

UDC 536.7; 546.264-31

SCOPUS CODE 1606

<https://doi.org/10.36073/1512-0996-2024-1-84-96>

CO₂-ის დაჭერის პროცესში, ნამწვი აირები - კლინოფთილოლითი დისპერსულ სისტემაში მოსალოდნელ პროცესთა თერმოდინამიკური პროგნოზირება

- რაყდენ სხვიტარიძე** ს/ც „ნანოდულაბი“, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, საქართველო, 0160, თბილისი, მ. კოსტავას 69
E-mail: r.skhvitaridze@gtu.ge
- ირაკლი გიორგაძე** ს/ც „ნანოდულაბი“, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, საქართველო, 0160, თბილისი, მ. კოსტავას 69
E-mail: irakliigiorgadze@gmail.com
- ნინო მუხადგვერდელი** ს/ც „ნანოდულაბი“, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, საქართველო, 0160, თბილისი, მ. კოსტავას 69
E-mail: ninomukhadgverdeli@gmail.com
- ვლადიმერ გორდელაძე** ქიმიის დეპარტამენტი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, საქართველო, 0160, თბილისი, მ. კოსტავას 69
E-mail: v.gordeladze@gtu.ge
- ნაზიბროლა კუციავა** ქიმიისა და ბიოლოგიური ინჟინერიის დეპარტამენტი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, საქართველო, 0160, თბილისი, მ. კოსტავას 69
E-mail: n.kutsiava@gtu.ge

რეცენზენტები:

თ.ჭეიშვილი, სტუ-ის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის პროფესორი

E-mail: t.cheishvili@gtu.ge

გ.ლოლაძე, სტუ-ის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ასოცირებული პროფესორი

E-mail: g.loladze@gtu.ge

ანოტაცია. საწარმოო პროცესებში გამოყოფილი CO₂ გაიფრქვევა ატმოსფეროში ნამწვი აირით და ხდება „სათბურის ეფექტის“ და დათბობისკენ კლიმატის გლობალური ცვლილების პროცესთა ხელ-

შემწყობი. ამიტომ, ატმოსფეროში CO₂-ის გაფრქვევის პრევენცია აქტუალურია და წარმოდგენილი სტატიის კვლევის თემაა. კლიმატის ცვლილების პრევენციის CCUS ტიპის ქართულ პროექტებში, CO₂-ის დამჭერად გამოყენებულია ბუნებრივი

ცეოლითის - კლინოფთილოლითის შემცველი მთის ქანი – ხეკორძულის ტუფი. მისი თვისებების კვლევა მრავალი წელია მიმდინარეობს, მაგრამ დღეისათვის უცნობია წარმოქმნის ენთალპია, ჯიბსის თავისუფალი ენერგია, ენტროპია. ასევე უცნობია დეჰიდრატაციის, CO₂-ის სორბციის, ქემოსორბციის საწყისი ტემპერატურები და სხვა თერმოდინამიკური სიდიდეები. **განისაზღვრა** ხეკორძულის მინერალ კლინოფთილოლითის: წარმოქმნის ენთალპია ($\Delta_f H_{298}^\circ = -39826$ კჯ/მოლ), ჯიბსის თავისუფალი ენერგია ($\Delta_f G_{298}^\circ = -36735$ კჯ/მოლ), ენტროპია ($\Delta_f S_{298}^\circ = -10.37$ კჯ/K-მოლ); დეჰიდრატაციის (94.80°C), ასევე CO₂-ის ფიზ- (96.57°C) და ქემოსორბციის (95.24°C) დასაწყისის (95.24°C) ტემპერატურები და მათი შესაბამისი წნევები, რომლებმაც შეადგინა ვწყ. სვეტის (745, 636, 534) მმ; **დადგინდა** ხეკორძულის ტუფის მოდელის დეჰიდრატაციის დასაწყისი (96.16°C), რაც 1.36°C-ით აღემატება მინერალ კლინოფთილოლითისას, ამიტომ იგი ფართოდ უნდა იქნეს გამოყენებული ნამწვი აირებიდან CO₂-ის დასაჭერად და უტილიზაციისათვის.

საკვანძო სიტყვები: ადსორბცია; ენთალპია; კარბონიზაცია; უტილიზაცია; ცეოლითი.

შესავალი

სტატიაში გამოყენებული აღნიშვნა-შემოკლებები: CCUS – Carbon capture, Utilization & Storage - CO₂-ის დაჭერა, უტილიზაცია და შენახვა; GCCA – ცემენტის, ბეტონის მსოფლიო ასოციაცია; კლინო – კლინოფთილოლითი; კლინტუფი – კლინოს შემცველი ტუფი; მმრლ–მონტმორილონიტი; ინდექსი „(f)“ = ფორმირებულს, მაგ.: ენთალპიას $\Delta_f H^\circ$; „(L)“ ან

„(l)“ = წყლის (თხევად) ფაზას [1,2,3]; ე.უ.=ელემენტარული უჯრედი; დეჰ = დეჰიდრატაცია; ადს = ადსორბცია; კარბ = კარბონიზაცია; „(E)“ ნიშნავს: „ისაზღვრება შემდეგნაირად“ [2]; თერმოდინამიკაში 1 კკალ=4.184 კჯ [1,2,3]; მივიჩნევთ, რომ კლინოში 575K-ზე ნაკლებ ტემპერატურაზე არის α Al₂O₃ და β SiO₂. ცემენტის საწარმოს კლინკერის ღუმლის 350-400°C ტემპერატურის ნამწვი აირიდან, კლიმატის ცვლილების პრევენციის CCUS ტიპის, ჩვენს პროექტებში [4,5,6] CO₂-ს იჭერს ცეოლითურ მინერალ კლინოს შემცველი კლინტუფი. მიღწეულია დადებითი შედეგები, შემუშავდა ცემენტის წარმოების “CO₂ZEOCEM” „მწვანე“ ტექნოლოგია, რაც დაპატენტდა [7] და გახდა GCCA-ს მიერ ჩატარებულ „ინოვანდ“ ტექნოლოგიათა კონკურსის ფინალისტი [8]. ნამწვი აირიდან CO₂-ის დაჭერისას ხდება კლინტუფში მყოფი კლინოს დეჰ და გააქტიურება. CO₂-ის ადს შთანთქმა-შეკავშირება კლინოს ზედაპირსა და სტრუქტურულ ფორებში. ცნობილია, რომ კლინოური ადს-ის მიერ CO₂-ის შთანთქმა - რეგენერაციის განმეორებად პროცესთა შედეგად, კლინურ ადს-ში შესაძლებელია წარმოიქმნას ე.წ. „მიტმასნილი“ (ლათ.: “adducto”) კარბონატები [9]. თუ ეს ასეა, იქმნება შესაძლებლობა, ნამწვი აირებიდან CO₂-ის დაჭერის პროცესში მრავალჯერ ადსორბირებულ - რეგენერირებული, „ნახმარი“, კარბონატულად მოდიფიცირებული და ამორტიზებული კლინტუფი გამოყენებული იქნეს დამატებითი ღირებულების პროდუქტად მაგ., ცემენტის მინერალურ პუცოლანურ დანამატად ან პროლონგირებული ქმედების მინერალურ სასუქად საუტილიზაციოდ. ამიტომ, საჭიროა შესაბამისი კვლევების ჩატარება და ამ პროცესების შესახებ მეცნიერულად დასაბუთებული შეხედულებების ჩამოყალიბება.

