



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

А.Н. Смирнов
М.А. Шерстобитов
С.В. Юдина

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

*Методические указания для студентов по дисциплине «Физическая
химия металлургических процессов»*

Магнитогорск
2013

Рецензенты:

Кандидат технических наук, старший менеджер ОАО «ММК»

С.М. Шерстобитов

Кандидат технических наук,

доцент кафедры промышленной экологии и безопасности
жизнедеятельности,

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова»

А.Ю. Перятинский

Авторы: Смирнов А.Н., Шерстобитов М.А., Юдина С.В.

Термодинамика процессов горения топлива [Электронный ресурс] : методические указания для студентов по дисциплине "Физическая химия металлургических процессов" / Андрей Николаевич Смирнов, Михаил Афанасьевич Шерстобитов, Светлана Владимировна Юдина ; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (0,18 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Методические указания предназначены для изучения дисциплины «Физическая химия металлургических процессов». Методические указания включают в себя основные положения термодинамики процессов горения топлива, определение термодинамических характеристик и равновесного состава газа. Указания разработаны для студентов следующих направлений:

150400.62 Металлургия. Металлургия черных металлов. Степень – бакалавр техники и технологии. Область профессиональной деятельности: процессы переработки руд и других материалов с целью получения концентратов, процессы получения металлов и сплавов, металлических изделий требуемого качества, а также процессы обработки, при которых изменяются химический состав и структура металлов (сплавов) для достижения определенных свойств.

221700.62 Стандартизация и метрология. Стандартизация и сертификация (в химической промышленности). Степень – бакалавр техники и технологии. Область профессиональной деятельности: установление, реализация и контроль выполнения норм, правил и требований к продукции (услуге), технологическому процессу ее разработки, производства, применения (потребления) и метрологическому обеспечению, нацеленных на высокое качество и

безопасность продукции (услуги), высокую экономическую эффективность для производителя и потребителя.

240100.62 Химическая технология. Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов. Степень – бакалавр техники и технологии. Область профессиональной деятельности: методы, способы и средства получения веществ и материалов с помощью физических, физико-химических и химических процессов, производство на их основе изделий различного назначения; создание, внедрение и эксплуатацию промышленных производств основных неорганических веществ, строительных материалов, продуктов основного и тонкого органического синтеза, полимерных материалов, продуктов переработки нефти, газа и твердого топлива, лекарственных препаратов, энергонасыщенных материалов и изделий на их основе.

УДК 541.1

- © Смирнов А.Н., Шерстобитов М.А., Юдина С.В., 2013
- © ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», 2013

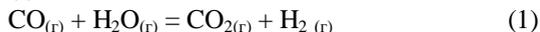
ВВЕДЕНИЕ

Свойства газовой фазы в различных металлургических системах определяются ее составом и развитием реакций взаимодействия компонентов газовой фазы с кислородом, углеродом и другими элементами, которые могут переходить в состав газовых молекул.

Определение равновесного состава газовых смесей при высоких температурах производится на основе термодинамического анализа отдельных реакций между компонентами газовой смеси и учета общего равновесия в сложной системе.

ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАНИЯ

Задача №1. Для реакции водяного газа:



определить возможное направление реакции и равновесный состав газа при соответствующих температурах и составе исходной смеси (табл. 1).

Уравнение зависимости константы равновесия от температуры имеет вид:

$$\lg K_p = -\frac{1913}{T} - 1,75 \quad (2)$$

Определить аналитически и графически температуру при которой исходная смесь будет находиться в равновесии.

Задача №2. Для реакции:



уравнение зависимости константы равновесия от температуры имеет вид:

$$\lg K_p = -\frac{8916}{T} + 9,11 \quad (4)$$

определить равновесный состав газа в зависимости от температуры и давления (табл. 2). Полученные значения представить в виде таблицы и графика.

Таблица 1

Температура и состав исходной смеси для реакции водяного газа
(исходные данные для задачи №1)

