**ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ**

**И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ НАН КР и КРСУ им. Б. Ельцина**

**Диссертационный Совет Д. 01.14.002**

На правах рукописи

УДК 536.7:662.74

**Мураталиева Венера Женишбековна**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗА**

**И РАЗЛОЖЕНИЯ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ**

**Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Бишкек – 2014

Работа выполненавКыргызском государственном техническом университете им. И. Раззакова, г. Бишкек.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор

**Энгельшт Владимир Семенович**

**Официальные оппоненты:**  доктор физико-математических наук, профессор

**Кабаева Гульнара Джамалбековна**

доктор технических наук, профессор **Маймеков Зарлык Капарович**

**Ведущая организация:** Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики при КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан, 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71.

**Защита диссертации** **состоится** 19 декабря 2014 г в 1400 часов на заседании Диссертационного Совета Д.01.14.002 при Институте физико-технических проблем и материаловедения Национальной Академии Наук и КРСУ им.Б.Ельцина по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 265а.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Национальной Академии Наук Кыргызской Республики.

Автореферат разослан « » ноября 2014 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

д.т.н., профессор С.А. Алымкулов

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы.**  Большой практический интерес для промышленной индустрии представляют силикаты кальция. Основные области применения: керамика, огнеупорные и кислостойкие материалы; металлургия; лакокрасочная промышленность, сухие строительные смеси и др.

Первые ориентировочные представления о фазовых равновесиях в системе были описаны Фостом в 1903 году, затем Дэем, Шефердом и Райтом в 1906 году. Внесение исправлений отдельных деталей диаграммы производилась в работах Шеферда, Ранкина и Райта (1911–1915 г.), Грейга (1927 г.), Ольшанского (1952 г.), Уэлча и Гатта (1951 г.) и других исследователей.

В настоящее время известны 4 силиката кальция: волластонит, ранкинит, двухкальциевый силикат, трехкальциевый силикат. Для некоторых из них температурные области существования и характеристики плавления недостаточно ясны.

Волластонит (CaSiO3) используется для улучшения технических свойств резины, пластмасс и цветных металлов, применяется в производстве керамики, в лакокрасочной промышленности, в качестве добавки-наполнителя в пластмассах, в цветной металлургии. Волластонито содержащие сухие смеси рекомендуются для ремонтных и отделочных работ. Волластонит известен как материал для нанесения защитных покрытий. Волластонит, как сырье многоцелевого назначения, широко применяется за рубежом. В частности, США является одним из ведущих поставщиков и потребителей волластонита на мировом рынке. Годовое мировое производство волластонита оценивается примерно в 600—1000 тыс. т. Месторождения волластонита разрабатываются в Китае, Индии, Финляндии и России. Производство синтетического волластонита ограничено и осуществляется лишь в отдельных странах: США, Дании, Италии, Германии и России. На мировом рынке 1 т руды волластонита стоит 60—80 долларов. После обогащения стоимость 1 т волластонитового концентрата возрастает до 200—600 долларов. В странах СНГ воллостонитовые месторождения открыты в России, Казахстане и Кыргызстане. Кыргызстан обладает огромными запасами волластонита и занимает 5 место в мире по объему залежей. Утвержденный запас волластонита на месторождении «Каракорум - 2» (Чаткальской долине, Джалал-Абадской области) равен 7,5 млн.т., а прогнозируемый – 50 млн.т.

Ранкинит (Ca3Si2O7) является одним из основных компонентов цементов. Ранкинитможно использовать для нанесения защитных покрытий на основе его инконгруэнтного плавления. Ранкинит предлагается использовать в качестве фильтра для удаления углекислого газа.

Твердые растворы на основе Ca2SiO4 (белит) и Ca3SiO5 (алит) – основные компоненты [портландцемента](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3648.html).

Физико-химические свойства, температурные области существования силикатов кальция остаются малоизученными. Поэтому проблема оптимизации и уточнения процессов синтеза и разложения силикатов кальция из доступного сырья является актуальной.

Работа просвещена теоретическим основам технологии получения керамики, в том числе волластонита, ранкинита, теоретическим основам технологии захоронения, удаления и сжигания углекислого газа.Реализация на практике данного исследования даст возможность получения высокотемпературной керамики из доступного сырья

**Связь темы диссертации с крупными научными программами, основными научно-исследовательскими работами, проводимыми научными учреждениями.** Работа выполнена в соответствии с планом НИР Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова.

**Цель работы.** Развить метод прогнозной оценки синтеза и разложения силикатов кальция путем компьютерного термодинамического анализа.

**Для достижения цели были поставлены следующие задачи:**

* анализ экзотермического эффекта взаимодействия кремнезема с известью;
* анализ эндотермического эффекта взаимодействия известняка и кремнезема;
* установление влияния давления на синтез волластонита и ранкинита;
* выявление механизма разложения ранкинита;
* анализ взаимодействия и удаления углекислого газа с известью и волластонитом.

**Метод исследования.** Термодинамический анализ процессов синтеза и разложения силикатов кальция проводилась с помощью программного комплекса TERRA, разработанного в МГТУ им.Н.Баумана (Б.Г. Трусов).

**Научная новизна полученных результатов:**

1. Развита теория термодинамического анализа синтеза и разложения силикатов кальция (метод, закономерности, обобщение).
2. Проведено моделирование экзотермической реакции взаимодействия кремнезема с известью и получение продуктов: стехиометрическое стекло, волластонит, ранкинит, квазицементы.
3. Проведен термодинамический анализ взаимодействия известняка с кремнеземом. Определена температура синтеза силикатов кальция: волластонита Т=550К, ранкинита Т=750К. Обнаружен латентный экзотермический эффект вследствие скрытой формы диссоциации известняка и выделения извести.
4. Установлено, что температура синтеза волластонита (ранкинита) уменьшается до Т=345К (Т=465К) при понижении давления до р=10-6 МПа и возрастает до Т=890К (Т=1200К) при р=100 МПа. Затраты энергии на синтез волластонита (ранкинита) уменьшаются с понижением давления.
5. Выявлены механизм и температура инконгруэнтного плавления – разложения ранкинита

где (с) – конденсированное состояние, (ж) – жидкая фаза, (т) – твердая фаза.

1. Предложен циклический поршневой процесс для удаления углекислого газа волластонитом, имеющий отношение к проблеме парникового эффекта.
2. Установлено, что при взаимодействии углекислого газа с известью полнота сжигания достигает 100% при давлении 12,6 МПа

**Практическая значимость полученных результатов диссертации**

1. Развита методика термодинамического моделирования силикатов кальция, которая позволяет получать продукты силикатов кальция путем эндо- и экзотермических реакций.
2. Показано, что полнота сжигание углекислого газа с известью составляет 100% при давлении 12,6 МПа.
3. Предложен циклический поршневой процесс для удаления углекислого газа волластонитом, имеющий отношение к проблеме парникового эффекта.
4. Предложены примеры нетрадиционных источников энергии при сжигании кремнезема и углекислого газа с известью.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту**

1. Метод сквозного термодинамического анализа путем мелкошаговой процедуры расчета по энтальпии и температуре, который позволяет детально изучить процессы синтеза, плавления и разложения.
2. Результаты расчета термодинамического анализа взаимодействия извести и известняка c кремнеземом.
3. Результаты термодинамического анализа разложения волластонита, ранкинита.
4. Зависимость температуры синтеза волластонита, ранкинита от давления газовой смеси.
5. Результаты термодинамического анализа удаления углекислого газа с помощью волластонита.

**Личный вклад соискателя.** Все основные результаты получены автором лично. Автором разработана методика компьютерного моделирования путем мелкошагового расчета по энтальпии и температуре. Соискателю принадлежит анализ литературных данных по теме исследования, определены исходные данные, проведены расчеты, обработаны и проанализированы полученные результаты, сформулированы выводы.

Диссертационная работа выполнена под руководством д.ф.-м.н., профессора В.С. Энгельшта, которому принадлежит постановка проблемы, определение целей и задач исследования, участие в обсуждении результатов исследования.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты работы докладывались на научно технической конференции «Использование энергоресурсов и пути развития энергетики Кыргызстана» КГТУ им. И.Раззакова, на VII Международном симпозиуме «Горение и плазмохимия», на расширенном заседании кафедры «Общая физика» КГТУ им. И.Раззакова, в Институте физики НАН КР.

**Полнота отражения результатов диссертации в публикациях**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 печатных работах рекомендованных ВАК КР.

**Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 163 страницах, содержит 19 таблиц и 52 рисунка. Список цитируемой литературы включает 125 наименований.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** обоснован выбор темы исследования, сформулированы его цель и задачи. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

В **первой главе** приведен обзор отечественной и зарубежной литературы. Рассмотрены структура, физико-химические свойства, применение силикатов кальция.

