

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ ХИМИЧЕСКИХ
ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ**

**THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF
THE VAPOUR PRESSURE OF THE
COKING CHEMICAL PRODUCTS**

© 2014 Барский В.Д., д.т.н.,
Кравченко А.В., д.т.н. (УГХТУ),
Гуляев В.М., д.т.н. (ДГТУ),
Письменный М.В. (УГХТУ)

Barskij V.D., Doctor of Technical Sciences,
Kravchenko A.V., Doctor of Technical Sciences
(USUCT),
Gulyaev V.M., Doctor of Technical Sciences,
(DonNTU),
Pismennij M.V. (USUCT)

Новая, более точная, чем существующая, зависимость упругости паров применена к описанию упругости паров веществ, являющихся продуктами коксохимического производства.

A new, more accurate than the existing ones, the dependence of the vapor tension applied to the description of the elasticity of the vapors of substances that are products of coke production.

Ключевые слова: температуры, давления пара, насыщенного пара, коксующийся химические продукты.

Keywords: temperature, vapor pressure, saturated steam, coking chemical products

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] на основе использования параметров межмолекулярного взаимодействия в виде энергии системы, отклоненной от равновесия сил притяжения и отталкивания, и собственной энергии молекул получено уравнение, описывающее зависимость упругости пара j -того вещества P_j^H от температуры t :

$$P_j^H = P_{j0}^H \cdot e^{\frac{t}{b_j - C_j t}} \quad (1).$$

В это уравнение вместо упругости пара при 0 °С можно ввести третий параметр a_j , величина которого является (также, как и величины b_j и C_j) специфической характеристикой j -того вещества:

$$P_j^H = a_j e^{\frac{t}{b_j - C_j t}} \quad (2).$$

Общность основ вывода этой новой зависимости позволяет эффективно применить уравнение (2) в широком диапазоне температуры и давления для веществ разнообразного состава, строения и свойств, находящихся в любых агрегатных состояниях. При этом утверждение об

общем характере относится к структуре уравнения (2), тогда как значения коэффициентов a_j, b_j и c_j нужно находить по экспериментальным данным, полученным для каждого отдельно взятого вещества.

1. Методы измерения давления при разных температурах

Экспериментальные данные по упругости паров в настоящее время получают различными методами [2]. Прямое определение давления пара вещества выполняется с помощью ртутных, спиральных, мембранных, радиационных манометров. Косвенное определение давления пара вещества предполагает его вычисление по результатам измерения других физических величин, полученных в ходе опыта.

Так, измерив потерю массы Δm_j вещества, находящегося в объеме V при температуре T , вычисляют

$$P_j^H = \frac{\Delta m}{M_j} \cdot \frac{RT}{V} \quad (3),$$

где M_j - молекулярная масса j -того вещества.

Поскольку $\frac{\Delta m}{M_j} = \Delta N_j$, кмоль, из (3) следует, что $P_j^H V = \Delta N_j \cdot RT$ (4).

Ясно, что для расчета по (4) нужно допустить, что насыщенный пар j -того вещества в условиях опыта обладает свойствами идеального газа.

Если определена молярная теплота испарения жидкости $q_{исп}$ [3, с. 167] и известно давление P_1^H при температуре T_1 , то давление P_2^H при температуре T_2 можно найти по формуле:

$$P_2^H = P_1^H \cdot e^{\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \cdot q_{исп}} \quad (5),$$

которая следует из формулы (V - 3) в [3, с.163].

Это уравнение получено с допущением того, что разность коэффициентов сжимаемости

газа и жидкости $Z_T - Z_{жк} = 1$, что в наибольшей степени вероятно при $Z_{жк} = 0$ и $Z_T = 1$, т.е. если считать жидкость несжимаемой, а пар идеальным газом.

