

Мураталиева В.Ж.

ЭВОЛЮЦИЯ ЭНТАЛЬПИИ ПРИ СИНТЕЗЕ ВОЛЛАСТОНИТА

V.Zh. Muratalieva

EVOLUTION SYNTHESIS ENTHALPY WOLLASTONITE

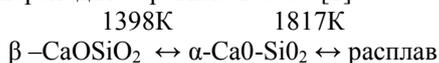
УДК:536.7:662.74

Проведен термодинамический анализ (программа TERRA) взаимодействия известняка с кремнеземом, при нормальном давлении. Выполнен расчет термодинамических параметров путем пошагового увеличения энтальпии. Показано, что происходит изотермический процесс синтеза волластонита при температуре T=548.96K при неизменном теплосодержании. Реакция взаимодействия известняка с кремнеземом усложняет выделение углекислого газа. КПД процесса синтеза волластонита составляет 70 % от полных затрат энергии.

The thermodynamic analysis (program TERRA) interaction of fossil rock with silicon dioxide is carried out, at andard atmosphere pressure. Calculation of thermodynamical coordintes by singlestep augmentation of enthalpy is executed. It is shown that there is an isothermal change of synthesis of wollastonite at temperature T=548.96K at variable heat content. Reaction of interaction offossil rock with silicon dioxide causes allocation of carbonic gas. The Jiciey ofprocess of synthesis of wollastonite compounds 70 % from full energy consumptions.

ВВЕДЕНИЕ

Метасиликат кальция (CS) существует в виде двух модификаций: α-CS (псевдоволластонит) - высокотемпературная модификация, которая плавится без разложения T=1817K, и β-CS (волластонит) – изкотемпературная модификация, которая при T=1398K переходит обратимо в α-CS [1]:



Волластонит является одним из наиболее распространенных минералов шлаков [1]: Получают волластонит обжигом смеси CaO(c) и SiO₂(c) в стехиометрических количествах при T=1073K. Метасиликат CaSiO₃ (T_{шт} =1817K) - компонент шихты в производстве облицовочной керамики и огнеупоров, фарфора, глазурей [2]. Волластонит используют в качестве расплава для нанесения покрытий [3]. Ранкинит предлагается использовать в качестве фильтра для удаления углекислого газа в соответствии с пре-

дыдущей обратной реакцией [4]. С точки зрения энергетических затрат можно использовать для удаления углекислого газа и волластонит.

Цель работы заключается в проведении термодинамического анализа синтеза волластонита при взаимодействии известняка с кремнеземом.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчет термодинамических характеристик проводится по универсальной программе TERRA [5].

Рассмотрим методику расчета. Задаем температуру T₀ = 298.15K, давление p=0.095МПа. Исходный состав SiO₂(c)_{исх}=1 моль, CaCO₃(c)_{исх} = 1 моль, N₂ = 10⁻⁵% нормируется в программе TERRA на массу 1кг, и имеет компоненты SiO_{2исх}=6.2432 моль/кг, CaCO₃(c)_{исх}=6.2432моль/кг. В состав вводится минимальное количество азота N₂=10⁻⁵%, что необходимо для программы TERRA в присутствии газовой компоненты.

Вычисляем энтальпию

$$I_0 = M_{SiO_2(c)_{исх}} \cdot \Delta_f h_{SiO_2(c)}^0 + M_{CaCO_3(c)_{исх}} \cdot \Delta_f h_{CaCO_3(c)}^0$$

где Δ_fh⁰ - энтальпия образования вещества при стандартных условиях, [кДж/моль]

$$I_0 = 6.2432 \cdot [-910.701] + 6.2432 \cdot [-1206.601] = -13218.8 \text{ кДж/кг}$$

Вводим в программу TERRA исходную энтальпию образования, исходные компоненты, давление. Получаем компоненты и температуру. Последовательно пошагово увеличиваем энтальпию. Вычисляем теплосодержание АН, теплоту химической реакции Q_{хр}, приращение энтальпии ΔI = I - I₀. Здесь I – полная энтальпия, вычисляемая в программе TERRA,

$$I = \sum_i M_i \Delta_f h_i^0 + \Delta H,$$

I₀ - энтальпия исходного сырья, Δ_fh⁰ - энтальпия образования вещества при стандартных условиях [кДж/моль], M-мольные доли компонентов [моль/кг].