Вариант	Температура $^{\circ}\text{C}$					Состав исходной газовой смеси			
						%CO	%H ₂ O	%CO ₂	%H ₂
1	500	600	700	800	900	5	15	35	45
2	550	650	750	850	950	10	20	40	30
3	1000	1050	1100	1150	1200	15	25	45	15
4	500	600	750	850	950	20	30	40	10
5	700	800	900	1150	1200	30	20	10	40
6	500	600	700	800	900	40	25	15	20
7	550	650	750	850	950	25	25	25	25
8	1000	1050	1100	1150	1200	15	35	45	5
9	500	600	750	850	950	65	15	10	10
10	700	800	900	1150	1200	35	35	20	10
11	500	550	750	900	1100	5	10	25	60
12	600	750	950	1050	1200	70	10	10	10
13	800	850	900	950	1050	75	10	10	5
14	700	900	1000	1100	1200	50	30	12	8
15	550	700	850	1000	1150	28	22	25	25
16	500	550	750	900	1100	25	25	10	40
17	600	750	950	1050	1200	13	17	27	43
18	800	850	900	950	1050	43	23	14	20
19	700	900	1000	1100	1200	30	20	10	40
20	550	700	850	1000	1150	0	0	75	25
21	500	600	750	850	950	80	20	0	0
22	700	800	900	1150	1200	5	15	35	45
23	500	550	750	900	1100	10	20	40	30
24	600	750	950	1050	1200	15	25	45	15
25	700	800	900	1150	1200	10	10	10	70
26	500	600	700	800	900	15	15	15	55
27	550	650	750	850	950	20	20	20	40
28	1000	1050	1100	1150	1200	13	33	13	41
29	500	600	750	850	950	17	17	17	49
30	700	800	900	1150	1200	5	10	25	60
31	700	800	900	1000	-	23	27	20	30

Таблица 2

Значение температуры и давления для реакции $C_{(r)} + CO_{2(r)} = 2CO_{(r)}$
(исходные данные для задачи №2)

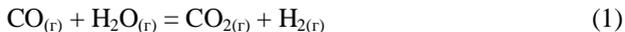
Вариант	Температура $^{\circ}C$					Давление (атм.)		
	500	600	700	800	900	0,5	1,5	3,5
1	500	600	700	800	900	0,5	1,5	3,5
2	550	650	750	850	950	1,0	2,0	4,0
3	1000	1050	1100	1150	1200	1,5	25	45
4	500	600	750	850	950	20	30	40
5	700	800	900	1150	1200	3,0	40	110
6	500	600	700	800	900	40	25	15
7	550	650	750	850	950	25	0,25	2,5
8	1000	1050	1100	1150	1200	10,5	35	45
9	500	600	750	850	950	0,65	1,5	10
10	700	800	900	1150	1200	3,5	35	20
11	500	550	750	900	1100	5,0	10	125
12	600	750	950	1050	1200	70	10	15
13	800	850	900	950	1050	7,5	10	30
14	700	900	1000	1100	1200	0,5	3,0	12
15	550	700	850	1000	1150	2,8	22	25
16	500	550	750	900	1100	25	2,5	10
17	600	750	950	1050	1200	1,3	17	27
18	800	850	900	950	1050	4,3	23	14
19	700	900	1000	1100	1200	30	20	10
20	550	700	850	1000	1150	0,1	1,0	7,5
21	500	600	750	850	950	0,80	2,0	10
22	700	800	900	1150	1200	5,0	1,5	0,35
23	500	550	750	900	1100	1,0	20	40
24	600	750	950	1050	1200	1,5	25	45
25	700	800	900	1150	1200	1,0	10	0,30
26	500	600	700	800	900	0,15	1,5	15
27	550	650	750	850	950	2,0	20	12
28	1000	1050	1100	1150	1200	1,3	33	13
29	500	600	750	850	950	1,7	17	10
30	700	800	900	1150	1200	5,0	10	25
31	402	579	690	829	936	0,5	1,0	3,5

ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЯ

Пример выполнения расчетно – графической работы № 1 (вариант 31)

Задача №1:

РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ ГАЗА В РЕАКЦИИ ВОДНОГО ГАЗА:



Данная реакция имеет место во многих процессах горения топлива, определяя в значительной степени состав газа в доменной печи при взаимодействиях водяного пара с коксом при мокром и сухом тушении.

Равновесие реакции количественно характеризуется константой равновесия:

$$K_{P(1)} = \left[\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right]_{\text{равн}} = \left[\frac{\% \text{CO}_2 \cdot \% \text{H}_2}{\% \text{CO} \cdot \% \text{H}_2\text{O}} \right]_{\text{равн}} \quad (2)$$

Данная система трехкомпонентная и однофазная, поэтому:

$$C = k - f + n = 3 - 1 + 1 = 3$$

Значит, равновесный состав газа зависит от трех факторов: температуры Т и двух исходных концентрации.

Константа равновесия реакции может быть рассчитана по эмпирическому уравнению:

$$\lg K_p = \frac{1913}{T} - 1,75 = \frac{1913}{t + 273} - 1,75 \quad (3)$$

$$K_{P(1)} = 10^{\frac{1913}{t+273} - 1,75} \quad (4)$$

По условию задачи известен исходный состав газа:

23% CO, 27% H₂O, 20% CO₂, 30% H₂.