ძირითადი ნაწილი

გამოყენებული მასალები და კვლევის მეთოდები.

კვლევის მიზანია CO₂-ის მიმართ კლინოს და კლინტუფის სორბციული თვისებების დადგენა, რომლებიც აქტიურდება მათი გაუწყლოების შემდეგ. შესასწავლია: ა) დეჰ-ის პროცესები; ბ) დეჰ კლინოს CO₂-ის მიმართ ადს-ლი თვისებები. კვლევით პროგნოზირებული უნდა იყოს აღნიშნულ პროცესთა დაწყების ტემპერატურა. კვლევებში გამოყენებული იქნება მინერალური მასალების თვისებათა ტესტირების თერმული (DTA), რენგენოსტრუქტურული (R-xdf) და მათემატიკური მეთოდები, რაშიც იგულისხმება „თერმოდინამიკური მიდგომა“ [10]. კვლევის ობიექტია საქართველოს ხეკორძულის საბადოს კლინოს შემცველი კლინტუფი რომელსაც წლების განმავლობაში ვიყენებთ ექსპერიმენტებსა და კვლევებში [4-7]. აღნიშნულ კლინტუფში მინერალ კლინოს შემცველობა არ აღემატება 80 მას%, მაგრამ ამ ეტაპზე დავუშვავთ, რომ ვიკვლევთ სუფთა მინერალ კლინოს, შემდეგ კი – კლინტუფის მოდელს. კლინოს თერმული თვისებები დადგინდა NETZSCH ფირმის დერივატოგრაფის გამოყენებით [ანალიზატორი STA – 2500, REGULUS thermogravimetric and differential thermal analyzer (TG/DTA). Klino 1000 °C ხურდებოდა 10 °C/წთ სიჩქარით ფაიფურის ტიგელში. წონაკი=400 მგ., გალვანომეტრის მგრძნობიარობა: DTA DTT – 115, TG-200, r-1200. ეტალონი: თერმონეიტრალური αAl₂O₃]. საკვლევი კლინოს რენტგენული ანალიზი ჩატარდა დიფრაქტომეტრ DPOH 4.0-ით (სკანირების სიჩქარე 10/20=1 გრად/წმ. ანოდი - Cu, გამოსხივება - K^α, I = 12 მა ფილტრი - Ni, V=30 კვ), ბუნებრივის, (350, 400,500) °C 1 სთ გახურების შემდეგ. კლინოს ენთალპია Δ_fH, ენტრო-

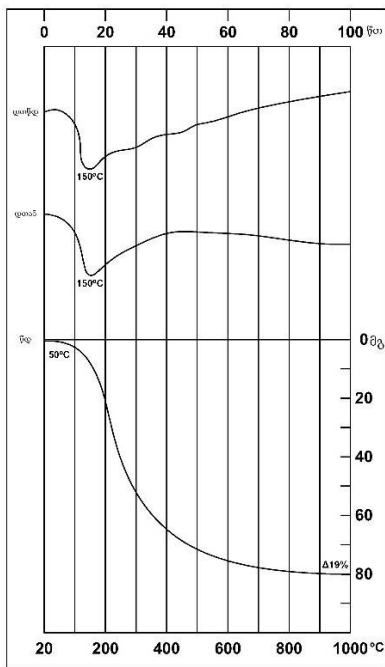
პია Δ_fS და ჯიბსის თავისუფალი ენერგია Δ_fG დადგინდა შემადგენელ კომპონენტთა სტრუქტურული ანალოგიის პრინციპით და წარმოქმნის სითბოთა ადიტიური შეკრების მეთოდით [10]. კვლევებში თერმოდინამიკურ სიდიდეთა ანგარიშში მნიშვნელობები შერჩეულია ცნობარებიდან [2,3,10-16], ხოლო როცა ისინი არ იძებნება, ნაანგარიშებია ადიტიურობის მეთოდით, მაგ.: მუდმივ წნევაზე და T ტემპერატურაზე, თბოტევადობის საანგარიშო ΔC_p=Δa + ΔbT + ΔcT⁻² ტოლობაში Δa, Δb, Δc კოეფიციენტები, ცნობილი a, b, c, კოეფიციენტთა ცნობარებიდან მოძიების შემდეგ, ნაანგარიშებია საშუალო ალგებრული არითმეტიკულის პოვნის მეთოდით: Δ(a,b,c) = (a,b,c)₁ + (a,b,c)₂ . . . (a,b,c)_n = =Σ (a,b,c) 1-n / n.

კლინტუფის კვლევა. კლინტუფის სინჯებს ჩატარდა: სრული ქიმიურ-ოქსიდური ანალიზი GOST 21216-2014-ის [17] მიხედვით დანადგარ “CUBIX XRF SPECTROMETER & SUPERQ VERSION4 გამოყენებით, შედეგები იხ. პირველ ცხრილში;

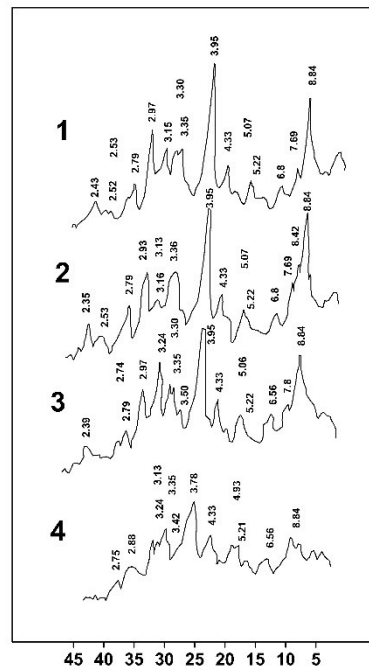
ცნობილია ბუნებრივი კლინოს ფორმულის ჩაწერის ვარიანტები [18,19,20]. ჩვენ კლინოს ეუ-ის შემადგენლობა ვიანგარიშეთ სრული ქიმიური ანალიზის შედეგების და [1,21,22] მოყვანილი ადიტიური მეთოდით. ოდნავი კორექტირების [19,23] შემდეგ, ის ასეთია: Na_{3.50}K_{0.69}Ca_{1.32}Mg_{0.62} [(Al_{7.01}Fe_{0.55})(Si_{28.18}Ti_{0.13})O₇₂]20.57H₂O. მისი დეჰ-ის პროცესის კვლევა საჭიროა, რადგან ამ დროს კლინო ადსორბციულად აქტიურდება[18,24]. დთა ანალიზით კლინოს დეჰ იწყება 50°C-დან და გრძელდება 500 °C-მდე. დეჰ პიკი არის 150 °C, ენდოთერმული პიკი - (სრული გაუწყლოება) 740°C. ხოლო წონის დანაკარგი არის 19.0 მას%. (იხ. სურ. 1).

