

郭 铨 刘淑娟 编

流程计算

化学平衡、物料和热量平衡

015

学 术 出 版 社

流 程 计 算

化学平衡、物料和热量平衡

郭 铨 刘淑娟 编

科 学 出 版 社

1985

内 容 简 介

本书将常用元素和化合物的热焓数据以及一些化学反应的平衡常数,进行分析比较、归纳并统一基准,再经换算后绘制成图表。将这些图表应用于化工、冶金等方面,可大大简化流程计算和设计过程。

本书可供从事化工、冶金等方面研究的科技人员及高等院校有关专业师生参考。

流 程 计 算

化学平衡、物料和热量平衡

郭 铨 刘淑娟 编

责任编辑 顾锦梗 童安齐

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985 年 7 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1985 年 7 月第一次印刷 印张: 6 3/4

印数: 0001—5,400 字数: 41,000

统一书号: 15031·660

本社书号: 4237·15—4

定价: 1.65 元

前 言

任何化工流程的研究、设计、经济分析以及反应器的设计,都需要进行化学反应平衡、物料及热量平衡的计算。对于有化学反应参与的过程,首先要通过化学平衡计算,以确定所考虑的反应能否进行,可能进行的程度以及温度、压力等效应的最终平衡组成。化学反应的平衡常数是表达反应程度的基本数据。根据化学平衡常数,可进行一些重要的计算,如通过平衡分压,划分出不同的操作区域,表明平衡条件下可能存在的化合物,用以作为选择化工流程和冶炼过程中最佳反应条件的热力学依据。平衡常数是化工计算的基础数据,如在化工冶炼过程中,常用状态图来表示适宜的控制区域,以便选择最佳的操作温度、压力和物料组成,有效地分离和提取矿物中各种有用的组分。以红土矿的还原焙烧为例,从平衡相图可知,控制适宜的焙烧气氛,控制三氧化二铁的还原程度,就有可能使镍、钴氧化物还原为金属态,进而用湿法氨浸将镍、钴与铁分离。又如含铜、钴、铁矿的硫酸化焙烧,先由平衡计算确定可能的操作区,然后采用选择性硫酸化焙烧法,使铜、钴生成硫酸铜、硫酸钴,而铁仍以氧化铁状态留存,从而可由铁矿中分离并提取铜、钴,达到资源综合利用的目的。

另外,一般化学和物理过程都有热效应,即发生放热或吸热现象,而本书收集和计算的焓值,已经包括了常用的生成热、燃烧热、蒸发热和相变热等基础的热化学数据。通常化学反应热多指等压热效应。在等压过程中,体系吸入或放出的热即为热焓值的变化。本书将物质的焓值统一基准,绘制成焓图,可以普遍应用于各种热平衡的计算,而无须了解过程所经历的复杂反应,只要算出流程或单体设备进、出口物料的热焓差值,即可较快地对过程作出热量平衡计算,从而使工艺过程和设备设计大大简化。

在本书的编写过程中,曾得到中国科学院化工冶金研究所郭慕孙教授的热心指导和帮助,在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中错误或不足之处在所难免,欢迎读者批评指正。

目 录

前言.....	iii
第一章 热力学数据.....	1
1.1 基本概念和计算方法	1
1.2 图表编绘	3
第二章 流程计算及其应用举例.....	5
2.1 求任意温度下的化学反应热和有关的热量变化	5
2.2 物料平衡、热量平衡与工艺计算.....	5
附录.....	15
参考文献.....	27
附图.....	29

第一章 热力学数据

1.1 基本概念和计算方法

焓

焓也称热焓或热函,是一个被广泛使用的热力学函数。它的物理意义是在恒压过程中,一个体系吸入或放出的热量,可使体系的热焓增加或减少。热焓的变化由体系的最初与最终状态决定,而与中间状态无关,用公式表示为

$$Q_p = -\Delta H = -(H_2 - H_1) = (U + PV)_2 - (U + PV)_1$$

即等压过程中体系放出的热等于体系热函的减少。在热化学中,放热为正,吸热为负;而在普通热力学中,以吸热为正,放热为负。所以 Q_p 表示放热,而 $-\Delta H$ 也表示放热。

通常讨论的体系多属于等压过程,因此,采用热焓就具有广泛的实用价值,并使计算大为简化。其计算公式是

$$H = \sum(H_0 - H_0^\circ)_{298} + \Delta H_{f,298} + \int_{298}^T C_p dT + \sum \Delta h$$

式中 H : 以 0K 和 0 压(表压)为基准得出在任何温度下的焓值;

$\Delta H_{f,298}$: 在 298K 时,由元素生成化合物的生成热;

