

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИЗВЕСТНЯКА С УГЛЕРОДОМ

Перфильева А.И., Киселева А.В., Семёнова Д.В.

Научный руководитель д-р физ.-мат. наук, профессор Квеглис Л.И.

Сибирский федеральный университет

Целью данной работы было исследование тепловыделения различных реакций, протекающих при совместном сжигании известняка и угля, для того, чтобы впоследствии использовать известняк в качестве нетрадиционного топлива.

Необходимость использования нетрадиционных видов топлива возникает на сегодняшний день все чаще и чаще. Причин для этого много. Уголь, судя по всему, еще долго будет оставаться наиболее востребованным среди других энергоносителей. Однако сжигание угля в больших количествах приводит к загрязнению окружающей среды. Именно поэтому уголь уступает свои права в пользу других источников энергии – экологически чистых, недорогих и более эффективных. Таким образом, изыскание новых энергоносителей, а также разработка и использование нетрадиционных видов топлива является задачей номер один во всем мире. Ниже приводится статья инженера-физика Ю. Бровко «Полуторавековой парадокс» (из журнала «Техника и наука» №8 за 1987 г.), в которой описан необычный метод сжигания угля. «В 1820 году в Петербурге вышла небольшая книжка с длинным названием «Краткое описание изобретенного В. Конгревом нового способа уменьшения наполовину количества сгораемого угля при нагревании котлов и других заводских употреблений с истреблением при этом дыма». Английский изобретатель предлагал над слоем горящего угля устанавливать решетку с насыпанным на нее слоем известняка (мела). Уголь сгорал в слое, после чего продукты сгорания проходили через известняк, разлагая его на известь и углекислый газ, потом через стенки котла передавали свое тепло воде и выбрасывались через трубу. Конгрев утверждал, что использование такого простого устройства даст отличный результат: снизит расход угля на производство пара почти в три раза».

Мы попытались объяснить дополнительное тепловыделение согласно современным химическим представлениям. Наибольшее количество тепла, которое выделяется (поглощается) при необратимо протекающей реакции, называют тепловым эффектом реакции. При определении теплового эффекта полагается: реакция проходит до конца (отсюда требование необратимости); реакция осуществляется при постоянном давлении или постоянном объеме; реагенты и продукты реакции находятся при одной и той же температуре.

Полученные результаты приведены в таблице:

№	Тип реакции	Тепловой эффект ΔH_r^0 , кДж/моль
1	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	-110.5
2	$CaC O_2 + CO \rightarrow Ca + 2C O_2$	529.5
3	$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$	-1270
4	$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$	-65

Из таблицы видно, что реакции 1, 3 и 4 идут с выделением тепла, а реакция 2 с поглощением, причем реакция 2 требует тепла в 5 раз большего, чем может образоваться из реакции 1. Реакция 3 оказывается самой эффективной по тепловыделению. Очевидно, что она дает основной вклад в процесс образования гашеной извести из смеси угля и известняка.

Эксперимент может описываться еще одной реакцией с образованием карбида кальция из окиси кальция и углерода. Такая реакция является эндотермической и протекает при температуре 1900-2300°C по уравнению $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO} - 452,5 \text{ кДж/моль}$ (108 ккал/г-мол).

Согласно уравнению для образования 1 кг CaC_2 расходуется 56,08/64,1=0,875 кг CaO и 36,03/64,1=0,562 кг C . Для получения 1 кг CaC_2 требуется теоретически затратить теплоты $452,5 * 1000 / 64,1 = 7060 \text{ кДж/кг}$ (1685 ккал/кг).

Когда горение угля по каким-то причинам затухает, в печь добавляют небольшое количество воды, для того, чтобы возобновить этот процесс. С научной точки зрения это объясняется тем, что карбид кальция чрезвычайно активно вступает во взаимодействие с водой, разлагаясь при этом с образованием газообразного ацетилена и гидрата окиси кальция (гашеной извести). Разложение карбида кальция водой протекает экзотермически: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 127,4 \text{ кДж/моль}$ (30,4 ккал/г-мол). Следовательно, для разложения 1 кг химически чистого CaC_2 требуется затратить 0,562 кг воды. При этом получается 26,036/64,1=0,406 кг C_2H_2 и 74,096/64,1=1,156 кг $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Плотность ацетилена при 20°C и 760 мм рт. ст. равна 1,09 кг/м³; следовательно, количество ацетилена (выход ацетилена), получаемое при разложении 1 кг CaC_2 , равно $a_m = 0,406 * 10^3 / 64,1 = 372,5 \text{ дм}^3/\text{кг}$. С учетом паров, насыщающих ацетилен при 20°C и 760 мм рт. ст. выход ацетилена $a_m = 380,88 \text{ дм}^3/\text{кг}$. Количество теплоты, выделяющейся при разложении 1 кг CaC_2 , $127,4 * 10^3 / 64,1 = 1980 \text{ кДж/кг}$ (475 ккал/кг).

Для исследования состава образцов провели рентгено-дифракционный анализ.

Таблица 1. Данные по рентгено-дифракционному анализу молотого образца.