კლინოს სრული ქიმიური ანალიზი

დასახელება:	კლინოს			
	მინ. მას. %	მაქს. მას. %	საშ. მას. %	იონი ეუ-ში,
Na ₂ O	3.94	4.04	3.99	Na 3.50
K ₂ O	0.95	1.45	1.20	K 0.69
CaO	2.67	2.77	2.72	Ca 1.32
MgO	0.86	0.98	0.92	Mg 0.62
Al ₂ O ₃	12.18	14.10	13.14	Al 7.01
Fe ₂ O ₃	1.38	1.88	1.63	Fe 0.55
SiO ₂	61.39	63.33	62.36	Si 28.18
TiO ₂	0.30	0.48	0.39	Ti 0.13
O	-	-	-	O 72.00
H ₂ O	11.75	15.55	13.65	H ₂ O 20.57



სურ. 1. დერივატოგრამა ბუნებრივი კლინტუვი 350°C;



სურ. 2. დიფრაქტოგრამა 1.ბუნებრივი კლინტუვი; 2.დეკ 3.დეკ 400°C; 4. დეკ 500°C.

მსგავსი შედეგები მიღებულია აშშ-სა და იტალიაში [25]. რენტგენულ ანალიზში ბუნებრივი კლინოს პიკებია: [2.43; (2.53); (2.79); (2.97); (3.13); (3.36); (3.50); (3.95); (4.33); (5.07); 5.22; (6.80); 7.69; 8.84;] Å. (იხ. სურ 2.), სადაც „()“ მონიშნულია კლინოს [11] წყაროში მითითებული პიკები. 500 °C (773 K) -მდე თერმოდამუშავება არ ცვლის კლინოს პიკების სიდიდეებს. [26]-ში, იგივე საბადოს კლინოს რენტგენულ პიკთა სიდიდეებია: (2.42; 2.53; 2.782; 2.96; 3.17; 3.39; 3.52; 3.95; 4.35; 5.09; 5.16; 6.71; 7.694; 8.792) Å. შედარებიდან ჩანს: 14 - დან 3 პიკი ანუ 21.4 % ემთხვევა ერთმანეთს, ხოლო დანარჩენი 11 პიკის (78.6 %) სიმალეებს შორის სხვაობა = 0.87 %. მე-2 სურ-ზე, კლინოს დიფრაქტოგრამაზე იძებნება: - კლინოს 11 პიკი [(2.43, 2.53, 2.56, 2.79, 2.97, 3.95, 4.33, 5.07, 5.22, 6.82, 8.84)Å] = 73.33 %; - მმრლ-ის 2 პიკი [(2.53, 5.07)

Å] = 13.33 %; მინდვრის შპატის ერთი (3,66 Å) = 6.66 % და კვარცის ერთი (3.36 Å) = 6.66 % პიკები. მე-2 სურ-ზე მოყვანილ მინერალთა პიკების პროცენტული ფარდობიდან შეგვიძლია მიახლოების მეთოდით ვივარაუდოთ, რომ საკვლევ კლინოში მინერალთა შემცველობა იქნება: არანაკლებ 74 მას. % კლინო და არანაკლებ 14 მას % მმრლ, 6.0 მას % მინდვრის შპატი, 6.0 მას % კვარცი (β SiO₂ - რომელიც თერმოდინამიკურად მდგრადია 575 K (301.85 °C) ტემპერატურამდე, რაც ემთხვევა [27] წყაროს ინფორმაციას.

კლინოს M მოლეკულური მასა იანგარიშება ემპირიულ-სტექიომეტრიული ფორმულით. სადაც ჟანგბადის (O) ასახულ რაოდენობებს შორის სხვაობა არის β = (72 – 71.995) = 0.005·100%/71.995 = 0.007%, რაც დასაშვები ცდომილებაა საექსპერიმენტოდ.

ცხრილი 2

კლინოს წარმოქმნის ენთალპიის ($\Delta_f H_{f,298}^\circ$), თავისუფალი ენერჯის ($\Delta_f G_{f,298}^\circ$) და ენტროპიის ($\Delta_f S^\circ$) ანგარიში

დასახელება:	- $\Delta_f H^\circ$ კჯ/მოლ	- $\Delta_f G^\circ$ კჯ/მოლ	$\Delta_f C_p$ (T) ტოლობის კოეფიციენტები ჯ/T-მოლ		
			a	b · 10 ³	c · 10 ⁻⁵
α Al ₂ O ₃	1675.70	1582.20	97.06	39.02	-26.36 <500 K
Al ₂ (SO ₄) ₃	3434.98	3091.89	368.57	61.92	- 113.47
CaCO ₃ calts	1207.37	1128.85	99.55	27.14	- 21.48
CaO	635.10	604.17	48.83	4.52	- 6.53
Fe ₂ O ₃ გემატ	821.36	739.61	98.28	77.82	- 14.85
FeCO ₃	744.75	673.88	48.66	112.13	0
K ₂ CO ₃	1150.18	1060.64	80.29	109.04	-
K ₂ O	361.50	322.04	72.22	41.90	-
Na ₂ CO ₃	1130.80	1047.67	122.61	40.44	- 28.68
Na ₂ O	414.80	376.56	64.43	22.59	-
β- SiO ₂ qv	910.74	856.67	46.94	34.31	-11.297<575K
α SiO ₂	910.70	856.29	44.60	37.75	-10.02 >575K
MgO	601.60	569.57	47.52	4.31	- 10.35

MgCO ₃	1095.85	1012.15	77.91	57.74	- 17.41
TiO ₂ რუტილ	943.50	888.18	75.11	1.17	- 18.20
H ₂ O _L -zeo	285.83	237.15	42.02	6.95	+1.1[29]<373K
H ₂ O g > 298 K	241.82	228.59	30.54	10.29	>298 K
CO ₂ g	393.51	394.37	44.22	8.79	- 8.62
O gaz = ½ O ₂	-247.52	-230.09	-	-	-
O ₂ g	0	0	29.96	4.18	- 1.67

ანგარიშის მეთოდის და სიდიდეები აღებულია [11,20,21]-დან.