$\sum(H_0 - H_0^\circ)_{298}$: 以 0K 和 0 压(表)为基准,元素在 298K 时焓的总和。式中 H_0 : 元素在 298K 和 0 压(表)时的焓; H_0° : 元素在 0K 和 0 压(表)时的焓; C_p : 元素或化合物的比热; $\int_{298}^T C_p dT$: 元素或化合物由 298K 升温至 T K 时的焓。

$$\int_{298}^T C_p dT = \int_{298}^T (A + B \times 10^{-3}T + C \times 10^5 T^{-2} + D \times 10^{-6} T^2) dT;$$

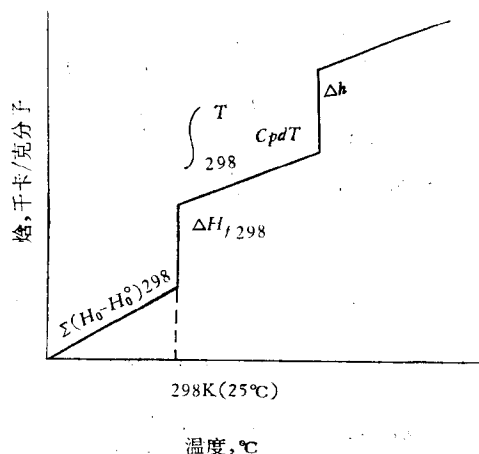


图1 焓值与温度的关系

$\Sigma \Delta h$: 各种相变热。图 1 表示焓值随温度变化的关系。

计算基准

基于 0K, 0 压(表)时, H_2 、 O_2 、 N_2 等处于气态, 金属及 S, C 等非金属为结晶固态, 此时所有元素的焓 $H_f^\circ = 0$ 。

本书提供的计算数据包括元素、氧化物、硫化物、硫酸盐、碳酸盐、氢氧化物、卤化物和烃类及其它共计 214 种元素及化合物。

化学平衡

当化学反应的正和逆反应速度相等时, 反应物与生成物的浓度关系就固定了, 并建立了化学平衡。化学平衡的状态, 取决于温度、浓度和压力等反应条件, 而反应条件的改变可以引起相应的平衡状态的改变, 从而达到新的平衡。对于研究具有化学反应的过程, 首先要进行热力学的计算和分析, 确定该反应的可能性以及其反应程度, 而表示反应程度的物理量即是该反应的平衡常数。在确定该反应具有应用价值后, 研究下一步反应的动力学才有意义。

平衡常数概念是建立在质量作用定律的基础上的, 对于以下可逆反应



反应平衡常数为

$$K_c = \frac{C_G^g \times C_H^h}{C_A^a \times C_B^b}$$

$$K_p = \frac{p_G^g \times p_H^h}{p_A^a \times p_B^b}$$

式中 C_A 、 C_B 、 C_G 、 C_H 分别表示平衡时 A、B、G、H 组分的克分子浓度;

P_A 、 P_B 、 P_G 、 P_H 分别表示平衡时 A、B、G、H 组分的分压力。

平衡常数的计算公式

平衡常数一般可由自由能变化的数据通过计算求得, 而求取自由能又可以用不同的方法, 本文选用最新的基础数据, 采用下面所述的一种较简便的方法, 借助计算机进行计算。

$$\log K(T) = - \frac{\Delta G^\circ(T)}{RT \ln 10} = - \frac{\Sigma \nu_i G_i^\circ(T)}{RT \ln 10}$$

$$= - \frac{\Sigma \nu_i G_i^\circ(T)}{4.575 \times 10^{-3} T} = \Sigma \nu_i B_i(T)$$

式中 $\Sigma \nu_i G_i^\circ$: 产物的自由能总和减去反应物的自由能总和;

i : 各种元素或化合物;

ν_i : 化学计量数;

$G_i^\circ(T)$: 元素或化合物的自由能; $G_i^\circ(T) = H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T)$, 其中

$$H_i^\circ(T) = \Delta H_i^{298.15} + \int_{298.15}^T C_{p,i}(T) dT + \Sigma \Delta H_i^\circ$$

($\Delta H_i^{298.15}$ 为 298.15K 时的生成热, 千卡/克分子; $\int_{298.15}^T C_{p,i}(T) dT = \int_{298.15}^T (A + B \times 10^{-3} T + C \times 10^5 T^{-2} + D \times 10^{-6} T^2) dT$, 千卡/克分子; $\Sigma \Delta H_i^\circ$ 为该积分温度范围内的

