

КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ

СЫДЫКОВ Ж.Д., САМБАЕВА Д.А., МАЙМЕКОВ З.К.
izvestiya@ktu.aknet.kg

Приведены расчетные данные термодинамических параметров с целью оценки изменения свойств карбонатной системы.

Рассмотрены физико-химические и термодинамические аспекты кислотного разложения техногенного кальцита. Были определены равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системах $\text{CaCO}_3\text{-HCl}$ и $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{-}303\text{K}$, и на их основе определены технические характеристики процесса получения диоксида углерода (табл.1). Из табл.1 видно, что при взаимодействии кальцита с минеральными кислотами в равновесных условиях в незначительных количествах могут быть образованы такие компоненты, как H_2 , CO , Cl_2 , CH_4 в системе $\text{CaCO}_3\text{-HCl}$, а SO_2 , SO_3 в системе $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$. Поскольку концентрации указанных компонентов в системах незначительны ($10^{-4}\text{-}10^{-10}$ моль/кг), они не оказывали влияния на кинетику процесса. Образование основных продуктов реакции, в частности: $\text{CaCl}_2(\text{к})$, $\text{CaSO}_4(\text{к})$, H_2O и CO_2 подтверждены равновесными данными (табл.1).

Были изучены изменения свойств вышеуказанной системы на основе определения следующих термодинамических характеристик: удельный объем ($V, \text{м}^3/\text{кг}$); энтропия ($S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$); полная энтальпия ($I, \text{кДж}/\text{кг}$); полная внутренняя энергия ($U, \text{кДж}/\text{кг}$); число молей ($\mu, \text{моль}/\text{кг}$); удельная теплоемкость (равновесная) ($C_p', \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$); молярная масса газовой фазы ($M_{\text{Mq}}, \text{г}/\text{моль}$); газовая постоянная ($R_q, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$); теплоемкость газовой фазы (равновесная) ($C_p'q, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$); коэффициент динамической вязкости ($\mu, \text{Па}\cdot\text{с}$); коэффициент теплопроводности ($L_t, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$); полная теплопроводность ($L_t', \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$); число Прандтля (равновесное) (Pr'); массовая доля конденсированных фаз (z) (табл.1 - 3).

Из полученных термодинамических данных (табл.1-3) видно, что кислотное разложение кальцита при указанных режимных параметрах имеет место ($I < 0, U < 0$) и эффективно осуществляется при использовании серной кислоты, поскольку продукты реакции CaSO_4 , CO_2 и H_2O могут быть использованы в качестве строительных материалов, а в случае использования соляной кислоты балластом могут служить CaCl_2 .

Таблица 2

Изменение свойств системы: $\text{CaCO}_3 - \text{HCl}$, при $P=0,1$ МПа, $T=298-303\text{K}$

Наименование параметров	$\text{CaCO}_3\text{-HCl}$ (1:2), моль/кг: Ca-3,33; C-3,33; O-9,991; H-18,284; Cl-18,284					
	Температура, К					
	298	299	300	301	302	303
$V \cdot 10^2$, м ³ /кг	45,3029	45,455	45,607	45,759	45,911	46,0631
S , кДж/(кг·К)	4,01219	4,01492	4,01765	4,02037	4,02308	4,02579
I , кДж/кг	-5839,26	-5838,44	-5837,63	-5836,81	-5835,99	-5835,17
U , кДж/кг	-5839,24	-5838,57	-5837,91	-5837,24	-5836,58	-5835,91
μ , моль/кг	21,6148	21,6148	21,6148	21,6148	21,6148	21,6148
$C_p \cdot 10^4$, кДж/(кг·К)	8170,61	8172,38	8174,55	8176,72	8178,9	8181,08
MMq, г/моль	34,4761	34,4761	34,4761	34,4761	34,4761	34,4761
Rq , Дж/(кг·К)	241,163	241,163	241,163	241,163	241,163	241,163
$C_p'q \cdot 10^4$, кДж/(кг·К)	9112,95	9114,35	9116,13	9117,93	9119,74	9121,57
$\mu \cdot 10^5$, Па·с	1,08	1,08	1,09	1,09	1,1	1,1
$Lt \cdot 10^5$, Вт/(м·К)	1461,77	1467,89	1474,07	1480,25	1486,44	1492,63
$Lt' \cdot 10^5$, Вт/(м·К)	1462,56	1467,89	1474,07	1480,25	1486,44	1492,63
$Pr' \cdot 10^3$	673,124	673,496	673,51	673,524	673,539	673,553
$z \cdot 10^3$	369,624	369,624	369,624	368,624	369,624	369,624