კლინოს წარმოქმნის ენთალპიას - ΔfH⁰ ვანგარიშობთ სტრუქტურული ანალოგის პრინციპით, როგორც შემადგენელ ნაერთთა წარმოქმნის სითბოთა ჯამს: ΔfH⁰ = 1.75 ΔfH (Na₂O)+0.345ΔfH(K₂O) + 1.32 ΔfH (CaO) + 0.62 ΔfH (MgO) +3.505 ΔfH (αAl₂O₃) + 0.275 ΔfH (Fe₂O₃) + 28.18 ΔfH (βSiO)₂ + 0.13 dΔfH(TiO₂) + 0.005 (O) + 20.57 ΔfH⁰ (H₂O_l) = -39 825.838 კჯ/მოლ;

კლინოს წარმოქმნის ჯიბსის თავისუფალი ენერგია - ΔfG⁰₂₉₈ სტანდარტულ პირობებში იანგარიშება ჯიბს-ჰელმჰოლცის ტოლობით: ΔfG⁰₂₉₈ = ΔfH⁰₂₉₈ - TΔS₀/298. ვიყენებთ სტრუქტურული ანალოგის პრინციპს, როგორც კლინოში მყოფ ოქსიდთა ენერგიათა ჯამს: ΔfG⁰₂₉₈ კლინო = 1.75 ΔfG⁰₂₉₈ (Na₂O) + 0.345 ΔfG⁰₂₉₈ (K₂O) + 1.32 ΔfG⁰₂₉₈ (CaO) + 0.62 ΔfG⁰₂₉₈ (MgO) + 3.505 ΔfG⁰₂₉₈ (αAl₂O₃) + 0.275 ΔfG⁰₂₉₈ (Fe₂O₃) + 28.18 ΔfG⁰₂₉₈ (βSiO₂) +0.13 ΔfG⁰₂₉₈ (TiO₂) + 0,005 (O) +20.57 ΔfG⁰₂₉₈ (H₂O_l) = - 36 734.783 კჯ/მოლ.

კლინოს ენტროპია. ჯიბს-ჰელმჰოლცის ტოლობიდან ΔfG⁰₂₉₈=ΔfH⁰₂₉₈-TΔfS⁰₂₉₈: TΔfS⁰₂₉₈ კლინო = ΔfH⁰₂₉₈ - ΔfG⁰₂₉₈ = -39 825.838-(-36 734.783) = -3091.055 კჯ/მოლ. აქედან: ΔfS⁰₂₉₈ კლინო = -3091.055კჯ/მოლ/298 T = - 10.373 კჯ/K-მოლ;

დეჰ კლინოს წარმოქმნის ენთალპია (ΔfH⁰₂₉₈), ჯიბსის თავისუფალი ენერგია (ΔfG⁰₂₉₈) და ენტროპია (ΔfS⁰). კლინოს დეჰ ხდება ტოლობით: Na_{3.5}·K_{0.65} ·Ca_{1.32}·Mg_{0.62} [(Al_{7.01}·Fe_{0.55}) (Si_{28.18}· Ti_{0.13}) O₇₂] 20.57 H₂O = (Na_{3.5} K_{0.65} Ca_{1.32} Mg_{0.62} Al_{7.01} Fe_{0.55} Si_{28.18} Ti_{0.13} O₇₂)_{ყარ} + 20.57 H₂O_g; შედეგად, მისი ენთალგია იქნება: ΔfH⁰₂₉₈ დეჰ = ΔfH⁰₂₉₈ კლინ - ΔfH⁰₂₉₈ H₂O_g = -39825.838 -(-20.57· 241.82გ) = -34 851.601 კჯ/მოლ; ჯიბსის თავისუფ. ენერგია ΔfG⁰₂₉₈ დეჰ = ΔfG⁰₂₉₈ = ΔfG⁰₂₉₈კლინ - ΔfG⁰₂₉₈ H₂O_L = - 36734.783 - (-20.57·228.59გ) = - 32 032.687 კჯ/მოლ; ენტროპია: ΔfS⁰₂₉₈ დეჰ კლინო = ΔfH⁰₂₉₈დეჰ,კლინო - ΔfG⁰₂₉₈დეჰ,კლინო = -34851.601 - (-32 032.687) = - 2818.914 კჯ/მოლ / 298 = - 9.46 კჯ/K-მოლ.

მუდმივ წნევაზე კლინოს თბოტევადობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების საანგარიშო ფორმულისათვის (Cp a +bT + cT⁻²) a, b, c კოეფიციენტების განგარიშება

კლინოს Cp f (T) ფორმულის a, b, c კოეფიციენტები ჩვენს მოძიებულ წყაროებში არ არის, მათი დასადგენი აპარატურა არ გვაქვს, ამიტომ ვანგარიშობთ ადიტიურობის მეთოდით, კლინოში მყოფ ნაერთთა a, b, c კოეფიციენტთა გამოყენებით (იხ.ცხრ. 3.).

ხეკორძულის ბუნებრივი/დეჰიდრ. კლინოს a,b,c, კოეფიციენტები

დასახელება	Cp = f (T) რეაქციის კოეფიციენტები: ჯ/გრად.მოლ					
	ლიტერატურა [10] -დან			კლინოსთვის		
	a	b	c	a	b	c
1.75 Na ₂ O	64.43	22.59	-	112.525	39.5325	-
0.345 K ₂ O	72.22	41.90	-	24.92	14.456	-
0.005(O)=0.0025 (O ₂)	29.96	4.18	-1.67	0.15	0.021	- 0.0084
1.32 CaO	48.83	4.52	- 6.53	64.46	5.9664	- 8.62
0.62 MgO	42.60	7.28	- 6.19	26.412	4.5136	- 3.8378
3.505 α Al ₂ O ₃	97.06	39.02	-26.36	340.2	136.77	- 92.392
0.275Fe ₂ O ₃	98.28	77.82	-14.85	27.027	21.4005	- 4.0838
28.18 β SiO ₂	46.94	34.31	11.297	1322.77	966.86	- 318.35
0.13 TiO ₂	75.11	1.17	-18.20	9.7643	0.1521	- 2.366
20.57 H ₂ O _L	42.02	6.95	+1.1	864.35	142.96	22.627
Σ - ბუნებრ	-	-	-	2792.58/10	1332.63/10	-407.03/10
a, b, c - ბუნებრ	-	-	-	279.258	133.263	- 40.703
Σ - დეჰ	-	-	-	1928.229/9	1189.664/9	-384.407/9
a, b, c - დეჰ	-	-	-	214.248	132.185	- 42.712

Cp_{298-ბუნ.} = a + b·10⁻³T + c·10⁵ T⁻² ჯ/გრად.მოლ = 273.136 ჯ/მოლ ლიტერატურაში [12] კლინოს Cp₂₉₈ = 481.02 ჯ/მოლ.

კლინოში CCUS პროცესის მიმდინარეობისას მოსალოდნელი დეჰიდრატაცია

CCUS პროცესები ცხელ ნამწვი აირსა და კლინოს შორის მიმდინარეობს არაუმეტეს 500 °C ტემპერატურისა და 1 ატმ წნევის პირობებში. ჯიბს-ჰელმჰოლცის ტოლობით ΔfH და ΔfG შორის არსებობს დამოკიდებულება: ΔfG = ΔfH_p + T(ΔG/ΔT)_p. (1) კლინოს ΔfG = f(T) სიდიდის ნებისმიერ საჭირო ტემპერატურაზე დასადგენად უნდა ვიცოდეთ მისი ΔfH⁰₂₉₈, ΔfG⁰₂₉₈ და Cp = f(T) და უნდა მოხდეს (1) რეაქციის ინტეგრირება: ΔfG⁰T = ΔfH₀ - Δa·TlnT - 1/2 ΔbT² - 1/2 ΔcT⁻¹ + yT. ანგარიში ხდება [10] მოყვანილი მეთოდით.

კლინოს დეჰიდრატაციის დასაწყისი.

კლინოს დეჰიდრატაციისას გვაქვს ტოლობა: Na_{3.5}K_{0.69}Ca_{1.32}Mg_{0.62}[(Al_{7.01}Fe_{0.55}) (Si_{28.18}Ti_{0.13}O₇₂)] 20.57

H₂O_L (α SiO₂) = Na_{3.5}K_{0.69}Ca_{1.32}Mg_{0.62}[(Al_{7.01}Fe_{0.55}) (Si_{28.18}Ti_{0.13}O₇₂)] დეჰ + 20.57 H₂O_L zeo -> H₂O g zeo წყალი ორთქლდება. (2) ΔCp = 563.198 + 210.587 ·10⁻³ T - 2.009 ·10⁵·T⁻²; ΔfG⁰T = ΔfH₀ - Δa·TlnT - 1/2 Δb·10⁻³·T² - 1/2 Δc·10⁵·T⁻² + yT. ΔfG⁰T = 727 428 - 563.198 ·TlnT - 105.3 ·10⁻³·T² + 1.0045 ·10⁵·T⁻¹ + 1388.6778 ·T; ΔfG⁰₂₉₈=176079 ჯ/მოლ; ΔfG⁰₃₅₀=46141 ჯ/მოლ; ΔfG⁰₃₇₅ = -18120 ჯ/მოლ; ინტერპოლაციის მეთოდით ისაზღვრება დეჰიდრატაციის დაწყების ტემპერატურა: T_{დეჰ} = ΔfG⁰T = 0 ჯ/მოლ = 350+[(0 - 46141)/(-18120 - 46141)] x (375 - 350)/1 = 367.95 K -273.15 K = 94.8 °C. lgK = -ΔG⁰/4.576·T = 14.5/4.576·367.95 = - 0.0086106; K= 0.98 ატმ = 745.08 მმ, ვერ.წყ.სვ.

კლინ ტუფის მოდელის დეჰიდრატაციის დასაწყისი

კლინოს შემცველი ხეკორძულის საკვლევი ტუფი ჩატარებული ანალიზის თანახმად შეიცავს: 74 მას% კლინოს + 14 მას % მმრლს + 6 მას%

მინდვრის შპატს და +6 მას % β კვარცს. მინდვრის შპატი და β კვარცი <500 °C ტემპერატურამდე ინერტულია, ამიტომ მათ არსებობას კლინტუფის მოდელის კვლევისას უგულვებელყოფთ, მაგრამ კლინოსთან ერთად დასადგენია მმრლ-ის დეჰიდრატაციის დაწყება, რაც 50-150°C უნდა მოხდეს [20]. აქედან გამომდინარე, დასადგენია მმრლ-ის წარმოქმნის ენთალფია $\Delta_f H^0_{298}$ მმრ, ჯიბსის ენერგია $\Delta_f G^0_{298}$ მმრ და ენტროპია $\Delta_f S^0_{298}$ მმრ, რომლებსაც ვანგარითობთ სტრუქტურული ანალოგიის პრინციპით, როგორც შემადგენელ სტრუქტურულ ნაერთთა წარმოქმნის სითბოთა ჯამი. მმრლ-ს მოლეკულური

და სტრუქტურული ფორმულები [20] თანახმად არის: $Al_2H_2O_{12}Si_4$ და $Ca_{0.165} \cdot Fe_{1.999}Mg_{0.001} \cdot Al_{0.335} \cdot Si_{3.671} \cdot O_{10}(OH)_2$. აქედან Ξ , $\Delta_f H^0_{298}$ მმრლ = $0.165CaO \cdot 0.9965 Fe_2O_3 \cdot 0.001 MgO \cdot 0.1675 Al_2O_3 \cdot 3.671SiO_2 \cdot O_{10}(OH)_2 = 0.165 \cdot \Delta_f H^0_{298} CaO + 0.9965 \cdot \Delta_f H^0_{298} Fe_2O_3 + 0.001 \cdot \Delta_f H^0_{298} MgO + 0.1675 \cdot \Delta_f H^0_{298} Al_2O_3 + 3.671 \cdot \Delta_f H^0_{298} SiO_2 + 5.5 \cdot \Delta_f H^0_{298} O_2 + \Delta_f H^0_{298} H_2O = -4586.2$ კჯ/მოლ.
 $\Delta_f G^0_{298}$ მმრლ = $0.165 \Delta_f G^0_{298} CaO + 0.9965 \Delta_f G^0_{298} Fe_2O_3 + 0.001 \Delta_f G^0_{298} MgO + 0.1675 \Delta_f G^0_{298} Al_2O_3 + 3.671 \Delta_f G^0_{298} SiO_2 + 5.5 \Delta_f G^0_{298} O_2 + \Delta_f G^0_{298} H_2O = -4254.2$ კჯ/მოლ.
 ენტროპია $T \Delta_f S^0_{298}$ მმრლ = $\Delta_f H^0_{298} - \Delta_f G^0_{298} = -4586.2 - (-4254.2) = -332$ კჯ/მოლ/298T = 1.114 კჯ/კმოლ.

ცხრილი 4

მმრლ-ის თერმოდინამიკური მახასიათებლები მე-2 ცხრილის მონაცემთა გამოყენებით

დასახელება:	$-\Delta_f H^0$ კჯ/მოლ	$-\Delta_f G^0$ კჯ/მოლ	$\Delta_f C_p(T)$ ტოლობის კოეფიციენტები χ/T მოლ		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
0.165 CaO	104.80	99.690	8.057	0.746	- 1.077
0.9965 Fe ₂ O ₃	818.49	737.021	97.936	77.548	-14.798
0.001 MgO	0.60	0.570	0.048	0.004	- 0.01
0.1675 Al ₂ O ₃	280.68	265.019	16.258	6.536	- 4.415
3.671 SiO ₂	3343.33	3144.840	172.317	125.952	- 41.471
O=1/2O ₂	-247.52	-230.090	14.98	2.09	- 0.835
H ₂ O _L	285.83	237.150	42.02	6.95	+1.1
H ₂ O _g	241.82	228.590	30.54	10.29	0
მმრლ. ბუნებ.	4586.20	4254.200	50.231	31.404	- 8.786
მმრლ. დეჰიდ.	4344.38	4025.600	48.591	31.881	- 8.944

კლინტუფის მოდელის დეჰიდრატაციის ტოლობა ასეთი იქნება:

$$0.74 \text{ კლინო} + 0.14 \text{ მმრლ} = 0.74 \text{ დეჰ კლინო} + 0.14 \text{ დეჰ მმრლ};$$

