

Thermodynamic analysis of droplet nucleation causing liquid-phase precipitation in air-hydrocarbon mixture gas

Shuxia YUAN^{1*}, Zhefeng ZHANG², Yuguang FAN¹, Xiong ZHANG¹

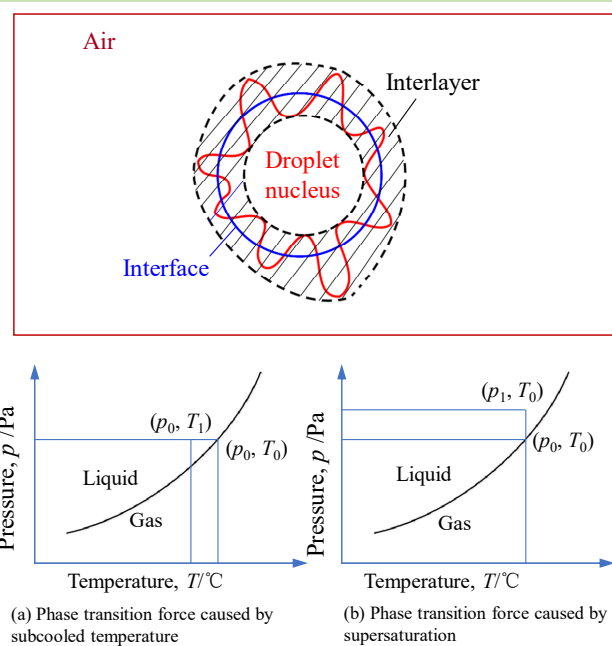
1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, China

2. China National Offshore Oil Corporation Huizhou Branch, Huizhou, Guangdong 516086, China

Abstract: Air-hydrocarbon mixture gas is a combustible gas made by mixing the vaporized liquid light hydrocarbon and air with a specific ratio, which is a kind of clean fuel. However, the adopted light hydrocarbons are liquid state at standard condition, causing the high dew point of the mixing gas. In this work, the nucleation thermodynamic theory was used to study the phase transition or nucleation force caused by the changes of temperature and pressure on some zones, and the nucleation energy of droplets. The nucleation mechanism, nucleation energy and their relationships with the subcooled temperature and supersaturation of the air-hydrocarbon mixture gas were obtained from these studies. It was shown that the subcooled temperature and supersaturation required by phase transition or nucleation decreased with the increase of temperature and pressure.

Although the subcooled temperature and supersaturation required for complete phase transition would unlikely be reached due to the fluctuation of the working condition, the subcooled temperature and supersaturation required for nucleation can easily take place. Therefore, it is important to control the occurrence from nucleation to complete phase transition for preventing the formation of dew point. The research results provided the reference for the research on the safety of storage and transportation of air-hydrocarbon mixture gas.

Key words: air-hydrocarbon mixture gas; nucleation thermodynamic; dew point; subcooled temperature; supersaturation



收稿: 2020-01-09, 修回: 2020-03-26, 网络发表: 2020-05-06, Received: 2020-01-09, Revised: 2020-03-26, Published online: 2020-05-06

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(编号: 2019JQ826)

作者简介: 袁淑霞(1977-), 女, 内蒙古自治区通辽市人, 博士, 副教授, 动力工程及工程热物理专业, E-mail: flowingcloud269@163.com.

引用格式: 袁淑霞, 张哲锋, 樊玉光, 等. 混空轻烃燃气液相析出成核热力学分析. 过程工程学报, 2021, 21(1): 116-124.

Yuan S X, Zhang Z F, Fan Y G, et al. Thermodynamic analysis of droplet nucleation causing liquid-phase precipitation in air-hydrocarbon mixture gas (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(1): 116-124, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220017.

混空轻烃燃气液相析出成核热力学分析

袁淑霞^{1*}, 张哲锋², 樊玉光¹, 张 雄¹

1. 西安石油大学机械工程学院, 陕西 西安 710065
2. 中海油惠州石化有限公司, 广东 惠州 516086

摘 要: 混空轻烃燃气是将液态轻烃原料汽化、与空气按一定比例混合制成的可燃气体, 是一种清洁燃料。但以戊烷为主的轻烃原料常温下为液态, 汽化混合后的燃气存在露点较高问题。采用成核热力学理论研究局部温度、压力变化引起的相变/成核驱动力, 进而研究液滴的成核能, 得到混空轻烃燃气液相析出的成核机理、成核能及其与过冷度和过饱和度的关联关系。结果表明, 相变/成核所需过冷度和过饱和度随温度、压力的增加而降低; 尽管发生完全相变所需过冷度及过饱和度较高, 较难达到, 但液相析出成核所需过冷度及过饱和度则极易达到, 因此防止燃料露点形成的重点是控制从成核到完全相变的发生。

