

炼厂尾气绝热燃烧模型建立和计算

徐冬梅, 齐 维, 从明辉, 高 军

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘 要:研究了炼厂尾气的燃烧规律, 基于对所有可能组成的炼厂气的分析, 建立了燃气绝热燃烧过程的数学模型, 该模型采用 MATLAB 编程求解, 可用来求解任意组成的燃气的理论火焰温度和热效率, 讨论了过量空气系数和燃气中二氧化碳、硫化氢、氢气、烯烃、烷烃等气体的相对组成对理论火焰温度及锅炉热效率的影响。结果显示: 过量空气系数和二氧化碳、硫化氢含量是关键影响因素; 理论火焰温度和锅炉热效率随过量空气系数的增大而减小; 随着 CO₂ 相对含量的增大, 理论火焰温度和燃烧效率有所降低, CO₂ 含量在 20% 以上时影响较为明显; H₂S 含量对排烟温度有较大影响, 热效率随排烟温度升高而减小。

关键词: 炼厂气; 理论火焰温度; 燃烧效率; 模拟

中图分类号: TU995

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2012)01-0075-05

Modeling and Calculation of Adiabatic Combustion of Refinery Tail Gas

XU Dongmei, QI Wei, CONG Minghui, GAO Jun

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: In this paper, the law of refinery tail gas combustion process was studied. Based on the analysis of all possible compositions of the refinery tail gas, a mathematical model of adiabatic combustion process of gas was established, and the model was compiled and solved with MATLAB and can be used to calculate theoretical flame temperature and thermal efficiency of any possible gas. The influence of excess air ratio, relative contents of CO₂, H₂S, hydrogen, olefins and hydrocarbon gas on theoretical flame temperature and boiler thermal efficiency was discussed. The results showed that the key factors with important influence were excess air ratio, contents of CO₂ and H₂S. Theoretical flame temperature and combustion efficiency decreased with the increase of excess air ratio and decreased, to some extent, with the increase of relative content of CO₂. The influence of CO₂ content is very remarkable when it is more than 20%. The content of H₂S has an important impact on exhaust air temperature and the combustion efficiency decreased with the increase of exhaust air temperature.

Key words: refinery gas; theoretical flame temperature; combustion efficiency; simulation

全球加工工业消耗了大约 75% 的煤、44% 的天然气和 20% 的燃油, 减少能源消耗是能源经济的一个重要组成部分^[1]。炼厂能量系统的优化成为炼厂能源经济的关键问题。炼厂气通常只作为廉价燃料被烧掉, 但作为生产汽油及其他化工产品的原料, 如何合理利用炼厂气一直是人们关注的问题^[2]。国内外对炼厂气分离制取氢气、乙烯等化工产品做了大量研究, 但对回收后的尾气作为燃气的燃烧过程优化方面的研究却很少。Frangopoulos 等^[3]在分析一家炼厂的能量系统规划时提到燃气的概念; White^[4]提出了燃气平衡思想, 建立了集成燃气、蒸汽、电能能量系统; Zhang 等^[5]提出了优化炼厂燃气系统规划的 MILP 模型。目前, 对于炼厂气的研究, 或者集中于研究气体分离过程或多种分离手段的集成, 或者集中于研究燃气和蒸汽动力系

收稿日期: 2011-10-16

作者简介: 徐冬梅(1975—), 女, 河北乐亭人, 副教授, 博士, 主要从事化工系统工程、化工过程模拟与优化等方面的研究。

E-mail: xudongmei.cn@163.com

统的集成,但由于炼厂尾气成分、组成和空气配比的不同,炼厂气的燃烧过程自身也是一个需要优化的过程。本研究对炼厂尾气的燃烧过程进行了优化,基于对所有可能的炼厂气组成的分析,建立了燃气绝热燃烧过程的数学模型,采用 MATLAB 编程求解,可用来求解任意组成的燃气的理论火焰温度和热效率,讨论了过量空气系数,燃气中二氧化碳、硫化氢、氢气、烯烃、烷烃等气体的相对组成对理论火焰温度及锅炉热效率的影响。

1 理论火焰温度和锅炉热效率计算

炼厂气是石油加工过程中各种加工工艺所产生的的气体的总称。如催化裂化、热裂化、延迟焦化等过程产生大量炼厂气,来源不同的炼厂气组成各异。因此,为了建立通用的数学模型,所有可能的燃气组成都需要考虑。

1.1 理论火焰温度计算

假设各组分气体为理想气体,进口气体的温度为 T_1 ,出口产物的温度为 T_2 ,则燃气和过量空气的燃烧过程遵守 Kirchhoff 定律,可以计算燃烧过程放出的热和理论火焰温度 T_2 。通过将反应物由温度 T_1 转化为 298 K 标准态,可以利用标准燃烧焓,从而将过程简化。实际燃烧过程的热平衡为:

$$\Delta H_C = \Delta H_R + \Delta H_C^0 + \Delta H_P \quad (1)$$

其中: ΔH_C —实际过程的燃烧热,J; ΔH_R —反应物从 T_1 到 298 K 放出的热,J; ΔH_C^0 —298 K 下的标准燃烧热,J; ΔH_P —产物从 298 K 到 T_2 吸收的热,J。

对于绝热燃烧, $Q = \Delta H_C = 0$,所以方程(1)转化为:

$$\Delta H_P = -\Delta H_R - \Delta H_C^0 \quad (2)$$

假设混合气体初始温度为 298 K,则 $\Delta H_R = 0$,式(2)转化为:

$$\Delta H_P = -\Delta H_C^0 \quad (3)$$

1.2 锅炉热效率的计算

按《锅炉热效率测定计算的简易快捷方法》^[6]中的公式计算锅炉热效率 η ,由于燃气锅炉的含灰量很小,灰渣物理热损失可以忽略不计,而且气体燃料燃烧时,一般无固体燃料的不完全燃烧现象,锅炉固体不完全燃烧热损失为零。所以影响燃气锅炉热效率的因素主要为锅炉排烟热损失 q_2 、锅炉气体不完全燃烧热损失 q_3 和锅炉散热损失 q_5 ^[7]。在绝热燃烧中, $q_5 = 0$ 。

故燃气锅炉的热效率可按式计算:

$$\eta = q_1 = 100 - \sum q = 100 - q_2 - q_3 \quad (4)$$

2 模型建立

2.1 理论火焰温度计算模型

参数设定:

N_a —混合气体总物质的量,mol;

X_i —混合气体中 H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_4H_{10} , C_4H_8 , C_5H_{12} , C_5H_{10} , CO , H_2S , CO_2 , O_2 和 N_2 的摩尔分率($i = 1, 2, \dots, 15$);

μ —过量空气系数。

本文讨论中,组分 i 的摩尔分率(含量)改变时,组分 i 以外的其他气体之间相对的摩尔分率(含量)不变。

2.1.1 反应物 298 K 下标准燃烧热 ΔH_C^0 的计算

反应物在 298 K 下标准燃烧热按下式计算:

$$\Delta H_C^0 = N_a \times \sum_{i=1}^n X_i \times \Delta_c H_{m,i}^0(298 K) \quad (5)$$

式中: $\Delta_c H_{m,i}^0(298 K)$ —298 K 下反应物 i 的标准摩尔燃烧焓($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

2.1.2 产物由 298 K 到 T_2 的焓变 ΔH_P 的计算

产物由 298 K 到 T_2 的焓变按下式计算:

$$\Delta H_P = \sum_{j=1}^n n_j \times \int_{298}^{T_2} C_{p,m,j} dT. \quad (6)$$

其中: n_j —产物 j 的物质的量, mol; $C_{p,m,j}$ —产物 j 的比热容, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$;

$C_{p,m,j} = a_j + b_j \times T + c_j \times T^2$ (a_j, b_j, c_j 为常数)

$$\int_{298}^{T_2} C_{p,m,j} dT = a_j \times (T_2 - 298) + \frac{b_j}{2} \times (T_2^2 - 298^2) + \frac{c_j}{3} \times (T_2^3 - 298^3). \quad (7)$$

2.1.3 理论火焰温度的计算

将式(5)、(6)代入式(3),输入炼厂气各组分相对摩尔分率,式(2)化为关于理论火焰温度 T_2 的一元三次方程,通过 MATLAB 软件计算,可以得到理论火焰温度 T_2 。

2.2 锅炉热效率计算模型

2.2.1 锅炉排烟热损失 q_2 的计算

锅炉排烟热损失可按下式计算:

$$q_2 = \frac{(i_{ex} - a_{ex} \times i_{1,a}^0)}{Q_{in}}. \quad (8)$$

其中: i_{ex} —燃料燃烧后产生的烟气焓, J; a_{ex} —排烟过量空气系数; $i_{1,a}^0$ —理论冷空气焓, J; Q_{in} —锅炉的输入热量。

排烟过量空气系数按下式推算:

$$a_{ex} = \frac{21}{21 - O}. \quad (9)$$

其中: O —烟气中的含氧量。

燃料燃烧后产生的烟气焓按下式计算:

$$i_{ex} = i_g^0 + (\mu - 1) \times i_a^0. \quad (10)$$

其中: i_g^0 —理论烟气焓, J,

$$i_g^0 = V_{RO_2} \times (c\theta)_{RO_2} + (c\theta)_{N_2} + V_{H_2O}^0 \times (c\theta)_{H_2O}; \quad (11)$$

i_a^0 —理论空气焓, J,

$$i_a^0 = V. \quad (12)$$

1 m³ 三原子气体的焓 $(c\theta)_{RO_2}$ 、氮气的焓 $(c\theta)_{N_2}$ 、水蒸汽的焓 $(c\theta)_{H_2O}$ 、空气的焓 $(c\theta)_a$ 可从《工业锅炉设计计算标准方法》“层状燃烧及流化床燃烧工业锅炉热力计算方法”附录 B 的表 B8 查得。

将式(9)、(10)、(11)、(12)代入式(8),可计算锅炉排烟热损失。

2.2.2 气体不完全燃烧热损失 q_3 的计算

根据实测烟气中一氧化碳的含量 CO,可近似计算气体不完全燃烧热损失的大小,根据燃烧器厂家提供的数据,一般取 q_3 为 0.5% ~ 1.0%,本研究取 0.75%。

3 讨论与分析

通过上述模型的建立,以一种典型炼厂气为例进行计算,由计算所得数据作图,分析过量空气系数、炼厂气中二氧化碳、硫化氢、氢气、烯烃、烷烃等气体的相对含量以及排烟温度对理论火焰温度及锅炉热效率的影响。

3.1 过量空气系数 μ 的影响

由图 1 可知,理论火焰温度随过量空气系数的增大而降低,过量空气系数每增加 0.01,理论火焰温度降低 6.7℃。排烟热损失随过量空气系数的增大而增大,过量空气系数每增加

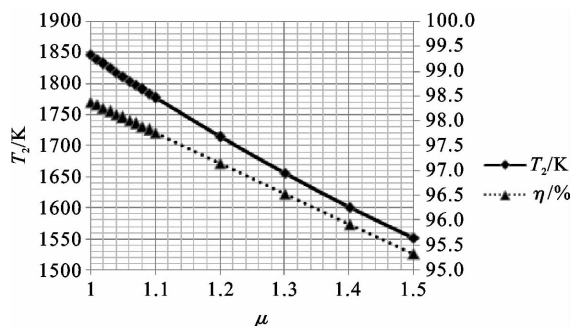


图 1 μ 与理论火焰温度 T_2 (燃烧效率) 的关系

Fig. 1 The relationships between μ and theoretical flame temperature T_2 (combustion efficiency)

0.01, 排烟热损失增加 0.08%。

3.2 CO₂ 相对含量的影响

图 2 显示, 随 CO₂ 相对含量的增大, 理论火焰温度和燃烧效率有所降低, CO₂ 含量在 20% 以上时对理论火焰温度和燃烧效率的影响较显著。

3.3 H₂S 相对含量的影响

H₂S 含量对排烟温度有重要影响, 热效率随排烟温度升高而减小。通过公式(8)~(12)的计算, 代入表 1 中的常数, 得到不同排烟温度下的排烟热损失 q_2 , 排烟热损失随排烟温度升高而增大。排烟温度为 150 °C 时, 排烟热损失为 2.13%, 排烟温度为 200 °C 时, 排烟热损失为 4.61%。

3.4 H₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆ 相对含量的影响

由图 3、4 和 5 可知: 理论火焰温度随混合气体 H₂、CH₄、C₂H₆ 含量的增大而降低, 这主要是因为上述气体含量增大时, H 的相对含量增大, 热值降低, 单位体积气体产生的热量降低。以 H₂ 为例, H₂ 相对含量每增加 0.1, 理论火焰温度降低 29.3 °C。燃烧效率随混合气体中 H₂、CH₄、C₂H₆ 相对含量的增大而减小, H₂ 相对含量每增加 0.1, 燃烧效率降低 0.025%。

由图 6 可知: 理论火焰温度随混合气体 C₂H₄ 相对含量的增大而升高, 这主要是因为 C₂H₄ 含量增大时, C 的相对含量增大, 热值升高, 单位体积气体产生的热量升高。C₂H₄ 相对含量每增加 0.1, 理论火焰温度升高 10.1 °C。燃烧效率随混合气体中 C₂H₄ 相对含量的增大而增大, C₂H₄ 相对含量每增加 0.1, 燃烧效率提高 0.007%。

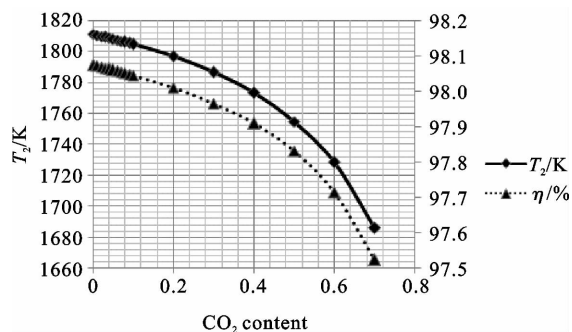


图 2 混合气体 CO₂ 相对含量与理论火焰温度 T₂ (燃烧效率) 的关系

Fig. 2 The relationship between relative content of mixed CO₂ and theoretical flame temperature T₂ (combustion efficiency)

表 1 排烟温度与气体焓的关系

Tab. 1 The relationship between exhaust temperature and $(c\theta)_a$, $(c\theta)_{RO_2}$, $(c\theta)_{N_2}$, $(c\theta)_{H_2O}$

排烟温度 $\theta/^\circ\text{C}$	100	200	300	400	500	600
$(c\theta)_a/\text{J}$	132.1	266.4	402.7	541.8	684.1	829.7
$(c\theta)_{RO_2}/\text{J}$	170.0	357.5	558.8	771.9	994.4	1 224.6
$(c\theta)_{N_2}/\text{J}$	129.6	259.9	392.0	526.5	663.8	804.1
$(c\theta)_{H_2O}/\text{J}$	150.5	304.5	462.7	626.2	794.9	968.9

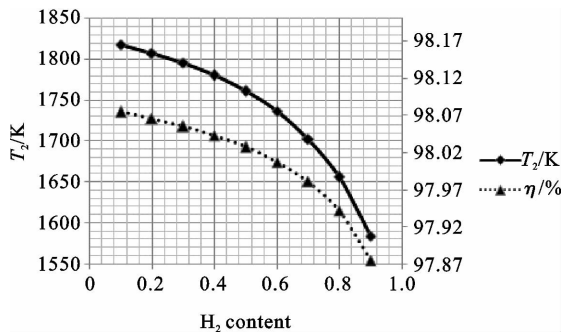


图 3 混合气体 H₂ 相对含量与理论火焰温度 T₂ (燃烧效率) 的关系

Fig. 3 The relationship between relative content of mixed H₂ and theoretical flame temperature T₂ (combustion efficiency)

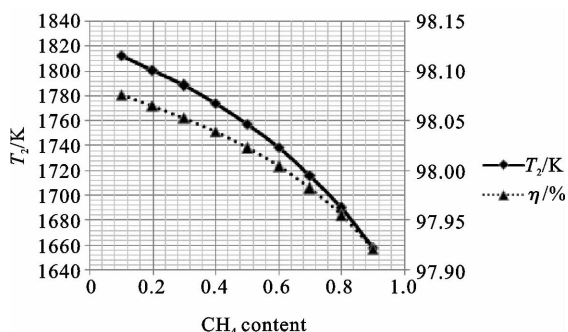


图 4 混合气体 CH₄ 相对含量对理论火焰温度 T₂ (燃烧效率) 的关系

Fig. 4 The relationship between relative content of mixed CH₄ and theoretical flame temperature T₂ (combustion efficiency)

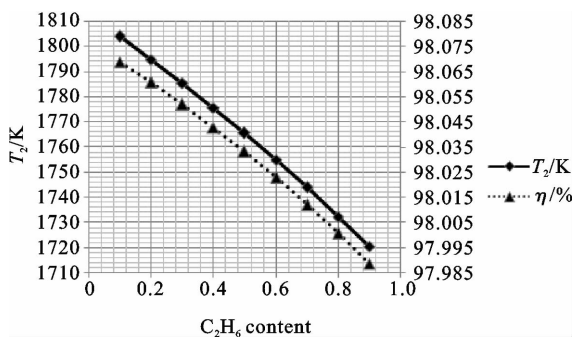


图5 混合气体 C₂H₆ 相对含量与理论火焰温度 T₂ (燃烧效率) 的关系

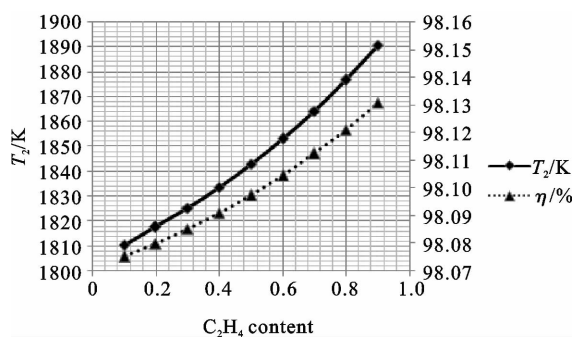


图6 混合气体 C₂H₄ 相对含量与理论火焰温度 T₂ (燃烧效率) 的关系

Fig. 5 The relationship between relative content of mixed C₂H₆ and theoretical flame temperature T₂ (combustion efficiency)

Fig. 6 The relationship between relative content of mixed C₂H₄ and theoretical flame temperature T₂ (combustion efficiency)

4 结论

通过对炼厂尾气燃烧过程的规律进行研究,得出如下主要结论:

理论火焰温度和燃烧效率随过量空气系数的增大而降低,这主要是由于空气过量系数增大时,氮气含量增加造成排烟热量损失增加。随着 CO₂ 相对含量的增大,理论火焰温度和燃烧效率有所降低。H₂S 含量对排烟温度有较大影响,热效率随排烟温度升高而减小。燃气火焰燃烧温度和燃烧效率随 H₂、CH₄、C₂H₆ 相对含量增大而降低;随 C₂H₄ 相对含量增大而提高;燃烧效率随排烟温度的升高而降低,但其影响较小。该模型同样适用于其他来源及组成的气体,具有通用性,对优化炼厂尾气燃烧过程和提高炼厂经济效益有重要意义。

参考文献:

- [1]LEE C, HOU S, LEE W, JOU C. Improving cost-effectiveness for the furnace in a full-scale refinery plant with reuse of waste tail gas fuel[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2010,35:1797-1802.
- [2]洪明刚. 炼厂气用作制氢原料[J]. 能源研究与利用,1998(5):17-21.
HONG Minggang. Refinery gas used as the feedstock of hydrogen generation[J]. Energy Research and Utilization,1998(5): 17-21.
- [3]FRANGOPOULOS C A, LYGEROS A I, MARKOU C T, et al. Thermo-economic operation optimization of the hellenic as-propyrgos refinery combined-cycle cogeneration system[J]. Applied Thermal Engineering,1996,16(12):949-958.
- [4]WHITE D C. Advanced automation technology reduces refinery energy costs[J]. Oil & Gas Journal,2005,103(37):45-53.
- [5]ZHANG J D,RONG G. An MILP model for multi-period optimization of fuel gas system scheduling in refinery and its marginal value analysis[J]. Chemical Engineering Research and Design,2008,86(A2):141-151.
- [6]胡石山. 锅炉热效率测定计算的简易快捷方法[DB/OL]. [2009-06-25]http://www.leshi17.com/leshi-tech-Article-41709.
- [7]王建国. 燃气锅炉热效率分析[J]. 区域供热,2005(5):25-27.
WANG Jianguo. Thermal efficiency analysis of gas boiler[J]. District Heating,2005(5):25-27.