დასახელება	$-\Delta_f H^0_{298}$ კჯ/მოლ	$-\Delta_f G^0_{298}$ კჯ/მოლ	$C_p=f(T)$ კჯ/გრად.მოლ
0.74 კლინო ბუნ	29 471 120	27 183 739	206.651+ 98.615-30.12
0.14 მმრლ ბუნ	642 068	595 588	7.032+4.397-1.230
-0.74 20.57 H ₂ O _g	- 3 680 935	- 3 479 551	464.874+156.632-0
-0.14 H ₂ O _g	- 33 855	- 32 003	4.276+1.441-0
-0.74 კლინო დეჰიდ	- 25 115 674	- 23 570 628	158.544+97.817-31.61
-0.14 მმრლ დეჰიდ	- 608 213	- 563 585	6.803+4.463-1.252

1. $\Delta_f H^0_{298} = 674\,511$ ჯ/მოლ; 2. $\Delta_f G^0_{298} = 133\,560$ ჯ/მოლ;

3. განვსაზღვროთ კონსტანტები: $\Delta a = 420.814$; $\Delta b = 157.341 \cdot 10^{-2}$; $\Delta c = -1.512 \cdot 10^5$.

აქედან განტოლება $\Delta C_p = f(T)$ მიიღებს სახეს: $\Delta C_p = 420.814 + 157.341 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.512 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$.

4. $\Delta_f H_0 = 674\,511 - 420.814 \cdot 298 - 78.671 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - 1.512 \cdot 10^5 \cdot 298^{-1} = 541\,615$ ჯ/მოლ.

5. განვსაზღვროთ Y: $Y = \Delta_f H_{298} - \Delta H_0 + \Delta a \cdot 298 \cdot \ln 298 + \frac{1}{2} \Delta b \cdot 298^2 + \frac{1}{2} \Delta c \cdot 298^{-1}$; $y = 313109/298 = 1050.7$

6. იზობარული კოეფიციენტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების განტოლება:

$\Delta_f G^0 T = 541615 - 420.814 \cdot T \cdot \ln T - 78.671 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.756 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 1050.7 \cdot T$ ჯ/მოლ;

$\Delta_f G^0_{298} = 133\,561$ კჯ/მოლ; $\Delta_f G^0_{350} = 37154$ კჯ/მოლ; $\Delta_f G^0_{400} = -59020$ ჯ/მოლ.

ინტერპოლაციით ვანგარიშობთ $\Delta_f G_0 = 350 + [(0 - 37154)/(-59020 - 37154)] \times 400 - 350/1 = 369.316 = 369.316 - 273.15 = 96.166$ °C, რაც კლინ ტუფის მოდელის (ხეკორძულას ტუფის) დეკ დასაწყისია.

დეკ კლინოში CO₂-ის ფიზიკური სორბცია.

CO₂-ის სორბციისას კლინოში გვაქვს ტოლობა: $Na_{3.50}K_{0.69}Ca_{1.32}Mg_{0.62}[(Al_{7.01}Fe_{0.55})(Si_{28.18}Ti_{10.13})O_{72}] \cdot 20.57 H_2O_L + ads_{15.285}CO_2 = Na_{3.50}K_{0.69}Ca_{1.32}Mg_{0.62}[(Al_{7.01}Fe_{0.55})(Si_{28.18}Ti_{10.13})O_{72}] \cdot 15.285CO_2 + 20.57 H_2O_g$; (3) $\Delta C_p = -66.537 + 76.445 \cdot 10^{-3} T + 116.321 \cdot 10^5 T^{-2}$; $\Delta_f G^0 T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b 10^{-3} T^2 - \frac{1}{2} \Delta c 10^5 T^{-1} + Y T$; $\Delta_f G^0 T = 960\,754 + 66.537 \cdot T \cdot \ln T - 38.2225 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 58.1605 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2935.3223 \cdot T$ ჯ/მოლ; $\Delta_f G^0_{298} = 176079$ ჯ/მოლ; $\Delta_f G^0_{350} = 48511$ ჯ/მოლ; $\Delta_f G^0_{375} = -12991$ ჯ/მოლ; ინტერპოლაციის მეთოდით ისაზღვრება სორბციის დაწყების

ტემპერატურა: $T_{ფიზსორბ} = \Delta_f G^0 T = 0$ ჯ/მოლ = $350 + [(0 - 48511)/(-12991 - 48511)] \times (375 - 350)/1 = 369.72 K - 273.15 K = 96.57$ °C. $Lg K = -546.7/4.184/4.576 \cdot 369.72 = -0.0772781$; $K = 0.836993142$ ატმ = 636 მმ ვერ.წყ.სვ.

დეკ კლინოში CO₂-ის ქემოსორბცია.

ქემოსორბცია მოხდება ტოლობით: $(Na_{3.50}K_{0.69}Ca_{1.32}Mg_{0.62}[(Al_{7.01}Fe_{0.55})(Si_{28.18}Ti_{10.13})O_{72}] \cdot 20.57 H_2O_L + 14.8775 CO_2 = Na_{3.50}K_{0.69}Ca_{1.32}Mg_{0.62}[(Al_{7.01}Fe_{0.55})(Si_{28.18}Ti_{10.13})O_{72}] \cdot 4.035 CO_2 + 10.8425 CO_2 + 20.578 H_2O_g$ (4) $\Delta C_p = f(T) = 406.29 + 187.954 \cdot 10^{-3} T + 19.207 \cdot 10^5 T^{-2}$; იზობარული პოტენციალის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების განტოლება: $\Delta_f G^0 T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - 1/2 \Delta b 10^{-3} T^2 - 1/2 \Delta c T^{-1} + Y T$; $\Delta_f G^0 T = 782\,310 - 406.29 T \ln T - 93.977 \cdot 10^{-3} T^2 - 9.6035 \cdot 10^5 T^{-1} + 319.16107 T$; $\Delta_f G^0_{298} = 176078$ ჯ/მოლ; $\Delta_f G^0_{350} = 46753$ ჯ/მოლ, $\Delta_f G^0_{375} = -16801$ ჯ/მოლ; ინტერპოლაციის მეთოდით ისაზღვრება ქემოსორბციის დაწყების ტემპერატურა: $T_{ქემსორბ} = \Delta_f G^0 T = 0$ ჯ/მოლ = $350 + [(0 - 46753)/(-16801 - 46753)] \times (375 - 350)/1 = 368.39 - 273.15 = (95.24$ °C). $Lg K = -1080/4.184/4.576 \cdot 368.39 = -0.1532844$; $K = 0.703$ ატმ = 534 მმ ვწყს.