关键词: 混空轻烃燃气; 成核热力学; 露点; 过冷度; 过饱和度

中图分类号: O642.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2021)01-0116-09

1 前 言

根据英国石油(British Petroleum)2019 年 7 月最新发布的《世界能源统计年鉴》^[1]可知, 中国是世界上最大的能源消费国, 尽管能源结构持续改进, 煤炭仍是中国能源消费中的主要燃料, 而以煤炭为主的能源结构导致大气污染严重, 雾霾天气频发。另一方面, 天然气管道目前无法到达基础条件较差的城镇区域。混空轻烃燃气是将液态轻烃原料经过工艺装置汽化、与空气按一定比例充分混合配制成的可燃气体, 与天然气同为清洁燃料。且由于轻烃燃料常温下为液态, 便于存储和运输, 将液态轻烃燃料运输到天然气管道无法到达的地区并将其制成燃气, 可代替天然气使用。

然而由于采用以戊烷为主的常温下为液态的轻烃原料, 混空轻烃燃气的露点较高, 其露点控制问题仍有待继续研究。燃气制备时的汽化和混合过程中均存在非稳态问题, 如局部原料浓度高、局部低温均有可能产生液相析出、形成露点; 而生产波动和工艺波动亦可造成露点改变, 影响集输和燃烧的安全, 甚至引发爆炸。燃气结露本质上是在温度压力变化下液相成核并长大为液滴的过程^[2-7], 成核理论广泛应用于分离、提纯、净化等工业过程, 如从气相/液相析出固相的结晶过程^[8-12]、采用 LAVAL 喷管改变温度和压力从气相中析出液相从而实现组分分离的过程^[13-15]。文献[16-24]对液滴成核机理、影响因素等进行了研究。但混空轻烃燃气是多组分体系, 其液滴成核及露点的形成机理未见理论研究。因此根据混空轻烃燃气的特点, 采用热力学理论研究多组

分混空轻烃燃气的露点, 得到其相态图; 研究系统内局部温度、压力变化引起的相变驱动力, 进而研究液滴的成核能; 得到混空轻烃燃气液相析出过程的成核机理、成核能及其与过冷度和过饱和度的关联关系。研究结果可为混空轻烃燃气露点安全性提供依据。

2 燃料特性

研究采用的混空轻烃燃气是将液态轻烃原料汽化, 与空气按 1:4 的体积比混合而成。液态轻烃取自长庆油田, 通过化验可知其成分为 C₄ 到 C₆ 的轻烃, 组分含量如下: 1-丁烯(C₄H₈)—1.2%、正丁烷(n-C₄H₁₀)—2.5%、异丁烷(i-C₄H₁₀)—2.1%、正戊烷(n-C₅H₁₂)—43.2%、异戊烷(i-C₅H₁₂)—29.1%、新戊烷(neo-C₅H₁₂)—13.4%、正己烷(n-C₆H₁₄)—4.2%、异己烷(i-C₆H₁₄)—2.3%、新己烷(neo-C₆H₁₄)—2.0%。混合空气后的混空燃气组分摩尔分量列于表 1。

表 1 混空轻烃燃气各组分摩尔分量
Table 1 Molar fraction of each component in air-hydrocarbon mixture gas

Component	Molar fraction	Component	Molar fraction
C ₄ H ₈	0.0024	n-C ₆ H ₁₄	0.0084
n-C ₄ H ₁₀	0.0050	i-C ₆ H ₁₄	0.0046
i-C ₄ H ₁₀	0.0042	neo-C ₆ H ₁₄	0.0040
n-C ₅ H ₁₂	0.0864	N ₂	0.6320
i-C ₅ H ₁₂	0.0582	O ₂	0.1680
neo-C ₅ H ₁₂	0.0268		

假设体系处于气液平衡状态, 气、液相的摩尔分量

V_p 和 L_p 分别在 0 和 1 之间变化, 且满足归一化条件^[25]:

$$V_p + L_p = 1.0 \quad (1)$$

平衡气、液相中各组分的量之和分别等于各自总的量:

$$y_i V_p + x_i L_p = z_i \quad (2)$$

由式(1)、(2)及浓度总和归一方程可将气、液相物料平衡方程表示为式(3):

$$\begin{cases} \sum y_i = \sum \frac{z_i k_i}{1 + (k_i - 1)V_p} = 1 \\ \sum x_i = \sum \frac{z_i}{1 + (k_i - 1)L_p} = 1 \end{cases} \quad (3)$$