所有相变热的总和)。 $S_i^{\circ}(T) = S_i^{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{C_i(T)}{T} dT + \frac{\sum \Delta H_i^{\circ}}{T_i}$; ($S_i^{298.15}$ 为 298.15 K 时的熵, 千卡/克分子·K; $\int_{298.15}^T \frac{C_i(T)}{T} dT = \int_{298.15}^T \frac{(A+B \times 10^{-3}T + C \times 10^5 T^{-2} + D \times 10^{-6} T^2)}{T} dT$, 千卡/克分子·K; $\frac{\sum \Delta H_i^{\circ}}{T_i} = \Delta S_i^{\circ}$);

$$B_i(T) = \frac{-G_i^{\circ}(T)}{RT \ln 10} = \frac{-G_i^{\circ}(T)}{4.575 \times 10^{-3} T}$$

对于反应 $aA + bB = gG + hH$, 其反应平衡常数 $K_p(T)$ 的求法为

$$\log K_p(T) = B_G(T) + B_H(T) - (B_A(T) + B_B(T))$$

本书提供的计算数据包括氧化、还原、硫酸化、分解、气化、氯化及其它等共 249 个反应。

1.2 图表编绘

根据焓值计算的结果, 将元素和各类化合物分别绘成 $H \sim T$ 焓图。为应用方便, H 单位统一为千卡/克分子, T 为 $^{\circ}\text{C}$, 由此可直接由图查得某温度下物质的焓值 H 。对于化学平衡常数数据, 大部分绘制成 $\log K_p - T$ 或 $K_p - T$ 关系图。

如果系统存在气-固, 固-固等多种反应, 则可综合考虑。根据上述的基本数据, 换算后可作出全面概括系统的热力学平衡状态图。如对含铜、钴的氧化铁矿的硫酸化焙烧反应, 画出 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3$ 气相平衡的等温曲线与铜、钴、铁系统氧化及硫酸化反应的平衡曲线, 由此获得了表示该系统的热力学状态图, 并划出不同区域。在一定区域内只有一些金属化合物可能存在, 因此由状态图可直接选定硫酸化焙烧所需要的操作范围, 若用三角坐标表示 SO_2 - SO_3 反应的平衡曲线, 则发现在三个顶点附近的区间, 高浓度与低浓度的曲线会密集在一起, 不便读数, 为此可采用二维算术坐标和对数-概率坐标, 但此时不能同时表示 SO_2 、 SO_3 和 O_2 浓度, 只能用 SO_3 - O_2 或 SO_2 - O_2 浓度作图。

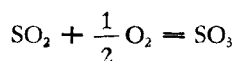
计算举例

含铜、钴的氧化铁矿的硫酸化焙烧, 计算温度 550—900 $^{\circ}\text{C}$ 。

$$\pi = P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2}$$

式中 π 为硫酸盐的分解总压。

由于系统中的氧除了来自硫酸盐分解外, 还可能来自外部, 因此采用 P_{SO_3} 或 $P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$ 作为热力学基准。此反应式为



所以

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \times P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \sqrt{2} \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}^{3/2}}$$

将上式代入

$$\pi = P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2}$$

则

$$\pi = \frac{K_p}{\sqrt{2}} P_{\text{SO}_3}^{3/2} + \frac{3}{2} P_{\text{SO}_2}$$

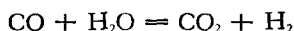
由上式和 SO_2 - SO_3 平衡常数, 即可求出任何温度下总压 π , 并计算求出 $P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$ 及 P_{SO_3} .

为查找方便, 焓图按元素和不同化合物分成八类, 计 214 种, 绘制成 ($H \sim T$ 图), 平衡曲线按不同反应分成七类, 绘制成图 ($\log K_p \sim T$ 或 $K_p \sim T$ 图). 详见附录.

第二章 流程计算及其应用举例

2.1 求任意温度下的化学反应热和有关的热量变化

【例 1】

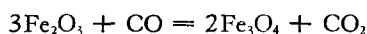


求该反应的反应热 Q_{298K}

由 H~T 图查出各化合物在 298K 时的焓,产物与反应物之焓差,即为反应热 Q_{298K}

$$\begin{aligned} Q_{298K} &= -(\sum H_{\text{产物}} - \sum H_{\text{反应物}})_{298K} \\ &= -[H_{\text{CO}_2} + H_{\text{H}_2} - (H_{\text{CO}} + H_{\text{H}_2\text{O}})]_{298K} \\ &= -[-91.76 + 2 - (-25.13 - 54.73)] \\ &= 9.9 \text{ 千卡/克分子} \end{aligned}$$

【例 2】



求上式反应热 Q_{773K}

$$\begin{aligned} Q_{773K} &= -(\sum H_{\text{产物}} - \sum H_{\text{反应物}})_{773K} \\ &= -[H_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + H_{\text{CO}_2} - (H_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + H_{\text{CO}})]_{773K} \\ &= -[-237.43 - 86.58 - (-176.84 - 21.66)] \\ &= 125.51 \text{ 千卡/克分子} \end{aligned}$$

【例 3】求 1 克分子水从 50℃ 变成 300℃ 的水蒸气时吸热多少?

一般计算,要先求出 1 克分子由 50℃ 水变成 100℃ 水的吸热量,再计算蒸发热,然后再加上由 100℃ 水蒸气升温至 300℃ 水蒸气的吸热量。其计算程序比较麻烦。若应用焓图,则只要查出 300℃ 水蒸气焓值减去 50℃ 水的焓值,即为总吸热量

$$\begin{aligned} Q &= -(H_{300^\circ\text{C水气}} - H_{50^\circ\text{C水}}) \\ &= -(-52.5 + 64.8) = -12.3 \text{ 千卡/克分子} \end{aligned}$$

2.2 物料平衡、热量平衡与工艺计算

红土矿流态化还原焙烧

在流态化床中用煤气还原含镍、钴氧化铁矿,根据给定数据,通过物料平衡计算,已知进、出物料之组成和量、煤气预热温度和出口烟气温度,若维持 710℃ 还原温度,求需将矿预热到多少度?

按一般采用比热、反应热计算热平衡的方法,则需要知道其内部复杂的化学反应以及不同温度下的反应热,计算过程繁杂,而且比热随温度而变化,计算中有些数据查找困难,甚至无法计算。如果采用焓图方法,则只要知道物料进出状态、温度和组成,即可用封闭体系很方便的求出未知的温度和组分。

上例中可假定矿石预热温度,根据总进焓等于总出焓,即 $\sum H_{\text{进}} = \sum H_{\text{出}}$, $\sum H_{\text{进}} = -984.483 + \sum H_{\text{预热矿}}$, $\sum H_{\text{出}} = -149.840 - 1517.386 - 1681.056$ 。用试差法求得矿石预热温

