

Сыдыков Ж.Д.

## КИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ ТЕХНОГЕННОГО КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ ГАЗОВОЙ И КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

УДК: 66.063.61(575.2)(04)

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,  $T=298\text{-}303$  К, и на их основе приведены технические характеристики и схема установки для получения диоксида углерода.

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

Карбонатсодержащие твердые отходы в основном образуются в процессах камнеобработки, где не задействовано многотоннажные мелочи кальцита и доломита. С учетом изложенного положения 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  $\text{CaCO}_3\text{-HCl}$ ,  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  при  $P=0,1$  МПа,  $T=298\text{-}303$  К [1]; осуществление деструкции  $\text{CaCO}_3$  с целью получения  $\text{CO}_2$  для сварочных работ и лимитирования выброса  $\text{CO}_2$  в окружающую среду.

В связи с этим равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся при кислотной конверсии  $\text{CaCO}_3$  приведены в табл.1.

Таблица 1

Равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся при кислотной конверсии ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) техногенного карбонатсодержащего сырья ( $\text{CaCO}_3$ ) при  $P=0,1$  МПа,  $T=298\text{-}303$

К.Исходные составы:  $\text{CaCO}_3\text{-HCl}$  (1:2), моль/кг: Ca-3,33; C-3,33; O-9,991; H-18,284; Cl-18,284.  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  (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
<b><u>CaCO<sub>3</sub>-HCl (1:2):</u></b>						
H <sub>2</sub>	0,2894E-5	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304
CO	0,2766E-10	—	—	—	—	—
Cl <sub>2</sub>	—	0,2384E-6	—	—	—	—
HCl	11,624	11,624	11,624	11,624	11,624	11,624
CH <sub>4</sub>	0,4616E-5	—	—	—	—	—
CaCl <sub>2</sub> (к)	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304
H <sub>2</sub> O	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304	3,3304
<b><u>CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3)</u></b>						
CO <sub>2</sub>	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978
SO <sub>2</sub>	0,2786E-4	0,2384E-6	0,2384E-6	0,2384E-6	0,2384E-6	0,2384E-6
SO <sub>3</sub>	0,1981E-7	0,2252E-7	0,2558E-7	0,2558E-7	0,2558E-7	0,2558E-7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,1495	5,1496	5,1496	5,1496	5,1496	5,1496
H <sub>2</sub> O	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978
CaSO <sub>4</sub> (к)	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978	2,4978

Из табл.1 видно, что при кислотной конверсии карбонатсодержащего техногенного сырья в равновесных условиях в незначительных количествах могут быть образованы такие компоненты, как H<sub>2</sub>, CO, Cl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> в системе  $\text{CaCO}_3\text{-HCl}$ , а SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> в системе  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ . Поскольку концентрации указанных компонентов в системах составляют в пределах  $10^{-4}$  –  $10^{-10}$  моль/кг, поэтому в дальнейших расчетах рабочих концентраций они не учитывались. Таким образом, образование основных продуктов реакции, в частности:  $\text{CaCl}_2(\text{к})$ ,  $\text{CaSO}_4(\text{к})$ , H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> подтверждаются равновесными данными, приведенными в табл. 1.

Изучены свойств системы  $\text{CaCO}_3\text{-HCl}$  и  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  на основе определения их термодинамических характеристик при  $P=1$  МПа,  $T=298\text{-}303$  К (табл.2 и 3).

Таблица 2

Изменение свойств системы: CaCO<sub>3</sub> - HCl, при P=0,1 МПа, T=298-303 К

Наименование параметров	CaCO <sub>3</sub> -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 · 10 <sup>2</sup> , м <sup>3</sup> /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 · 10 <sup>4</sup> , 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
Cp'q · 10 <sup>4</sup> , кДж/(кг·К)	9112,95	9114,35	9116,13	9117,93	9119,74	9121,57
μu · 10 <sup>5</sup> , Па·с	1,08	1,08	1,09	1,09	1,1	1,1
Lt · 10 <sup>5</sup> , Вт/(м·К)	1461,77	1467,89	1474,07	1480,25	1486,44	1492,63
Lt' · 10 <sup>5</sup> , Вт/(м·К)	1462,56	1467,89	1474,07	1480,25	1486,44	1492,63
Pr' · 10 <sup>3</sup>	673,124	673,496	673,51	673,524	673,539	673,553
z · 10 <sup>3</sup>	369,624	369,624	369,624	368,624	369,624	369,624

Таблица 3

Изменение свойств системы: CaCO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при P=0,1 МПа, T=298-303 К

Наименование параметров	CaCO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (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 · 10 <sup>2</sup> , м <sup>3</sup> /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 · 10 <sup>4</sup> , 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	65,0521127	65,052
Rq, Дж/(кг·К)	127,812	127,811	127,811	127,811	,811	127,811
Cp'q · 10 <sup>4</sup> , кДж/(кг·К)	9224,79	9240,69	9259,28	9277,73	9296,05	9314,24
μu · 10 <sup>5</sup> , Па·с	1,22	1,22	1,23	1,23	1,23	1,24
Lt · 10 <sup>5</sup> , Вт/(м·К)	1641,71	1649,65	1658	1666,35	1674,7	1683,04
Lt' · 10 <sup>5</sup> , Вт/(м·К)	1641,71	1649,66	1658,01	1666,36	1674,71	1683,06
Pr' · 10 <sup>3</sup>	683,722	683,926	684,165	684,402	684,635	684,865
z · 10 <sup>3</sup>	340,041	340,04	340,041	340,041	340,041	340,041

Из полученных термодинамических данных (табл.2 и 3) видно, что кислотная конверсия карбонатсодержащего сырья при указанных режимных параметрах имеет место (I<0, U<0), и эффективно осуществляется при использовании серной кислоты, поскольку продукты реакции CaSO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O могут быть использованы в качестве строительных материалов.

На основании полученных равновесных данных определены рабочие характеристики системы (табл.4) и предложены прикладные аспекты кислотной деструкции минерального техногенного сырья и аппаратное оформление процесса ( рис.1 ).

Таблица 4

Технические характеристики установки по получению CO<sub>2</sub>

№	параметры	показатели
1	производительность по CO <sub>2</sub>	- 24 м <sup>3</sup> /час (48 кг)
2	расход исходных материалов карбонат кальция серная кислота вода	- 109 кг/час - 106 кг/час - 218 л/час
3	емкость бункера для CaCO <sub>3</sub>	- 0,5 м <sup>3</sup>
4	емкость бака для серной кислоты	- 0,5 м <sup>3</sup>
5	необходимое давление сжатого воздуха	3-4 атм
6	расход сжатого воздуха приведенного к нормальному давлению	3-5 м <sup>3</sup> /час
7	установленная мощность электродвигателей	2,7 квт
8	выход отходов (гипс + вода)	- 388 кг/ч
9	габаритные размеры установки: длина ширина высота	- 1750 мм - 1600 мм - 3140 мм
10	вес установки	- 1860 кг

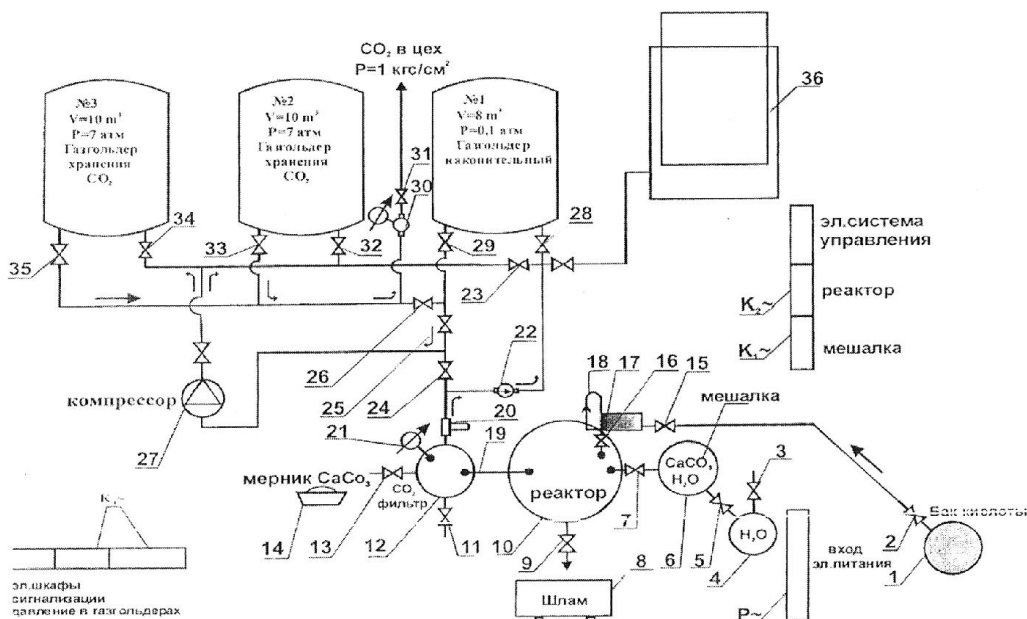


Рис.1. Технологическая схема получения диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) кислотным методом из карбонатовосодержащих отходов

- |                                |                                       |                          |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| 1-Расходный бак серной кислоты | 10-Реактор                            | 20-осушитель CO          |
| 2-Зипорный вентиль             | 11-Дренажный вентиль                  | 21-Манометр              |
| 3-Дренажный вентиль            | 12-Водяной фильтр                     | 22-Газовый счетчик       |
| 4-Бак дозатор воды             | 13-Вентиль подачи воды                | 23,24,25,26,28,29,31,32. |
| 5-Расходный вентиль            | 14-Ковшавый мерник-дозатор            | 34 -запорные вентили     |
| 6-Мешалка                      | 15-Кислотный вентиль                  | 27-Компрессор            |
| 7-Пневмокран                   | 16-Кислотный вентиль                  | 30-Редуктор              |
| 8-Вагонетка                    | 17-Мерник-дозатор кислоты             | 35-Регулирующий вентиль  |
| 9-Сливной патрубок             | 18-Мерное стекло                      | 36-Мокрый газгольдер     |
|                                | 19-Трубопровод подачи CO <sub>2</sub> |                          |

В технологическую схему входит следующее оборудование: расходный бак серной кислоты,  $V = 1 \text{ м}^3$  из расчета работы в одну смену; кислотостойкий запорный вентиль расходного бака кислоты; дренажный вентиль бака дозатора воды; бак дозатор воды (на высоте 3,5 м); расходный вентиль бака для дозирования воды; мешалка якорная для смешивания размолотого известняка с водой и приготовления суспензии (на площадке высотой 3 м); пневмокран для слива суспензии из мешалки в реактор; вагонетка для шлама; сливной патрубков реактора; реактор цилиндрической формы с якорной мешалкой изготовленный из кислотостойких материалов (на высоте 2 м); дренажный вентиль водяного фильтра; водяной фильтр очистки газообразного диоксида углерода на высоте 1,2 м; вентиль подачи воды в водяной фильтр; ковшовой мерник – дозатор молотого известняка; кислотостойкий вентиль слива кислоты из мерника дозатора; мерник-дозатор серной кислоты (из кислотостойкого материала на высоте 2,5 м); мерное стекло дозатора кислоты; трубопровод подачи полученного газообразного диоксида углерода из реактора в водяной фильтр; осушитель диоксида углерода с силикагелем; манометр; счетчик; запорные вентили на трубопроводе газовой сети; компрессор закачки газообразного диоксида углерода на хранение в газгольдеры №2 и №3 под

давлением 7 атм, емкостью по  $10 \text{ м}^3$  каждый газгольдер №1,  $V = 8 \text{ м}^3$ ,  $P = 0,1 \text{ атм}$ . служит для первичного накопления CO<sub>2</sub>, который поступает под собственным давлением до 0,1 атм из реактора-фильтра; редуктор регулирования давления подаваемого CO<sub>2</sub> в цеха; вентиль регулятор подачи CO<sub>2</sub> в цеха; мокрый газгольдер для накопления, хранения и выдачи газообразного диоксида углерода под постоянным давлением на производство сварочных работ.

**Условные обозначения:** V-удельный объем,  $\text{м}^3/\text{кг}$ ; S-энтропия,  $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ ; I-полная энтальпия,  $\text{кДж}/\text{кг}$ ; U-полная внутренняя энергия,  $\text{кДж}/\text{кг}$ ;  $\mu$ - число молей, моль/кг;  $C_p$ '- удельная теплоемкость (равновесная),  $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ ; MMq-молярная масса газовой фазы, г/моль;  $R_q$ - газовая постоянная,  $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ ;  $C_p'q$ -теплоемкость газовой фазы (равновесная),  $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ ;  $M_i$ -коэффициент динамической вязкости, Па·с; Lt-коэффициент теплопроводности, Вт/(м·K); Lt'- полная теплопроводность, Вт/(м·K); Pr'-число Прандтля (равновесное); z-массовая доля конденсированных фаз.

**Литература:**

1. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов - Москва: Наука, 1982.