式中, z_i 为组分 i 的总摩尔分量, y_i 为组分 i 的气相摩尔分量, x_i 为组分 i 的液相摩尔分量; k_i 为组分 i 的气液平衡常数, $k_i = y_i/x_i$, 假设气体为理想气体, 其相平衡服从 Raoult 定律^[25], 即:

$$k_i = y_i / x_i = p_i^s / p \quad (4)$$

式中, p_i^s 为组分 i 的饱和蒸汽压(Pa), p 为总蒸汽压(Pa)。

各个纯组分的饱和蒸汽压可通过 Antoine 方程^[26]得到, 见式(5), 其中 p_i^0 为组分 i 的饱和蒸汽压(mmHg), 与 p_i^s 的换算关系见式(6); t 为露点温度(°C); A_i, B_i 和 C_i 为组分 i 的 Antoine 常数, 见表 2^[27]。

$$\lg(p_i^0) = A_i - B_i / (t + C_i) \quad (5)$$

$$p_i^0 = 133.28 p_i^s \quad (6)$$

表 2 Antoine 常数^[27]
Table 2 Antoine constants^[27]

Component	A	B	C
C ₄ H ₈	6.84	926.10	240.00
n-C ₄ H ₁₀	6.81	935.86	238.73
i-C ₄ H ₁₀	6.91	946.35	246.68
n-C ₅ H ₁₂	6.88	1075.78	233.21
i-C ₅ H ₁₂	6.83	1040.73	235.45
neo-C ₅ H ₁₂	6.60	883.42	227.78
n-C ₆ H ₁₄	6.87	1152.97	225.85
i-C ₆ H ₁₄	6.85	1138.52	224.70
neo-C ₆ H ₁₄	7.00	1218.35	231.30
N ₂	6.86	255.68	266.55
O ₂	6.99	552.50	251.00

在特定压力下, 首先假设一露点, 采用式(5)计算每

一组分的饱和蒸汽压, 再通过式(4)得到该组分的平衡常数, 而露点状态液相组成的归一化条件为式(7)。如各组分的液相含量之和满足式(7)的归一化条件, 该假设值即为露点, 如不满足归一化条件, 则重新假设露点进行计算。研究所得混空轻烃燃气压力与露点的关系见图 1, 图中 $p(\text{MPa})$ 为压力, $t(^{\circ}\text{C})$ 为燃气露点。与其他燃气一样, 其露点随压力的升高而逐渐升高。在 1 个大气压(0.10 MPa)下, 混空轻烃燃气的露点为 -4.90°C , 采用该方法计算其他温度和压力下的露点, 计算结果显示, 满足热值要求的混空轻烃燃气最低露点均高于 -10.0°C , 与其他燃气相比, 其露点较高, 因而更易因局部温度压力变化而导致液相析出。

