

# 高温高压湿空气气液相平衡 PVT 参数估算

杨智勇, 刘 朝

(重庆大学 动力工程学院, 重庆 400030)

**摘 要:**以湿空气透平和压缩空气蓄能系统中的工质为研究对象, 采用一种新的立方型状态方程对亚临界、近临界状态纯水, 以及目前实验温度和压力范围内的湿空气相平衡参数进行了计算。与现有实验数据比较, 纯质水的饱和压力计算平均误差为 0.09%, 最大误差为 0.44%; 饱和气相比容计算平均误差为 1.81%, 最大误差为 5.15%; 饱和液相比容计算平均误差为 2.30%, 最大误差为 5.47%。湿空气中水蒸气的摩尔分数计算平均误差为 0.10%, 最大误差为 1.99%。这个新的立方型状态方程是目前计算水的相平衡参数和饱和湿空气性质较好的数学模型。

**关 键 词:** 高温高压; 湿空气; 状态方程; 相平衡

中图分类号: TK124 文献标识码: A

## 1 引 言

湿空气作为工质, 在供暖通风、空调制冷和干燥等技术领域得到了广泛的应用。但这种湿空气的温度和压力比较低, 一般可以当作理想气体来处理, 其精度能满足工程实践的要求。近年来出现了湿空气透平(HAT)<sup>[1~2]</sup>, 这种高效环保的循环系统, 在饱和器中, 湿空气的温度达到 250 °C, 压力可能超过 5 MPa, 同时压缩空气的高效储能系统(CAES)的工质(湿空气)的压力达到 20 MPa<sup>[3]</sup>, 显然此时湿空气不能再被看作理想气体。为了满足工程设计的需要, 需要知道湿空气在高温高压状态下的精确热力数据, 而精确的热力数据需要满足条件的状态方程或实验数据来获取, 这是目前很缺少的。

研究和发这两种能源系统对我国具有现实意义, 因此对这两种能源系统的工质—高温高压湿空气热物性的研究也就有实用价值。本文主要对现有的湿空气性质的研究进行全面的评价及提出一种新的计算方法。

## 2 计算湿空气热力性质的状态方程

目前世界上关于湿空气的实验数据很少, 而且温度不高于 350 K, 至于焓还没有实验数据给出。Goff 和 Gratch 最早以真实气体模型对湿空气性质进行研究, 以后出现了一些其它模型<sup>[4~8]</sup>。毋庸置疑, 这些研究中, 湿空气温度和压力都没有达到现有工程的要求, 但这些研究为我们的研究指明了方向。通常这些计算模型的计算范围窄, 不能精确计算温度高于 350 K, 压力高于 5 MPa 的湿空气的性质。

根据前人的研究, 维里方程对比容的计算是最好的模型, 在维里系数没有比较多的实验数据支持下, 对相平衡的预测比较差。同样, 立方型状态方程对相平衡预测比较好, 但比容的预测比较差。多参数的状态方程需要多的实验数据来关联, 在实验数据很少的情况下, 应用多参数的状态方程, 预测湿空气的热力学性质有较大难度。Duan 在研究地质气体和油气资源的热物性时<sup>[4]</sup>, 发展了一个四参数的立方型状态方程。相平衡时, 对气相比容和平衡压力的计算, 都有比较好的精确度。

本文采用这一状态方程预测高温高压湿空气的性质:

$$P = \frac{RT}{V - b_1} - \frac{a(T)}{(V - b_1)(V - b_2)} + \frac{c}{(V - b_1)^2(V - b_2)} \quad (1)$$

式中:  $a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r)$   $\alpha(T_r) = [1 + \alpha_1(T_r^{-2.8} - 1) + \alpha_2(T_r^{-3.0} - 1) + \alpha_3(T_r^{-3.2} - 1)]^{\frac{1}{9}}$

$$c = \Omega_c \frac{R^3 T_c^3}{P_c^2}, b_1 = \Omega_{b_1} \frac{RT_c}{P_c}, b_2 = \Omega_{b_2} \frac{RT_c}{P_c} \quad (2)$$

$$\Omega_{b_2} = (3Z_c - 1 - 2\Omega_{b_1})$$

收稿日期: 2005-02-21; 修订日期: 2005-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50376077)

