

Маймеков З.К., Самбаева Д.А., Сыдыков Ж.Д.

РАВНОВЕСНЫЕ СОСТАВЫ И СВОЙСТВА СИСТЕМЫ CaCO₃-HCl, CaCO₃-H₂SO₄ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

УДК :: 66.063.61(575.2)(04)

Вторичные ресурсы отдельных производств во многих случаях являются кондиционными органическими и минеральными материалами для получения диоксида углерода, но тем не менее они находятся в неустойчивом состоянии, соответственно оказывают техногенную нагрузку на окружающую среду, особенно пустые породы горнотехнических работ. В большинстве случаев к ним относится вскрышные карбонат и сульфидсодержащие твердые отходы.

Карбонатсодержащие твердые отходы в основном образуются в процессах камнеобработки в АО «Кыргыз Тоо-Таш» и в его дочерних филиалах. Аналогичное обстоятельство имеет место в АО «Автомаш-Радиатор», где не задействовано многотоннажные мелочи кальцита и доломита.

С учетом изложенного выше в данной статье рассмотрены физико-химические и термодинамические аспекты кислотной конверсии минерального техногенного сырья с целью получения сварочного диоксида углерода. Изучение данной проблемы позволяют решить две фундаментально-прикладные задачи: определение равновесных составов и свойств системы CaCO₃-HCl, CaCO₃-H₂SO₄ при P=0,1 МПа, T=298-303 К; осуществление деструкции CaCO₃ с целью получения CO₂ для сварочных работ и лимитирования выброса CO₂ в окружающую среду [1].

В связи с этим равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся при кислотной конверсии CaCO₃ приведены в табл.1.

Таблица 1

Равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся при кислотной конверсии (HCl, H₂SO₄) техногенного карбонатсодержащего сырья (CaCO₃) при P=0,1 МПа, T=298-303 К

Исходные составы: CaCO₃-HCl (1:2), моль/кг: Ca-3,33; C-3,33; O-9,991;

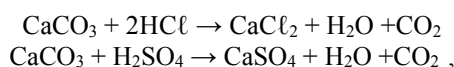
H-18,284; Cl-18,284

CaCO₃-H₂SO₄ (1:3), моль/кг: Ca-2,498; C-2,498; O-8,083;

H-15,295; S-7,647

Составы компонентов системы	Равновесные концентрации компонентов, моль/кг					
	Температура, К					
	298	299	300	301	302	303
CaCO₃-HCl (1:2):						
H ₂	0,2894E-5	–	–	–	–	–
CO ₂	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304
CO	0,2766E-10	–	–	–	–	–
Cl ₂	–	0,2384E-6	–	–	–	–
HCl	11,624	11,624	11,624	11,624	11,624	11,624
CH ₄	0,4616E-5	–	–	–	–	–
CaCl ₂ (к)	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304
H ₂ O	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304
CaCO₃-H₂SO₄ (1:3)						
CO ₂	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978
SO ₂	0,2786E-4	0,2384E-6	0,2384E-6	0,2384E-6	0,2384E-6	0,2384E-6
SO ₃	0,1981E-7	0,2252E-7	0,2558E-7	0,2558E-7	0,2558E-7	0,2558E-7
H ₂ SO ₄	5,1495	5,1496	5,1496	5,1496	5,1496	5,1496
H ₂ O	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978
CaSO ₄ (к)	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978

Из таблицы видно, что при кислотной конверсии карбонатсодержащего техногенного сырья протекают реакции по схеме:



и образование основных продуктов реакции, в частности: CaCl₂(к), CaSO₄(к), H₂O и CO₂ подтверждаются равновесными данными, приведенными в таблице 1.

При кислотной конверсии CaCO₃ в незначительных количествах могут быть образованы такие компоненты, как H₂, CO, Cl₂, CH₄ в системе CaCO₃-HCl, а SO₂, SO₃ в системе CaCO₃ - H₂SO₄

(табл.1). Поскольку концентрации указанных компонентов в системах составляют в пределах 10^{-4} – 10^{-10} моль/кг, поэтому в дальнейших расчетах рабочих концентраций они не учитывались.

В пределах изменения указанных выше исходных составов системы $\text{CaCO}_3 - \text{HCl}$ и $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ и рабочих параметров: $P=1$ МПа, $T=298-303$ К были изучены изменения свойств системы на основе определения следующих термодинамических характеристик [2]: удельный объем ($V, \text{м}^3/\text{кг}$); энтропия ($S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$); 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) ($C_p', \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$); молярная масса газовой фазы ($\text{MMq}, \text{г}/\text{моль}$); газовая постоянная ($Rq, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$); теплоемкость газовой фазы (равновесная) ($C_p'q, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$); коэффициент динамической вязкости ($\text{Mu}, \text{Па}\cdot\text{с}$); коэффициент теплопроводности ($Lt, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$); полная теплопроводность ($Lt', \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$); число Прандтля (равновесное) (Pr'); массовая доля конденсированных фаз (z) (табл.2 и 3, рис.1-14).

