

焦炉荒煤气物性参数的研究

岳益锋,张忠孝,胡广涛

(上海理工大学 能源与动力工程学院,上海 200093)

摘要:为了解决焦炉荒煤气显热回收传热计算中物性参数缺乏的问题,在简单介绍了焦炉煤气的实际组成和热工计算用焦炉煤气组成的前提下,研究了常压下焦炉煤气黏度、导热系数和比热容3个物性参数。采用热工计算用煤气组分,分别选用合适的数学模型对焦炉煤气的物性参数进行分析与计算,推导出焦炉煤气物性参数的计算公式。结果表明:焦炉煤气黏度、导热系数、比热容这三者的计算值与文献值最大偏差分别为-4.02%,-4.88%,-4.89%,表明数学模型可以用在工程计算中。

关键词:焦炉煤气;显热回收;物性参数;热工计算;数学模型

中图分类号:TD849;TQ522

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2012)04-0061-04

Thermophysical properties of coke oven gas

YUE Yi-feng, ZHANG Zhong-xiao, HU Guang-tao

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The lack of thermal physical parameters leads to inaccurate heat transfer computation of sensible heat recovery of coke oven gas. Introduce the practical and thermophysical calculation composition of coke oven gas, analyse the viscosity, thermal coefficient, specific heat capacity of coke oven gas. Adopting thermophysical calculation composition, test and analyse the physical properties of coke oven gas by optimal mathematical model, deduce the computational formula of thermophysical properties of coke oven gas. Compare with literature value, the maximum deviation of viscosity, thermal coefficient, specific heat capacity of coke oven gas is -4.02 percent, -4.88 percent, -4.89 percent, which means the mathematical model could be used in engineering calculation.

Key words: coke oven gas; sensible heat recovery; thermophysical properties; thermophysical calculation; mathematical model

焦炉荒煤气带出的显热占焦炉输入热量的30%以上,对其回收利用一直是国内焦化行业主要的研究课题^[1],中国目前主要采用加装受热面的方式回收这部分余热^[2]。传热计算数据是余热回收装置受热面布置的主要参考数据,焦炉煤气热物性参数的准确性是保证传热计算准确性的前提。由于

焦炉工作环境为高温且焦炉煤气易燃易爆,对其进行实地测量不现实,因此有必要建立合适的数学模型预测其热物性参数。本研究以焦炉煤气为对象,选用合适的物性参数计算方法,通过比较计算结果与文献数据,检验所选方法应用于焦炉煤气物性参数计算的可行性。

收稿日期:2012-05-19 责任编辑:宫在芹

作者简介:岳益锋(1986—),男,河南郑州人,硕士研究生,主要从事余热回收和节能技术的研究。

引用格式:岳益锋,张忠孝,胡广涛.焦炉荒煤气物性参数的研究[J].洁净煤技术,2012,18(4):61-64.

1 焦炉煤气组成

焦炉煤气是由可燃成分 H_2 、 CO 、 CH_4 、 C_mH_n 和惰性气体成分 CO_2 、 N_2 等组成的混合物。表 1 为焦炉煤气的实际组成^[3]，表 2 为热工计算的焦炉煤气组成成分^[3]。

表 1 焦炉煤气实际组成(体积分数) %

H_2	CH_4	CO	C_mH_n	CO_2	N_2	O_2
55~60	23~27	5~8	2~4	1.5~3.0	3~7	0.3~0.8

表 2 热工计算用焦炉煤气组成(体积分数) %

H_2	CH_4	CO	C_mH_n	CO_2	N_2	O_2
59.5	25.5	6.0	2.2	2.4	4.0	0.4

本文在进行有关焦炉煤气热物性参数计算时，采用表 2 中的焦炉煤气成分数据。其中 C_mH_n 按 80% 的 C_2H_4 和 20% 的 C_6H_6 进行计算^[3]。

2 焦炉煤气物性参数计算方法

2.1 常压下焦炉煤气黏度的计算

常压下混合气体黏度可根据各组分的纯物质黏度、相对分子量及摩尔分数，按照一定的混合规则求得。其计算主要有 2 种途径：一种是半理论算法，基于严格的 Chapman - Enskog 动力论，选用不同的结合因子进行计算。如 Wlike 法、Herning - Zipperer 近似法、童景山法、Brokaw 近似法^[4]等；另一种是利用对比态原理(CSP)，应用物质的临界态参数推算混合气体的黏度，如 Dean - Stiel 法^[4]、Lucas 规则^[5-6]及 Chung 规则^[7-8]等。当已知所有组分的临界参数数据时，应用 Lucas 规则和 Chung 规则都可以得到较高的计算精度(平均误差 0.5%~1.5%)，且在不需要低压气体黏度数据的情况下，均可用于非极性和极性化合物黏度的计算。只不过 Chung 规则只适合于低对比稳定的($T_r < 0.5$)情况^[4]。

焦炉煤气的温度较高(100~800℃)，其对比温度 T_r 为 3.86~11.09，因此采用 Lucas 规则进行常压下焦炉煤气黏度的计算。表 3 为焦炉煤气各组分的

临界参数^[9]。

表 3 焦炉煤气各组分的临界参数

组分	临界温度 T_{cm}/K	临界压力 P_{cm}/MPa	临界压缩系数 Z_c	分子量 M	偶极矩 M_p/D
H_2	33.2	1.297	0.305	2.016	0
CH_4	190.6	8.096	0.288	16.043	0
CO	132.9	3.496	0.295	28.010	0.1
C_2H_4	282.4	5.040	0.276	28.050	0
C_6H_6	562.1	4.894	0.265	78.108	0
CO_2	304.2	7.376	0.274	44.010	0
N_2	126.2	3.394	0.290	28.016	0
O_2	154.9	5.043	0.288	31.999	0

焦炉煤气的临界温度 T_{cm} 、临界压力 P_{cm} 、对比温度 T_{rm} 、分子极性校正因子 F_{pm}^0 、量子效应校正因子 F_{Qm}^0 的计算公式为

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot T_{ci} \quad (1)$$

$$P_{cm} = \frac{R(\sum_{i=1}^n x_i \cdot Z_{ci}) \cdot T_{cm}}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot V_{ci}} \quad (2)$$

$$T_{rm} = T/T_{cm} \quad (3)$$

$$F_{pm}^0 = \sum_{i=1}^n x_i \cdot F_{pi}^0 \quad (4)$$

$$F_{Qm}^0 = (\sum_{i=1}^n x_i \cdot F_{Qi}^0) \cdot A \quad (5)$$

A 表示混合物中高分子量组分含量对量子效应校正因子 F_{Qm}^0 的影响，下标 H 为高分子量组分， L 为低分子量组分，则当 $M_H/M_L > 9$ 且 $0.05 < x_H < 0.7$ 时：

$$A = 1 - 0.01 \times (M_H/M_L)^{0.87} \quad (6)$$

其它情况 $A = 1$ 。

混合气体各组分 F_{pi}^0 的计算，需要先求各组分的对比偶极距 μ_{ri}

$$\mu_{ri} = 52.46 \times (\mu_{pi}^2 \cdot P_{ci}) / T_{ci}^2 \quad (7)$$

则 F_{pi}^0 值为

$$F_{pi}^0 = \begin{cases} 1 & (0 \leq \mu_{ri} < 0.022) \\ 1 + 30.55(0.292 - Z_{ci})^{1.72} & (0.022 \leq \mu_{ri} < 0.075) \\ 1 + 30.55(0.292 - Z_{ci})^{1.72} \times |0.96 + 0.1(T_{ri} - 0.7)| & (0.075 \leq \mu_{ri}) \end{cases} \quad (8)$$

对于量子气体(He, H₂ 和 D₂) ,量子效应校正因子 F_{Qi}^0 的计算式为

$$F_{Qi}^0 = 1.22Q^{0.15} \{ 1 + 0.00385 [(T_{ri-12})^2]^{1/M_i} \cdot \text{Sign}(T_{ri} - 12) \} \quad (9)$$

式中,对于 He, $Q = 1.38$; 对于 H₂, $Q = 0.76$; 对于 D₂, $Q = 0.52$ 。其中 $\text{Sign}(T_{ri} - 12)$ 用“+”或“-”是决定于变量是大于零还是小于零。

求得 $T_{cm}, P_{cm}, T_{rm}, F_{pm}^0, F_{Qm}^0$ 后,便可利用公式(10)和(11)求得低压下混合气体黏度 μ_m^0 (单位为 μP , $1 \mu\text{P} = 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{s}$)。

$$\mu_m^0 \cdot \xi = [0.807T_{rm}^{0.618} - 0.357\exp(-0.449T_{rm}) + 0.340\exp(-4.058T_{rm}) + 0.018] \cdot$$

$$F_{pm}^0 \cdot F_{Qm}^0 \quad (10)$$

$$\xi = 0.176 \cdot [T_{cm} / (M_{cm}^3 \cdot P_{cm}^4)]^{1/6} \quad (11)$$

2.2 常压下焦炉煤气导热系数 λ_m^0 的计算

导热系数反映了物质的热传导能力,其定义为单位时间内,在温度梯度为 1 K/m 下通过单位面积的热量。一般来说导热系数受温度的影响较大,气体的导热率随温度的升高而增大,在受热面的传热计算中,混合气体的导热系数对混合气体侧对流放热系数影响较大,因此高温常压下焦炉煤气导热系数的准确计算是建立受热面传热计算模型的关键。

关于常压下混合气体导热系数的计算式,国内外学者提出了很多种形式,其中多数均可转换成 Wassiljewa 方程的基本形式,其中常用的主要有 Mason-Saxena 法, Lindsay-Bromley 法, Ribblett 经验式,基于 Sutherland 模型的童景山法^[4]等。其中基于 Sutherland 模型的童景山法根据 60 对气体混合物的 200 个数据点进行计算,该方法的平均误差为 2.1%,适合含 H₂ 的混合物,且特别适合相对分子量相差悬殊含有极性组分的气体。

本文采用基于 Sutherland 模型的童景山法进行常压气体混合物导热系数 λ_m^0 的计算。常压下气体混合物的导热系数 λ_m^0 可按式(12)进行计算

$$\lambda_m^0 = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i}{1 + \sum_{j=1}^n G_{ij}^* \cdot \frac{x_j}{x_i}} \quad (12)$$

式中 λ_m^0 为常压气体混合物导热系数; λ_i 为组分的导热系数; x_i 和 x_j 分别为组分 i 和 j 的摩尔分数, G_{ij}^* 为结合参数。

岳益锋等:焦炉荒煤气物性参数的研究

$$G_{ij}^* = \varepsilon_{ij} \cdot \phi_{ij} = \varepsilon_{ij} \frac{1}{4} \left(\frac{M_{ij}}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \times \left\{ 1 + \left[\left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right) \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1 + \frac{S_i}{T}}{1 + \frac{S_j}{T}} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \cdot \left(1 + \frac{S_{ij}}{T} \right) / \left(1 + \frac{S_i}{T} \right) \quad (13)$$

其中系数 ε_{ij} 为

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = \left(\frac{M_{ij}}{M_j} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (14)$$

式中 $M_{ij} = \frac{M_i + M_j}{2}$; $\bar{M}_{ij} = \sqrt{M_i \cdot M_j}$; μ_i, μ_j 为组分 i 和 j 的黏度; M_i, M_j 为组分 i 和 j 的相对分子量; S_i, S_j 为组分 i 和 j 的 Sutherland 常数,可按 $S_i = 1.47T_{bi}$ (T_{bi} 为组分 i 的沸点, K) 计算,对量子气体,如氦、氩、氙,直接取 $S = 79$; S_{ij} 为相互作用的 Sutherland 常数, $S_{ij} = C_s \sqrt{S_i \cdot S_j}$ 。对一般气体, $C_s = 1$, 对于含强极性组分,如氨、水蒸气等体系,则 C_s 取 0.733。

2.3 常压下焦炉煤气比热容 C_p' 的计算

比热容表示单位质量的物质每升高或降低 1 °C 所吸收或释放的热量,比热容是工程常用的基础数据之一,有定压比热容和定容比热容,由于通常难以做到定容,通常采用定压比热容作为计算数据。由于气体比热容的单位通常为 $\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{°C})$,而所查到的焦炉煤气各组分的比热容单位通常都是 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{°C})$,同时焦炉煤气各组分在标准状况下的密度很容易查到,故可以利用式(15)对其进行转化

$$C_{pi}^0 = \rho_i^0 C_{pi} \quad (15)$$

式中 C_{pi}^0 表示标准状况下 1m^3 气体温度升高或降低 1 °C 所吸收和释放的热量, $\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{°C})$; ρ_i^0 为 i 组分在标准状况下的密度, kg/m^3 ; C_{pi} 为 i 组分的定压比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{°C})$ 。

在已知气体混合物各组成气体体积分数及同温下定压比热容时,则气体混合物的理想气体比热容可按式(16)计算^[4]

$$C_p' = \sum_{i=1}^n x_i C_{pi} \quad (16)$$

式中 C_p' 为混合气体的理想定压比热容, x_i 为混合气体中 i 组分的相对体积分数, C_{pi} 为 i 组分的定压比热容。低压下真实气体混合物与理想气体混合物

一样,故焦炉煤气比热容可按上式计算。

3 物性参数计算值与文献值比较

假设文献中物性参数的数据为准确值,则物性参数的计算值与文献值之间的误差按式(17)进行计算:

$$\Delta\phi = \frac{\phi_{\text{计算值}} - \phi_{\text{文献值}}}{\phi_{\text{文献值}}} \times 100\% \quad (17)$$

表4 物性参数计算值与文献值对比

温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\mu \times 10^6 / (\text{kg} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1})$		偏差/ $\%$	$\lambda \times 10^2 / (\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1})$		偏差/ $\%$	$C_p / (\text{kJ} \cdot (\text{m}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1})$		偏差/ $\%$
	计算值	文献[10]值		计算值	文献[11]值		计算值	文献[3]值	
100	13.6	13.2	2.75	9.0	9.5	-4.88	1.356	1.424	-4.78
200	15.9	15.4	3.08	10.7	11.2	-4.26	1.420	1.466	-3.11
300	17.9	17.8	0.75	12.3	12.7	-3.47	1.499	1.514	-1.01
400	19.8	19.8	0.03	13.9	14.2	-1.98	1.575	1.561	0.90
500	21.5	21.6	-0.30	15.2	15.5	-2.01	1.648	1.612	2.25
600	23.1	23.5	-1.49	16.8	16.8	-0.01	1.718	1.643	4.54
700	24.7	25.4	-2.88	18.5	18.0	2.89	1.755	1.675	4.78
800	26.1	27.2	-4.02	20.0	19.1	4.53	1.801	1.717	4.89

由表4可以看出黏度计算值与文献值偏差最大为-4.02%,导热系数计算值与文献值偏差最大为-4.88%,定压比热容计算值与文献值偏差最大为-4.89%。物性参数计算值与文献值的偏差都在5%以内,符合情况良好,可以满足工程计算的需要。

4 结 语

焦炉荒煤气中含有焦油、苯等成分,鉴于其体积分数较小,本文没有考虑其对荒煤气物性参数的影响。在现有混合物热物性计算公式的基础上,结合文献数据,研究了荒煤气物性参数的计算方法,选择合适的数学模型,并将计算结果与文献数据进行对比,其偏差值都在5%以内。对比结果表明本文所采用的计算方法可以用于焦炉煤气显热回收的受热面传热计算。

参考文献:

- [1] 张政,郝鸿凌,杨东伟,等.焦炉上升管中荒煤气余热回收的结焦问题的研究[J].洁净煤技术,2012,18(1):79-82.
- [2] 张宇晨,孙业新.焦炉上升管荒煤气显热回收技术概述[J].冶金能源,2011,30(3):46-48.

式中 $\Delta\phi$ 为偏差值, $\phi_{\text{计算值}}$ 为相应的计算方法计算出的物性参数值, $\phi_{\text{文献值}}$ 为查文献数据得到的物性参数值。

采用所选方法得到的物性参数计算值与文献中查到的值进行对比,具体见表4。

- [3] 严文福,郑明东.焦炉加热调节与节能[M].合肥:合肥工业大学出版社,2005.
- [4] 童景山.流体热物性学—基本理论与计算[M].北京:中国石化出版社,2008.
- [5] Lucas K. Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry[M]. Frankfurt: DECHEMA, 1980.
- [6] Lucas K. Die Druckabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten—eine einfache Abschätzung[J]. Chemie Ingenieur Technik, 1981, 53(12):959-960.
- [7] Chung T H, Lee L L, Starling K E. Applications of kinetic gas theories and multiparameter correlation for prediction of dilute gas viscosity and thermal conductivity[J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1984, 23(1):8-13.
- [8] Chung T H, Ajlan M, Lee L L et al. Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1988, 27(4):671-679.
- [9] 卢焕章.石油化工基础数据手册[M].北京:化学工业出版社,1982.
- [10] 刘光启,马连湘,邢志有.化工物性算图手册[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [11] 石油化学工业部化工设计院.氮肥工艺设计手册理化数据[M].北京:石油工业出版社,1977.