

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЧИСТОГО МРАМОРА

**Энгельшт Владимир Семенович**, д.ф.-м.н, профессор, Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР, Бишкек

**Мураталиева Венера Женишбековна**, к.ф.-м.н, КГТУ им. И.Раззакова, Кыргызстан, 720044, г.Бишкек, пр. Мира 66, e-mail: ven.m.j@rambler.ru

Проведен термодинамический анализ (программная система TERRA) однокомпонентного чистого мрамора. Рассмотрены экзо- и эндотермические реакции. Показано, что мрамор можно получить при сжигании извести с углекислым газом ( $p \geq 12,6$  МПа,  $T = 1603$  К) и перекристаллизации расплавленного известняка. Другой способ получения мрамора это нагрев известняка или мела, плавление при температуре  $T = 1602-1604$  К и давлении  $p \geq 12,6$  МПа, и перекристаллизация  $\text{CaCO}_3$ .

**Ключевые слова:** термодинамический анализ, чистый мрамор, нагрев, плавление, кристаллизация, температура, давление.

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CLEAN MARBLE

**Engelsht Vladimir Semenovich**, Professor, Institute of Physical and Technical Problems and Material Science, NAS KR, Bishkek, Kyrgyzstan

**Muratalieva Venera Zhenishbekovna**, Kyrgyz State Technical University, Bishkek, Kyrgyzstan, e-mail: [ven.m.j@rambler.ru](mailto:ven.m.j@rambler.ru)

Thermodynamic analysis (TERRA software) single-component pure marble. Considered exothermic and endothermic reactions. It is shown that the marble can be obtained by burning of lime with carbon dioxide ( $p \geq 12,6$  МПа,  $T = 1603$  К) and recrystallization of the molten limestone. Another method of preparation is heating of marble limestone or chalk, melting at a temperature  $T = 1602-1604$  К and a pressure  $p \geq 12,6$  МПа and recrystallization  $\text{CaCO}_3$ .

**Keywords:** thermodynamic analysis of pure marble, heating, melting, crystallization, temperature, pressure.

Известняк (кальцит)  $\text{CaCO}_3$  – главный породообразующий минерал карбонатных пород (мела, известняка, мрамора) – широко распространен в природе. Температура конгруэнтного плавления кальцита  $T = 1603$  К под давлением  $\text{CO}_2$   $p = 100$  МПа с теплотой плавления  $Q_{\text{пл}} = 36$  кДж/моль. [2]. По уточненным данным [4] кальцит плавится при температуре  $T = 1602-1604$  К, диапазон плавления составляет  $\Delta T = 2$  К. Теплота плавления  $Q_{\text{пл}} = 32$  кДж/моль, что примерно соответствует справочным данным [2].

В работе [3] даны представления о происхождении и эволюции горных пород. Описаны магматические и метаморфические породы и их классификации. Рассмотрены физико-химические свойства и факторы метаморфизма. В работе [5] проведен термодинамический анализ волластонитового мрамора Слюдянского месторождения содержащий 4 минеральные компоненты: кальцит  $\text{CaCO}_3$ , волластонит  $\text{CaSiO}_3$ , диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  и кварц  $\text{SiO}_2$ . Изучен метаморфизм созревания мрамора при увеличении давления ( $p = 0.1 - 12000$  МПа) и температуры ( $T = 300 - 6000$  К). Суть созревания заключается в расплавлении кальцита, захоронении углекислого газа и уплотнении монолита, преобразовании минерального состава при повышении давления до достижения значений исходных компонентов. Показано, что при достижении давления  $p = 12000$  МПа

воспроизводятся исходные компоненты, завершается созревание мрамора. Здесь мы рассматривается получение однокомпонентного чистого мрамора  $\text{CaCO}_3$ .

При взаимодействии извести с углекислым газом происходит горение, синтезируется известняк, выделяется тепловая энергия, повышается температура [6]. Вся химическая энергия переходит в физическое тепло. Баланс энергии  $|Q_{xp}| = \Delta H$ . На рисунке показана эволюция давления при синтезе известняка. Здесь приведены  $M$  – мольные доли  $\text{CaCO}_3(\text{c})$ ,  $\text{CaO}(\text{c})$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $T$  – адиабатическая температура,  $\Delta H$  – теплосодержание,  $Q_{xp}$  – теплота химической реакции.