Таблица 2

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

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
$V \cdot 10^2, \text{м}^3/\text{кг}$	45,3029	45,455	45,607	45,759	45,911	46,0631
$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	4,01219	4,01492	4,01765	4,02037	4,02308	4,02579
$I, \text{кДж}/\text{кг}$	-5839,26	-5838,44	-5837,63	-5836,81	-5835,99	-5835,17
$U, \text{кДж}/\text{кг}$	-5839,24	-5838,57	-5837,91	-5837,24	-5836,58	-5835,91
$\mu, \text{моль}/\text{кг}$	21,6148	21,6148	21,6148	21,6148	21,6148	21,6148
$C_p' \cdot 10^4, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	8170,61	8172,38	8174,55	8176,72	8178,9	8181,08
$\text{MMq}, \text{г}/\text{моль}$	34,4761	34,4761	34,4761	34,4761	34,4761	34,4761
$Rq, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	241,163	241,163	241,163	241,163	241,163	241,163
$C_p'q \cdot 10^4, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	9112,95	9114,35	9116,13	9117,93	9119,74	9121,57
$\text{Mu} \cdot 10^5, \text{Па}\cdot\text{с}$	1,08	1,08	1,09	1,09	1,1	1,1
$Lt \cdot 10^5, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	1461,77	1467,89	1474,07	1480,25	1486,44	1492,63
$Lt' \cdot 10^5, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	1462,56	1467,89	1474,07	1480,25	1486,44	1492,63
$\text{Pr}' \cdot 10^3$	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, $T=298-303$ К

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
$V \cdot 10^2, \text{м}^3/\text{кг}$	25,1364	25,2207	25,305	25,3894	25,4737	25,5581
$S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	2,89901	2,90187	2,90475	2,90761	2,91048	2,91334
$I, \text{кДж}/\text{кг}$	-8943,93	-8943,07	-8942,21	-8941,34	-8940,48	-8939,61
$U, \text{кДж}/\text{кг}$	-8943,92	-8943,14	-8942,36	-8941,58	-8940,8	-8940,02
$\mu, \text{моль}/\text{кг}$	12,6429	12,6429	12,6429	12,6429	12,6429	12,6429
$C_p' \cdot 10^4, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	8577,27	8592,75	8610,85	8628,81	8646,64	8664,34
$\text{MMq}, \text{г}/\text{моль}$	65,0517	65,052	65,052	65,052	65,0521127	65,052
$Rq, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	127,812	127,811	127,811	127,811	,811	127,811
$C_p'q \cdot 10^4, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	9224,79	9240,69	9259,28	9277,73	9296,05	9314,24
$\text{Mu} \cdot 10^5, \text{Па}\cdot\text{с}$	1,22	1,22	1,23	1,23	1,23	1,24
$Lt \cdot 10^5, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	1641,71	1649,65	1658	1666,35	1674,7	1683,04
$Lt' \cdot 10^5, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	1641,71	1649,66	1658,01	1666,36	1674,71	1683,06
$\text{Pr}' \cdot 10^3$	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