作者简介: 杨智勇, 1980-09-09, 男, 湖北监利人, 重庆大学硕士研究生。

$$\Omega_a = 3Z_c^2 - 3(\Omega_{b_1} + \Omega_{b_2})Z_c + \Omega_{b_1}^2 + \Omega_{b_2}^2 + \Omega_{b_1}\Omega_{b_2}$$

$$\Omega_c = (Z_c - \Omega_{b_1})^3$$

$$\Omega_{b_1} = -0.012\ 876\ 5 + 0.383\ 353\ 0Z_c - 0.129\ 194\ 9Z_c^2$$

$$a_1 = k_{10} + k_{11}\alpha_2 + k_{12}\alpha_2^2 + k_{13}\alpha_2^3 + k_{14}\alpha_2^4$$

$$a_3 = k_{30} + k_{31}\alpha_2 + k_{32}\alpha_2^2 + k_{33}\alpha_2^3 + k_{34}\alpha_2^4$$

$a_2$  和  $k_{ij}$  是经验参数, 可从文献 [4] 中确定。

在计算气液平衡时, 混合物的逸度公式为:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_{n^V}^{\infty} \left[ \left[ \frac{\partial P}{\partial n_i} \right]_{T, n^V, n_j} - \frac{RT}{nV} \right] d(nV) - \ln Z = -\ln Z -$$

$$\ln \left( 1 - \frac{b_{1m}}{V} \right) + \frac{b_{1i}}{V - b_{1m}} - \frac{A_m}{RT} \left[ \frac{b_{2i}}{V - b_{2m}} - \frac{b_{1i}}{V - b_{1m}} \right] +$$

$$\frac{A_i}{RT} \ln \left( \frac{V - b_{2m}}{V - b_{1m}} \right) + \frac{C_m b_{1i}}{RT(V - b_{1m})^2} + \frac{C_i}{RT(V - b_{1m})}$$

$$A_i = \left[ \frac{\partial(nA_m)}{\partial n_i} \right]_{T, n^V, n_j} = -\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{b_{1m} - b_{2m}}$$

$$\frac{3 \sum_j \sum_k x_j x_k c_{ijk}}{(b_{1m} - b_{2m})^2} + \frac{a_m (b_{1i} - b_{2i})}{(b_{1m} - b_{2m})^2} + \frac{2c_m (b_{1i} - b_{2i})}{(b_{1m} - b_{2m})^3}$$

$$C_i = \left[ \frac{\partial(nC_m)}{\partial n_i} \right]_{T, n^V, n_j} = \frac{3 \sum_j \sum_k x_j x_k c_{ijk}}{b_{1m} - b_{2m}}$$

$$\frac{c_m (b_{1i} - b_{2i})}{(b_{1m} - b_{2m})^2}$$

$$A_m = - \left[ \frac{a_m}{(b_{1m} - b_{2m})} + \frac{c_m}{(b_{1m} - b_{2m})^2} \right]$$

$$C_m = \frac{c_m}{(b_{1m} - b_{2m})}$$

对混合物, 采用如下混合法则:

$$b_{1m} = \sum_i x_i b_{1i}, \quad b_{2m} = \sum_i x_i b_{2i}$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad c_m = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k c_{ijk}$$

$$a_{ij} = (1 - k_{aj}) (a_i a_j)^{\frac{1}{2}}$$

$$c_{ijk} = (1 - k_{ajk}) (C_{ii} C_{jj} C_{kk})^{\frac{1}{3}}$$

$$a_{ij} = a_{ji}, \quad c_{ijk} = c_{ikj} = c_{jki} = c_{kij} = c_{kji}$$

$$k_{a\bar{i}} = k_{gj} = k_{ci\bar{i}} = k_{cjj} = k_{ckk} = 0$$

$$k_{a\bar{j}} = k_{aj}, \quad k_{c\bar{ij}} = k_{cji}$$

其中:  $m$ —混合物;  $i, j, k$ —混合物的组分;  $x_i$ —组分  $i$  的摩尔分数;  $a_{ij}$  和  $c_{ijk}$ —二元和三元混合物中不同分子的相互作用;  $k_{aj}$  和  $k_{cjk}$ —相互作用系数。