Значит, в 100 моль исходного газа содержалось такое же количество моль каждого компонента:

$$n_i = \% i$$

Допустим, что при некоторой температуре t°C реакция возможна в прямом направлении и к моменту достижения равновесия прореагирует Х моль CO с Х моль H₂O, и появилось Х моль H₂ и Х моль CO₂. Тогда при равновесии количества молей газов (об.%)

$$\begin{array}{ll} (23-X) \text{ моль CO} & (27-X) \text{ моль H}_2\text{O} \\ (20+X) \text{ моль CO}_2 & (30+X) \text{ моль H}_2 \end{array}$$

$$K_{P(1)} = \frac{(20 + X) \cdot (30 + X)}{(23 - X) \cdot (27 - X)} \quad (5)$$

Решая уравнение (5) относительно X при различных температурах, получаем два значения корня уравнения, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Расчетные данные

t °C	Kp	X ₁ моль	X ₂ моль	% CO	% H ₂ O	% CO ₂	% H ₂
700	1,645	3,24	202	19,8	23,7	23,2	33,2
800	1,080	0,67	1322	22,3	26,3	20,7	30,7
900	0,760	-1,46	-365	24,5	28,5	18,5	28,5
1000	0,566	-3,23	-177	26,2	30,2	16,8	26,2

Из таблицы следует, что только корень X₁ имеет физический смысл. По знаку этого корня оцениваем возможные направления реакции при каждой температуре. Отрицательные значения вызваны протеканием реакции влево. Направление процесса можно определить по известному уравнению изотермы Вант - Гоффа:

$$\Delta G_T^0 = RT (\ln P_p - \ln K_p) \quad (6)$$

$$P_{P(1)} = \left(\frac{\% CO_2 \cdot \% H_2}{\% CO \cdot \% H_2O} \right)_{исх} = \frac{30 \cdot 20}{23 \cdot 27} = 0,966$$

При 700, 800 °C реакция	Kp > Pr	ΔG < 0 , прямая (слева направо)
При 900, 1000 °C реакция	Kp < Pr	ΔG > 0 , обратная (справа налево)

Температура, при которой исходная смесь находится в равновесии:

$$t_{равн} = \frac{1913}{\lg P_{(1)} + 1,75} - 273 = \frac{1913}{\lg 0,966 + 1,75} - 273 = 829^0 C \quad (7)$$

Таблица 1 иллюстрирует влияние температуры на равновесный состав газа. Повышение температуры вызывает увеличение концентрации исходных веществ, т.е. равновесие смещается в обратном направлении (справа налево). Это характерно для экзотермических реакций.

Оценим среднее значение теплового эффекта реакции:

$$\lg K_{P(1)} = -\frac{\overline{\Delta H}}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{\overline{\Delta S}}{2,3 \cdot R} \quad (8)$$

С учетом уравнения (3), получаем:

$$\overline{\Delta H} = -1913 \cdot 2,3 \cdot 8,31 = -36563 \text{ Дж}$$

$$\overline{\Delta S} = -1,75 \cdot 2,3 \cdot 8,31 = -33,5 \text{ Дж/К}$$

Равновесная температура для исходной смеси может быть найдена и графически:

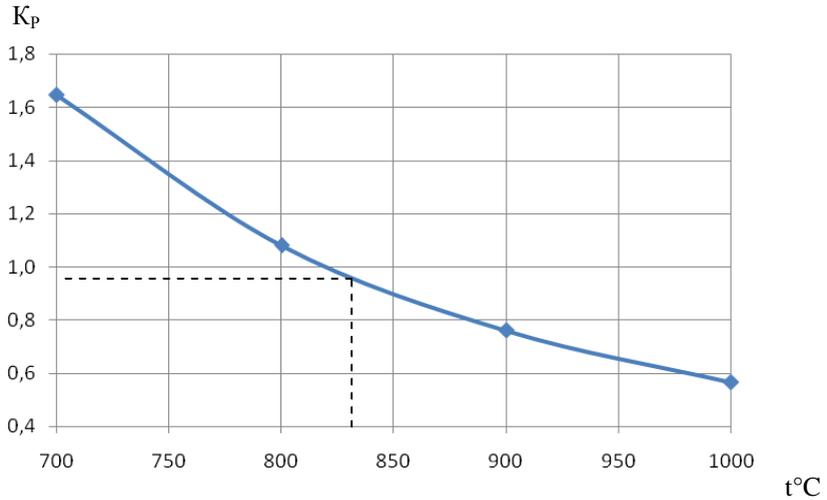


Рис. 1. К определению равновесной температуры

Задача №2:

Равновесный состав газа в реакции: $C_{(т)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$ (1)