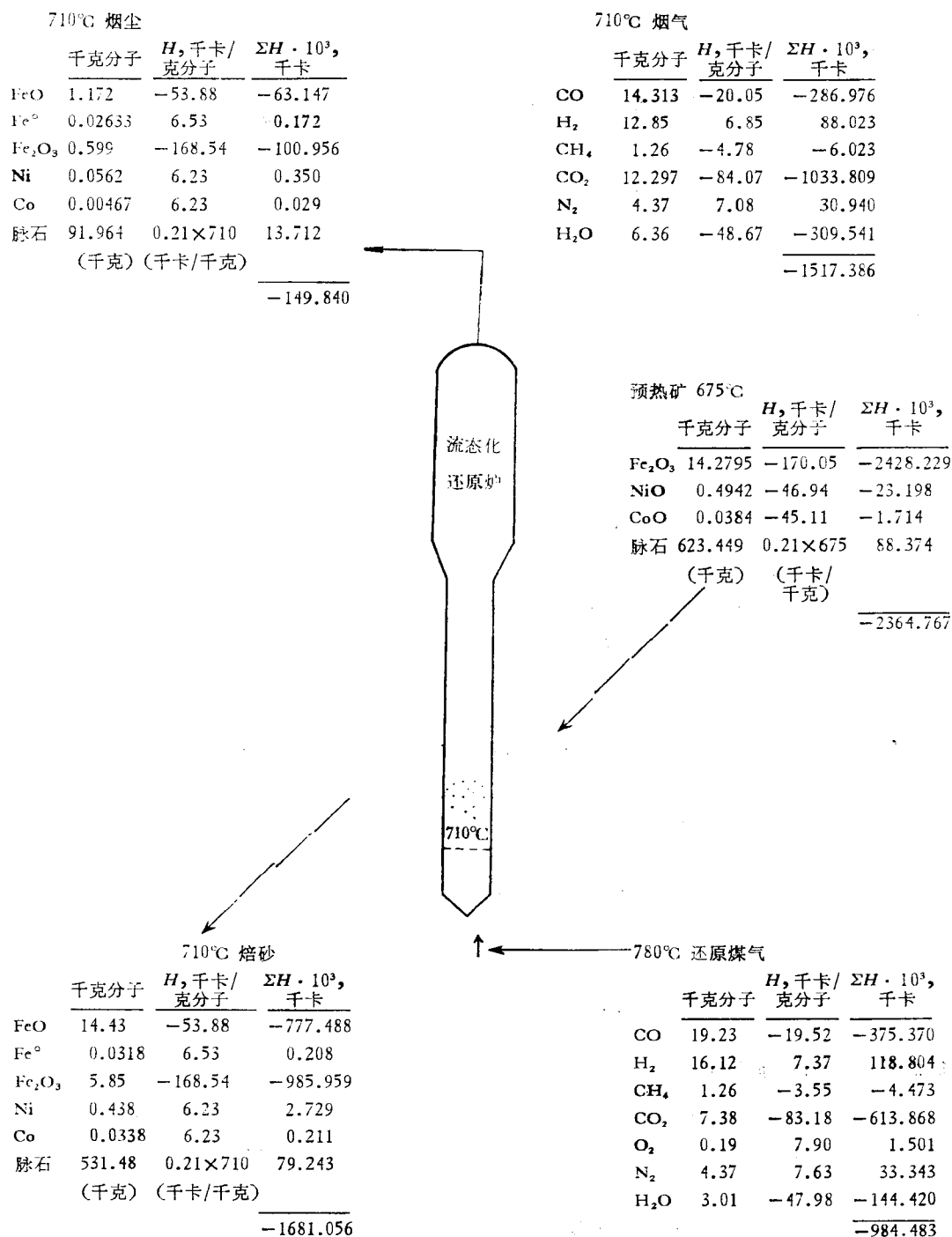


图2 红土矿还原焙烧

度为 675°C, 详细计算结果见图 2.