При увеличении давления возрастает адиабатическая температура от  $T = 1155,8 \text{ K}$  при  $p = 0,1 \text{ МПа}$  до  $T = 1603 \text{ K}$  при  $p \geq 12,6 \text{ МПа}$  (рис.). Синтез  $\text{CaCO}_3(\text{c})$  завершается при давлении  $p \geq 12,6 \text{ МПа}$  и постоянной температуре  $T = 1603 \text{ K}$ . Теплота химической реакции  $Q_{xp}$ , теплосодержание  $\Delta H$  и адиабатическая температура  $T$  синхронно возрастают при увеличении давления. Выполняется баланс энергии  $|Q_{xp}| = \Delta H$ .

Кристаллизация расплавленного известняка может осуществляться при фиксированной температуре  $T = 1603 \text{ K}$  и теплоотводе, давление  $p \geq 12,6 \text{ МПа}$ .

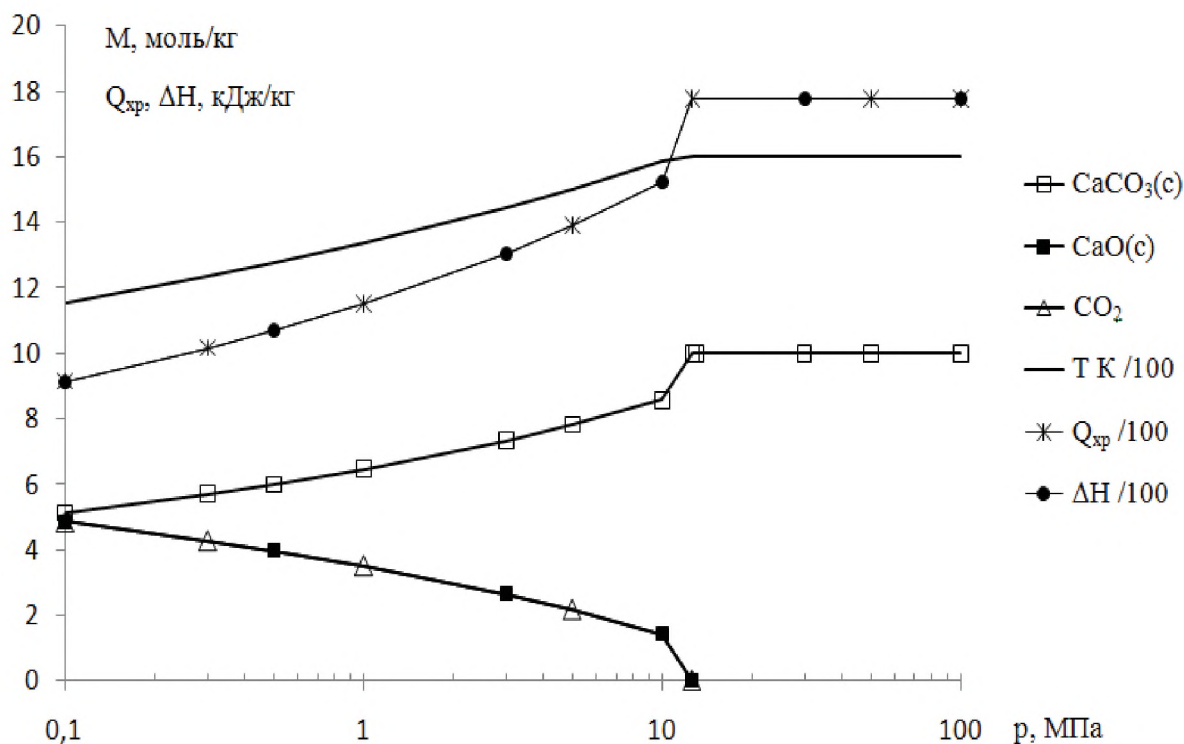


Рис.1. Эволюция давления при синтезе известняка

Другой вариант получение чистого мрамора может основываться на нагреве известняка или мела, плавлении и перекристаллизации. Известняк нагревается, плавится и кристаллизуется. Для получения мрамора можно использовать мел. Мел – осадочная горная порода белого цвета, мягкая и рассыпчатая, без кристаллов. Особенность использование мела заключается в том, что это аморфное вещество. Аморфные вещества не имеют определённой точки плавления, при повышении температуры постепенно размягчаются и выше температуры стеклования переходят в жидкое состояние [1]. При термодинамическом исследовании необходимо учитывать эти особенности. По сравнению с известняком применение мела для получения мрамора экономически выгодно.