№	HKL	Молотый образец		CaCO_3		CaC_2		C_2Ca	
		D_{HKL} , экс	2θ	D_{HKL} , таб	2θ	D_{HKL} , таб	2θ	D_{HKL} , таб	2θ
1	0 1 2	3.87	23	3,85	23,049			3,49	25,502
2	1 0 4	3.026	29,5	3,036	29,395	3,20	27,8	3,17	28,127
3	0 0 6	2.838	31,5	2,8436	31,434	2,74	32,5	2,93	30,484
4	1 1 0	2.493	36	2,495	35,959	2,36	37,3	2,79	32,054
5	1 1 3	2.396	37,5	2,285	39,399	2,12	39,56	2,28	93,492
6	2 0 2	2.102	43	2,094	43,146	2,08	41,39	2,09	43,917
7	0 2 4	1.913	47	1,927	47,102	1,94	43,36	1,95	46,535
8	0 1 8	1.894	48	1,875	48,495	1,87	48,64	1,88	48,376
9	1 0 10	1.601	57,5	1,604	57,381	1,67	57,5	1,59	57,955

10	1 1 9	1.518	61	1,509	61,364	1,66	58,3	1,52	60,899
11	0 0 12	1.443	64,5	1,4407	64,639	1,51	60,05	1,47	63,204
12	2 1 7	1.434	65	1,4218	65,608	1,39	67,60	1,30	72,675

Из расшифровки рентгено-дифракционного спектра видно на образце наличие CaCO_3 , CaC_2 и C_2Ca .

Линии 1, 3, 4, 5, 10, 11 не соответствуют ни одному из веществ, приведенных в таблице ASTM.

Таблица 2. Данные по рентгено-дифракционному анализу не молотого образца.

№	HKL	Не молотый образец		CaCO_3		CaC_2		C_2Ca	
		D_{HKL} , экс	2θ	D_{HKL} , таб	2θ	D_{HKL} , таб	2θ	D_{HKL} , таб	2θ
1		4,79	18,5	3,8	23,049				
2	-	3,05	29,5	3,03	29,3	3,32	27,8	3,17	28,127
3	0 0 2	3	30,5	2,84	31,434	3,28	30,2	2,93	30,484
4	1 2 1	2,153	32,5	2,95	3,7	3,2	32,5	2,79	32,054
5	1 0 2	2,579	34,5	2,49	35,959			2,5	33,8
6	2 1 0	2,366	38	2,28	39,1			2,28	39,492
7	2 1 1	2,252	40	2,29	93,399	41,6	42,02	2,09	43,254
8	1 2 2	2,079	43,5	2,09	43,146	2,08	43,36	2,06	43,917
9	2 0 2	1,913	47,5	1,91	47,5	1,94	46,715	1,95	46,535
10	2 1 2	1,858	49	1,87	48,4	1,87	48,677	1,8	50,674
11	1 1 3	1,789	51	1,62	50,78	1,67	54,685	1,76	51,911
12	0 4 2	1,682	54,5	1,47	56,545	1,6	57,554	1,67	54,5
13	2 2 3	1,444	64,5	1,44	64,6	1,38	67,708	1,47	63,204

Из расшифровки рентгено-дифракционного спектра видно на образце наличие CaCO_3 , CaC_2 и C_2Ca .

Линии 1, 3, 5, 6, 7, 11 не соответствуют ни одному из веществ, приведенных в таблице ASTM.

Таблица 3. Данные по рентгено-дифракционному анализу мрамора.

№	HKL	Мрамор		CaCO ₃		MgO	
		D _{HKL} , экс	2θ	D _{HKL} , таб	2θ	D _{HKL} , таб	2θ
1	-	4,79	18,5	4,79	18,5		
2	-	3,076	29	3,05	29,5		
3	1 1 1	2,672	33,5	3	30,5	2,43	36,963
4	-	2,597	34,5	2,579	34,5		
5	2 0 0	2.396	37,5	2,366	38		
6	-	1,93	47	1,93	47,5	2,1	43,038
7	-	1,789	51	1,789	51		
8	2 0 0	1.697	54	1,682	54,5		

Из расшифровки рентгено-дифракционного спектра видно на образце наличие CaCO₃ и MgO.

Экзотермичность реакции разложения карбида кальция создает опасность перегрева в зоне реакции. В связи с этим необходимо осуществлять ее при избытке воды и обеспечивать отвод теплоты реакции. Особенно опасны местные перегревы карбида кальция, так как при этом температура в месте его разложения может достигать 700-800°C. При такой температуре возможна полимеризация, разложение и взрыв ацетилена, особенно при попадании воздуха в зону реакции. Поэтому необходимо в месте разложения карбида кальция поддерживать температуру не выше 150°C, при которой еще не могут возникать процессы полимеризации ацетилена. При температуре 200°C и выше может происходить разложение карбида кальция за счет отнятия влаги от гашеной извести по реакции $\text{CaC}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CaO}$.

Эта реакция протекает при недостатке влаги, поэтому может произойти сильный перегрев карбида кальция, куски которого будут покрыты плотной коркой гашеной извести. Непрерывное удаление с кусков карбида кальция слоя образующейся гашеной извести имеет важное значение для полноты разложения карбида кальция и безопасности этого процесса.

Количество ацетилена в литрах (при 20°C и 760 мм рт. ст.), выделяемое при разложении 1 кг карбида кальция, называется выходом ацетилена из карбида кальция. В конструкцию печи следует добавить дополнительное устройство, например, трубы для откачки ацетилена

Следует отметить, что получение дополнительной теплоты из реакции возможно только при определенных условиях. При механохимических реакциях происходит переключение химической связи, если энергия, поданная системе, становится больше энергии активации. В нашем случае внешняя подача температуры обеспечивает преодоление порога энергии активации.