$$\sum x_i = \sum \frac{z_i}{k_i} = 1 \quad (7)$$

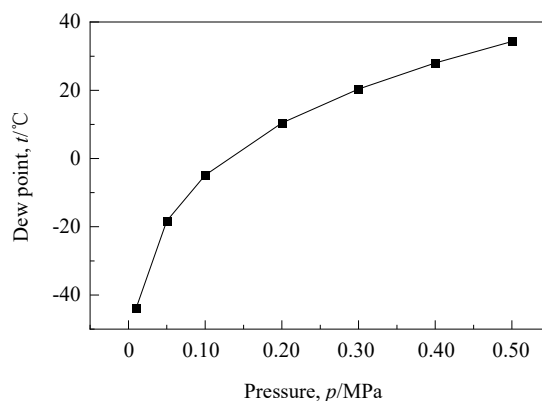


图 1 燃气的压力-露点温度曲线

Fig.1 Relationship between pressure and dew point of gas

3 混空轻烃燃气液相析出相变驱动力

假设混空轻烃燃气的气、液相吉布斯自由能分别为 $G_g(\text{J/mol})$ 和 $G_L(\text{J/mol})$ 。气、液两相平衡共存时, $G_g = G_L$, 体系温度和压力分别为平衡温度 $T_0(^{\circ}\text{C})$ 和平衡压力 $p_0(\text{Pa})$ 。一旦体系中局部温度或压力发生变化时, 便会发生相应的气、液相转变。当局部温度降低或局部压力升高时, $G_g > G_L$, 气相便处于亚稳定状态, 有转变为液相的趋势, 该趋势可表示为 $\Delta G = G_g - G_L$, $\Delta G(\text{J/mol})$ 称为相变驱动力, 即原始态的自由能与终态自由能的差值。图 2(a)和 2(b)分别表示了温度和压力变化引起的相变驱动力, 图中 $p(\text{Pa})$ 为压力, $T(^{\circ}\text{C})$ 为温度; (p_0, T_0) 表示始态, (p_0, T_1) 或 (p_1, T_0) 表示终态, 其中 $T_1(^{\circ}\text{C})$ 和 $p_1(\text{Pa})$ 分别表示终态温度和压力, $T_0 - T_1$ 或 $p_1 - p_0$ 分别为引起相变的过冷度和过饱和度, 而始态和终态对应的吉布斯自由能之差为相变驱动力。在相变驱动力的作用下, 系统将发生

液相析出，进而形成露点。

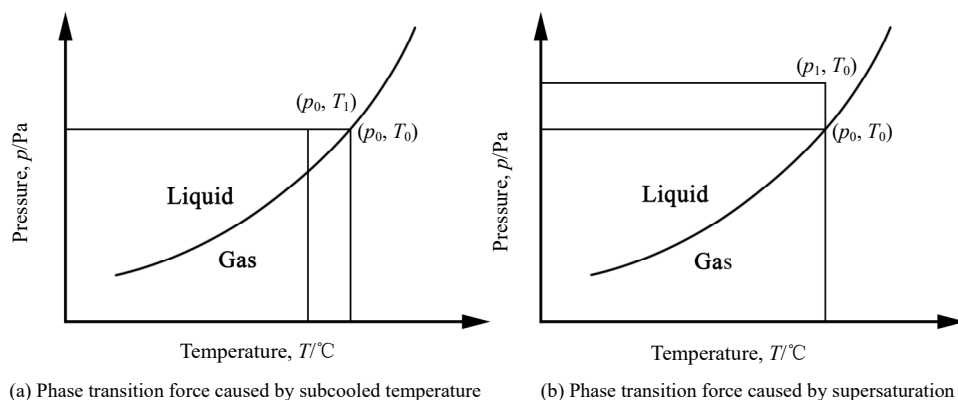


图 2 相变驱动力示意图

Fig.2 Schematic diagram of phase transition force

3.1 温度变化引起的相变驱动力

如图 2(a)所示，压力不变、温度降低后，将引起吉布斯自由能的变化，此时系统脱离平衡状态，产生相变驱动力。过冷度是指在一定压力下局部温度低于相应压力下的饱和温度之差，即物质的理论结露温度(T_0)与结露位置的实际温度(T_1)之间的差值，表示为 $\Delta T(K)$ ，因此 $\Delta T = T_0 - T_1$ 。过冷度引起的相变驱动力可表示为两温度下的吉布斯自由能之差，见式(8)。对于多组分的气态烃而言，温度为 T 和 $T - \Delta T$ 时的吉布斯自由能可表示为式(9)^[26]：

$$\Delta G = G_g - G_L = G(T) - G(T - \Delta T) \quad (8)$$

$$\begin{cases} G(T) = \sum G_i(T)z_i \\ G(T - \Delta T) = \sum G_i(T - \Delta T)z_i \end{cases} \quad (9)$$

根据吉布斯自由能的定义，有：

$$\left[\frac{\partial(G_i/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H_i}{T^2} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} H_i &= \int C_{pi} dT = \int (a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3) dT \\ &= H_{i0} + a_i T + \frac{1}{2} b_i T^2 + \frac{1}{3} c_i T^3 + \frac{1}{4} d_i T^4 \end{aligned} \quad (11)$$

将式(11)代入式(10)并进行积分得：

$$G_i(T) = H_{i0} - a_i T \ln T - \frac{1}{2} b_i T^2 - \frac{1}{6} c_i T^3 - \frac{1}{12} d_i T^4 \quad (12)$$

式中， H_i 为组分 i 的焓(J/mol)， C_{pi} 为组分 i 的定压比热[J/(mol·K)]， H_{i0} 为积分常数(J/mol)， T 为温度，式(8)~(20)中均采用热力学温标(K)，其他温度单位为℃； a_i ， b_i ， c_i 和 d_i 分别为组分 i 的摩尔定压比热容常数，各组分的摩尔