Таблица 3

Изменение свойств системы: $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$, при $P=0,1$ МПа, $T=298-303\text{K}$

Наименование параметров	$\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (1:2), моль/кг: Ca-2,498; C-2,498; O-38,083; H-15,295; S-7,647					
	Температура, К					
	298	299	300	301	302	303
$V \cdot 10^2$, м ³ /кг	25,1364	25,2207	25,305	25,3894	25,4737	25,5581
S , кДж/(кг·К)	2,89901	2,90187	2,90475	2,90761	2,91048	2,91334
I , кДж/кг	-8943,93	-8943,07	-8942,21	-8941,34	-8940,48	-8939,61
U , кДж/кг	-8943,92	-8943,14	-8942,36	-8941,58	-8940,8	-8940,02
μ , моль/кг	12,6429	12,6429	12,6429	12,6429	12,6429	12,6429
$C_p \cdot 10^4$, кДж/(кг·К)	8577,27	8592,75	8610,85	8628,81	8646,64	8664,34
MMq, г/моль	65,0517	65,052	65,052	65,052	65,052112	65,052
Rq , Дж/(кг·К)	127,812	127,811	127,811	127,811	7,811	127,811
$C_p'q \cdot 10^4$, кДж/(кг·К)	9224,79	9240,69	9259,28	9277,73	9296,05	9314,24
$\mu \cdot 10^5$, Па·с	1,22	1,22	1,23	1,23	1,23	1,24
$Lt \cdot 10^5$, Вт/(м·К)	1641,71	1649,65	1658	1666,35	1674,7	1683,04
$Lt' \cdot 10^5$, Вт/(м·К)	1641,71	1649,66	1658,01	1666,36	1674,71	1683,06
$Pr' \cdot 10^3$	683,722	683,926	684,165	684,402	684,635	684,865
$z \cdot 10^3$	340,041	340,04	340,041	340,041	340,041	340,041

Результаты исследований позволили сделать следующие выводы:

- определены равновесные составы ($\text{CaCl}_2\text{-CO}_2$, $\text{CaSO}_4\text{-CO}_2$) и концентрации компонентов, образующихся при разложении карбоната кальция минеральными кислотами. Показано, что

концентрации: H_2 , CO , Cl_2 , CH_4 , SO_2 , SO_3 в равновесных условиях составляют в пределах 10^{-4} – 10^{-10} моль/кг и не оказывают лимитирующего влияния на процессы образования диоксида углерода;

- отмечено, что присутствие в системе газовой фазы, в частности SO_2 , SO_3 при определенных условиях может способствовать протеканию внутренней рекарбонизации системы, т.е. привести к образованию дополнительного количества диоксида углерода;

- впервые изучены свойства системы и показано, что образование конденсированной фазы ($CaCl_2$, $CaSO_4$) при $I < 0$, $U < 0$ привело к изменению величины вязкости (μ , Pr) и теплопроводности (Lt);

- на основании полученных равновесных данных ($CaCl_2$ - CO_2 , $CaSO_4$ - CO_2) были определены рабочие характеристики системы и предложены прикладные аспекты кислотного разложения техногенного кальцита и получения на их основе диоксида углерода [1].

Литература

1. Маймеков З.К., Самбаева Д.А., Сыдыков Ж.Д. Разработка процесса получения диоксида углерода путем разложения техногенного карбоната кальция минеральными кислотами - Химическая технология. № 3. Т.10 - Москва, 2009. с.139-143.