表 1 式(1)对饱和态下纯质水的计算结果

温度	ISPWS-IF97			本文		
	压力	液相比容	气相比容	压力	液相比容	气相比容
$T/K$	$P/\text{Pa}$	$V'/\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$V''/\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$P/\text{Pa}$	$V'/\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$V''/\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
283.15	1 227.9	0.001 000 34	106.341	1 227.9	0.001 02	106.397 49
323.15	12 344.6	0.001 012 16	12.036 5	12 344.6	0.001 04	12.060 98
373.15	101 325	0.001 043 44	1.673 6	101 325	0.001 06	1.683 23
423.15	475 710	0.001 090 46	0.392 86	475 710	0.001 09	0.396 75
473.15	1 553 660	0.001 156 41	0.127 32	1 553 660	0.001 13	0.128 61
523.15	3 973 510	0.001 251 4	0.050 112	3 965 000	0.001 20	0.050 12
573.15	8 583 080	0.001 403 69	0.021 669	8 545 000	0.001 33	0.021 06
583.15	9 859 700	0.001 447 28	0.018 343	9 835 000	0.001 37	0.017 66
593.15	11 278 000	0.001 498 44	0.015 479	11 261 000	0.001 42	0.014 75
603.15	12 851 000	0.001 560 08	0.012 987	12 846 000	0.001 49	0.012 23
613.15	14 593 000	0.001 637 28	0.010 79	14 593 000	0.001 57	0.010 02
623.15	16 521 000	0.001 740 08	0.008 812	16 521 000	0.001 70	0.008 06
633.15	18 657 000	0.001 894 23	0.006 958	18 657 000	0.001 90	0.006 26

表 2 式(1)和其它立方型方程对饱和态下纯质水的计算结果误差比较

	本文		PRSV <sup>[5]</sup>		JF <sup>[6]</sup>		ALS <sup>[7]</sup>		PR	
	AD *	MD **	AD	MD	AD	MD	AD	MD	AD	MD
饱和压力	0.08	0.53	0.20	0.65	1.64	51.80	2.16	33.45	0.91	4.88
液相比容	2.72	5.50	22.12	32.61	6.01	8.43	21.88	37.52	1.78	4.15
气相比容	0.81	5.12	1.86	4.70	6.05	34.10	11.02	50.33	2.20	4.61

注: AD \* 是平均误差, MD \*\* 是最大误差。

表 3 饱和态下湿空气相平衡计算结果与实验数据的比较<sup>[8]</sup>

温度 <i>T/K</i>	压力 <i>P/Pa</i>	湿空气中水蒸气的实验摩尔分数 $10^2 y_{w,exp}$	湿空气中水蒸气的计算摩尔分数 $10^2 y_{w,cal}$	误差 / % $100   y_{w,exp} - y_{w,cal}   / y_{w,exp}$
293.15	1 475 000	0.001 659 5	0.001 668	0.51
293.15	3 535 000	0.000 737 2	0.000 738 9	0.23
293.15	7 000 000	0.000 412 78	0.000 412 88	0.02
293.15	10 100 000	0.000 313 3	0.000 311 2	0.67
293.15	14 075 000	0.000 251 5	0.000 246 5	1.99
323.15	1 475 000	0.008 699	0.008 738	0.45
323.15	3 535 000	0.003 81	0.003 835	0.66
323.15	7 000 000	0.002 084	0.002 096	0.58
323.15	10 100 000	0.001 55	0.001 552	0.13
323.15	14 075 000	0.001 21	0.001 206	0.33
348.15	2 115 800	0.019 164	0.019 24	0.40
348.15	3 535 000	0.011 78	0.011 86	0.68
348.15	7 348 000	0.006 123 8	0.006 146	0.36
348.15	1 010 000	0.004 678 3	0.004 699	0.44
348.15	1 407 500	0.003 607 2	0.003 605	0.06