При использовании метода "струи" над поверхностью вещества под общим давлением P пропускают N_2 моль инертного газа и определяют число моль N_1 унесенного потоком пара вещества. Давление насыщенного пара P_1^H определяют по формуле [2, с. 254]:

$$P_1^H = P \cdot \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (6).$$

Эта формула не учитывает реальные свойства насыщенного пара вещества и его содержания φ_1 в потоке инертного газа, которое определяется линейной скоростью этого потока (струи).

Можно показать, что более точное выражение имеет вид:

$$P_1^H = \frac{P}{\varphi_1 \left(1 + \frac{Z_2 \cdot N_2}{Z_1 \cdot N_1}\right)} \quad (7).$$

Видно, что только если $Z_1 = Z_2$ и соотношение скорости струн и скорости испарения приводят к $\varphi_1 = 1$, из (7) получается (6).

В методе Ленгмюра, экспериментально определив массу вещества m , испарившегося в вакууме с единицы поверхности S за единицу времени τ , величину давления насыщенного пара вычисляют по формуле:

$$P^H = \frac{m}{\alpha \cdot S \cdot \tau} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (8),$$

где α - безразмерный коэффициент Ленгмюра.

В методе Кнудсена экспериментально определяют количество насыщенного пара, выходящего из сосуда за единицу времени через отверстие известной малой площади, т.е. скорость испарения W^m . Давление пара вычисляют по формуле:

$$P^H = \frac{W^m}{K} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (9),$$

где K – коэффициент (безразмерный, если $[W^m] = \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$).

Известны и другие методы косвенного определения давления насыщенных паров (например, изотонный метод, основанный на измерении активности неактивного образца [2]). Общей чертой этих методов являются инструментальные измерения некоторых физических величин и вычисление по измеренным значениям давления паров с помощью приведенных формул. При этом первое порождает случайную составляющую ошибки окончательного результата, а второе, вследствие несовершенства формул, систематическую.

Таким образом, фактические данные могут отклоняться от рассчитанных по (2) значений упругости паров веществ не только из-за сложности измерений в широких диапазонах температуры и давления, исключительного разнообразия исследуемых веществ, изгибов кривых давления пара в точках плавления* и обрыва этих кривых в критических точках**, но и из-за случайных ошибок эксперимента и систематических ошибок, порождаемых формулами, используемыми в косвенных методах.

2. Экспериментальные данные для оценки параметров новой температурной зависимости

По нашему мнению, наиболее полным и надёжным источником фактических данных зависимости упругости паров от температуры остаются таблицы, приведенные в [6], в которых собраны результаты, полученные множеством авторов различными методами.

Эти результаты охватывают интервал температуры практически от абсолютного нуля (гелий: – 271,7 °С, водород: – 263,3 °С) до

* При плавлении вещества давление его пара растет, несмотря на то, что температура остается постоянной [5].

**В критической точке (при $T_{\text{кр}}$ и $P_{\text{кр}}$) полностью исчезают различия свойств жидкости и пара вещества [5].

критических точек, в которых кривая давления пара обрывается³.

Таблицы включают данные по 336^{III} неорганическим (из них 296 – при $P_j^H \leq 101.325$ кПа и 40 – при $101.325 \text{ кПа} \leq P_j^H \leq P_{\text{кр}}$) и по 1300 органическим (в т.ч. 1202 – при $P_j^H \leq 101.325$ кПа и 98 – при $101.325 \text{ кПа} \leq P_j^H \leq P_{\text{кр}}$) веществам.

При отборе данных для анализа точности уравнения (2) [7] стремились в выборке представить весь доступный температурный интервал для органических и неорганических соединений. Оказалось, однако, что в области температур, близкой к абсолютному нулю, давления паров представлены настолько узким температурным интервалом (для гелия – 271,7 ÷ –268,6 °С; для водорода –263,3 ÷ –252,5 °С), что прогноз по (2) с найденными по таким данным коэффициентами представляется некорректным. Это заключение усиливается еще и тем, что для таких веществ давление паров при $t = 0$ °С, равное коэффициенту α_j в (2), имеет слишком большое значение ($10^8 \leq \alpha_j \leq 10^{10}$).