Данная реакция имеет место во всех процессах взаимодействия газовой фазы с твердым углеродом в коксохимическом производстве и металлургии. Поскольку система двухкомпонентная и двухфазная, то вариантность по правилу фаз Гиббса равна:

$$C = k - f + n = 2 - 2 + 2 = 2$$

т.е. равновесный состав зависит от двух параметров температуры T и давления P .

$$\%CO_{\text{равн.}} = \Phi(T, P)$$

$$K_{P(1)} = \left[\frac{P_{CO}^2}{a_C \cdot P_{CO_2}} \right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{P_{CO}^2}{1 \cdot P_{CO_2}} \right]_{\text{равн.}} = \frac{(\%CO)^2}{\%CO_2} \cdot \frac{P}{100} \quad (2)$$

Уравнение зависимости константы равновесия от температуры для реакции (1) имеет вид:

$$\lg K_p = -\frac{8916}{T} + 9,11$$

Тогда

$$K_{P(1)} = 10^{\frac{-8916}{T} + 9,11} \quad (3)$$

$$\text{Пусть } \%CO + \%CO_2 = 100\% \quad (4)$$

Преобразуем уравнение (2) к стандартному виду квадратного уравнения, получим:

$$P \cdot \%CO^2 + K_p \cdot 100\%CO - 100^2 \cdot K_p = 0 \quad (5)$$

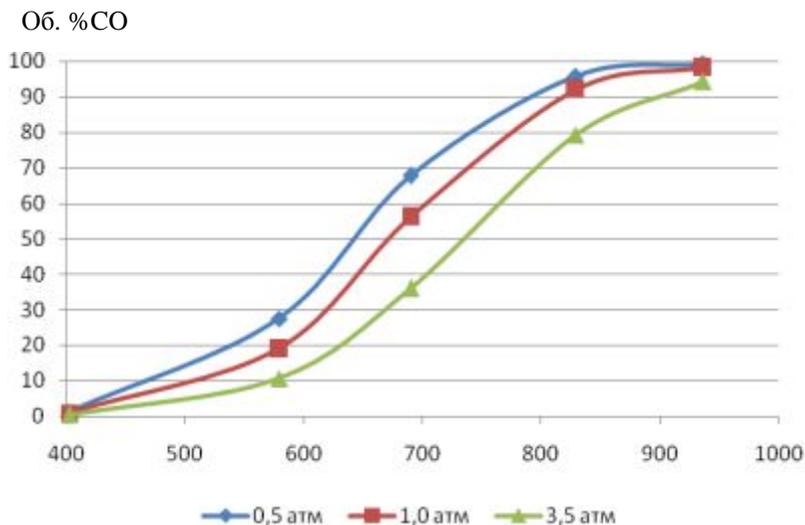
Решая это квадратное уравнение относительно $\%CO$, находим состав газа при разных давлениях (табл. 2).

Таблица 2

Равновесный состав газа

t°С	Kp	Об. %CO при давлениях (атм)		
		0,5	1,0	3,5
402	0,0001	1,26	0,89	0,48
579	0,0445	27,5	19,0	10,7
690	0,7152	67,8	56,1	36,1
829	10,53	95,7	92,0	79,2
936	54,74	99,1	98,2	94,3

Данные расчета представлены на рис.2.



$t^{\circ}\text{C}$

Рис. 2. Равновесный состав газа при разных давлениях

Из таблицы 2 и рисунка 2 следует, что повышение температуры вызывает увеличение %CO, т.е. смещение равновесия реакции вправо, что характерно для эндотермических процессов.

$$\overline{\Delta H} = + 8916 \cdot 2,3 \cdot 8,31 = 170411 \text{ Дж}$$

Увеличение давления смещает равновесие влево, т.к. в этом направлении уменьшается число моль газов.

На рис. 2 изобары %CO = $f(T)$ делят поле графика на две части: левую и правую от изобары. В каждой из этих частей равновесие реакции отсутствует и возможно необратимое протекание процесса или реакции вправо (в правой части) и в левой части в обратном направлении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989. 392 с.
2. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 288 с
3. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986. 463 с.
4. Гольдштейн Н.Л. Краткий курс физической химии металлургических процессов. Магнитогорск, 2009. 338 с.

Учебное текстовое электронное издание

**Смирнов Андрей Николаевич
Шерстобитов Михаил Афанасьевич
Юдина Светлана Владимировна**

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

Методические указания для студентов по дисциплине «Физическая химия металлургических процессов»

Издается полностью в авторской редакции
0,18 Мб
1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2013 год
ФГБОУ ВПО «МГТУ»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра химической технологии неметаллических материалов и
физической химии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru