

文章编号:1674-7607(2010)10-0772-05

中图分类号:TK121

文献标识码:A

学科分类号:470.30

多组分气体热物性参数的计算方法

常勇强, 曹子栋, 赵振兴, 刘宏

(西安交通大学 能源与动力工程学院, 西安 710049)

摘要:在现有工质热物性质计算公式的基础上,结合实验数据,研究了多组分气体热物性参数的计算方法,选择合适的计算模型,编制了计算多组分气体热物性参数的软件,并对采用该软件得到的计算结果与试验值进行了比较.结果表明:所确立的混合模型合理、可靠;通过编程计算多组分气体的热物性参数具有便捷、可靠、精度高的特点.

关键词:煤粉气化;多组分气体;热物性参数;计算模型

Calculation Method for Thermal Properties of Multi-component Gas

CHANG Yong-qiang, CAO Zi-dong, ZHAO Zhen-xing, LIU Hong

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: On the basis of the available calculation formula for thermal properties of the working medium, the calculation method for thermal properties of multi-component gas was studied according to the experimental data. Proper calculating model was selected, and calculating software for thermal properties of multi-component gas was compiled. The calculated results by the software were compared with the experimental values. Results show that the set up mixed model is reasonable and reliable. Using program to calculate the thermal properties of multi-component gas is readily, reliable, and has high accuracy.

Key words: pulverized coal gasification; multi-component gas; thermal properties; calculating model

煤粉气化作为整体煤气化联合循环(IGCC)发电技术的重要环节越来越受到各国的广泛关注,我国在煤气化技术方面也有迫切需求,所以对煤气化技术进行深入研究显得十分重要.煤气化的产物是高温高压的粗煤气,其成分包括CO, CO₂, CH₄, H₂, N₂, H₂S, COS, H₂O, SO₂, NO, N₂O, NO₂等.在对气化煤气的传热特性进行计算研究时,要用到混合气体的一些物性参数,而这些参数的计算费时费力,目前还没有这方面的计算软件,基于这个原因,笔者在现有工质热物性质计算公式的基础上,结合实验数据,研究了多组分气体热物性参数的计算方

法,并选择合适的计算模型,编制了计算多组分气体热物性参数的软件^[1].

1 气体物性参数计算

除水蒸气以外的气体成分的物性参数可以采用下面介绍的统一的计算模型进行计算.而水和水蒸气的物性比较复杂,需要采用IAPWS-IF1997标准进行单独的计算,将在第2节中予以介绍.

1.1 气体的黏度计算

在低压下压力对黏度的影响较小,可以忽略不计;而高压时压力对黏度有较大的影响,需要进行修

收稿日期:2010-05-07 修订日期:2010-05-24

基金项目:国家(863)高技术基金资助项目(2007AA05Z265)

作者简介:常勇强(1985-),男,河南郑州人,硕士研究生,研究方向为:IGCC及煤粉加压气化炉和煤气冷却装置热力特性.

电话(Tel.):15191421456;E-mail:chayoyi@163.com.

正. 通过计算对比压力 p_r 和对比温度 T_r , 并由图 1 来确定是否进行压力修正. 图 1 中给出了修正黏度的分界线, 分界线以上是稠气体, 需要进行压力修正; 分界线以下是稀气体, 不需要进行压力修正.

图 1 中: $p_r = p/p_c$, p_c 为临界压力; $T_r = T/T_c$, T_c 为临界温度.

