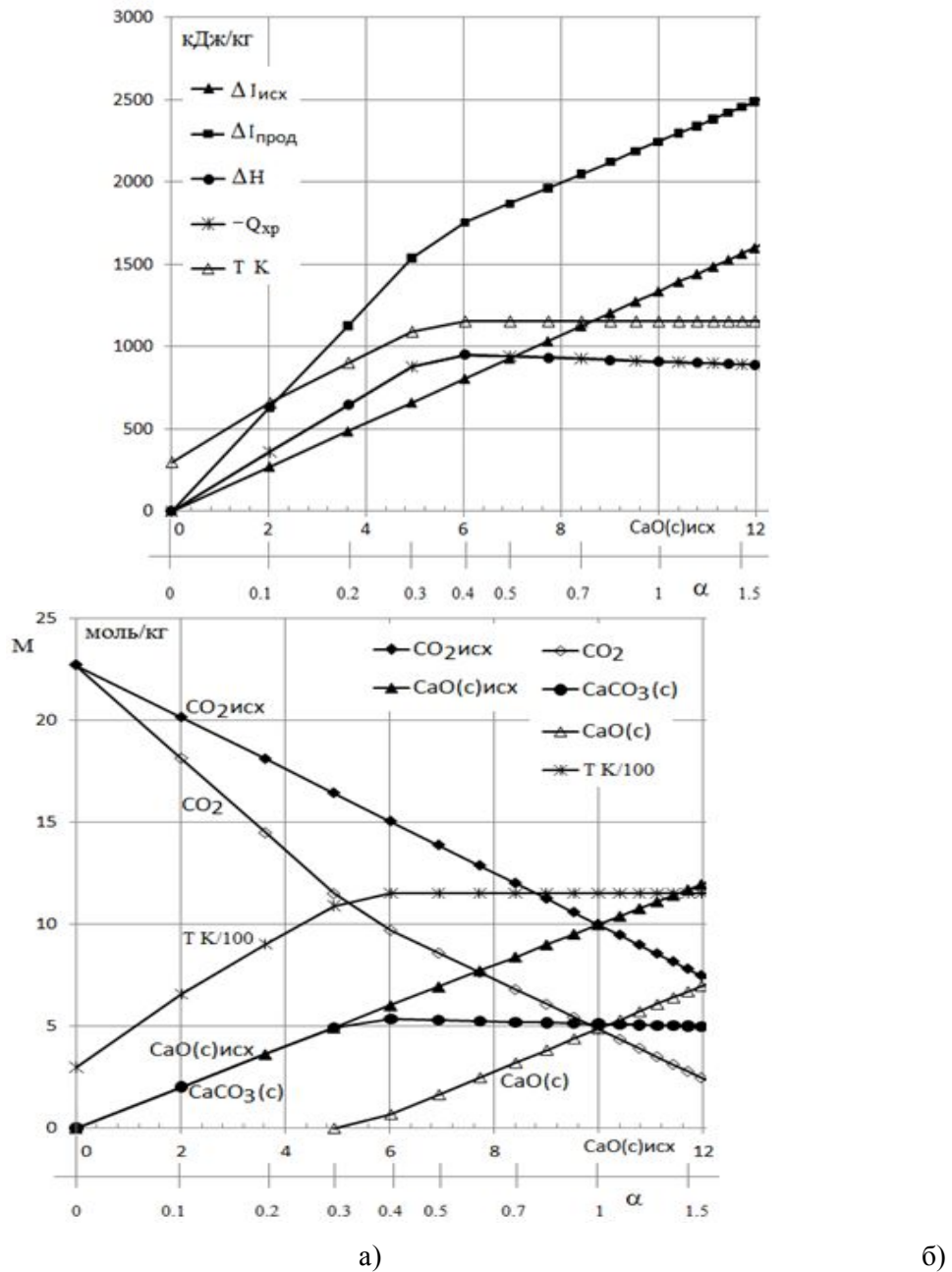
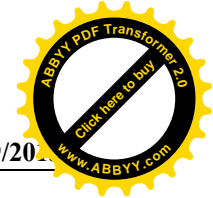
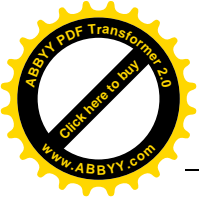


Рис.2. Компоненты и энергии химической реакции $\text{CO}_2 + \alpha \text{CaO}$. T_{ad} – адиабатическая температура

Адиабатическая температура возрастает с увеличением α , достигает максимального значения $T=1152\text{K}$ при $\alpha=0.3$ и сохраняется постоянной до $\alpha=1.5$. Теплота химической реакции и



теплосодержание ведут себя синхронно с адиабатической температурой. Теплосодержание системы равно теплоте химической реакции $\Delta H = |Q_{xp}|$ (рис.2б).

Теплотворная способность стехиометрической смеси $\text{CaO}(c)+\text{CO}_2=\text{CaCO}_3(c)$ составляет около 10% от теплотворной способности при сжигании графита или кремния в кислороде.

Теплотворная способность стехиометрической смеси $3\text{CaO}(c)+2\text{SiO}_2=\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(c)$ и составляет около 4% от теплотворной способности при сжигании графита или кремния в кислороде.

$\text{C}(c) + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$q = -32765 \text{ кДж}/(\text{кг C}(c))$
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2(c)$	$q = -32425 \text{ кДж}/(\text{кг Si}(c))$
$\text{CaO}(c) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3(c)$	$q = -3174 \text{ кДж}/(\text{кг CaO}(c))$
$3\text{CaO}(c)+2\text{SiO}_2=\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(c)$	$q = -1392 \text{ кДж}/(\text{кг CaO}(c))$

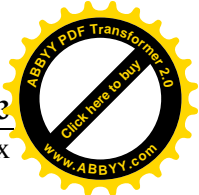
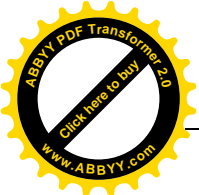
Сжигание кремнезема и углекислого газа с известью представляет интерес с точки зрения развития энергетики и экологии.

ВЫВОДЫ

1. При сжигании кремнезема и углекислого газа с известью проявляется экзотермический эффект с выделением тепла и повышением температуры.
2. Адиабатическая температура синтеза стехиометрического стекла составляет $T_{ад}=820\text{K}$ ($\alpha=0.5$), волластонита $T_{ад}=1084\text{K}$ ($\alpha=1$), ранкинита $T_{ад}=1150\text{K}$ ($\alpha=1.5$).
3. Адиабатическая температура синтеза кальцита составляет $T_{ад}=1152\text{K}$.
4. Теплотворная способность стехиометрических смесей $\text{CaO}(c)+\text{CO}_2$ и $3\text{CaO}(c)+2\text{SiO}_2$ составляет около 10% и 4% от теплотворной способности при сжигании графита в кислороде соответственно.

Литература

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