Вместе с тем оказалось, что упругость паров химических продуктов коксования, данные о которых, приведенные И.Е.Коробчанским и М.Д.Кузнецовым в [8] и взятые им из [6], лежат по температуре и давлению в области вполне надёжного определения (см. табл. 1).

3. Значения коэффициентов уравнения (2)

Алгоритм и программа поиска параметров уравнения (2) [1], реализованные для веществ, представленных в табл. 1, привели к значениям параметров a_j , b_j и c_j , обеспечивающим минимальные значения остаточного среднего квадратического отклонения S_B (табл. 2). Для сравнения в этой же таблице приведены оценки S_A , характеризующие точность результатов, найденных по уравнению Антуана [9, 10] с использованием значений его коэффициентов,

найденных методом наименьших квадратов [11]. По значениям отношения S_A/S_B видно, что уравнение (2) для всех веществ, приведенных в табл. 1, превосходит по точности уравнение Антуана.

Для подтверждения того, что этот вывод имеет общий характер, дополнительно исследовали экспериментальные данные по упругости паров воды и аммиака (табл. 3) в области температур, расширяющей диапазон парциальных давлений до более 6 МПа.

Результаты расчетов по уравнению (2) и уравнению Антуана представлены в табл. 4.

4. Обобщение

Таким образом, по совокупности полученных результатов можно сделать вывод о высокой точности уравнения, полученного для описания зависимости упругости паров химических продуктов коксования углей и угольных шихт от температуры.

Более того, исходные положения, на которых основан вывод этого уравнения, позволяют предположить, что различия параметров для разных веществ определяются различными характеристиками этих веществ (например, температурой кипения) и свойствами молекул, такими, как размер (масса) и форма (циклическая, треугольная, пирамидальная, с разветвленной углеродной цепью, с линейной цепью), сферичность, полярность, дипольный момент. Существенное влияние могут оказывать и надмолекулярное структурирование вещества и, в частности, ассоциированный (вода, метанол, этанол, фенолы, ацетон) и неассоциированный (азот, гексан, сероуглерод, четырехлористый углерод) характер.

Высокая точность уравнения (2), описывающего предельно возможное при данной температуре содержание паров вещества в парогазовом потоке, позволяет использовать его для расчёта фактического содержания паров

этого вещества в условиях проведения процесса.

Например, для оценки величины массового потока паров j -того вещества в потоке $(j+1)$ -ого вещества нужно по (2), используя значения коэффициентов из табл. 2 и 4, найти величину парциального давления P_j^H при температуре T и подставить её в выражение

$$W_j^m = W_{j+1} \cdot \frac{Z_{j+1}}{Z_j} \cdot \frac{M_j}{V_H^M} \cdot \frac{T_H}{T} \cdot \frac{P}{P_H} \cdot \frac{\varphi_j \cdot P_j^H}{P - \varphi_j P_j^H} \quad (10),$$

где W_j^m – массовый поток j -того вещества, $\frac{\text{кг}}{\text{ч}}$;

W_{j+1} – объёмный поток $(j+1)$ -ого вещества, $\frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$;

Z_j и Z_{j+1} – коэффициенты сжимаемости j -того и $(j+1)$ -ого веществ [12];

M_j – молекулярная масса j -того вещества, $\frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$;

V_H^M – нормальный мольный объём, $\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$;

P_H и T_H – нормальные давление (кПа) и температура (К);

P и T – фактические давление (кПа) и температура (К);

φ_j – относительное содержание пара j -того вещества в потоке.

В качестве j -того вещества можно брать любое вещество из табл. 1 и 2, и в качестве $(j+1)$ -ого, например, сухой коксовый газ или сухой воздух.

Из множества возможных примеров масштабного использования зависимости упругости паров веществ от температуры ограничим только процессом горения топлива.