Для изучения свойств вещества и процессов, протекающих в нем при нагревании и охлаждении, используют экспериментальные методы исследования – термический и термогравиметрический анализы. Следует отметить, что экспериментальное исследование термического анализа связано с неточностью определения температуры, ограниченностью температурного интервала, погрешностями приборов. Поэтому на помощь эксперименту приходит теоретический анализ.

Величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции называется свободной энергией Гиббса и определяется следующим соотношением

ΔG = ΔH – TΔS

При ΔH < 0 и ΔS > 0, энергия Гиббса , и процесс химической реакции может протекать при любой температуре. При ΔH > 0 и ΔS < 0, энергия Гиббса , химическая реакция протекать не может. Таким образом, характер изменения энергии Гиббса позволяет оценить *возможность* протекания химической реакции.

В работе Гиббса (1875-1878гг.) были заложены основы термодинамического анализа сложных химических реагирующих систем. Первая программа, основанная на минимизации энергии Гиббса, предназначенная для расчетов равновесного состава термодинамических систем, которая была снабжена базой данных по термодинамическим свойствам веществ, разработана в 1962 году в США, авторы – Ф. Зелезник, С. Гордон и Б. Мак-Брайд. Позже программа аналогичного класса была создана в СССР под руководством Алемасова В.Е., Дрегалина А.Ф и Тишина А.П.

В настоящее время термодинамические расчеты с применением компьютеров хорошо развиты. В разных странах разработаны различные программные комплексы для расчета равновесного состава и свойств сложных термодинамических систем. Термодинамическое моделирование можно применять в различных областях науки и техники: в металлургии, энергетике, теплотехнике, геохимии, плазмохимии и т.д.

На основе принципа максимума энтропии была разработана программа АСТРА, разработанная в МГТУ им.Н.Баумана д.т.н. Б.Г.Трусовым. Программа предназначена для определения характеристик равновесия, фазового и химического состава произвольных систем. Далее эта программа была усовершенствованна автором и переименовано в TERRу. По сравнению с предшествующим прототипом (программа АСТРА) программная система TERRA обладает гораздо более удобным пользовательским интерфейсом и предоставляет новые возможности по обработке и отображению результатов моделирования.

Применение компьютеров в изучении термодинамических процессов способствует значительному облегчению и ускорению работы исследователя в изучении модельного исследования равновесных состояний.

Во **второй главе** «Спонтанный синтез силикатов кальция» приведены результаты синтеза силикатов кальция при нормальном давлении.

**2.1. Экзотермический эффект оксидов кальция и кремния**. Проведен термодинамический анализ взаимодействия кремнезема в извести при всех возможных соотношений исходного состава, при нормальном давлении. Найдены компоненты продуктов реакции, температуры синтеза.

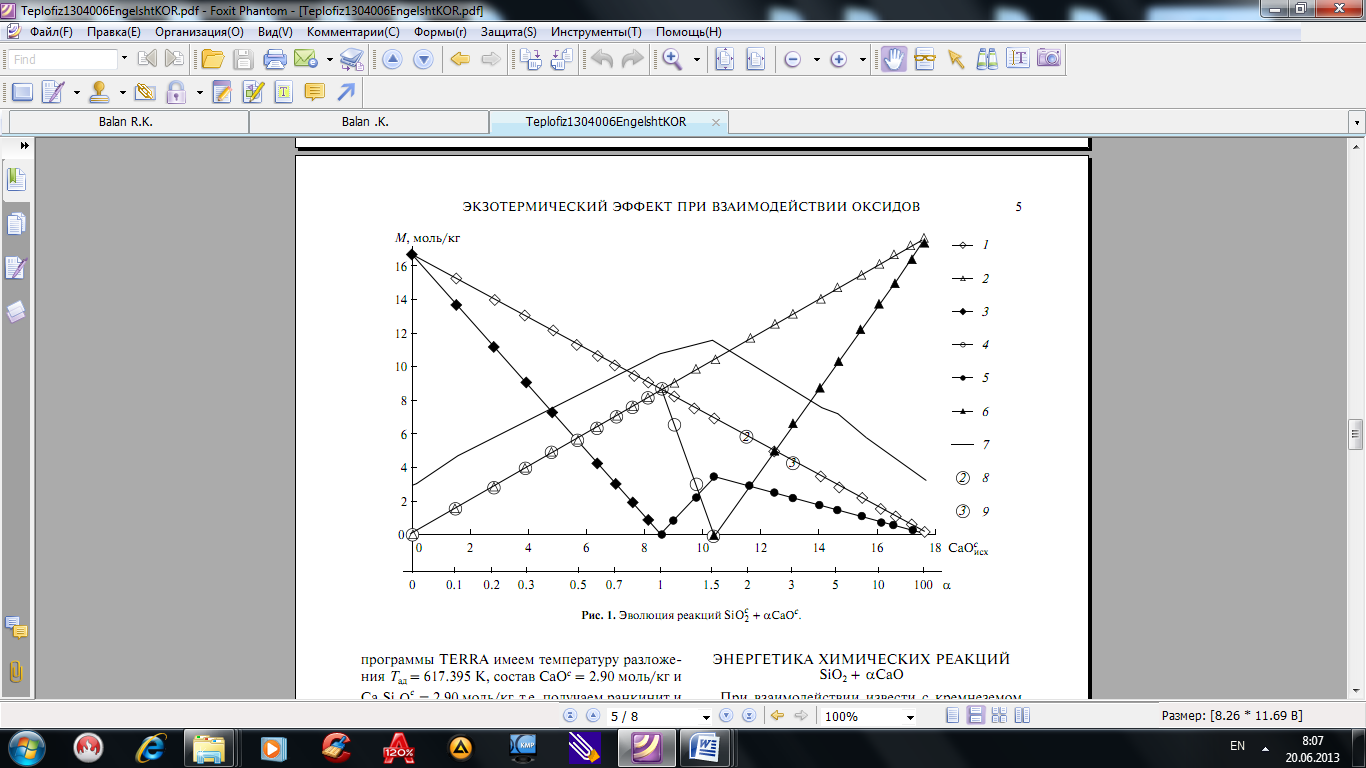
На рис.1 графически показана эволюция синтеза силикатов кальция. Здесь представлены исходные компоненты: *1* – SiO2(c)исх, α=0–100; *2* – CaO(c)исх, α=0–100; продукты реакции: *3* – SiO2(c), α=0–1; *4* – СaSiO3(c),α=0–1,5; *5* – Сa3Si2O7(c),α=1–100; *6* – свободный CaO(c), α=1,5–100; *7* – адиабатическая температура *Т*ад/100; *8* – Сa2SiO4(c); *9* – Сa3SiO5(c). На оси абсцисс приведены равномерная шкала СаО(с)исх и неравномерная шкала избытка окислителя α = 0–100, по оси ординат указано содержание моль/кг.

Рис. 1. Эволюция реакций SiO2(c) +αCaO(c)

Из рис.1. видно, что при увеличении содержания извести растет температура и последовательно синтезируется стехиометрическое стекло (Т=820К), волластонит (Т=1084К), ранкинит (Т=1150К). Указаны местоположения двухкальциевого силиката (белит) Са2SiO4(с), (Tпл=2403К) и трехкальциевого силиката (алит) Са3SiO5(с) (Tпл =2343К). Они образуются при обжиге цемента при добавлении стабилизаторов, т.е. в результате каталитического синтеза.

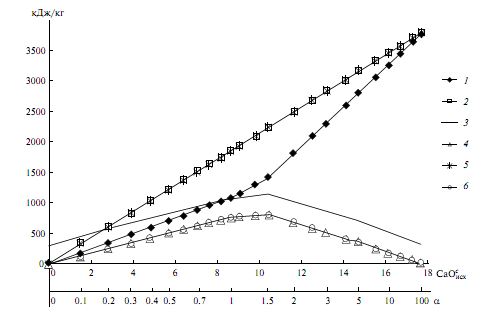
При взаимодействии извести с кремнеземом происходит синтез силикатов кальция, горение кремнезема в извести с выделением тепла и повышением температуры. На рис. 2 показана энергетика химических реакций, где *1* – Δ*I*пр = *I*пр - *I*0, *I*пр – энтальпия образования продуктов реакций, *I*0 – энтальпия образования сырья при α=0; *2* – Δ*I*пр = *I*пр + *Q*хр; *3* – адиабатическая температура *Т*ад; *4* – теплота химической реакции *Q*хр; *5* –Δ*I*исх = *I*исх - *I*0, *I*исх – энтальпия образования сырья; *6* – теплосодержание Δ*Н*.

Рис. 2. Компоненты химических реакций. Тад – адиабатическая температура

По мере увеличения α до 1.5 возрастают до максимума адиабатическая температура, теплота химической реакции Qхр (-), теплосодержание (), а затем при α>1.5 происходит спад. В результате Qхр синхронно изменяется с температурой и теплосодержанием. Их распределение имеет колоколобразный вид, что обусловлено естественным разбавлением смеси нейтральным балластом кремнеземом при α =0–1 и известью при α >1,5, сначала известь работает как окислитель, а в конце как балласт. Теплосодержание системы синхронно изменяется с теплотой химической реакции, причем . Разность энтальпий образования исходного сырья и продуктов реакции равна теплоте химической реакции. Экзотермический эффект позволяет проводить реакции без затрат внешней энергии, или уменьшить их затраты при повышенном температурном процессе.