注: 实验只给出加强因子  $f_w$ , 实验气相摩尔分数  $y_{w,exp}$  可以由公式  $y_{w,exp} = f_w p_w^0 / P$  给出。

### 3 纯质水在亚临界和近临界点时热力学性质

从微观角度考虑, 湿空气中水蒸气在高压下是偏离理想气体最远的气体。因为水分子是强极性分子, 同时还有氢键的作用, 在高压下会发生分子间缔合, 形成不同分子数目的分子团。从 van der Waals 方程发展以来, 人们通过对引力项等不断改进, 建立了如 SKR、PR、PT 等著名的立方型方程, 都不能很好计算纯质水在亚临界、近临界点的热力学参数, 特别在饱和态, 压力计算的误差较大。

Duan 在研究高温高压地质气体和油气资源的热物性时<sup>[4]</sup>, 提出了一个四参数状态方程。本文利用此方程对水的饱和压力和比容进行了计算, 计算结果比一些经典的状态方程有更好的精度。

以 ISPWS 的数据为依据, 与式(1)的计算结果进行了比较, 如表 1 所示。表 2 给出了几个被认为是较好的立方型状态方程的计算结果及误差比较。

由表 1 和表 2 可知 Duan 式(1)对水这种强极性分子的物质进行相平衡计算时<sup>[4]</sup>, 饱和压力和气相比容的计算结果最为精确。除 PT 方程外, 对液相比

容的计算也是比较好的。国际通用的对水参数进行计算的 ISPWS—IF97 模型中, 有几十个参数, 计算复杂, 而式(1)只有 4 个参数, 与 ISPWS—IF97 模型相比计算误差很小。因此在工程上, 可以用式(1)对亚临界和近临界点时纯质水的热力学性质进行计算。

### 4 湿空气在饱和态下热力学性质的计算

干空气作为一种纯质气体来处理, 湿空气看作干空气和水组成的二元气体。根据相平衡条件:

$$T^V = T^L$$

$$P^V = P^L$$

以及  $\phi_i^V y_i P = \phi_i^L x_i P$

$$y_w + y_a = 1$$

$$x_w + x_a = 1$$

这样, 给出温度、总压力、液相摩尔组分和气相摩尔组分其中的两个参数, 就能结合状态方程求解出湿空气的热力学参数。

状态方程式(1)在求解气相和液相逸度时, 有较高的精度。因此在给定温度和压力条件下, 采用迭代

(下转第 538 页)

本组数据是在没有气体再燃的情况下得到的, 从中看出通过燃烧方式的重整, 也可以达到较理想的环保效果, 图中  $\text{NO}_x$  的排放量最低达到  $232 \text{ mg}/\text{m}^3$ , 而且随着 OFA 开度的增加,  $\text{NO}_x$  排放量减少了 28%。这是因为在总风量不变的情况下, 燃尽风的增加使整个燃烧逐步形成分级燃烧, 主燃区在缺氧的富燃料燃烧条件下燃烧, 此时在还原性气氛中降低了  $\text{NO}_x$  的反应率, 抑制了其生成量。这也给大型煤粉锅炉降低污染物排放提供了指导。

## 5 结 论

宝钢电厂 350 MW 锅炉机组燃烧系统的改造表明:

(1) 气体再燃技术能够大幅降低  $\text{NO}_x$  的排放量, 最低可以达到  $155 \text{ mg}/\text{m}^3$  左右, 再燃量为 10% 左右, 再燃区过量空气系数取 0.9 即能取得很好的效果。

(2) 改造后的燃烧系统在无气体再燃的情况下,  $\text{NO}_x$  的排放量最低可达  $232 \text{ mg}/\text{m}^3$ , 仍可以获得较好的降低  $\text{NO}_x$  排放浓度的效果。

参考文献:

[1] SMOOT L D, HILL S C, XU H.  $\text{NO}_x$  control through reburning[J].

*Progress in Energy and Combustion Science* 1998, 24(5): 385—408.

- [2] TREE D R, CLARK A W. Advanced reburning measurements of temperature and species in a pulverized coal flame[J]. *Fuel* 2000, 79(13): 1687—1695.
- [3] WASEEM A, NAZEER, ROERT E JACKSON, JACOB A PEART *et al.* Detailed measurements in a pulverized coal flame with natural gas reburning[J]. *Fuel* 1999, 78(6): 689—699.
- [4] GEERY J, HESSELMANN. Optimization of combustion by fuel testing in a  $\text{NO}_x$  reduction test facility[J]. *Fuel* 1997, 76(13): 1269—1275.
- [5] HARTMUT SPLIETHOFF, ULRICH GREUL, HELMUT RUDIGER, *et al.* Basic effects on  $\text{NO}_x$  emissions in air staging and reburning at a bench-scale test facility[J]. *Fuel* 1996, 75(5): 560—564.
- [6] MARIA U ALZUETA, PETER GLARBORG, KIM DAM JOHANSEN. Low temperature interactions between hydrocarbons and nitric oxide: an experimental study[J]. *Combustion and Flame* 1997, 109(1): 25—36.
- [7] 毛健雄, 毛健全, 赵树民. 煤的清洁燃烧[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [8] 钟北京, 傅维标. 气体燃料再燃对  $\text{NO}_x$  还原的影响[J]. *热能动力工程* 1999, 14(6): 419—423.
- [9] 钟北京, 傅维标. 再燃燃料中 HCN 对  $\text{NO}_x$  还原的影响[J]. *热能动力工程* 2000, 15(1): 4—8.
- [10] 姚向东, 张忠孝, 邱莉莉 等. 天然气再燃降低  $\text{NO}_x$  的化学动力学及影响因素分析[J]. *上海理工大学学报* 2004, 26(1): 62—65.

(上接第 534 页)

法进行计算。在迭代的过程中, 采用温度 323.15 K 时的 5 个实验点关联相互作用系数  $k_{aj}$  和  $k_{ajk}$ , 计算值分别是 0.575 和 0.5。当外推到其它实验点时, 由表 3 结果可知, 预测结果的精度较高。因此式(1)及其混合法则可以用来预测湿空气的高压下相平衡性质。

## 5 结 论

(1) 采用新的立方型状态方程计算了纯水在亚临界、近临界点处的相平衡参数, 并和目前认为较好的其它立方型状态方程的计算结果进行了比较, 新立方型方程在对饱和压力和气相比容的计算是较好的模型, 液相比容的计算误差也较小。这个新方程可以用在工程上对纯水进行相平衡参数预测估算, 精度高于其它立方型模型, 计算较 IAPWS-IF97 模型简单。

(2) 用这个新方程计算了湿空气在目前实验温度和压力范围内的相平衡性质, 取得了较好的精度, 具有好的外推性。

参考文献:

- [1] 林汝谋, 蔡睿贤, 张 娜. 跨世纪的 HAT 热力循环[J]. *工程热物理学报* 1993, 6(2): 1—6.
- [2] HEIROTH PAUL VON, GUSTAFSSON JANOLOF. A model of an evaporative cycle for heat and power production[J]. *Energy Conversion & Management* 1999, 40: 1701—1711.
- [3] COHN A, EHRlich S, DARGUZAS J, *et al.* Compressed air storage with humidification: an economic analysis[A]. *International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition*[C]. Indiana: ASME, 1999, 7—10.
- [4] DUAN Z, HU J. A new equation of state and its applications to the modeling of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of natural fluids[J]. *Geochim Cosmochim* 2004, 68: 2997—3009.
- [5] STRYJEK R, VERA J H, PRSV. An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures[J]. *Can J Chem Eng* 1986, 64: 323—333.
- [6] JAN D S, TSAI F N. A new four-parameter cubic equation of state for fluids[J]. *Can J Chem Eng* 1991, 69: 323—333.
- [7] AADACHI Y, LU B C Y, SUGIE H. Three-parameter equations of state[J]. *Fluid Phase Equilib* 1983, 13: 133—142.
- [8] HYLAND R W, WEXLER A. Formulations for the thermodynamic properties of dry air from 173.15 K to 473.15 K and of saturated moist air from 173.15 K to 372.15 K, at pressures to 5 MPa[J]. *ASHRAE Transactions A*, 1983, 89(2): 520—535.

by a direct sampling in a natural gas diffusion flame. Furthermore, candle soot, four kinds of commercial soot and a kind of anthracite coke were selected for comparison study purposes. On the basis of test results the parameters of combustion kinetics characteristics were determined along with an analysis of their combustion features. The soot obtained in a natural gas diffusion flame possesses the following combustion features: a relative ease of ignition, a comparatively low ignition temperature (compared with coke or coal with a relatively low volatile content), a relatively weak combustion during an earlier period, a relatively slow combustion at a later period, a fairly long time needed for burn-out, etc. These results and findings can provide a basis for utilizing the soot-generated intensified flame radiation characteristics and for their effective control in the natural gas combustion process. **Key words:** natural gas, soot, combustion characteristics, thermal analysis, reaction kinetics

链条锅炉的动态建模与仿真 = **The Dynamic Modeling and Simulation of a Chain Grate Boiler** [刊, 汉] / XU Hong-sheng (Thermo-electric Engineering & Research Institute under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096), ZHU Jin-rong (Simulation Department, Nanjing Engineering Institute, Nanjing, China, Post Code: 210013) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. — 2005, 20(5). — 527 ~ 531

In consideration of the very frequent load fluctuations of chain grate boilers with a steam capacity of 10 t/h and lower a dynamic mathematical model was set up by using a modular modeling method for the steam-water system and combustion system of a 10 t/h chain grate boiler. Through simulation tests obtained were the real-time variation quantity and trend for the boiler combustion rate, steam flow rate, superheated steam temperature and boiler drum water level, all during the changes in chain-grate traveling speed and air feeding rate. The results of the simulation tests indicate that to better implement boiler load adjustments it is necessary to simultaneously change the chain-grate traveling speed and airflow rate. This and other findings can serve as a theoretical guide for the stable and economic operation of chain grate boilers. **Key words:** chain grate boiler, dynamic model, simulation test

高温高压湿空气气液相平衡 PVT 参数估算 = **Evaluation of the PVT (Pressure-volume-temperature) Parameters of Vapor-liquid Phase Equilibrium of High-temperature and High-pressure Humid Air** [刊, 汉] / YANG Zhi-yong, LIU Chao (Power Engineering Institute under the Chongqing University, Chongqing, China, Post Code: 400030) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. — 2005, 20(5). — 532 ~ 534, 538

With the working medium in a humid air turbine and compressed-air energy storage system serving as an object of study a new cubic type of status equation is employed to compute the vapor-liquid phase equilibrium parameters of pure water at subcritical and near-critical status as well as the humid air in the current range of experimental temperature and pressure. Compared with the experimental data now available the average and maximum calculation error of pure water saturated pressure is respectively 0.09% and 0.44%. As for the saturated gas-phase specific volume the average and maximum calculation error is respectively 1.81% and 5.15%. The average and maximum calculation error for the saturated liquid-phase specific volume is respectively 2.30% and 5.47%. The average calculation error for vapor molar fraction in the humid air is 0.10% with its maximum error being 1.99%. This new cubic type of status equation currently represents a relatively good mathematical model for calculating the phase equilibrium parameters of water and the properties of saturated humid air. **Key words:** high temperature and pressure, humid air, status equation, phase equilibrium

气体再燃技术在宝钢电厂 350 MW 锅炉机组上的工业应用 = **The Industrial Application of Gas Reburning Technology in a 350 MW Boiler Unit at Bao Steel Works Power Plant** [刊, 汉] / WEI Hua-yan, ZHANG Zhong-xiao (Power Engineering Institute under the Shanghai University of Science & Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093), ZHU Ji-mu (Shanghai Bao Steel Works Power Plant, Shanghai, China, Post Code: 200097) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. — 2005, 20(5). — 535 ~ 538

Coal as a main fuel used in the power generation industry of China has led to extremely serious environmental pollution, especially by NO<sub>x</sub> emissions resulting from the burning of an enormous quantity of coal. The use of gas reburning techn-