Продукты реакции и результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Продукты реакции и результаты анализа

$$I = - 12618.8 \text{ кДж/кг, } T = 548.96 \text{ K, } p = 0.095 \text{ МПа}$$

Вещество	M моль/кг	Ah ₅₄₈ кДж/моль	АН=M·Ah _{548,96} кДж/кг	кДж/моль	4#°= M·Ajh° кДж/кг	кДж/кг	AI кДж/кг
SiO ₂ (c)	2.0708	13.725	28.4217	-910.701	-1885.88	370.6	600
CaCO ₃ (c)	2.0708	24.558	50.8547	-1206.601	-2498.63		
CaSiO ₃ (c)	4.1725	25.375	105.8772	-1634.940	-6821.79		
CO ₂	4.1725	10.5943	44.2047	-393.540	-1642.05		
2			229.4		-12848.34		

Найдем теплоту химической реакции Q_{xp} [6].

$$Q_m = 2.0708 \Delta_f h^\circ_{SiO_2(c)} + 2.0708 \Delta_f h^\circ : I + 4.1725 \Delta_f h^\circ + 4.1725 \Delta_f h^\circ + 4.1725 \Delta_f h^\circ - 6.2432 \Delta_f h^\circ_{SiO_2(c)_{ucx}} - 6.2432 \Delta_f h^\circ_{CaCO_3(c)} = 370.6 \text{ кДж/кг}$$

Теплосодержание системы вычисляется по вспомогательной программе

$$\Delta H = \sum i M_i \Delta h_{i(548.96)} = 229.4 \text{ кДж/кг},$$

где $\Delta h_{548.96}$ - теплосодержание вещества при температуре $T = 548.96 \text{ К}$.

Приращение энтальпии $\Delta I = I - I_0 = -12618.8 + 13218.8 = 600 \text{ кДж/кг}$

Баланс энергии $\Delta H + \Delta_f H^\circ = I$ или $\Delta I = \Delta H + Q_{xp}$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Температура синтез волластонита определяется путем пошагового увеличения энтальпии. С увеличением энтальпии идет нагрев и синтез волластонита.

Компоненты реакции и температура при эволюции энтальпии показаны на рис. 1.

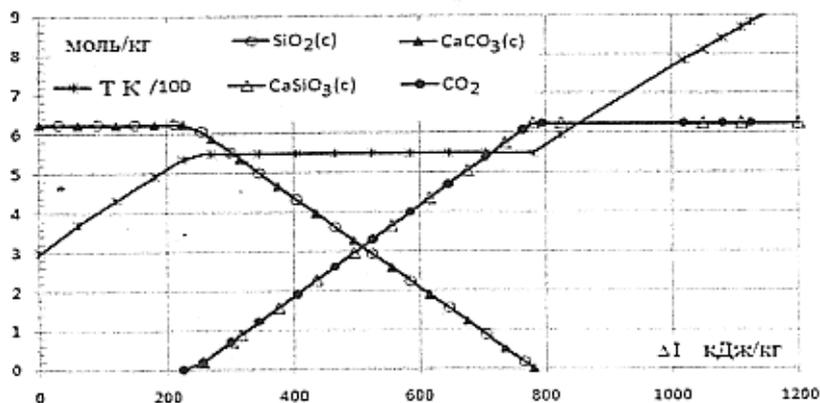


Рис. 1. Синтез волластонита. Компоненты реакции $CaCO_3(c) + SiO_2(c) = CaSiO_3(c) + CO_2$. T- температура

С увеличением энтальпии от $\Delta I = 240 \text{ кДж/кг}$ до $\Delta I = 780 \text{ кДж/кг}$ синтез волластонита происходит при постоянной температуре $T = 548.96 \text{ К}$. В этом диапазоне наблюдаются уменьшение содержания известняка и кремнезема. Увеличиваются содержания волластонита и углекислого газа. При дальнейшем увеличении энтальпии $\Delta I > 780 \text{ кДж/кг}$ повышается температура, концентрации волластонита и углекислого газа остаются неизменными.