**2.2. Сжигание кремнезема в извести.** Показано, что при сжигании кремнезема в извести проявляется экзотермический эффект, т.е. с выделением тепла и повышением температуры. Максимальная адиабатическая температура достигается при соотношении SiO2+1,5СaO и равна Тад=1150К. Сжигание кремнезема (топливо) в извести (окислитель) можно рассматривать как пример силикатной энергетики.

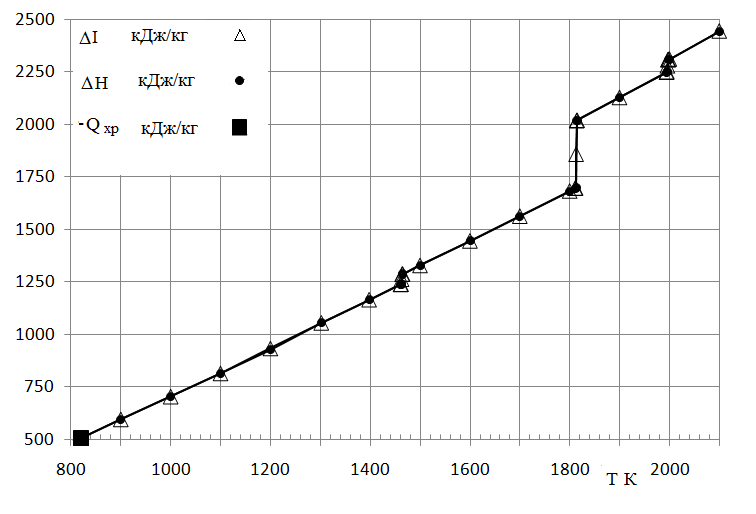
**2.3. Синтез, нагрев и плавление стехиометрического стекла (CaSiO3•SiO2).** Химически чистые вещества ⎯ кремнезем и известь ⎯ подвергаются экзотермической реакции с последующим внешним нагревом и плавлением. При температуре 820 K завершается реакция экзотермического процесса при значениях *Q* = −505,3 кДж/кг, Δ*I* = 505,3 кДж/кг, Δ*Н* = 505,2 кДж/кг. Этим параметрам соответствует черный квадрат на рис. 3.

Рис. 3. Зависимости компонент энергии шихты стекла от температуры

При значениях температуры 1463 K, 1812 K, 1996 K проявляются пертурбации ⎯ нарушение обычного хода процесса. Перестройка теплоемкости волластонита происходит при Т=1462-1464К, плавление волластонита при Т=1812-1814 K и плавление кремнезема – Т=1995-1997 K. Кремнезем оплавляется волластонитом и образуется суспензия из жидкого волластонита в конденсированном кремнеземе. При последующем нагреве кремнезем плавится, жидкий кремнезем смешивается с жидким волластонитом, образуется стехиометрическое стекло (CaSiO3•SiO2).

Деталировка пертурбации волластонита и кремнезема получена впервые. В таблице представлены параметры пертурбации, приведены сводные характеристики. Температура плавления, полученная в результате теоретических исследований, практически равна усредненным значениям из справочных данных. Диапазон температуры пертурбаций составляет два градуса Δ*Т* = 2 K.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Таблица - Параметры пертурбации | | | |
| Параметры | Теплоемкость волластонита | Плавление волластонита | Плавление кремнезема |
| *Т*, K | 1462÷1464 | 1812÷1814 | 1995÷1997 |
| Δ*I*, кДж/кг | 1285,7 | 2016,5 | 2305,6 |
| *Q*хр, кДж/кг | 505,3 | 505,3 | 505,3 |
| Δ*Н*пр, кДж/кг;  Δ*Н*пр,кДж/(моль СаSiO3)  Δ*Н*пр, кДж/(моль SiO2) | 43,5 | 287,4  50,7 | 52,6  9,3 |

Для данного процесса при смешении исходного сырья SiO2+0,5СаО часть энергии компенсируется за счет экзотермической реакции, а именно теплота химической реакции Qхр =-505.3 кДж/кг. Экзотермический эффект уменьшает на 22−27 % затраты тепловой энергии на приготовление стекла.

В **третьей главе** «Энтальпийный синтез силикатов кальция» показаны результаты взаимодействия известняка с кремнеземом, влияние давления на синтез волластонита и ранкинита.

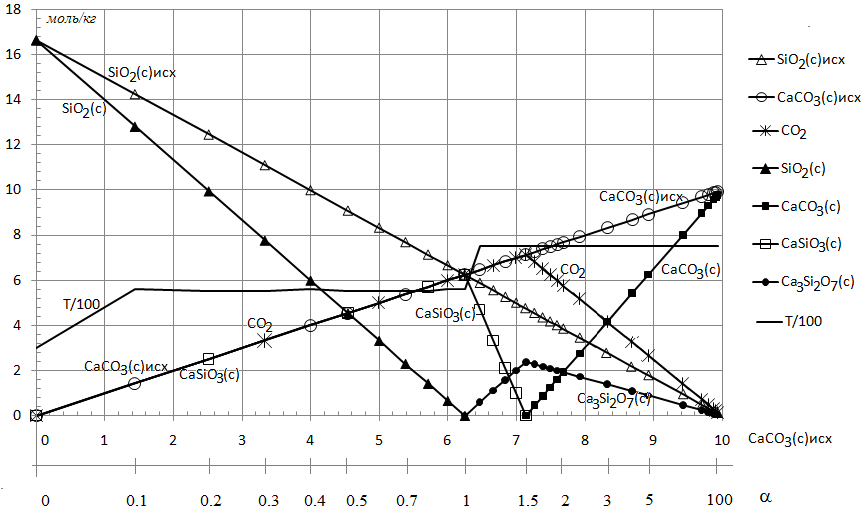
**3.1. Термическое взаимодействие известняка и кремнезема**. Проведен термодинамический анализ взаимодействия известняка с кремнеземом при всех возможных соотношениях исходных исходной смеси при нормальном давлении. Определена температура синтеза силикатов кальция путем пошагового расчета термодинамических характеристик. Синтез волластонита происходит при α=0–1 и температуре *Т*=550 К (рис.4). Максимальное его содержание соответствует α=1. Завершается синтез волластонита при α=1–1,5. Синтез ранкинита наблюдается при α=1–100 и температуре *Т*=750 К. Максимальное содержание соответствует α=1,5. При α=0,5 образуется стехиометрическое стекло (SiO2•CaSiO3), температура синтеза *Т*=550 К. Углекислый газ выделяется при α=0–1,5 и далее уменьшается до нуля при α = 1,5–100. При α = 1,5–100 выделяется свободный известняк. При возрастании свободного известняка концентрация углекислого газа уменьшается до полного исчерпания, происходит захоронение СО2.

По условию задачи баланс энергии Δ*I* = Δ*H*+*Q*хр. Приращение энергии Δ*I* затрачивается на теплосодержание Δ*H* и теплоту химической реакции *Q*хр. Установлено, что температура синтеза волластонита *Т*=550 К, температура синтеза ранкинита *Т*=750 К. С учетом этих температур вычисляется теплосодержание Δ*H*, а по исходному составу находится теплота химической реакции *Q*хр.

Теплота химической реакции возрастает с увеличением α от нуля до 1,5, что проявляется во взаимодействии химически активных компонентов (рис. 5).

Максимальная энергия взаимодействия соответствует

SiO2 + 1,5CaCO3 = 0,5Ca3Si2O7(с) +1,5CO2.

Рис.4. Компоненты химической реакции SiO2(с)+ α CaCO3(с).

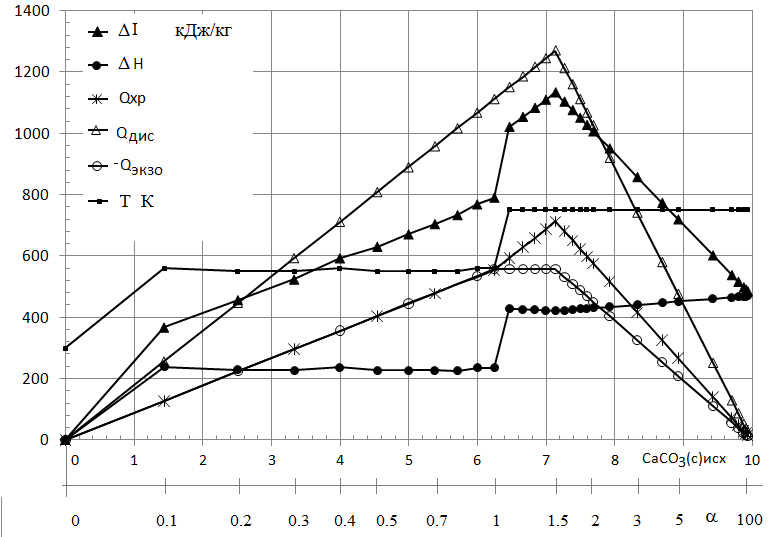
При дальнейшем увеличении α теплота химической реакции уменьшается из-за повышения дефицита кремнезема. При стремлении концентрации SiO2(с) к нулю *Q*хр уменьшается до нуля.