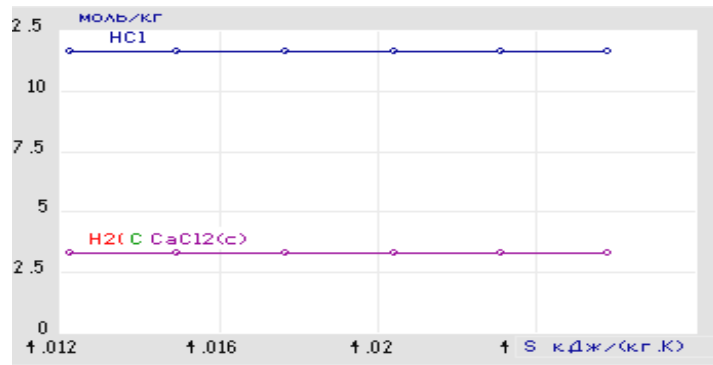


Рис.1. Энтропия системы CaCO₃-HCl при T=298-303 К

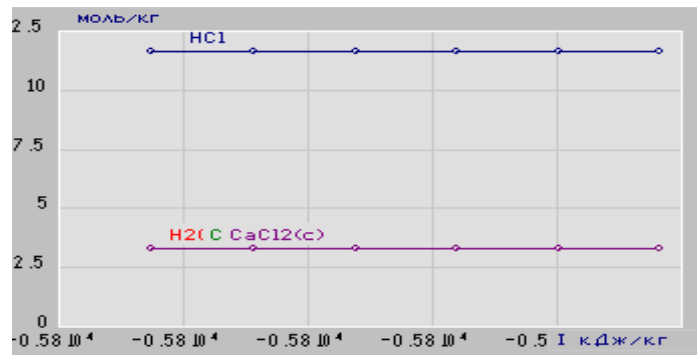


Рис.2. Полная энтальпия системы CaCO₃-HCl при T=298-303 К

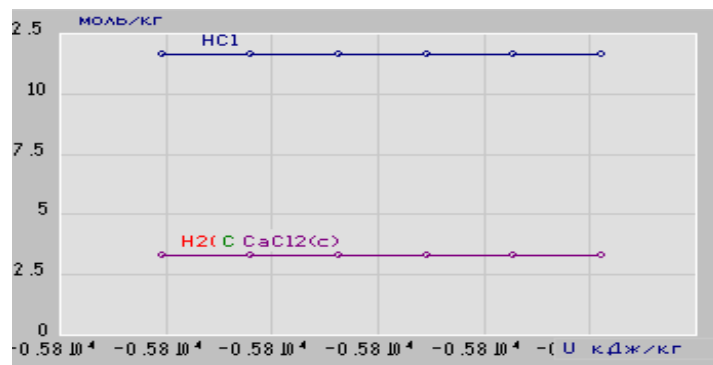


Рис.3. Полная внутренняя энергия системы CaCO₃-HCl при T=298-303 К

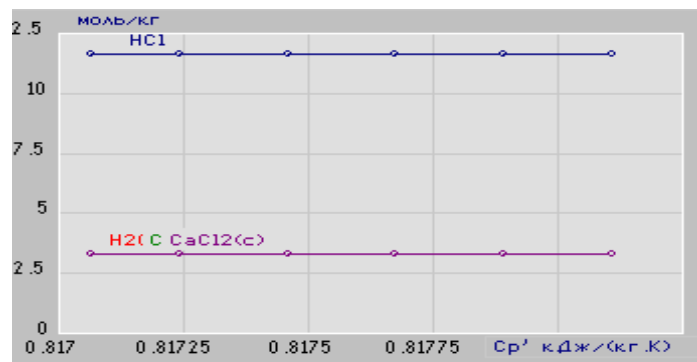


Рис.4. Удельная теплоемкость (равн.) системы CaCO₃-HCl при T=298-303 К

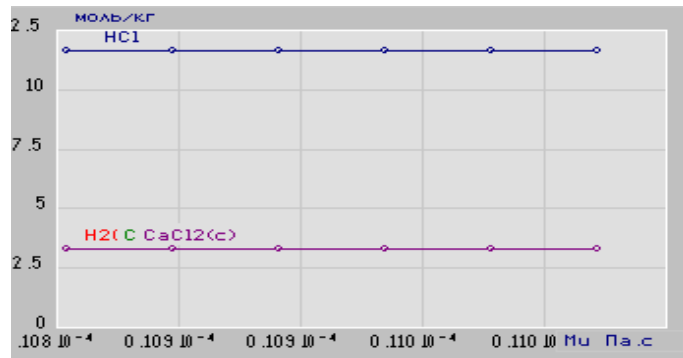


Рис.5. Коэффициент динамической вязкости системы CaCO₃-HCl при T=298-303 К

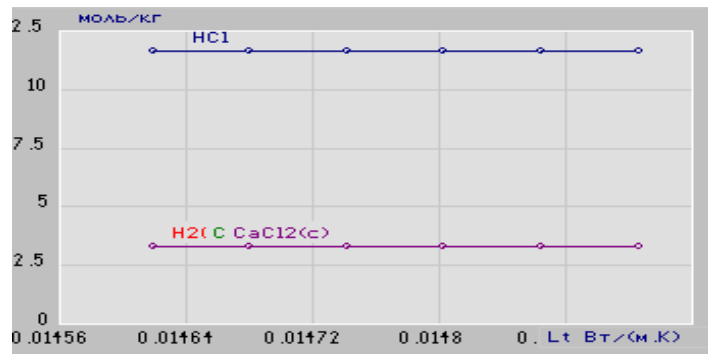