Пусть объёмный поток сухого воздуха подаётся в печь в количестве $W_{с.в.} = 1000 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$ при температуре $T = 313,15$ К и давлении $P = 152$ кПа и с относительной влажностью $\varphi_{в.п.} = 0,6$. Для простоты вычисления принимаем, что коэффициенты сжимаемости $Z_{в.п.} = 1$ и $Z_{с.в.} = 1$.



Таблица 1

Парциальное давление и температура насыщения паров веществ

p_j^H , кПа	Температура, °С										
	антрацен	аценафтен	ацетофенон	бензол	инден	о-ксилол	м-ксилол	п-ксилол	кумол	нафталин	пириндин
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,1333	145,0	—	37,1	-36,7	16,4	-3,8	-6,9	-8,1	2,9	52,6	-18,9
0,6666	173,5	114,8	64,0	-19,6	44,3	20,2	16,8	15,5	26,8	74,2	2,5
1,3332	187,2	131,2	78,0	-11,5	58,5	32,1	28,3	27,3	38,3	85,8	13,2
2,6664	201,9	148,7	92,4	-2,6	73,9	45,1	41,1	40,1	51,5	101,7	24,8
5,3329	217,5	168,2	109,4	7,6	90,7	59,5	55,3	54,4	66,1	119,3	38,0
7,9993	231,8	181,2	119,8	15,4	100,8	68,8	64,4	63,5	75,4	130,2	46,8
13,3322	250,0	197,5	133,6	26,1	114,7	81,3	76,8	75,9	88,1	145,5	57,8
26,6645	279,0	222,1	154,2	42,2	135,6	100,2	95,5	94,6	107,3	167,7	75,0
53,3289	310,2	250,0	178,0	60,6	157,8	121,7	116,7	115,9	129,2	193,2	95,6
101,3250	342,0	277,5	202,4	80,1	181,6	144,4	139,1	138,3	152,4	217,9	115,4

Продолжение табл. 1

p_j^H , кПа	Температура, °С										
	сероуглерод	спирт этиловый	стирол	тетралин	тиофен	толуол	фенантрен	фенол	флуорен	хинолин	этилбензол
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
0,1333	-73,8	-31,3	-7,0	38,0	-40,7	-26,7	118,2	40,1	—	59,7	-9,8
0,6666	-54,3	-12,0	18,0	65,3	-20,8	-4,4	154,3	62,5	129,3	89,6	13,9
1,3332	-44,7	-2,3	30,8	79,0	-10,9	6,4	173,0	73,8	146,0	103,8	25,9
2,6664	-34,3	8,0	44,6	93,8	0,0	18,4	193,7	86,0	164,2	119,8	38,6
5,3329	-22,5	19,0	59,8	110,4	12,5	31,8	215,8	100,1	185,2	136,7	52,8
7,9993	-15,3	26,0	69,5	121,3	20,1	40,3	229,9	108,4	197,8	148,1	61,8
13,3322	-5,1	34,9	82,0	135,3	30,5	51,9	249,0	121,4	214,7	163,2	74,1
26,6645	10,4	48,4	101,3	157,2	46,5	69,5	277,1	139,0	240,3	186,2	92,7
53,3289	28,0	63,5	122,5	181,8	64,7	89,5	308,0	160,0	268,6	212,3	113,8
101,3250	46,5	78,4	145,2	207,2	84,4	110,6	340,2	181,9	295,0	237,7	136,2

С этим потоком в топку печи согласно (10) поступает водяного пара:

$$W_{в.п.}^m = 1000 \frac{\text{м}^3}{\text{час}} \cdot \frac{273,15\text{К}}{313\text{К}} \cdot \frac{152\text{кПа}}{101,325\text{кПа}} \cdot \frac{0,6 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^H \text{кПа}}{152\text{кПа} - 0,6 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^H \text{кПа}} = 1052,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot \frac{0,6 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^H \text{кПа}}{152\text{кПа} - 0,6 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^H \text{кПа}} \quad (11)$$