Рис.5. Обобщенные энергетические характеристики реакции SiO2(с)+αCaCO3(с)

Теплосодержание зависит от температуры синтеза и синхронно изменяется с этой величиной. При переходе температуры от *Т*=550 К до *Т*= 750 К теплосодержание скачком увеличивается.

Приращение энтальпии (внешний нагрев) есть сумма теплоты химической реакции и теплосодержания. При α > 1,5 приращение энтальпии синхронно уменьшается с теплотой химической реакции. При минимальном значении теплоты химической реакции (*Q*хр=0) приращение энтальпии равно Δ*I* = Δ*H*.

При взаимодействии известняка с кремнеземом синтезируются волластонит и ранкинит, выделяется углекислый газ. В неявном виде протекают реакции диссоциации известняка и выделения извести. Обнаружен латентный экзотермический эффект вследствие скрытой формы диссоциации известняка и выделения извести. Доля экзотермической реакции (КПД процесса) η от энергии диссоциации составляет

Экзотермическая реакция возвращает около 50% тепла в диссоциацию известняка.

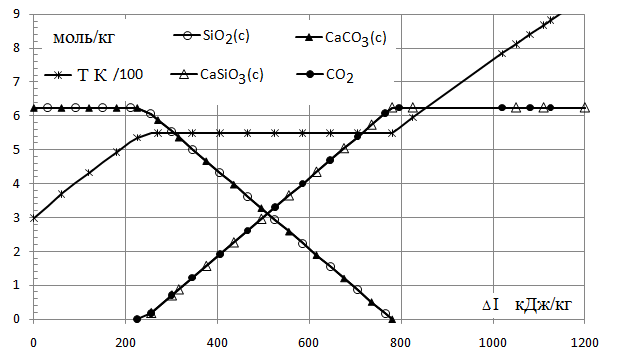
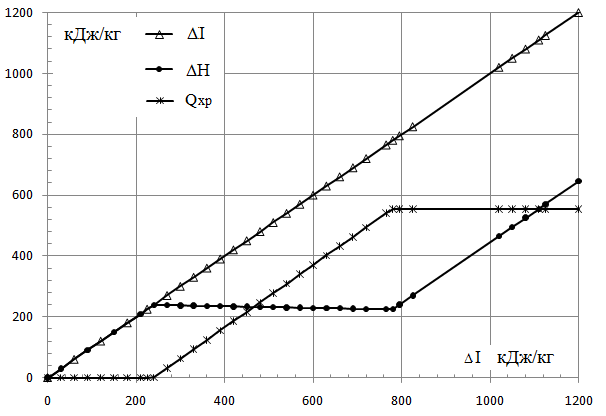
**3.2. Эволюция энтальпии при синтезе волластонита.** При взаимодействии известняка с кремнеземом происходит синтез волластонита, выделяется углекислый газ. Температура синтеза волластонита определяется путем пошагового увеличения энтальпии. С увеличением энтальпии идет нагрев и синтез волластонита (рис. 6).

Рис.6. Синтез волластонита. Компоненты реакции CaCO3(с)+SiO2(с)=

= CaSiO3(с)+CO2. Т– температура.

С увеличением энтальпии от ΔI = 240 кДж/кг до ΔI = 780 кДж/кг синтез волластонита происходит при постоянной температуре Т=548,96 К. В этом диапазоне наблюдаются уменьшение содержания известняка и кремнезема. Увеличиваются содержания волластонита и углекислого газа. При дальнейшем увеличении энтальпии ΔI >780кДж/кг повышается температура, концентрации волластонита и углекислого газа остаются неизменными.

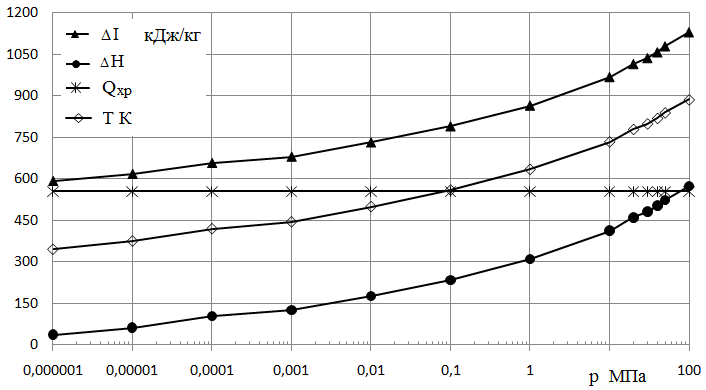
Показано, что синтез волластонита происходит при постоянном теплосодержании =238,98÷225,43кДж/кг (рис.7). Теплота химической реакции увеличивается синхронно с энтальпией и достигает максимального значения Qхр=554,52кДж/кг при ΔI=780кДж/кг. При дальнейшем увеличении энтальпии ΔI >780кДж/кг теплота химической реакции остается неизменной (Qхр=554,52кДж/кг), теплосодержание растет синхронно с энтальпией.

 Рис.7. Синтез волластонита. Баланс энергии .

Полные затраты энергии на синтез волластонита равны =780кДж/кг, из них на теплоту химической реакции =554,53КДж/кг, на нагрев смеси = 225,43кДж/кг. Отсюда КПД процесса , .

**3.3. Энтальпийный фактор синтеза ранкинита.** 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 (Т=548,96К) и ранкинита (743,69К). Реакция взаимодействия известняка с кремнеземом обусловливает выделение углекислого газа. КПД процесса синтеза волластонита составляет 62%, синтеза ранкинита – 59% от полных затрат энергии.

**3.4. Влияние давления на синтез волластонита.** С повышением давления (10-6–100 МПа) увеличиваются температура синтеза волластонита (Т=345-890К), приращение энтальпии (ΔI=592–1130,2кДж/кг), теплосодержание (ΔН=37,45–575,58кДж/кг). Теплота химической реакции остается неизменной (Qхр= 554,53 кДж/кг) (рис.8). Коэффициент полезного действия синтеза волластонита равен и зависит от давления. При уменьшении давления КПД синтеза волластонита возрастает и достигает 94%.

Рис.8. Компоненты энергии и температура синтеза волластонита.

**3.5. Влияние давления на синтез ранкинита.** С повышением давления (10-6–100МПа) увеличиваются температура синтеза ранкинита (Т=465-1220К), приращение энтальпии (ΔI=853,3–1646,2кДж/кг), теплосодержание (ΔН=140,73–933,61кДж/кг). Теплота химической реакции остается неизменной (Qхр= 712,53 кДж/кг). Затраты энергии на синтез ранкинита понижаются с уменьшением давления, при этом КПД достигает 84 %.

В **четвертой главе** «Компьютерный термодинамический анализ разложения ранкинита» исследовалась термическая стойкость ранкинита.

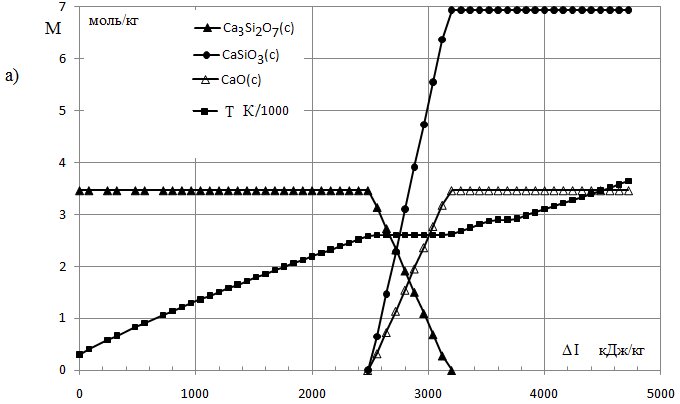
В программу TERRA задается исходный состав 100% Сa3Si2O7(c), *р*=0,095МПа. Энтальпия образования при Т=298,15К, I0=13734 кДж/кг. Последовательно, пошагово увеличивается величина энтальпии. Определяется величина приращения энтальпии , вычисляются компоненты состава, температура, теплосодержание, теплота химической реакции.

По условию задания энтальпия ΔI монотонно возрастает. На отрезке энтальпии ΔI = 0-2500кДж/кг происходит нагрев (рис.9). При ΔI =2500-3200кДж/кг происходит разложение ранкинита с образованием жидкого волластонита и твердой извести, при постоянной температуре Т=2598 К. Происходит инконгруэнтное плавление – плавление с разложением, при котором твердая фаза преобразуется в расплав и твердую фазу.