多层流态化石灰石煅烧炉工艺计算

设其基准为 1 千克分子 CaCO_3 . 假设: 焙烧温度 1000°C; 过剩空气系数 1.2; 原矿中

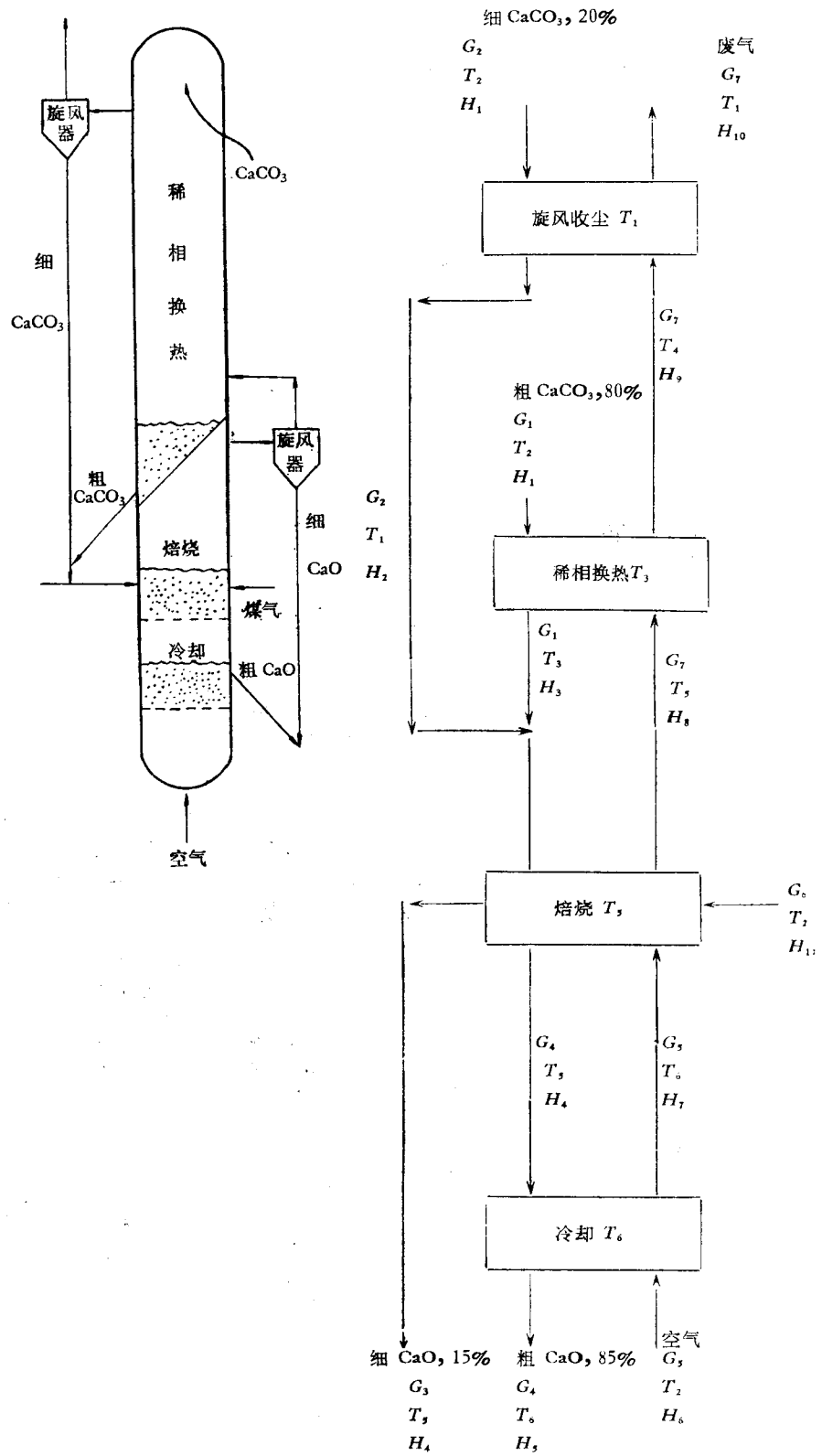


图3 石灰石煅烧

千克分子	H , 千卡/克分子	ΣH , 千卡
0.2	-283.9	-56,780

细 CaCO_3
20°C
0.2 千克分子

废气

510°C

5.21 千克分子

千克分子	H , 千卡/克分子	ΣH , 千卡
CO_2 1.29	-86.45	-111,520
H_2O 0.827	-50.58	-41,830
O_2 0.127	5.73	728
N_2 2.966	5.57	16,520
5.21		-136,102

旋风收尘 T_1
510°C

废气

570°C

5.21 千克分子

ΣH 千卡
=-133,572

粗 CaCO_3
20°C
0.8 千克分子
 ΣH 千卡
=-227,120

细 CaCO_3

510°C

0.2 千克分子

千克分子	H 千卡/克分子	ΣH , 千卡
0.2	-271.57	-54,314

稀相换热 T_3
975°C

粗 CaCO_3
975°C

0.8 千克分子

ΣH 千卡
=-206,118

885°C

ΣH =
-260,432

废气

1000°C

5.21 千克分子

ΣH 千卡
=-112,570

焙烧 T_1 , 1000°C

焦炉煤气

20°C

0.669 千克分子

空气

300°C

3.72 千克分子

ΣH 千卡
=16,998

粗 CaO
1000°C
0.85 千克分子
 ΣH 千卡
=-116,790

千克分子	H , 千卡/克分子	ΣH , 千卡
CO 0.0421	-25.2	-1,061
CO_2 0.012	-91.8	-1,102
H_2 0.355	1.95	692
N_2 0.0227	2.05	46.5
O_2 0.00133	2.02	2.7
CH_4 0.235	-13.65	-3,208
0.669		-4,630

冷却 T_2 , 300°C

粗 CaO

300°C

0.85 千克分子

ΣH 千卡
=-124,470

空气

20°C

3.72 千克分子

千克分子	H , 千卡/克分子	ΣH , 千卡
O_2 0.78	2.02	1,576
N_2 2.94	2.05	6,027
3.72		7,603

细 CaO

1000°C

0.15 千克分子

千克分子	H , 千卡/克分子	ΣH , 千卡
0.15	-137.4	-20,610

图4 石灰石煅烧

80% 粗粒经稀相段预热, $G_1 = 0.8$ 千克分子; 20% 细粒进入收尘系统, $G_2 = 0.2$ 千克分子。焙烧过程中, 85% 粗粒经冷却, $G_4 = 0.85$ 千克分子; 15% 细粒进入收尘, $G_3 = 0.15$ 千克分子。反应器示意图及计算结果见图 3, 4。

下面分别介绍物料平衡与热量平衡。

物料平衡

已知焦炉气组成为

组分	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄
百分比 %	6.3	1.8	53	3.4	0.2	35.3

设煅烧 1 千克分子 CaCO_3 需要 G_6 千克分子焦炉煤气, 则各组分加入量为

CO	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄
$0.063G_6$	$0.018G_6$	$0.53G_6$	$0.034G_6$	$0.002G_6$	$0.353G_6$

所需空气量包括:

煅烧 G_6 千克分子焦炉气所需 O_2 量

$$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 \quad \text{需 } \text{O}_2: \frac{1}{2} \times 0.063G_6 = 0.0315G_6$$

$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{需 } \text{O}_2: \frac{1}{2} \times 0.53G_6 = 0.265G_6$$

$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{需 } \text{O}_2: 2 \times 0.353G_6 = 0.706G_6$$

$$\text{共需 } \text{O}_2 \quad 0.974G_6 \text{ 千克分子}$$

由 O_2 量得出所需理论空气量为

$$\frac{0.974}{0.21} = 4.64G_6 \text{ 千克分子}$$

实际所需空气量为

$$G_5 = 4.64 \times 1.2 = 5.56G_6 \text{ 千克分子}$$

其中含

$$\text{O}_2 \quad 5.56G_6 \times 0.21 = 1.17G_6 \text{ 千克分子}$$

$$\text{N}_2 \quad 5.56G_6 - 1.17G_6 = 4.39G_6 \text{ 千克分子}$$

废气包括

燃烧焦炉气为

$$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 \quad \text{产生 } \text{CO}_2: 0.063G_6 \text{ 千克分子}$$