Подставляем в уравнение (2) значения его параметров из табл. 4 и условия процесса по температуре:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^H = 0,65268\text{кПа} \cdot \exp\left(\frac{313,15 - 273,15}{13,8756 + 0,059232 \cdot 40}\right) = 7,6572 \text{кПа} \quad (12)$$

Подставим этот результат в (11) и получим:









$$W_{в.п.}^m = 1052,0 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot \frac{0,6 \cdot 7,6572}{152 - 0,6 \cdot 7,6572} = 32,79 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \quad (13)$$

Таблица 2

Параметры уравнения (2) для веществ, производимых КХП и сравнение с уравнением Антуана

j	Название вещества	Брутто-формула	Структурная формула	M_j	$a_j \cdot 10^4$	b_j	$c_j \cdot 10^2$	S_B	S_A	S_A/S_B
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Антрацен	$C_{14}H_{10}$		178	0,0227	7,0166	-3,6265	0,4453	1,9258	4,3247
2	Аценафтен	$C_{10}H_6C_2H_4$		154	15,66	13,8851	-4,0237	0,1938	0,4083	2,1068
3	Ацетофенон	$CH_3COC_6H_5$		120	71,28	11,0613	-4,9934	0,2823	0,1023	0,3624
4	Бензол	C_6H_6		78	33360,00	16,7875	-8,3411	0,2014	0,9410	4,6723
5	Инден	C_9H_8		116	345,00	13,2937	-5,2020	0,1833	0,2218	1,2100
6	o-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$		106	1673,00	13,4476	-6,2975	0,0127	0,1580	12,440
7	m-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$		106	2178,00	13,7699	-6,3815	0,0172	0,1130	6,5698
8	p-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$		106	2387,50	14,0336	-6,3795	0,0221	0,1151	5,2081
9	Кумол; изопропилбензол	$C_6H_5CH(CH_3)_2$		120	1054,20	12,7469	-6,1957	0,0120	0,0555	4,6250
10	Нафталин	$C_{10}H_8$		128	57,41	11,8954	-4,7685	0,5130	2,7078	5,2784
11	Пиридин	C_5H_5N		79	6588,00	15,7211	-6,2436	0,4411	0,5973	1,3541
12	Сероуглерод; углерода (IV) дисульфид	CS_2	$S=C=S$	76	168640	21,7981	-8,9100	0,0590	0,1960	3,3220
13	Спирт этиловый; этанол	C_2H_5OH		46	16104,00	14,6676	-5,4386	0,1442	0,1532	1,0624
14	Стирол	$C_6H_5CHCH_2$		104	1905,69	14,3272	-6,0656	0,1199	0,2242	1,8699

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
15	Тетралин; 1,2,3,4- тетрагидро- нафталин	$C_{10}H_{12}$		132	81,00	11,4134	-5,0911	0,1024	0,1612	1,5742
16	Тиофуран; тиофен	C_4H_4S		84	25792,00	16,0368	-8,2440	0,0780	0,3426	4,3923
17	Толуол	$C_6H_5CH_3$		92	8982,00	15,5936	-7,0630	0,0201	0,1500	7,4627
18	Фенант- рен	$C_{14}H_{10}$		178	0,1019	8,3443	-3,7537	0,2740	0,3402	1,2416
19	Фенол; гидрок- сиден- зол; кар- боловая кислота	C_6H_5OH		94	28,23	8,2500	-4,9986	0,1365	0,1457	1,0674
20	Флуорен; о,о'- дифени- ленме- тан; 2,3- бензоин- ден	$C_{13}H_{10}$		166	30,89	18,6200	-3,3065	0,3681	0,9859	2,6783
21	Хинолин	C_9H_7N		129	45,12	13,5199	-4,3017	0,6642	1,0075	1,5169
22	Этилбен- зол	$C_6H_5CH_2$ CH_3		106	2464,50	13,7292	-6,5352	0,0268	0,2796	10,4328

Таким образом, с каждой 1000 м³ сухого воздуха в данных условиях в топку печи поступает почти 33 кг воды. Несмотря на то, что она находится в парообразном состоянии, на

её нагрев до температуры реакции горения затрачивается значительное количество теплоты, что должно учитываться при выполнении технических и технологических расчётов.