定压比热容常数根据文献[28]中各官能团的摩尔定压比热容常数加和得到，见表 3。

表 3 各组分摩尔定压比热容常数

Table 3 The constants of mole constant pressure specific heat capacity for each component

Component	$a/$ [J/(mol·K)]	$b \times 10^3/$ [J/(mol·K ²)]	$c \times 10^6/$ [J/(mol·K ³)]	$d \times 10^6/$ [J/(mol·K ⁴)]
C ₄ H ₈	-4.02	357.67	-205.85	480.53
n-C ₄ H ₁₀	-1.78	386.96	-193.26	348.33
i-C ₄ H ₁₀	-10.85	430.53	-251.59	594.55
n-C ₅ H ₁₂	-3.41	485.01	-251.94	486.77
i-C ₅ H ₁₂	-7.11	497.87	-264.68	526.35
neo-C ₅ H ₁₂	-9.21	508.33	-275.15	557.89
n-C ₆ H ₁₄	-4.74	582.41	-310.64	629.23
i-C ₆ H ₁₄	-8.44	595.28	-323.38	668.81
neo-C ₆ H ₁₄	-10.53	605.73	-333.85	700.35
N ₂	27.32	6.23	-0.95	0
O ₂	36.16	6.30	-0.75	0

组分 i 温度分别为 T 和 $T - \Delta T$ 时，其相变驱动力可由式(13)计算。各组分总的相变驱动力为 ΔG ，可由式(8)计算得到。当组分完全发生相变时，其相变驱动力等于汽化潜热 L (J/mol)，即式(14)。混空轻烃燃气的汽化潜热可表示为式(15)，其中 L_i (J/mol)为组分 i 的汽化潜热。

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= G_i(T) - G_i(T - \Delta T) \\ &= -a_i T \ln T - \frac{1}{2} b_i T^2 - \frac{1}{6} c_i T^3 - \frac{1}{12} d_i T^4 \\ &\quad + a_i (T - \Delta T) \ln (T - \Delta T) + \frac{1}{2} b_i (T - \Delta T)^2 \\ &\quad + \frac{1}{6} c_i (T - \Delta T)^3 + \frac{1}{12} d_i (T - \Delta T)^4 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\Delta G = L \Rightarrow \sum G_i z_i = L \quad (14)$$

$$L = \sum L_i z_i \quad (15)$$

表 4 为气态烃各组分在 0.10 MPa 及 -4.90 °C 时的汽化潜热^[29], 其他工况下的汽化潜热略有不同。由于混空轻烃燃气的露点远远高于空气露点, 可认为在计算温度范围内空气永远不会液化, 取空气的汽化潜热为 0。将表 4 数据按式(15)加权求和得到表 5 中压力为 0.10 MPa 时对应的汽化潜热; 同理根据其他工况下组分汽化潜热数据可得表 5 中其他数据。由表 5 和式(14)得到过冷度与压力的关系, 如图 3 所示。可见, 随压力升高, 液化所需过冷度逐渐降低, 即压力升高时, 更小的温度变化即可引起燃料的液化。此外随压力增加, 过冷度的降低幅度逐渐降低, 这也意味着当压力升高时, 系统更易达到过冷度。

表 4 各组分在 0.10 MPa 及 -4.90 °C 时的汽化潜热

Table 4 Latent heat of vaporization for each component under the condition of 0.10 MPa and -4.90 °C

Component	Latent heat of vaporization, $L/(J/mol)$
C_4H_8	2185.0
$n-C_4H_{10}$	2263.0
$i-C_4H_{10}$	2086.0
$n-C_5H_{12}$	2803.0
$i-C_5H_{12}$	2637.0
$neo-C_5H_{12}$	2345.0
$n-C_6H_{14}$	3344.0
$i-C_6H_{14}$	3126.0
$neo-C_6H_{14}$	2908.0
Air	0

表 5 不同压力下混空轻烃燃气汽化潜热

Table 5 Latent heat of vaporization for air-hydrocarbon mixture gas under different pressures

Pressure, p/MPa	Latent heat of vaporization, $L/(J/mol)$
0.01	5984.60
0.05	5478.60
0.10	5379.20
0.20	5283.10
0.30	5239.00
0.40	5203.80
0.50	5173.20