$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{产生 } \text{H}_2\text{O}: 0.53G_6 \text{ 千克分子}$$

$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{产生 } \text{CO}_2: 0.353G_6 \text{ 千克分子}$$

$$\text{H}_2\text{O}: 2 \times 0.353G_6 = 0.706G_6 \text{ 千克分子}$$

煅烧 1 千克分子 CaCO_3 所产生的 CO_2 量为 1 千克分子。

过剩空气带入的 O_2 量为

$$0.2 \times 4.64G_6 \times 0.21 = 0.19G_6 \text{ 千克分子}$$

空气带入的 N_2 量为

$$5.56G_6 \times 0.79 = 4.39G_6 \text{ 千克分子}$$

焦炉气带人的不燃气体为

CO_2 0.018 G_6 千克分子

N_2 0.034 G_6 千克分子

O_2 0.0002 G_6 千克分子

所以废气总量为

$$G_7 = 1 + 6.29G_6 \text{ 千克分子}$$

其中含

CO_2 $1 + 0.434G_6$ 千克分子

H_2O $1.236G_6$ 千克分子

O_2 $0.1902G_6$ 千克分子

N_2 $4.424G_6$ 千克分子

热量平衡

假设 $T_6 = 300^\circ\text{C}$.

冷却段为

$$G_4H_4 + G_5H_6 = G_4H_5 + G_5H_7 \quad (1)$$

式中 $G_4 = 0.85$ 千克分子

$H_5 = -146,200$ 千卡/千克分子

$H_4 = -137,400$ 千卡/千克分子

$H_6 = 2020 \times 0.21 + 2050 \times 0.79 = 424.2 + 1619.5 = 2044$ 千卡/千克分子

$H_7 = 4120 \times 0.21 + 4040 \times 0.79 = 865.2 + 3191.6 = 4057$ 千卡/千克分子

代入(1)式得

$$G_5 = \frac{0.85(146,200 - 137,400)}{4057 - 2044} = \frac{0.85 \times 8800}{2013} = 3.72 \text{ 千克分子}$$

焙烧段为

$$G_2H_2 + G_1H_3 + G_5H_7 + G_6H_{11} = G_4H_4 + G_3H_4 + G_7H_8 \quad (2)$$

式中 $G_2 = 0.2$ 千克分子

$G_1 = 0.8$ 千克分子

$G_6 = \frac{3.72}{5.56} = 0.669$ 千克分子

$G_5 = 3.72$ 千克分子

$H_7 = 4057$ 千卡/千克分子

$H_{11} = -6921$ 千卡/千克分子

$G_4 = 0.85$ 千克分子

$H_4 = -137,400$ 千卡/千克分子

$G_3 = 0.15$ 千克分子

$G_7 = 1 + 6.29G_6 = 1 + 6.29 \times 0.669 = 5.21$ 千克分子

$G_7H_8 = [(1 + 0.434 \times 0.669) \text{H}_{\text{CO}_2} + 1.236 \times 0.669 \text{H}_{\text{H}_2\text{O}} + 0.19 \times 0.669 \text{H}_{\text{O}_2} + 4.43 \times 0.669 \text{H}_{\text{N}_2}] = -112,570$ 千卡

代入(2)式

$$0.2H_2 + 0.8H_3 = -260,432 \text{ 千卡} \quad (3)$$

旋风器与稀相段

$$G_2H_2 + G_1H_3 + G_7H_{10} = G_2H_1 + G_1H_1 + G_7H_8 \quad (4)$$

或

$$G_2H_2 + G_1H_3 = GH_1 + G_7H_8 - G_7H_{10}$$

式中

$$G_2 = 0.2$$

$$G_1 = 0.8$$

$$G = 1$$

$$H_1 = -283,900 \text{ 千卡/千克分子}$$

$$G_7H_8 = -112,570 \text{ 千卡}$$

所以

$$0.2H_2 + 0.8H_3 = -283,900 - 112,570 - G_1H_{10} \quad (5)$$

求 G_7H_{10}

由方程式(3)和(5)得

$$G_7H_{10} = -136,038 \text{ 千卡}$$

由 G_7H_{10} 得废气温度 $T_1 = 510^\circ\text{C}$.