Выявлены механизм и температура инконгруэнтного плавления – разложения ранкинита

где (ж) – жидкая фаза, (т) – твердая фаза. Определена теплота плавления ранкинита, равная 56 кДж/моль, ранее не представленная в справочниках.

Этот результат принципиально отличается от известного в литературе, где при инконгруэнтном плавлении из ранкинита (Тпл = 1737К) получается двухкальциевый силикат и расплав.

 Рис.9. Компоненты разложения ранкинита. Т–температура.

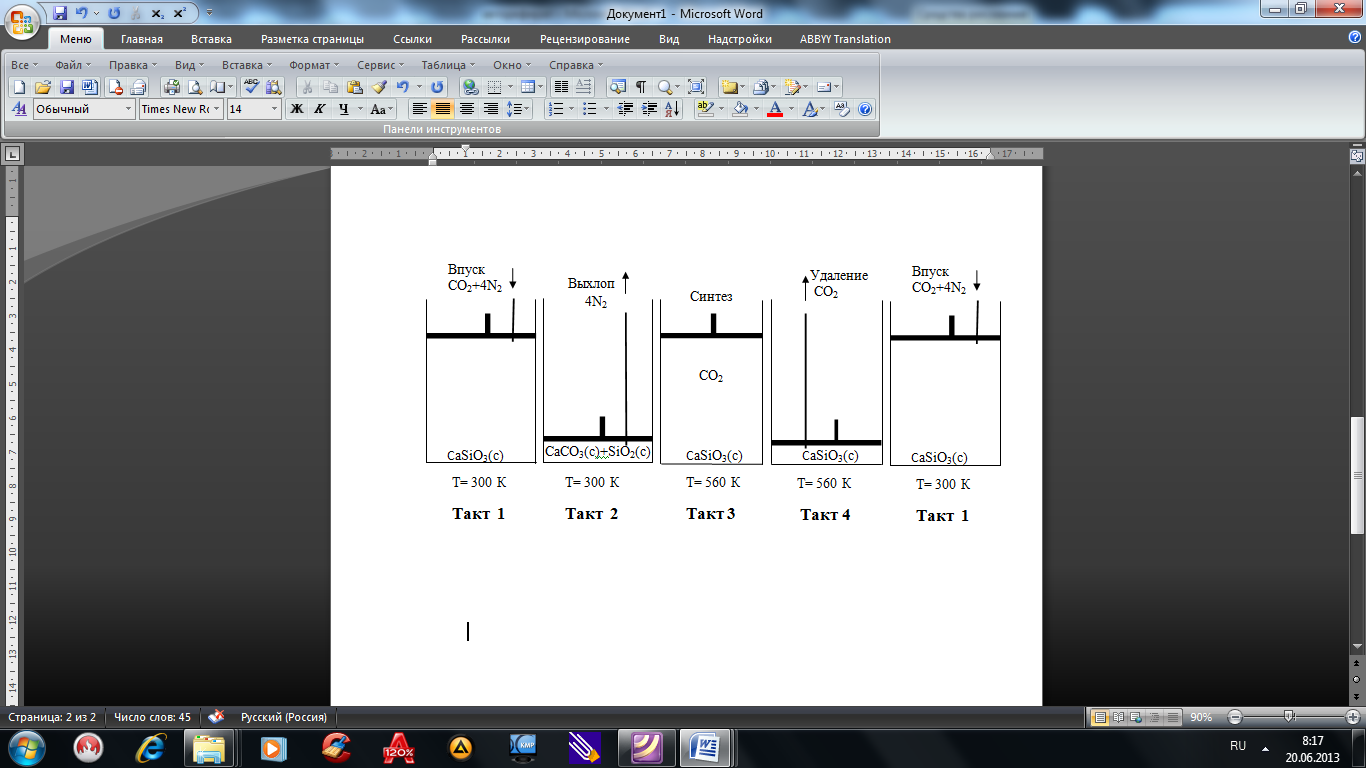
Продуктом разложения конденсированного ранкинита является конденсированные компоненты волластонит и известь. Разложение идет без выделения газовых компонент. Отсюда следует, что при обеспечении теплосъема можно провести обратную реакцию путем соединения их осколков и залечивания изделия. При разложении ранкинита (Т=2598 К) образуется суспензия, которую можно использовать в качестве расплава для нанесения покрытий. Например, при введении прутка ранкинита в плазму двухструйного плазматрона. Образующиеся при расплавлении волластонит с твердой известью, а также восстановление ранкинита при остывании может обеспечить прочностные и долговечные свойства керамическим облицовкам. По аналогии с тем, что такими свойствами обладают волластонит и анортит.

При увеличении энтальпии происходит нагрев, инконгруэнтное плавление ранкинита, плавление извести, разложение волластонита и извести. Определены состав компонентов разложения, температуры разложения и плавления, энергии разложения и плавления. Показано, что разложение идет поэтапно:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Са3Si2O7(с)=2СаSiO3(с)+CaO(с) | Т = 2598 К | ΔТ= 0 | Qин.пл= 56 кДж/моль |
| СаSiO3(с)~СaO(c)+SiО+О+О2 | Т = 3663 К | ΔТ= 0 | Qразл=1260кДж/моль |
| СаО(с)~СаО+Са+О+О2 | Т=3668÷3834К | ΔТ=166К | Qразл=2030кДж/моль |
| Плавление СаО(с) | Т=2899÷2901К | ΔТ = 2 К | Qпл = 52 кДж/моль |

В **пятой главе** «Удаление и сжигание углекислого газа» представлены теоретические основы технологии захоронения, удаления и сжигания углекислого газа.

**5.1. Удаление углекислого газа волластонитом из газовых смесей**. Предложен циклический поршневой процесс для удаления углекислого газа волластонитом, имеющий отношение к проблеме парникового эффекта. Дымовой газ, содержащий углекислый газ, при контакте с волластонитом спонтанно разлагается на известняк и кремнезем при Т=300К. При температуре Т=560К происходит синтез волластонита из известняка и кремнезема. Выделяющийся при этом углекислый газ поршнем удаляется в накопительную емкость. Рассмотрен поршневой циклический процесс синтеза – разложения волластонита и захоронения – удаления углекислого газа (рис. 10).

Рис.10. Поршневые такты наработки волластонита и углекислого газа.

**Такт 1**. *Т* = 300 К. Впуск CO2 + 4N2. Смешение волластонита с дымовым газом.

**Такт 2**. *Т*=300К. Выхлоп остаточного газа (азот, пары воды, пыль и т. п.) в атмосферу. Разложение волластонита: СaSiO3(c) + CO2 = =CaCO3(c) + SiO2(c). Захоронение CO2 в виде CaCO3(c).

**Такт 3**. *Т* = 560 К. Синтез волластонита: CaCO3(c) + SiO2(c) = СaSiO3(c)+CO2.

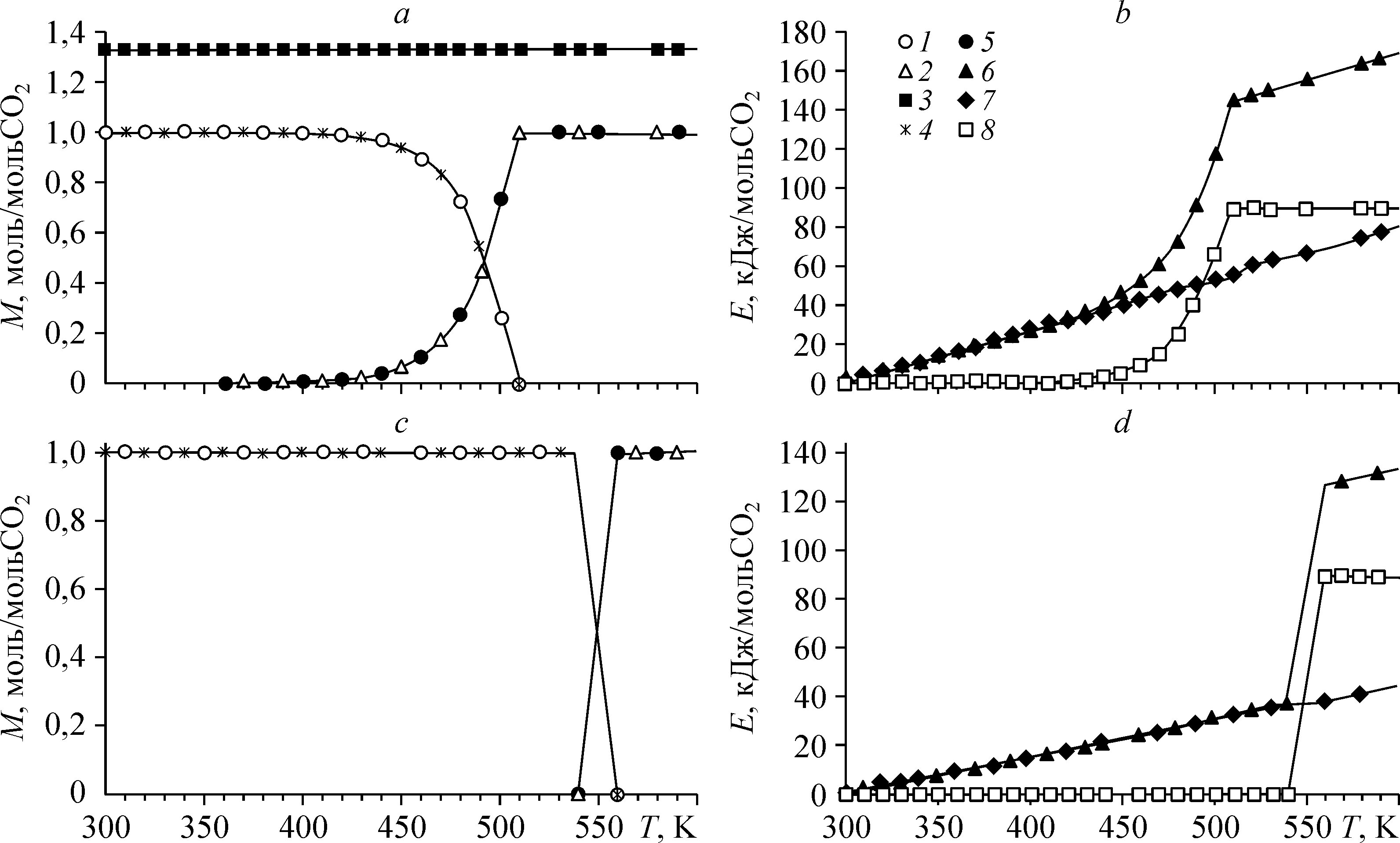
**Такт 4**. *Т* =560 К. Удаление углекислого газа в наполнительную емкость.