Таблица 3

Парциальное давление насыщенных паров воды ($j = 23$) и аммиака ($j = 24$)
в зависимости от температуры t

u	P_j^H , кПа	t_{23} , °C	t_{24} , °C
1	0,1333	-17,3	-109,1
2	0,6666	1,2	-97,5
3	1,3332	11,3	-91,9
4	2,6664	22,2	-85,8
5	5,3329	34,1	-79,2
6	7,9993	41,6	-74,3
7	13,3322	51,6	-68,4
8	26,6645	66,3	-57,0
9	53,3289	83,0	-45,4
10	101,3250	100,0	-33,6
11	202,6500	120,1	-18,7
12	506,6250	152,4	4,7
13	1013,2500	180,5	25,7
14	2026,5000	213,1	50,1
15	3039,7500	234,5	66,3
16	4053,0000	251,1	78,9
17	5066,2500	264,7	89,3
18	6079,5000	276,5	98,3

Таблица 4

Параметры уравнения (18) для паров воды и аммиака и сравнении
с уравнением Антуана

j	Название вещества	M_j	$a_j \cdot 10^4$	b_j	$c_j \cdot 10^2$	S_B	S_A	S_A/S_B
23	Вода	18	6526,8	13,8756	-5,9232	1,5167	12,6090	8,3135
24	Аммиак	17	4244900	26,9823	-10,1190	1,4582	88,0910	60,4128

Библиографический список

1. Барский В.Д. Давление пара: новая зависимость давления от температуры / В.Д.Барский, А.В.Кравченко, А.Г.Рудницкий, Н.Л.Гуревина // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 4. – с. 46-53.

2. Харлашин П.С. Вопросы современной металлургии. Т. III / П.С.Харлашин, В.М.Гуляев, В.Д.Барский, В.Н.Гладкий. – Мариуполь: ГВУЗ "ПГТУ". – 2013. – 740 с.

3. Бретинайдер С. Свойства газов и жидкостей / С.Бретинайдер. – М.-Л.: Химия, 1966. – 535 с.

4. Бесков С.Д. Технохимические расчеты / С.Д.Бесков. – М.: Высшая школа, 1966. – 520 с.

5. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р.Рид, Дж.Праусниц, Т.Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

6. Сталл Д.Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. Д.Р.Сталл. – М.: Изд-

дательство иностранной литературы, 1949. – 71 с.

7. Кравченко А.В. Давление пара: 2. Экспериментальные данные для оценки точности новой температурной зависимости / А.В.Кравченко // Сборник научных трудов Днепродзержинского государственного технического университета (технические науки). – 2014. – № 1 (24). – С. 88-92.

8. Коробчанский И.Е. Расчеты аппаратуры для улавливания химических продуктов коксования / И.Е.Коробчанский, М.Д.Кузнецов. – Харьков-М.: ГосНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1952. – 288 с.

9. Antoine C. *Thermodynamique. – Tensions des vapeurs: nouvelle relation entre les tensions*

et les temperatures / C.Antoine // Comptes rendus. – 1888. – Т. 107. – Р. 681-684.

10. Antoine C. *Physique. – Tensions de diverses vapeurs. (Extrait.) / C.Antoine // Comptes rendus. – 1888. – Т. 107. – Р. 836-837.*

11. Хальд А. *Математическая статистика с техническими приложениями / А.Хальд. – М.: Издательство иностранной литературы, 1956. – 664 с.*

12. Бретшнайдер С. *Общие основы химической технологии / С.Бретшнайдер. – Л.: Химия, 1977. – 503 с.*

Рукопись поступила в редакцию 02.08.2014