დასკვნა

1: ხეკორძულას კლინოს ენთალპია $\Delta_f H^0_{298} = -39\,825.838$ კჯ/მოლ; წარმოქმნის ჯიბსის ენერგია $\Delta_f G^0_{298} = -36\,734.783$ კჯ/მოლ და ენტროპია $\Delta_f S^0_{298} = -10.373$ კჯ/კ·მოლ, ახლოსაა [28-35] წყაროების სიდიდეებთან. კერძოდ: [29-31] წყაროებში $\Delta_f H^0_{298}$ იცვლება 40232-40452 კჯ/მოლ - დან 41290 - 41527 კჯ/მოლ ზღვრებში. ანუ სხვაობა = 1.02 - 4.27%. **2:** დეკ კლინოს წარმოქმნის ენთალპია $\Delta_f H^0_{298}$ მეტადეკკლინო =

$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ კლინო -20.57 $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ $H_2O_l = -39\ 825.838$ კჯ/მოლ; **3:** წარმოქმნის ჯიბსის ენერგია $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ მეტადექლინო = ΔG_{298}° clino - 20.57 ΔG_{298}° $H_2O_l = -36\ 734.783 - (-20.5887 \cdot 237.15) = -31852.2$ კჯ/მოლ; ენტროპია $\Delta_f S = \Delta_f H_{298}^{\circ} - \Delta_f G_{298}^{\circ} / T = -33940.1 - 31852.2 / 298 = -220.78$ კჯ/მოლ; **4:** დექლინოს C_p ჩვენ მიერ მიღებული შედეგი ლიტერატურაში მოძიებულს აჭარბებს: $273.136 - 481.02 = -207.884 = 43.21\%$, რაც დიდია]. $C_{p298-deh} = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2} = 205.54$ ჯ/მოლ - ამიტომ საჭიროა ამ მიმართულებით კვლევების გაგრძელება. **5.1.:** კლინოს დექ-ა (2) ტოლობის მიხედვით იწყება $94.80\ ^{\circ}C$ ტემპერატურაზე; **5.2.:** კლინოში CO_2 ფიზ სორბცია (3) ტოლობით იწყება $96.57\ ^{\circ}C$ ტემპერატურაზე; **5.3.:** კლინოში CO_2 ქემოსორბირება (4) ტოლობით იწყება $95.24\ ^{\circ}C$ ტემპერატურაზე. **6:** კლინტუფის მოდელის დეჰიდრატაცია იწყება $96.16\ ^{\circ}C$, რაც მხოლოდ 1.36

$^{\circ}C$ -ით აღემატება ბუნებრივი კლინოსას, რაც პრაქტიკულად ერთი და იგივეა წარმოებისთვის.

მადლობას ვუხდით შპს „HeidelbergCement Georgia“-ს კასპის ქარხნის ხელმძღვანელებს და ლაბორატორიის თანამშრომლებს ხეკორძულის ცეოლითური ტუფის ქიმიური ანალიზის ჩატარებაში თანამშრომლობისათვის. კვლევა შესრულდა „შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური მხარდაჭერით. გრანტი **AR-22-3231** „ცემენტის წარმოების ხერხი, ნამწვი აირებით შრობისას, CO_2, SO_x, NO_x -ის სორბციული დაჭერით ცეოლითური ტუფის მოდიფიცირების, ცემენტის დანამატად გამოყენების ვალიდაცია, კლინკერთან, თაბაშირთან ერთად ინდუსტრიულად დაფქვით, აკრედიტირებულ ლაბორატორიაში ტესტირებით“.

ლიტერატურა

1. Bulax, A.G., Zolotarev, A.A., Krivovicev, V.G. (2014). Structure, isomorphism, formulas, classification of minerals. (In Russian);
2. Novikov, I.I. (1984). Thermodynamics: Basic concepts, terminology, letter designation of quantities.;
3. CODATA. (1977). CODATA recommended Key values for thermodynamics. 1977 Report of the CODATA Task Group on Key values for thermodynamics. *The Journal of chemical Thermodynamics*, 10(10), 903-906. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(78\)90050-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(78)90050-2).
4. Tsintskaladze, G.P., Skhvitaridze, R.E., Keshelava, B.P., Tatarashvili, G.S., Sharashenidze, T.V., Burjanadze, M.N. (2009). The Possibilities for Nanomodification of Natural Zeolites. *Georgian Engineering News*, 50;
5. Skhvitaridze, R., Kordzakhia, T., Tsintskaladze, G., Giorgadze, I., Verulava, S. (2017). Scientific Fundament Innovation, Practice and Benefits to Use Zeolite in Cement Manufacturing in Georgia. *International Journal of Advanced Research*, 5(11), 211-216.;
6. Skhvitaridze, R., Cheishvili, T., Kordzakhia, T., Giorgadze, I., Skhvitaridze, A., Loladze, G. (2021). CO_2 Zeocem technology for capturing/utilization of CO_2 (SO_x, NO_x) from the flue gases. *Cement International*, 5(19), 38-41.;

7. Skhvitaridze, R., Cheishvili, T., Giorgadze, I., Loladze, G., Kordzakhia, T., Tsintskaladze, G., Verulava, Sh., Skhvitaridze, A., Kavtiashvili, G. (2021). *Invention Patent of Georgia № P 2022 7452 B. 03.03.21 – Method of cement production.* (In Georgian).
8. Global Cement and Concrete Association. (2021). *2021 Innovandi Open Challenge – start-up finalists.* Retrieved from: <https://gccassociation.org/2021-innovandi-open-challenge-19-start-up-finalists/>.
9. Davarpanah, E., Armandi, M., Hernandez, S., Fino, D., Arletti, R., Bensaid, S., Piumetti, M. (2020). CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites. *Journal of Environmental Management*, 275(85). Doi: 10.1016/j.jenvman. 2020.111229.
10. Babushkin, V., Matveev, G., Mchedlov-Petrosian, O. (1986). *Thermodynamics of Silicates.* (In Russian);
11. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, American Society for Testing and Materials. (1974). *Selected powder diffraction data for minerals.*
12. Glushko, V.P. (1978-2004). *Thermodynamic properties of individual substances.* (In Russian);
13. Robie, R.A., Hemingway, B.S., Fisher, J.R. (1978). *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10⁵ Pascals) Pressure and at Higher Temperatures.* <https://doi.org/10.3133/b1452>
14. Semerikov, I.S., Gerasimova, E.S. (2015). *Physical chemistry of building materials.* Russia: Ekaterinburg Ural University Publishing House. (In Russian);
15. Borisov, M.V., Shvarov, I.V. (1992). *Thermodynamics of geochemical processes. Tutorial.* Moscow: MSU.
16. The Engineering ToolBox. (n.d). Standard State and Enthalpy of Formation, Gibbs Free Energy of Formation, Entropy and Heat Capacity. Retrieved from: https://www.engineeringtoolbox.com/standard-state-enthalpy-formation-definition-value-Gibbs-free-energy-entropy-molar-heat-capacity-d_1978.html;
17. GOST 21216. (2014). Clay raw materials. Test methods. (In Russian);
18. Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D. (1985). *Natural Zeolites.* Moscow: Chemistry. (In Russian);
19. Dolaberidze, N., Tsitsishvili, V., Mirdzveli, N., Nijaradze, N.O. (2017). Synthesis of Ita type zeolites from Georgian clinoptilolite. *Himia, Fizika ta Tehnologია Poverhni*, 8(3), 346-352. Doi: 10.15407/hftp08.03.346.;
20. Mineralogy Database. Clinoptilolite–Ca Mineral Data. Retrieved from: <http://webmineral.com/data/Clinoptilolite-Ca.shtml>;
21. Borneman-Starinkevic, I.D. (1964). *Guide to calculate mineral formula.* Moscow: Nedra. (In Russian);
22. Krivovicev, V.G., Gulbin, I.L. (2022). Recommendations for calculating and presenting mineral formulas based on chemical analysis data. *Notes of the Russian Mineral Community*, 1, 114–124. DOI: 10.31857/SO869605522010087. (In Russian);
23. Chelishev, N.F., Volodin, V.F., Kriukov, V.P. (1988). *Ion exchange properties of natural high-silicon zeolites.* Moscow: Nauka. (In Russian);
24. Skhirtladze, N.I. (1991). *Sedimentary Zeolites of Georgia.* Tbilisi: Universali. (In Russian);
25. Gottardi, G., Galli, E. (1985). *Natural Zeolites.* Germany: Springer-Verlag.;
26. Kakhidze, N.A., Samkharadze, M.G., Kupatashvili, N.N., Makhviladze, M. G. (2018). Study of the composition and structure of natural Georgian zeolites using X-ray and thermography analysis methods. *World Science*, 6(34), 61-68. DOI: https://doi.org/10.31435/rsglobal_ws/12062018/5842. (In Russian);