Рис.6. Коэффициент теплопроводности системы CaCO₃-HCl при T=298-303 К

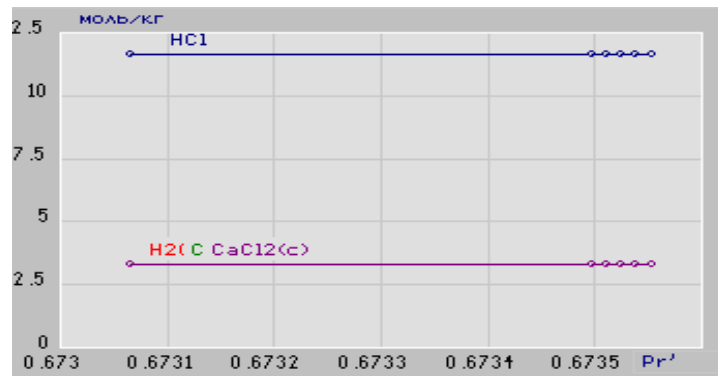


Рис.7. Число Прандтля (равн.) CaCO₃-HCl при T=298-303 К

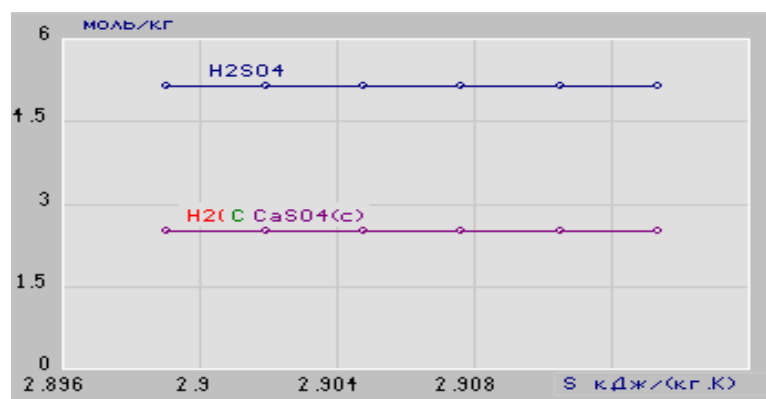


Рис.8. Энтропия системы CaCO₃-H₂SO₄ при T=298-303 К

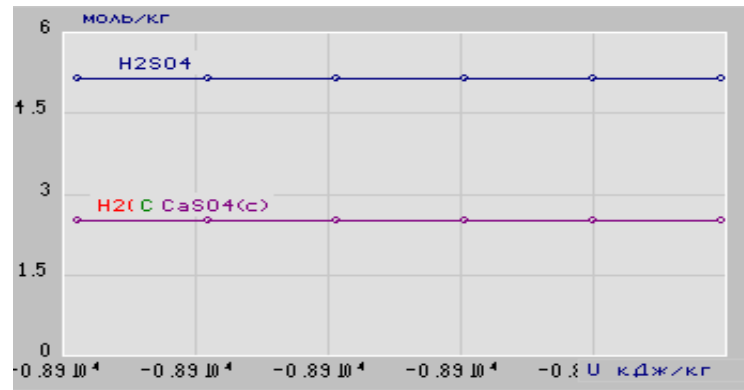


Рис.9. Полная внутренняя энергия системы $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ при $T=298\text{-}303\text{ K}$

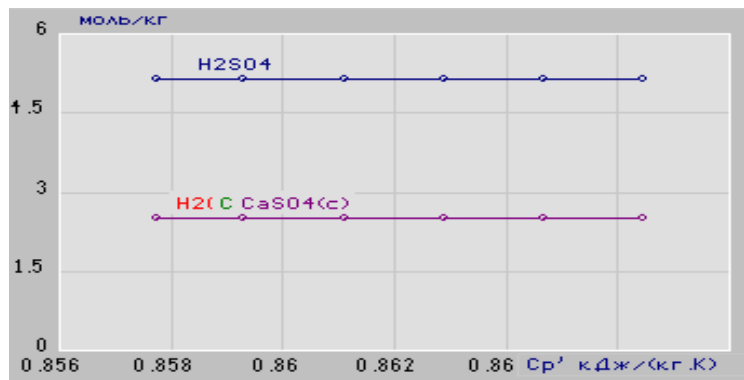


Рис.10. Удельная теплоемкость (равн.) системы $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ при $T=298\text{-}303\text{ K}$