Возврат волластонита в процесс.

Расчет выполнен при пошаговом увеличении температуры. Температура *Т* = 300−600 K, давление *р*=0,095МПа. Найдены компоненты реакции (CaCO3(с), SiO2(с), СaSiO3(c), CO2) и энергии (Δ*I* ⎯ приращение энтальпии, Δ*H* ⎯ теплосодержание, *Q*хр ⎯ теплота химической реакции). Основные результаты приведены на рис. 11.

При оптимальном содержании азота (4N2) разложение волластонита завершается если *Т* ≤ 420 K. При минимальном содержании азота (10−5 N2) волластонит синтезируется если *Т* ≥ 560 K.

Полные затраты энергии (*Т* = 560 K) равны Δ*I* ≈ 130 кДж/моль, из них 30 % идет на нагрев, 70 % ⎯ на химическую реакцию.

Рис. 11. Компоненты химической реакции (*М*) и энергии (*Е*): *а*, *b* – СаСО3(с) + SiO2(с) + 4N2 (*a*), *c, d* – CaCO3(с) + SiO2(с) + 10−5N2.

*1* – SiO2 (c), *2* – CaSiO3 (c), *3* –N2/3, *4*–CaCO3 (c), *5* – CO2, *6*–Δ*I*, *7* –Δ*H*, *8* –*Q*хр.

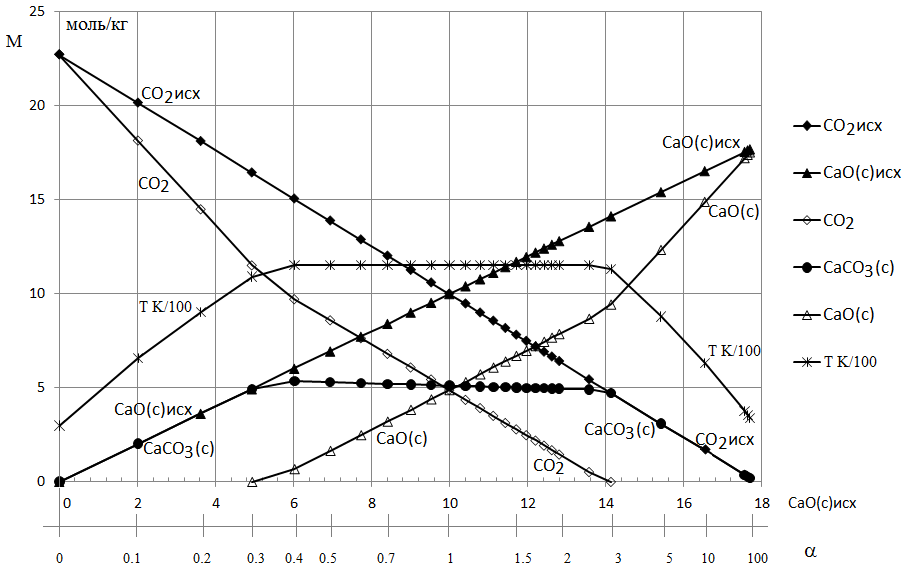
**5.2 Сжигание углекислого газа с известью.** Проведен термодинамический анализ сжигания углекислого газа с известью при всех возможных соотношениях смеси (α=0–100). Показано, что при взаимодействии СаО(с) с СО2 синтезируется СаСО3(с) (рис.12), проявляется тепловой эффект.

Рис.12. Компоненты химической реакции. р=0.1МПа. Т–адиабатическая температура.

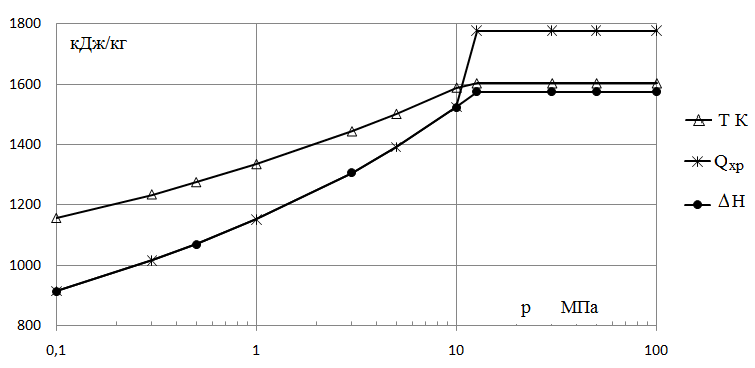
Эволюцию синтеза СаСО3(с) можно проследить на следующих этапах:

α = 0–0,3. Увеличивается содержание СаСО3(с). Уменьшается содержание СО2. Среди продуктов реакции нет СаО(с). Повышается адиабатическая температура от Т=298,15К до Т=1090К.

α = 0,3–3. Содержание СаСО3(с) достигает максимального значения и сохраняется практически постоянной. Появляется и увеличивается свободный оксид кальция, уменьшается содержание СО2 до полного исчерпания. При α= 1 продукты реакции составляют 50% от исходного состава. Химический недожог равен 50%. Адиабатическая температура достигает максимального значения и сохраняется постоянной Т=1152 К.

α = 3–100. Уменьшается содержание СаСО3(с) до полного исчерпания. Увеличивается свободный СаО(с). Адиабатическая температура понижается до Т= 300 К.

Исследовано влияние давления на синтез СаСО3, р=0,1–100МПа (рис.13). При увеличении давления температура синтеза возрастает от Т=1152К до Т= 1603К, возрастает теплота химической реакции и теплосодержание. Баланс энергии Qхр = ΔН. Кальцит плавится при давлении р=12,6 МПа – 100МПа при температуре Т=1603К. При этой температуре (Т=1603К) выполняется баланс Qхр = ΔН + qпл. Избыток тепловой энергии затрачивается на плавление известняка.

Рис.13. Влияние давления на компоненты энергии. α=1. Т – адиабатическая температура.

При увеличении давления уменьшается содержание СаО(с) и СО2, увеличивается содержание СаСО3(с) и при р>12,6МПа достигает максимального содержания. Химический недожог равен нулю.

Коэффициент полезного действия (КПД) сжигания углекислого газа с известью определяется как отношение теплоты химической реакции Qхр к максимальной теплоте химической реакции Qхр(max) (р>12,6МПа, α=1)

КПД сжигания углекислого газа с известью равен 50% при р=0,1МПа и увеличивается с давлением до 100% при р≥12,6МПа.

**5.3 Примеры нетрадиционной энергетики.** Проведен термодинамический анализ (программная система TERRA) сжигания кремнезема и углекислого газа с известью, при нормальном давлении. Вычислены компоненты продуктов экзотермических реакций. Определены адиабатическая температура, теплота химической реакции, теплосодержание, баланс энергии.

Теплотворная способность стехиометрических смесей CaO(c)+CO2 и 3CaO(c)+2SiO2(с) составляет около 10% и 4% от теплотворной способности при сжигании графита в кислороде соответственно.

|  |  |
| --- | --- |
| С(с) + O2 = CO2 | q = -32765 кДж/(кг С(с)) |
| Si + O2 = SiO2(c) | q = -32425 кДж/(кг Si(с)) |
| CaO(c) + CO2 =CaCO3(c) | q = -3174 кДж/(кг СаО(с)) |
| 3CaO(c)+2SiO2=Ca3Si2O7(c) | q = -1392 кДж/(кг СаО(с)) |

Сжигание кремнезема и углекислого газа с известью представляет интерес с точки зрения развития энергетики и экологии.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**Иллюстрация получения волластонита и ранкинита**

***Матрица и пуансон***

Изделия различных форм и размеров из волластанита и ранкинита можно изготовить с помощью матрицы и пуансона. Матрицу и пуансон изготавливают из термостойкого материала, т.к. они подвергаются температурному и механическому воздействию. Дно матрицы съемное – для удаления продукта.

*Эндотермическая реакция.* В матрицу (2) насыпаем исходные продукты –известняк с кремнеземом в стехиометрических количествах (рис.15). С помощью вольфрамовой спирали (4) нагреваем до температуры Т=550К для получения волластонита либо до Т=750К для – ранкинита.

550К

750К

При взаимодействии известняка с кремнеземом синтезируется волластонит (ранкинит) с выделением углекислого газа. При температуре синтеза (Т=550К, Т=750К) углекислый газ необходимо удалить во избежание обратной реакции. Путем сжатия пуансона (1) удаляем углекислый газ (6) в атмосферу. Продукт извлекаем из матрицы через съемное дно (5).

Т=300К

+

SiO2 + CaСO3

2

3

4

5

–

6

+

СО2

–

CaSiO3

Т= 550К

F

Рис. 14. Матрица и пуансон с подогревом. 1 – пуансон, 2 – матрица, 3 – прокладка (изолятор), 4 – спираль из вольфрама, 5 – съемное дно, 6 – трубка для удаления СО2.

*Экзотермическая реакция*. В матрицу насыпаем исходные продукты известь с кремнеземом в стехиометрических количествах. При взаимодействии СаO c SiO2 происходит экзотермическая реакция, выделяется тепло, повышается температура. Прессуем с помощью пуансона. Происходит безгазовое горение. Получаем продукты в порошкообразном виде.

**ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ**

1. Развита теория (метод, закономерности, обобщение) взаимодействия извести и известняка с кремнеземом при всех возможных соотношений исходного состава.

2. При экзотермической реакции взаимодействия извести с кремнеземом , ), получены продукты реакции стехиометрическое стекло (Тад=820К, при α=0,5), волластонит (Тад=1084К при α=1), ранкинит (Тад =1150К при α=1,5), квазицемент-2 (Тад=1029К при α=2), квазицемент-3 (Тад=867К при α=3).

3. Проведен термодинамический анализ синтеза, нагрева и плавления стехиометрического стекла При температуре Т=820К синтезируется волластонит. Волластонит плавится при Тпл = 1812-1814К, образуется смесь жидкого волластонита и конденсированного кремнезема. При температуре Тпл=1995-1997К плавится кремнезем, образуется стехиометрическое стекло (CaSiO3⋅SiO2). Экзотермический эффект уменьшает на 22-27 % затраты тепловой энергии на приготовление стекла.

4. Изучена эволюция синтеза волластонита и ранкинита при эндотермической реакции взаимодействия известняка и кремнезема. Синтез волластонита происходит при температуре Т = 550К, синтез ранкинита – при Т=750К. Обнаружен латентный экзотермический эффект вследствие скрытой формы диссоциации известняка и выделения извести.

5. Выявлено влияние давления на синтез волластонита и ранкинита. Показано, что температура синтеза увеличивается с повышением давления. Затраты энергии на получение волластонита и ранкинита уменьшаются при понижении давления. КПД процесса с увеличением давления уменьшается и составляет для волластонита η = 94% при р = 10-6 МПа, при р=100 МПа – η=49%, для ранкинита η= 84% при р=10-6МПа, при р=100МПа – η = 43%.

6. Выявлены механизм и температура инконгруэнтного плавления – разложения ранкинита (Т=2598 К). Определены компоненты разложения, температуры разложения и плавления, энергии разложения и плавления. Показано, что разложение идет поэтапно

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Са3Si2O7(с)=2СаSiO3(с)+CaO(с) | Т = 2598 К | ΔТ= 0 | Qхр = 56 кДж/моль |
| СаSiO3(с)~СaO(c)+ SiО+ О+О2 | Т = 3663 К | ΔТ= 0 | Qхр=1260кДж/моль |
| СаО(с) ~ СаО +Са+ О+ О2 | Т=3668÷3834К | ΔТ=166К | Qхр=2030кДж/моль |
| Плавление СаО(с) | Т=2899÷2901К | ΔТ = 2 К | Qпл=52кДж/моль |

7. Предложен циклический поршневой процесс для удаления углекислого газа волластонитом, имеющий отношение к проблеме парникового эффекта.

8. Изучено влияние давления на энергетические параметры и температуру синтеза при сжигании углекислого газа с известью. При увеличении давления р=0.1–100МПа температура синтеза известняка возрастает от Т=1152К до Т=1603К. Полнота сжигания достигает 100% при давлении 12,6 МПа

Ценность полученных результатов представляет, прежде всего, в методической проработке химизма и энергетики химических реакций.

Полученные в работе результаты можно рассматривать как решение задачи прогнозной оценки термической стойкости силикатов кальция, путем моделирования на ЭВМ, имеющее существенное значение для теории и практики высокотемпературных материалов и области науки – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Развитый метод исследования может быть применен также для прогнозной оценки термической стойкости иных высокотемпературных материалов, при изучении процессов разложения и плавления конденсированных веществ. Примеры сжигание кремнезема и углекислого газа с известью представляет интерес с точки зрения изучения и развития нетрадиционной энергетики и экологии.

**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**

1. **Энгельшт, В.С.** Сжигание углекислого газа с известью [Текст] / В.С. Энгельшт, В.Ж Мураталиева // Горение и плазмохимия.– Алматы, 2012. – Т. 10. –№3. –С. 233-239.
2. **Мураталиева, В.Ж.** Влияние давления на синтез ранкинита [Текст] / В.Ж Мураталиева // Известия КГТУ. – Бишкек, 2012. – №27. – С.100-103.
3. **Мураталиева, В.Ж**. Энтальпийный фактор синтеза ранкинита [Текст] / В.Ж Мураталиева // Известия НАН КР. – Бишкек, 2012. – №4.–С.21-23.
4. **Мураталиева, В.Ж**. Влияние давления на синтез волластонита [Текст] / В.Ж Мураталиева // Известия НАН КР. – Бишкек, 2012. – №4. – С.61-63.
5. **Мураталиева, В.Ж.** Сжигания кремнезема в извести [Текст] / В.Ж Мураталиева // Наука и новые технологии. – Бишкек, 2012. – №7. – С. 17-19.
6. **Мураталиева, В.Ж.** Эволюция энтальпии при синтезе волластонита [Текст] / В.Ж Мураталиева // Наука и новые технологии. – Бишкек, 2012. – №7. – С.40-43.
7. **Энгельшт, В.С.** Компьютерный термодинамический анализ разложения ранкинита (обзор) [Текст] / В.С. Энгельшт, В.Ж Мураталиева // Вестн. КРСУ. – Бишкек, 2013. – Т.13.– №4. – С.91-97.
8. **Энгельшт, В.С.** Удаление углекислого газа волластонитом из газовых смесей [Текст] / В.С. Энгельшт, В.Ж Мураталиева // Теплофизика и аэромеханика. – Новосибирск, 2013. – Т. 20. – №3. – С.355-357.

**Engelsht, V.S.** Removal of carbon dioxide from gas mixtures   
by wollastonite / V.S. Engelsht, V.Zh. Muratalieva. // *Thermophysics and Aeromechanics*. – *2013.*– *Vol. 20*.– *No. 3.– pp. 347–349.*

1. **Энгельшт, В.С..** Экзотермический эффект при взаимодействии оксидов кальция и кремния [Текст] / В.С.Энгельшт, В.Ж Мураталиева // Теплофизика высоких температур. – Москва, 2013. –Т. 51. –№ 5. –С. 717-723.

**Engelsht, V.S.** The Exothermal Effect upon Interaction of Calcium and Silicon Oxides / V.S. Engelsht, V.Zh. Muratalieva. // *High Temperature. – 2013.–Vol. 51.– No. 5. –pp. 645–651.*

1. **Энгельшт, В.С.** Примеры нетрадиционной энергетики [Текст]/ В.С.Энгельшт, В.Ж Мураталиева // Известия КГТУ. – Бишкек, 2013. –№ 29. – C. 164-167.
2. **Энгельшт, В.С.** Термодинамический анализ синтеза и разложения известняка [Текст] / В.С.Энгельшт, В.Ж Мураталиева // Тр. VII Межд. Симпозиума «Горение и плазиохимия». – Алматы. 2013. – С. 138-141.
3. **Энгельшт, В.С.** Термическое взаимодействие известняка и кремнезема [Текст] / В.С.Энгельшт, В.Ж Мураталиева // Теплофизика высоких температур. – Москва, 2013. –Т. 51. –№ 6. – С. 848-854.

**Engelsht, V.S.** Thermal Interaction between Limestone and Silica / V.S. Engelsht, V.Zh. Muratalieva // High Temperature. – 2013.–Vol. 51.– No. 6. –pp. 769–775.

1. **Энгельшт, В.С.** Синтез, нагрев и плавление стехиометрического стекла (CaSiO3•SiO2) [Текст] / В.С. Энгельшт, В.Ж Мураталиева // Теплофизика и аэромеханика. – Новосибирск, 2014. – Т. 21. – №1. – С.115-120.

**Engelsht, V.S.** Synthesis, heating, and melting of stoichiometric glass (CaSiO3•SiO2) / V.S. Engelsht, V.Zh. Muratalieva. // Thermophysics and Aeromechanics. – 2014. – Vol. 21.– No. 1.– pp. 115-120.

**Мураталиева Венера Женишбековнанын «Кальцийдин силикаттарынын синтези жана ажырашынын термодинамикалык анализи» деген темадагы 01.04.14 - Жылуулук физика жана теориялык жылуулук техника адистиги боюнча физика-математика илимдеринин кандидатына талап кылынган диссертациясына**

**РЕЗЮМЕ**

*Негизги сөздөр*: ранкинит, волластонит, стехнометриялык айнек, термодинамикалык анализ, экзотермикалык эффект, синтез, ысытуу, эрүү, ажыроо, адиабаттык температура, энтальпия, химиялык реакциянын жылуулугу, жылылуук камтуулугу, ПАК.

Кальцийдин силикаттарынын ажырашы жана синтези боюнча термодинамикалык анализинин теориясы (методу, мыйзам ченемдүүлүктөрү, жалпылоосу) түзүлдү. Баштапкы составдын реакциядан кийинки продуктуларынын синтезине тийгизген таасиринин мыйзам ченемдүүлүктөрү аныкталды. Термодинамикалык мүнзөдөмөлөрдү эсептөөдө TERRA универсалдуу программасы колдонулду. Сквозной термодинамикалык анализ методу энтальпия жана температура боюнча кичине кадам процедурасы аркылуу эсептелип өркүндөтүлдү.

Баштапкы курамдын мүмкүн болгон ар кандай катышында акиташтын кремнезем менен өз ара аракеттенишүүсүнүн термодинамикалык анализи жүргүзүлгөн. Реакциянын продуктусунун компоненттери, синтез жана ажыроо температуралары аыкталган. Химиялык реакциянын жылуулугу, энтальпиянын өсүшу, жылуулук камтуулугу эсептелди. Конденсацияланган компоненттердин газы жок күйүү режими аныкталды. Акита жана кремнеземдүн термикалык аракеттенишүүсүндөгү волластониттин (550К), ранкиниттин (750К) синтездөө температуралары аныкталды. Акитанын диссоциацияланышынын көмүскө түрүндө өтүшүндө акиташтын бөлүнүп чыгышында латентүү экзотермикалык эффект байкалган.

Инконгруэнттик эрүү температурасы – ранкиниттин ажыроо температурасы Т=2598 К аныкталды. Ранкиниттин ажырашы этап этап боюнча волластониттин жана акиташтын пайда болушу менен жүрө тургандыгы көргөзүлдү.

Парник эффекттисинин проблемасына тиешелүү көмүр кычкыл газын воллостанит аркылуу жоготуу үчүн, циклдик поршендүү процесси сунуш кылынды.

Акиташтын көмүр кычкыл газында күйө тургандыгы көргөзүлдү. Адиабаттык температура басым боюнча өсүп, р=12,6МПа да Т=1603К болот. Басым р=12,6МПа болгондо акита ээрийт, күйбөгөнү нөлгө барабар.

Жумушта алынган натыйжаларды, кальцийдин силикаттарынын термикалык туруктуулугун прогноздоо масалесинин, копьютерде моделдөө жолу менен чечилиши катары кароого болот. Бул жогоку температурадагы материалдардын теория жана практикасы үчүн, жылуулук физика, теоретикалык жылуулук техникасы үчүн чоң мааниге ээ. Бул изилдөө ыкмасын ошондой эле башка жогорку температуралык материалдардын термикалык туруктуулугун прогноздоодо колдонсо болот.

**РЕЗЮМЕ**

**диссертации Мураталиевой Венеры Женишбековны на тему: «Термодинамический анализ синтеза и разложения силикатов кальция» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук**

**по специальности 01.04.14 –** **Теплофизика и теоретическая теплотехника**

*Ключевые слова:* ранкинит, волластонит, стехиометрическое стекло, термодинамический анализ, экзотермический эффект, синтез, нагрев, плавление, разложение, адиабатическая температура, энтальпия, теплота химической реакции, теплосодержание, КПД.

Построена теория (метод, закономерности, обобщение) термодинамического анализа синтеза и разложения силикатов кальция. Выявлены закономерности влияния исходного состава на синтез продуктов реакции. Расчет термодинамических характеристик проведен по универсальной программе TERRA. Развит метод сквозного термодинамического анализа путем мелкошаговой процедуры расчета по энтальпии и температуре.

Проведен термодинамический анализ взаимодействия извести с кремнеземом при всех возможных соотношений исходного состава. Найдены компоненты продуктов реакции, температуры синтеза и разложения. Вычислены теплота химической реакции, приращение энтальпии, теплосодержание. Выявлен режим безгазового горения с участием конденсированных компонент. Определены температуры синтеза волластонита (550 К) и ранкинита (750 К) при термическом взаимодействии известняка и кремнезема. Обнаружен латентный экзотермический эффект вследствие скрытой формы диссоциации известняка и выделения извести.

Определена температура инконгруэнтного плавления – разложения ранкинита Т= 2598 К. Показано, что разложение ранкинита идет поэтапно с выделением волластонита и извести.

Предложен циклический поршневой процесс для удаления углекислого газа волластонитом, имеющий отношение к проблеме парникового эффекта.

Показано, что известь горит в углекислом газе. Адиабатическая температура возрастает с увеличением давления и достигает Т=1603К при р=12,6 МПа. При р=12,6 МПа плавится известняк, недожог равен нулю.

Полученные в работе результаты можно рассматривать как решение задачи прогнозной оценки термической стойкости силикатов кальция путем компьютерного моделирования, имеющий существенное значение для теории и практики высокотемпературных материалов и области науки – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Развитый метод исследования может быть полезен для прогнозной оценки термической стойкости иных высокотемпературных материалов и других научных и практических приложений.

**RESUME**

**of Muratalieva Venera Zhenishbekovna’s thesis titled: «Thermodynamic analysis of synthesis and decomposition of calcium silicates» for the degree of candidate of physical and mathematical sciences in thermal physics and thermology - 01.04.14**

*Keywords:* rankinite, wollastonite, stoichiometric glass, thermodynamic analysis, exothermic effect, synthesis, heating, melting, decomposition, adiabatic temperature, enthalpy, heat of chemical reaction, heat contents, efficiency.

A theory of (method, patterns, generalization) the thermodynamic analysis of the fusion and disintegration of calcium silicates has been developed. The patterns of influence of the initial composition on the synthesis of reaction products were determined. Thermodynamic properties were calculated by a universal program TERRA. A method is developed for a thermodynamic analysis using a small step procedure for calculating the enthalpy and temperature.

A thermodynamic analysis of interaction of the lime and limestone with silica is made for all possible compositions of the initial contents. Components of the reaction products, temperatures of synthesis and disintegration are found. The heat of chemical reaction, the increment of enthalpy, and the heat contents are calculated. A mode of gas-free burning with participation of condensed components is revealed. Synthesis temperatures of wollastonite (550 K) and rankinite (750 K) of limestone and silica were determined . A latent form of exothermic dissociation was discovered due to the hidden form of dissociation of limestone and lime release.

The temperature of incongruent melting, – of disintegration of rankinite at T = 2598 K, is determined. It is shown that the decomposition of rankinite goes in stages with the release of wollastonite and lime.

A cyclic displacement process for removing carbon dioxide by wollastonite, related to the problem of the greenhouse effect, is proposed.

It is shown that lime burns in carbon dioxide. The adiabatic temperature increases with the increase in pressure and reaches Т=1603К at р=12,6 МPа. Limestone melts at р=12,6 МPа, an incomplete combustion is equal to zero.

The results obtained in this work can be considered as a solution to the problem of forecast evaluation of thermal stability of calcium silicates using simulation on a PC, which has a significant implication for the theory and practice of high-temperature materials and thermophysics and theoretical thermotechnics.

The developed research method can be useful for predictive estimate of thermal stability of other high-temperature materials and other scientific and practical applications.