旋风器

$$G_7H_9 + G_2H_1 = G_7H_{10} + G_2H_2$$

式中

$$G_2 = 0.2$$

$$H_1 = -283,900$$

$$G_7H_{10} = -136,038 \text{ 千卡}$$

$$G_1 = 0.8$$

$$H_2 = -271,570 \text{ 千卡/千克分子}$$

所以

$$\begin{aligned} G_7H_9 &= G_7H_{10} + G_2H_2 - G_2H_1 = -136,038 + 0.2(-271,570 + 283,900) \\ &= -136,038 + 2466 = -133,572 \text{ 千卡} \end{aligned}$$

由 G_7H_9 得 $T_4 = 570^\circ\text{C}$.

由(3)式求 H_3

$$0.2H_2 + 0.8H_3 = -260,432 \text{ 千卡}$$

$$H_3 = \frac{1}{0.8} (-260,432 + 0.2 \times 271,570) = -257,648 \text{ 千卡/千克分子}$$

由 H_3 得 $T_3 = 975^\circ\text{C}$.

脉动床固碳还原铁精矿

碳既是还原剂,又是热载体.假定0.1吨(干基)铁精矿,在 1000°C 的脉动床中还原,得金属转化率为90%的焙砂,在此过程中添加0.02吨煤,并使反应后的50%气体返回,其入炉温度为 200°C ,热载体预热到 1100°C .求为使该过程能进行,需要多少吨热载体?
[S_0 (吨)相当于原煤量]

已知:

1. 原矿组成 $\begin{cases} \text{Fe}_2\text{O}_3 & 0.317 \text{ 千克分子} \\ T_1 = 25^\circ\text{C} & \left\{ \begin{array}{l} \text{FeO} & 0.369 \text{ 千克分子} \\ \text{脉石} & 22.8 \text{ 公斤} \end{array} \right. \end{cases}$
2. 煤组成 $\begin{cases} \text{C} & 1.447 \text{ 千克分子} \\ T_6 = 25^\circ\text{C} & \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 & 0.236 \text{ 千克分子} \\ \text{含 C: 79.83\%} & \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} & 0.0054 \text{ 千克分子} \\ \text{灰: 10.40\%} & \left\{ \begin{array}{l} \text{灰} & 2.080 \text{ 公斤} \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right. \end{cases}$
3. 热载体组成 $\begin{cases} \text{C} & Y = 66.47S_0 \text{ 千克分子} \\ T_2 = 1100^\circ\text{C} & \left\{ \begin{array}{l} \text{灰} & 104S_0 \text{ 公斤} \end{array} \right. \end{cases}$
4. 返气组成 $\begin{cases} \text{CO} & z_1 \text{ 千克分子} \\ T_7 = 200^\circ\text{C} & \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 & d_1 \text{ 千克分子} \\ \text{H}_2 & h_1 \text{ 千克分子} \\ \text{H}_2\text{O} & w_1 \text{ 千克分子} \end{array} \right. \end{cases}$
5. 出口焙砂 $\begin{cases} \text{Fe}^\circ & 0.9027 \text{ 千克分子} \\ T_3 = 1000^\circ\text{C} & \left\{ \begin{array}{l} \text{FeO} & 0.1003 \text{ 千克分子} \\ \text{脉石} & 22.8 \text{ 公斤} \end{array} \right. \end{cases}$
6. 出口载体 $\begin{cases} \text{C} & \text{千克分子} \\ T_4 = 1000^\circ\text{C} & \left\{ \begin{array}{l} \text{灰} & (104S_0 + 2.08) \text{ 公斤} \end{array} \right. \end{cases}$
7. 出口废气 $\begin{cases} \text{CO} & z \text{ 千克分子} \\ T_5 = 1000^\circ\text{C} & \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 & d \text{ 千克分子} \\ \text{H}_2 & h \text{ 千克分子} \\ \text{H}_2\text{O} & w \text{ 千克分子} \end{array} \right. \end{cases}$

根据上述条件得下述六个方程

物料平衡

$$\text{C} \quad y + 1.447 + 0.5z + 0.5d = x + z + d \quad (1)$$

$$\text{O} \quad 0.317 \times 3 + 0.369 + 0.5z + 2 \times 0.5d + w_1 + 0.0054 = 0.1003 + z + 2d + w \quad (2)$$

$$\text{H} \quad h + 0.472 + 0.0108 + w = 2h + 2w \quad (3)$$

反应平衡

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad K_1 = dh/zw \quad (4)$$

$$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe}^\circ + \text{CO}_2 \quad K_2 = d/z \quad (5)$$

热平衡

利用热焓进行计算

$$\Sigma H_1 + \Sigma H_2 + \Sigma H_6 + \Sigma H_7 = \Sigma H_3 + \Sigma H_4 + \Sigma H_5 \quad (6)$$

$$\Sigma H_1 = 0.317 \times (-193.401) + 0.369 \times (-62.25) + 22.8 \times 0.21 \times 25 \times 10^{-3}$$