27. Engineering Reference Book. (n.d). *Properties of gases*. Retrieved from:
<https://dpva.xyz/Guidechemistry/ThermicConstsSubst/>.(In Russian);
28. Eremin, O.V., Epova, E.S., Rusal, O.S. and others. (2016). A unified method for calculating the thermodynamic properties of natural zeolites using the crystal chemical formula. *Journal of Inorganic Chemistry*, 61(8), 1053 – 1062. DOI: 10.7868 /S0044457X16080067. (In Russian);
29. Thermochimie. (n.d). *Zeolites*. Retrieved from:
https://www.thermochimie-tdb.com/docs/pdf/7_data_selection_zeolites.pdf;
30. Ogorodova, L.P., Melchakova, L.V., Kiseleva, I.A. (2009). Enthalpy of Formation of Natural Heilandite Group Zeolite Clinoptilolite. *Geochemistry International*, 47, 938–941.;
31. Johnson, G.K., Tasker, I.R., Jurgens, R., O’Hare, P.A.G. (1991). Thermodynamic Studies of Zeolites: Clinoptilolite-A. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 23(5), 475-484.;
32. Yang, S., Navrotsky, A., Wilkin, R.T. (2015). Thermodynamics of ion-exchanged and natural clinoptilolite. *American Mineralogist*, 86(4), 438 – 447. DOI:10.2138/am-2001-0407.;
33. Chipera, S.J., Bish, D.L. (1997). Equilibrium Modeling of Clinoptilolite-Analcime equilibria at Yucca Mountain, Nevada, USA. *Clays and Clay Minerals*, 45(2), 226-239. DOI:10.1346/CCMN.1997.0450211.;
34. Vezencev, A.I, Voloviceva, N.A. (2007). Material composition and sorption characteristics of montmorillonite-containing clays. *Sorption and chromatographic processes*, 7(4), pp. 639-643, (In Russian);
35. Batiashvili, T.V., Mikadze, G.A. (1990). *Manifestation of zeolitized tuffs in the eastern part of Meskheti (GSSR)*. Tbilisi: Geological institute named after A.I. Dzhanelidze. (In Russian).

UDC 536.7; 546.264-31

SCOPUS CODE 1606

<https://doi.org/10.36073/1512-0996-2024-1-84-96>

Thermodynamic Prediction of Expected Processes in the Dispersed System Flue Gas - Clinoptilolite in the Process of CO₂ Capture

- Rajden Skhvitaridze** Scientific Center “Nanodughabi”, Georgian Technical University, Georgia, 0160, Tbilisi, 69, M. Kostava str.
E-mail: r.skhvitaridze@gtu.ge
- Irakli Giorgadze** Scientific Center “Nanodughabi”, Georgian Technical University, Georgia, 0160, Tbilisi, 69, M. Kostava str.
E-mail: irakli Giorgadze@gmail.com
- Nino Mukhadgverdeli** Scientific Center “Nanodughabi”, Georgian Technical University, Georgia, 0160, Tbilisi, 69, M. Kostava str.
E-mail: ninomukhadgverdeli@gmail.com
- Vladimer Gordeladze** Department of Chemistry, Georgian Technical University, Georgia, 0160, Tbilisi, 69, M. Kostava str.
E-mail: v.gordeladze@gtu.ge
- Nazibrola Kutsiava** Department of Chemistry, Georgian Technical University, Georgia, 0160, Tbilisi, 69, M. Kostava str.
E-mail: n.kutsiava@gtu.ge

Reviewers:

- T. Cheishvili**, Professor, Faculty of Chemical Technology and Metallurgy, GTU
E-mail: t.cheishvili@gtu.ge
- G. Loladze**, Professor, Faculty of Chemical Technology and Metallurgy, GTU
E-mail: g.loladze@gtu.ge

Abstract. CO₂ generated in production processes and emitted into the atmosphere with flue gases is the cause of the greenhouse effect and negative processes of global climate change towards warming. Therefore, prevention of CO₂ emissions into the atmosphere is the research topic of the article. CCUS type climate change mitigation projects are being developed in Georgia, where natural zeolite mineral containing clinoptilolite, Khekordzula tuff is a sorbent for CO₂ capture. Its formation enthalpy ($\Delta_f H^0_{298}$), Gibbs free energy ($\Delta_f G^0_{298}$), and entropy ($\Delta_f S^0_{298}$) have not been studied, also temperatures of its thermal dehydration, CO₂ adsorption, expected chemisorption and other thermodynamic quantities. It was determined: Enthalpy of clinoptilolite tuff formation ($\Delta_f H^0_{298} = -39826$ kJ/mol), Gibbs free energy ($\Delta_f G^0_{298} = -36735$ kJ/mol), entropy ($\Delta_f S^0_{298} = -10.37$ kJ/K-mol); Temperatures of dehydration (94.80°C), CO₂ capture using it (physical-96.570°C), start of chemo-sorption (95.240°C) and pressure corresponding to these temperatures (745, 636, 534) mm Hg. Tuff can be successfully used for CCUS from flue gases.

Keywords: adsorption; carbonization; enthalpy; utilization; zeolite.

კანდიდატის თარიღი 20.12.2023
შემოსვლის თარიღი 25.12.2023
ხელმოწერილია დასაბეჭდად 22.03.2024