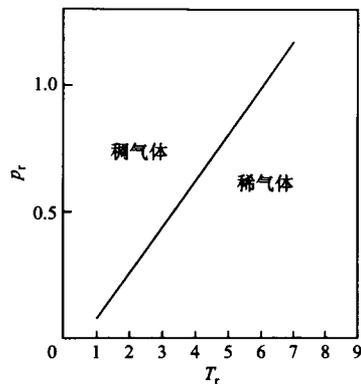


图 1 黏度修正分界线

Fig. 1 Dividing line of viscosity correction

1.1.1 低压下纯气体黏度的计算

低压下纯气体黏度的计算采用 Chung 等的计算方法:

$$\eta = 40.785 \frac{F_c (mT)^{0.5}}{V_c^{2/3} \cdot \Omega_v} \quad (1)$$

$$F_c = 1 - 0.2756\omega + 0.059035\mu_r^4 + k \quad (2)$$

式中: m 为摩尔质量, g/mol; T 为热力学温度, K; V_c 为临界体积, cm^3/mol ; ω 为偏心因子; μ_r 为无量纲偶极矩; k 是对缔合性物质, 如醇类和羧酸类的校正, 称为缔合因子.

$$\mu_r = 131.1 \frac{\mu_p}{(V_c T_c)^{0.5}} \quad (3)$$

式中: μ_p 为动力黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

1.1.2 高压下纯气体黏度的计算

高压下纯气体黏度的计算同样采用 Chung 等的计算方法. 本方法是推算低压气体黏度的 Chung 方法的扩展, 关联式为^[2]:

$$\eta = \eta^* \frac{36.344(mT_c)^{0.5}}{V_c^{2/3}} \quad (4)$$

式中: η 为黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

1.1.3 气体混合物的黏度

气体混合物的黏度可以通过各组分的纯物质黏度、相对分子质量及浓度, 根据一定的混合规则求得. 严格的 Chapman-Enskog 动力论可以推广用于计算多元气体混合物的黏度. 经简化, 略去二阶的影响, 则严格的数值解可近似地用级数表示:

$$\eta_m = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \eta_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (5)$$

式中: y_i 为组分 i 的浓度; η_i 为组分 i 的黏度; ϕ_{ij} 为组分 i 和 j 的结合因子. 较好的计算 ϕ_{ij} 的方法有 Lucas 法、Chung 法和童景山法等. 经过与实验数据比较, 笔者认为采用童景山法计算低压气体混合物黏度误差较小.

童景山等对 Sutherland 提出的气体混合物黏度方程中的结合因子作了较大修改, 从而推导出如下关联式:

$$\phi_{ij} = \epsilon_{ij} \phi_{ij}^* \quad (6)$$

其中相互作用参数 ϕ_{ij}^* 为

$$\phi_{ij}^* = \frac{1}{4} \left(\frac{M_{ij}}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \left[\left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right) \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1 + \frac{S_i}{T}}{1 + \frac{S_j}{T}} \right]^2 \right\} \frac{1 + \frac{S_{ij}}{T}}{1 + \frac{S_i}{T}} \quad (7)$$

式中: η_i, η_j 分别为组分 i 和 j 的黏度; M_i, M_j 分别为组分 i 和 j 的相对分子质量; S_i, S_j 分别为组分 i 和 j 的 Sutherland 数, 可按 $S = 1.47T_b$ (T_b 为正常沸点, K) 估算, 对量子气体, 如氦、氖、氢、氘, 直接取 $S = 79$; S_{ij} 为相互作用 Sutherland 常数, $S_{ij} = C_s \cdot \sqrt{S_i S_j}$, 对一般气体, 取 $C_s = 1$, 对于含强极性组分, 如氨、水蒸气等体系, 取 $C_s = 0.733$; 校正系数 ϵ_{ij} 是一个包含 M_i 和 M_j 的无量纲函数, 一般情况下它是一个大于 1 而又接近于 1 的数.

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji} = \left(\frac{M_{ij}}{M_{ji}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (8)$$

式中: $M_{ij} = \frac{M_i + M_j}{2}$, 为算术平均相对分子质量; $M_{ji} = \sqrt{M_i M_j}$, 为几何平均相对分子质量.

1.2 气体导热系数的计算

所有气体的导热系数都随压力的升高而增大, 虽然在中低压力下这种影响很小, 但在高压下压力的影响是显著不同的, 压力值从 0.1 kPa 扩展到 1 MPa 的区域, 导热系数大约每 0.1 MPa 增加 1%, 在高压时就要对导热系数进行修正.

1.2.1 低压下气体的导热系数

低压下纯气体的导热系数 λ 采用 Miller 等提出的多项式表示

$$\lambda = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (9)$$

式中: λ 为气体的导热系数; T 为热力学温度; A, B, C 及 D 的值通过文献[2]获得.

1.2.2 压力对气体导热系数的影响

虽然在低压和中压条件下, 压力对气体的导热

系数影响较小,但在高压下气体导热系数随压力升高而增大.文献[3]给出高压下导热系数的计算式:

$$\lambda = \frac{ad^{\frac{2}{3}}(e^{m_r} + b) \times 10^{-10}}{T_c^{\frac{1}{3}} Z_c^5 M^{\frac{1}{2}}} + \lambda^0 \quad (10)$$

式中: d 、 Z_c 分别为气体的相对密度和临界压缩因子; a 、 b 、 m 为常数,其值见表1; λ 、 λ_0 分别为加压和常压下气体的导热系数, $W/(m \cdot K)$.

表1 各常数值

Tab. 1 Values of all the constants

a	b	m	适用范围
14.000	-1.000	0.535	$P_r < 0.5$
13.100	-1.069	0.670	$0.5 < P_r < 2.0$
2.976	2.016	1.155	$2.0 < P_r < 2.8$

1.2.3 气体混合物的导热系数

迄今为止有许多关于混合气体导热系数的计算式,但其中多数采用了 Wassiljewa 方程的基本形式.程序中采用了童景山法.

$$\lambda_m = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i}{1 + \sum_{i=1}^n \phi_{ij} \frac{y_j}{y_i}} \quad (11)$$

式中: λ_m 为气体混合物的导热系数; λ_i 为组分 i 的导热系数; y_i 、 y_j 为组分 i 和 j 的浓度; ϕ_{ij} 见式(6).

1.3 气体比定压热容的计算

气体混合物的比定压热容为:

$$c_p = \sum y_i \cdot c_{p_i} \quad (12)$$

式中: c_p 为气体混合物的比定压热容, $kJ/(kmol \cdot K)$; c_{p_i} 为组分 i 的比定压热容, $kJ/(kmol \cdot K)$.

(1) 气体在低压下的比定压热容 c_p 可用拟合方程式计算^[4]

$$c_{p_i} = B_i + 2C_i T + 3D_i T^2 + 4E_i T^3 + 5F_i T^4 \quad (13)$$

式中: B_i 、 C_i 、 D_i 、 E_i 、 F_i 为纯物质气体 i 的各常数值.

在低压时,可将气体混合物看作理想气体,所以

$$c_p - c_v = R \quad (14)$$

式中: c_v 为气体的比定容热容.

(2) 在高压下,真实气体的比定容热容和比定压热容与理想气体的值差别很大,根据热力学分析可推导出高压下的比定容热容为:

$$c_v = c_v^0 + \int_0^p -\frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2} \right)_p d\rho \quad (15)$$

式中: c_v 为高压下的比定容热容; c_v^0 为低压下的比定容热容; ρ 为气体密度.

高压下比定压热容与比定容热容之差为:

$$c_p - c_v = \frac{T}{\rho^2} \frac{\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T^2} \quad (16)$$

将式(13)、(14)、(15)代入 RKS 方程:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (17)$$

即可求出高压下的比定压热容.

1.4 焓值的计算

单组分焓值可由完全气体的热力学关系作为比热容的函数式得到:

$$h_i = \int_0^T c_{p_i} dT = B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 + F_i T^5 \quad (18)$$

气体混合物的焓值为:

$$h = \sum y_i \cdot h_i \quad (19)$$

1.5 普朗特数的计算

气体的普朗特数可按式计算:

$$Pr = \mu \cdot c_p / \lambda \quad (20)$$

式中: μ 、 c_p 、 λ 分别为纯气体或混合气体的动力黏度、比定压热容和导热系数.

2 水和水蒸气的物性计算

2.1 关于 IAPWS—IF1997 公式

IAPWS—IF1997 公式作为最新的并且得到国际承认的水和水蒸气热力性质计算公式,对实际工程设计和研究有许多很有意义的优点.其适用范围更广泛,在 IFC1967 公式适用范围的基础上,增加了在研究和生产中渐渐用到的低压高温区. IAPWS—IF1997 公式适用范围: $273.15 \text{ K} \leq T \leq 1\ 273.15 \text{ K}$, $p \leq 200 \text{ MPa}$; $1\ 273.15 \text{ K} \leq T \leq 2\ 273.15 \text{ K}$, $p \leq 10 \text{ MPa}$ ^[5].

2.2 IAPWS—IF1997 公式的计算模型

IAPWS—IF1997 公式的分区分见图 2.

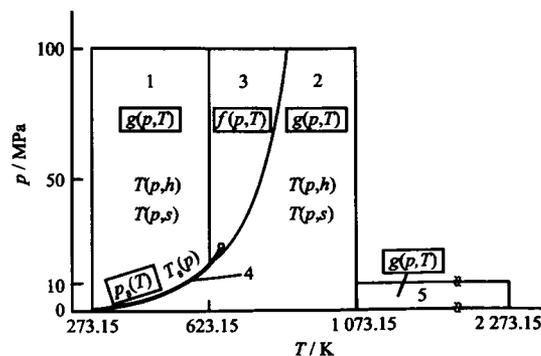


图2 IAPWS—IF1997 公式的分区分

Fig. 2 Water vapor partitions of IAPWS—IF1997

由图 2 可知, IAPWS—IF1997 公式在 1 区和 2

区采用吉布斯自由焓 $g(p, T)$, 在 3 区采用亥姆霍兹自由能 $f(p, T)$, 在 4 区 (饱和线) 采用饱和压力 $p_s(T)$ 公式, 在 5 区 (高温区) 采用吉布斯自由焓 $g(p, T)$. 这 5 个公式被称为 IAPWS-IF1997 基本方程.

各个区域的基本公式可以表示为:

分区 1, $\gamma(\pi, \tau) = g(p, T)/RT$

分区 2, $\gamma(\pi, \tau) = \gamma^0(\pi, \tau) + \gamma^1(\pi, \tau) =$

$g(p, T)/RT$

分区 3, $\Phi(\delta, \tau) = f(p, T)/RT$

分区 4, $p_s(T)$

分区 5, $\gamma(\pi, \tau) = \gamma^0(\pi, \tau) + \gamma^1(\pi, \tau) =$

$g(p, T)/RT$

除了基本方程以外, IAPWS-IF1997 公式还在 1 区、2 区和 4 区提供了导出方程, 即用于 1 区和 2 区的方程 $T(p, h)$, $T(p, s)$ 和用于 4 区的方程 $T_s(p)$. 采用导出方程计算的结果与采用基本方程相比在计算精度上具有很好的一致性. 在 1 区和 2 区已知 (p, h) 或 (p, s) , 在 4 区已知 p 可直接采用导出方程求解其他热力性质而不必迭代. 例如, $T(p, h)$, $h(p, s)$, $h'(p)$ 可直接采用导出方程或联合相应的基本方程求解, 而 $h(p, s)$ 则可通过关联式 $h[p, T(p, s)]$ 求得. 因此, 采用导出方程计算热力性质可减少迭代计算的复杂性, 缩短计算时间. 此外, IAPWS-IF1997 公式已经耦合到通用和科学用水和水蒸气性质计算公式 IAPWS-IF1995 中.

水蒸气的物性计算采用了调用动态链接库的形式. 动态链接库有隐式和显式 2 种装载方式. VB 中隐式加载不需要接入库, 只需在模块代码的声明部分增加 Declare 语句, 声明需调用的函数在外部动态链接库中. 如下面调用在一定温度和压力条件下求比体积的 Declare 语句:

```
Public Declare Sub PT2V97 Lib "WASPCN.dll" (ByVal P As Double, ByVal T As Double, ByRef V As Double, ByRef Range As Integer)
```

2.3 高温区水蒸气运动黏度的计算模型

在调用的动态链接库中, 水的黏度值只有 800 °C 以下的, 而实际的工作环境往往会出现大于 800 °C 的情况. 为保证软件的实用性, 在程序中, 根据 IAPWS-IF1997, 编写了 800 °C 以上水蒸气黏度的计算方法^[5].

$$\bar{\eta} = \bar{\eta}_0(\bar{T}) \times \bar{\eta}_1(\bar{T}, \bar{\rho}) \times \bar{\eta}_2(\bar{T}, \bar{\rho}) \quad (21)$$

式中: $\bar{\eta} = \eta/\eta^*$ 为无量纲黏度; $\bar{T} = T/T^*$ 和 $\bar{\rho} = \rho/\rho^*$ 分别为无量纲温度和密度; 其中 η^* , T^* , ρ^* 均为常数.

$$\bar{\eta}_0 = 100 \sqrt{\bar{T}} \left(\sum_{i=0}^3 \frac{H_i}{\bar{T}^i} \right)^{-1} \quad (22)$$

$$\bar{\eta}_1(\bar{T}, \bar{\rho}) = \exp \left[\bar{\rho} \sum_{i=0}^5 \left(\frac{1}{\bar{T}} - 1 \right)^i \sum_{j=0}^6 H_{ij} (\bar{\rho} - 1)^j \right] \quad (23)$$

式中: H_i 和 H_{ij} 均为常数, 可在文献[3]中获得.

程序运行界面见图 3.

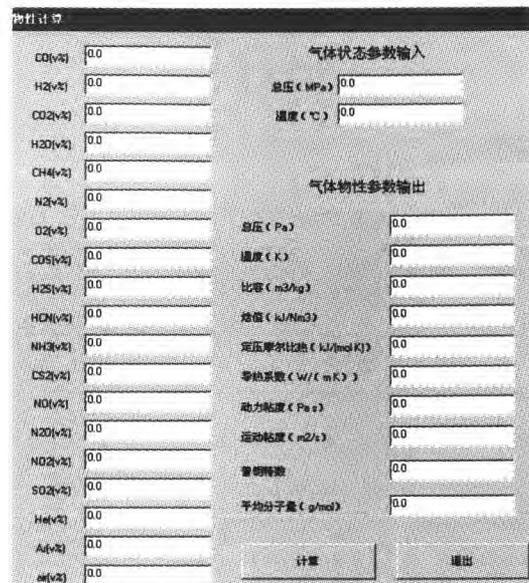


图 3 程序运行界面

Fig. 3 Program running interface

3 程序的编写及验证

程序的编写分为 3 部分: 水蒸气的物性计算、单组分气体的物性计算和气体混合物的物性计算. 在已知温度和压力的条件下, 可计算单组分气体或混合气体的比体积、焓值、比定压热容、导热系数、动力黏度、普朗特数等参数. 为了验证程序的正确性, 将该软件计算结果与有关的热物性计算方法和实验结果进行了对比(表 2 和表 3). 对比表明, 此方法具有便捷、可靠、精度高的特点.

4 结束语

目前还没有计算混合气体物性的快捷方法. 笔者经过大量计算, 对纯质气体选择了合理而有效的计算方法, 或拟合得到较为精确的关联式, 使纯质气体的物性参数计算达到工程计算要求, 并为混合物的正确计算奠定了基础. 本文在现有工质热物性质计算公式的基础上, 结合实验数据, 研究了多组分气体热物性参数的计算方法, 选择合适的计算模型, 并编制了计算多组分气体热物性参数的热物性软件. 计算结果说明, 所确立的混合模型是合理、可靠的.

表 2 大气压力下烟气热物理性质对比

Tab. 2 Comparison of thermal physical properties of flue gas under atmospheric pressure

温度/℃	比定压热容/(kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)		相对偏差/%	动力黏度/(kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)		相对偏差/%
	实验值	计算值		实验值	计算值	
200	1.097	1.101	0.32	2.45×10 ⁷	2.339×10 ⁷	-4.53
300	1.122	1.125	0.28	2.82×10 ⁷	2.722×10 ⁷	-3.46
400	1.151	1.151	-0.04	3.17×10 ⁷	3.087×10 ⁷	-2.62
500	1.185	1.176	-0.74	3.48×10 ⁷	3.432×10 ⁷	-1.39
600	1.214	1.202	-1.02	3.79×10 ⁷	3.757×10 ⁷	-0.88
700	1.239	1.226	-1.04	4.07×10 ⁷	4.061×10 ⁷	-0.21
800	1.264	1.249	-1.17	4.34×10 ⁷	4.346×10 ⁷	0.14
900	1.290	1.270	-1.53	4.59×10 ⁷	4.439×10 ⁷	-3.28
1 000	1.306	1.289	-1.30	4.84×10 ⁷	4.808×10 ⁷	-0.67

注:烟气中各组分的质量分数:w(CO₂)=0.13;w(HO₂)=0.13;w(N₂)=0.13.

表 3 气体混合物导热系数计算结果对比

Tab. 3 Comparison of the calculating results of thermal conductivity of the gas mixture

混合物	温度 T/K	实验值 ²⁾ /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	计算值/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	相对偏差/%
Ar(0.132) ¹⁾ +H ₂ (0.379)+ N ₂ (0.125)+O ₂ (0.364)	313	6.150×10 ⁻²	5.86×10 ⁻²	-0.89
	338	6.711×10 ⁻²	6.23×10 ⁻²	-3.39
	366	7.172×10 ⁻²	6.65×10 ⁻²	-3.61
Ar(0.250)+H ₂ (0.132)+ N ₂ (0.374)+O ₂ (0.244)	313	3.601×10 ⁻²	3.399×10 ⁻²	-1.83
	338	3.831×10 ⁻²	3.616×10 ⁻²	-1.83
CO(0.380)+NH ₃ (0.620)	295	2.487×10 ⁻²	2.432×10 ⁻²	1.88
N ₂ (0.323)+O ₂ (0.373)+CO ₂ (0.304)	370	2.819×10 ⁻²	2.761×10 ⁻²	1.69

注:1) 括号中数字为混合物中组分的体积分数;2) 表中的实验值取自文献[6].

通过编程计算,计算过程不但不显得繁琐,且具有快速、正确的优点,与以前手算时采用线性插值或查曲线的方法相比,大大提高了精确度和工作效率,充分显示了其方便性和实用价值.

参考文献:

[1] 杨文滨,苏明. 高湿空气在高温高压区域内的热物性计算及分析[J]. 动力工程,2004,24(3):383-387,410.
YANG Wenbin, SU Ming. Calculation and analysis of thermodynamic properties for high humid air in high temperature and high pressure[J]. Journal of Power Engineering,2004,24(3):383-387,410.

[2] 童景山. 流体的热物性学——基本理论与计算[M]. 北京:中国石化出版社,2008.

[3] 田立楠. 物性手册查用基础[M]. 武汉:湖北科学技术出版社,1985.

[4] 吴玉国,陈宝东. BWRS 方程在天然气物性计算中的应用[J]. 油气储运,2003,22(10):16-21.
WU Yuguo, CHEN Baodong. The application of BWRS equation in calculating the thermo-physical properties of natural gas[J]. OIL & Gas Storage and Transportation,2003,22(10):16-21.

[5] COOPER J R. Revised release on the IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam[M]. Switzerland: [s. n.], 2007.

[6] 傅秦生,王焕然. 透平压缩机级间冷却器中具有可分凝组分气体混合物粘性系数和导热系数的计算[J]. 风机技术,2002(2):14-18.
FU Qinsheng, WANG Huanran. The calculation on viscosity and thermal conductivity of gas mixture with condensable components in inter-cooler of turbine compressor[J]. Compressor Blower & Fan Technology, 2002(2):14-18.