На рис.2 показаны компоненты энергии ΔI , ΔH , Q_{xp} синтеза волластонита.

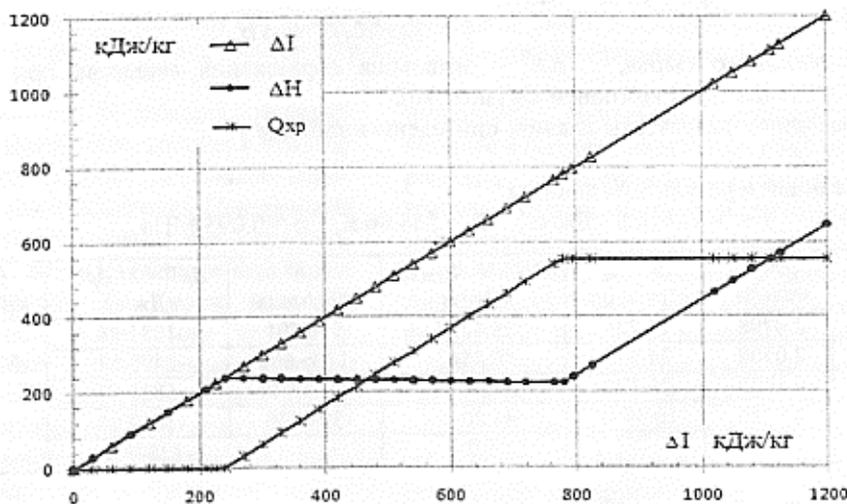


Рис.2 Синтез волластонита. Баланс энергии $\Delta I = Q_{xp} + \Delta H$

Приращение энергии ΔI затрачивается на теплосодержание ΔH и теплоту химической реакции Q_{xp} . Выполняется баланс энергии $\Delta I = \Delta H + Q_{xp}$. Полные затраты энергии на синтез волластонита

равны $\Delta I = 780 \text{ кДж/кг}$, из них на теплоту химической реакции $Q_{xp} = 554.53 \text{ кДж/кг}$, на нагрев смеси $\Delta H = 225.43 \text{ кДж/кг}$. Отсюда КПД процесса $\eta = 71\%$, $\sim 29\%$.

Выводы

1. При термическом взаимодействии известняка и кремнезема происходит синтез волластонита, выделяется углекислый газ.

2. При повышении энтальпии от $\Delta l = 240$ кДж/кг до $\Delta l = 780$ кДж/кг волластонит образуется при постоянной температуре $T=548.96$ К, постоянно также теплосодержание. Теплота химической реакции увеличивается синхронно с энтальпией и достигает максимального значения $Q_{кр}=554.52$ кДж/кг при $\Delta l = 780$ кДж/кг.

3. КПД процесса синтеза волластонита составляет 70 % от полных затрат энергии.

4. Нарботка волластонита может быть осуществлена при смешении известняка и кремнезема (1:1) при давлении 0.095МПа и введении тепловой энергии $\Delta l=780$ кДж/кг, температура синтеза $T=548.96$ К.

Автор признателен профессору Энгельшту В.С. за научное руководство работой.

Литература:

1. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов: Учебник для хим.-технол. спец. вузов,-М.: Высш.шк., 1989,-384с. энциклопедия, 1983 -588с.
2. Химический энциклопедический словарь: Гл. ред. И.Л. Кнунянц. - М.: сов. энциклопедия, 1983 -588с.
3. Абдрахимов В.З. Влияние фазового состава на долговечность керамической облицовки самаркандского ансамбля Шахи-Зинда// Стекло и керамика. 2012. №3. С. 38- 40.
4. Minghua Wang,Chao Li, Yuchun Zhai. Sorption-Desorption Behavior of CO_2 on $Ca_3Si_2O_7$ Absorbent // 2010 The Second China Energy Scientist Forum. Scientific Research. P.315-319
5. 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
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: Т.1, Кн1. -/ Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др - М.: Наука, 1978-1982

Рецензент: к.ф.-м.н, доцент Абдразаков А.