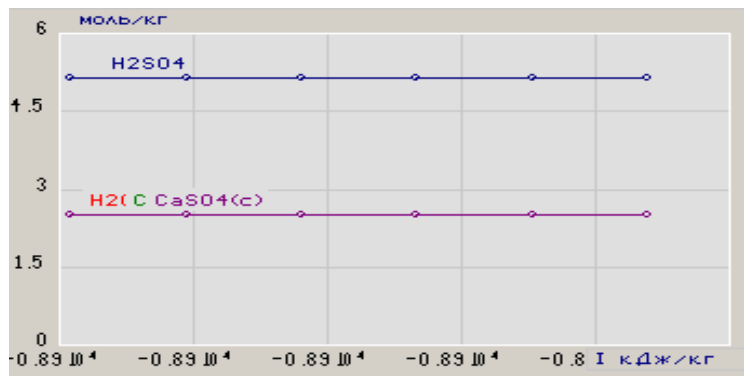


Рис.11. Полная энтальпия $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ при $T=298\text{-}303\text{ K}$

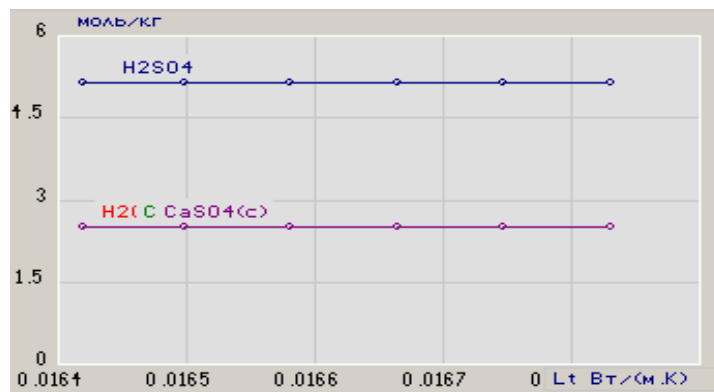
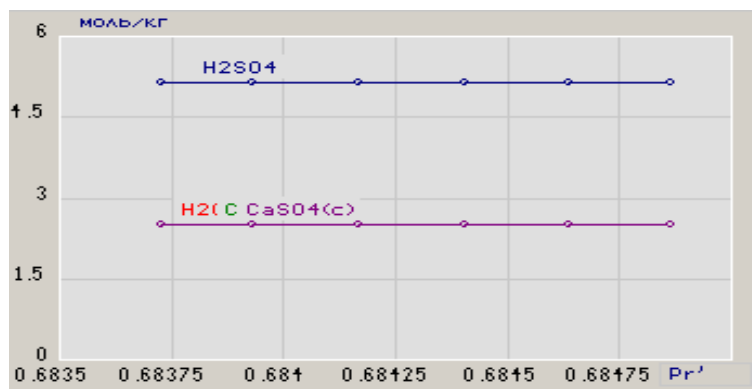
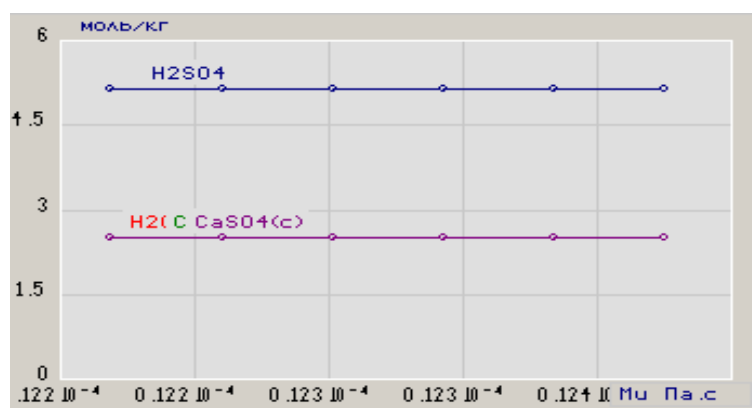


Рис.12. Коэффициент теплопроводности системы $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ при $T=298\text{-}303\text{ K}$

Рис.13. Число Прандтля (равн.) CaCO₃- H₂SO₄ при T=298-303 KРис.14. Коэффициент динамической вязкости системы CaCO₃- H₂SO₄ при T=298-303 K

Из полученных термодинамических данных (табл.3 и 4) видно, что конверсия карбонатсодержащего сырья при указанных режимных параметрах имеет место ($I < 0$, $U < 0$) и эффективно осуществляется при использовании серной кислоты, поскольку продукты реакции CaSO₄, CO₂ и H₂O могут быть использованы в качестве строительных материалов.

Литература:

1. Маймекоев З.К., Самбаева Д.А., Сыдыков Ж.Д. Конверсия техногенного сырья с целью получения диоксида углерода для сварочных работ. – Табигий илимдер журналы – Бишкек: КТУМ, 2007- №8- С. 17-21.
2. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов - Москва: Наука, 1982.