В таблице приведены температурные характеристики чистого мрамора,  $\Delta I$  – приращение энтальпии,  $\Delta H$  – теплосодержание,  $Q_{xp}$  – теплота химической реакции при пиролизе и эволюции давления.

Как видно термическая устойчивость мрамора зависит от давления. При повышении давления увеличивается термическая устойчивость мрамора от  $T = 1155,8$  К при  $p = 0,1$  МПа до  $T = 2193,1$  К при  $p = 100$  МПа (табл. 1). Возрастает температурный диапазон оплавленного монолита от  $T = 1602-1625$  К при  $p = 12,6$  МПа до  $T = 1602-2193$  К при  $p = 100$  МПа. При давлении  $p \geq 12,6$  МПа и температуре  $T = 1602-1604$  К происходит плавление кальцита. Температура плавления  $\text{CaCO}_3(\text{с})$  не зависит от давления в интервале  $p = 12,6-100$  МПа.

Таблица 1

Температурные и энергетические характеристики мрамора

$p$ , МПа	Термическая устойчивость мрамора $T$ , К	Температура плавления $\text{CaCO}_3(\text{с})$ $T$ , К	Диапазон оплавленного монолита $\Delta T$ , К	$\Delta I$ , кДж/кг	$Q_{\text{хр}}$ , кДж/кг	$\Delta H$ , кДж/кг
0,1	1155,8	-	-	2651	1778,1	874,5
1	1334,9	-	-	2840	1778,23	1061,75
3	1443,7	-	-	2960	1778,39	1205,25
5	1501,4	-	-	3040	1778,58	1261,44
10	1588,5	-	-	3150	1779,01	1371,03
12,6	1625,5	1602-1604	1602-1625,5	3200	1779,31	1420,92
30	1809,5	1602-1604	1602- 1809,5	3440	1782,12	1658,31
50	1947,9	1602-1604	1602-1947,9	3560	1784,37	1776,15
100	2193,1	1602-1604	1602- 2193,1	3840	1789,81	2050,12

При повышении давления теплота химической реакции сохраняется практически постоянной, увеличивается теплосодержание. Выполняется баланс энергии  $\Delta I = Q_{\text{хр}} + \Delta H$ .

### Выводы

1. Чистый мрамор можно получить путем сжигания извести с углекислым газом при  $p \geq 12,6$  МПа,  $T = 1603$  К и перекристаллизации расплавленного известняка.
2. Чистый мрамор можно получить при нагреве известняка или мела, плавлении при температуре  $T = 1602-1604$  К, давлении  $p \geq 12,6$  МПа и перекристаллизации  $\text{CaCO}_3$ .

### Список литературы

1. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А. Ф. Скрышевский. - М.: Высшая школа, 1980. -328 с.
2. Кальция карбонат // Химическая энциклопедия. Т.2 / Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энцикл., 1990. -С. 297.
3. *Тернер Ф.* Петрология изверженных и метаморфических пород /Ф. Тернер, Дж. Ферхуген. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. - 592с.
4. *Энгельшт В.С.* Круговорот энергии и вещества известняка /В.С. Энгельшт, В.Ж. Мураталиева // Горение и плазмохимия. - 2013. Т. 11. №3. - С. 217-233.
5. *Энгельшт В.С.* Термодинамический анализ мрамора Слюдянского месторождения /В.С. Энгельшт, В.Ж. Мураталиева // ГиА. - 2015. - Т.22. -№ 4. - С.529.
6. *Энгельшт В.С.* Сжигание углекислого газа с известью/ В.С. Энгельшт, В.Ж. Мураталиева // Горение и плазмохимия. - 2012. - Т. 10. - №3. - С. 233-239.