3.2 压力变化引起的相变驱动力

如图 2(b)所示, 温度不变、压力升高后, 将引起吉布斯自由能的变化, 此时系统脱离平衡状态, 引起相变

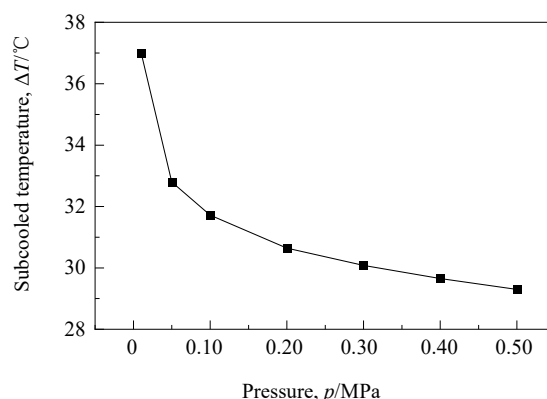


图 3 燃料相变所需过冷度与压力关系

Fig.3 Relationship between subcooled temperature required for complete phase transition of fuel and pressure

驱动力。由吉布斯自由能的定义, 系统吉布斯自由能的变化可表示为式(16), 其中 S 为熵 [$J/(mol \cdot K)$], V 为体积 (m^3), 等温变化时 $dT=0$, 代入气体状态方程可将吉布斯自由能的变化表示为式(17)^[26]。

$$dG = -SdT + VdP \quad (16)$$

$$dG = \frac{RT}{P} dP \quad (17)$$

将式(17)从 p_1 点到 p_0 点积分得:

$$\Delta G = G_g - G_L = \int_{p_1}^{p_0} \frac{RT}{P} dp = RT \ln \frac{p_1}{p_0} \quad (18)$$

式中, $p_1/p_0 = \alpha$ 为过饱和度, 而 $\delta = \alpha - 1$, 称为过饱和度, 系统的吉布斯自由能变化(相变驱动力)与过饱和度的关系可表示为

$$\Delta G = RT \ln \alpha = RT \ln(1 + \delta) \quad (19)$$

式中, $R=8.31 J/(mol \cdot K)$, 为热力学常数, 发生相变时, 其相变驱动力等于组分的汽化潜热, 即:

$$\sum L_i z_i = RT \ln(1 + \delta) \quad (20)$$

根据表 5 的不同压力下混空轻烃燃气汽化潜热及式(20)可得不同压力下燃气完全相变所需过饱和度见图 4。可见随压力增加, 燃气发生相变所需过饱和度越来越低, 且随压力增加过饱和度降低的幅度也越来越小。

4 液滴成核热力学分析

由图 1 可知, 0.10 MPa 时混空轻烃燃气的露点为 -4.90 °C, 因此当温度低于该温度足够长时间后, 燃气会逐渐发生相变而液化, 但图 3 和 4 的结果表明, 欲使所有燃气同时发生相变需要较高的过冷度和过饱和度。事

实上, 当平衡体系出现过冷现象或过饱和现象后, 将在局部出现液滴核, 称为成核, 在条件满足时, 液滴核将逐渐长大成为液滴, 最终使体系发生相变。以下研究结果表明, 液滴成核所需过冷度和过饱和度远远低于发生完全相变所需过冷度和过饱和度, 因而液滴成核是露点形成的主要途径。液滴成核分为均匀成核和非均匀成核, 以均匀成核为例研究液滴的成核热力学。非均匀成核理论是在均匀成核理论上发展而来, 其基本思想是将不均匀部位对液滴核形成作用考虑到均匀成核的一些基本参数中去, 均匀成核可作为非均匀成核的一个特例。

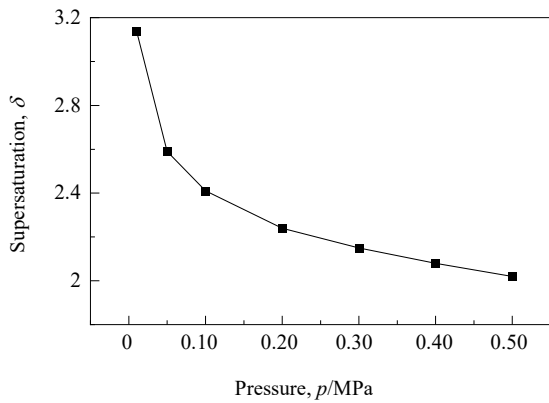


图 4 燃料相变所需过饱和度与压力关系
Fig.4 Relationship between supersaturation required for complete phase transition of fuel and pressure

均匀成核指系统中所有部分的成核概率相同, 均匀成核为理想状态。根据经典成核理论^[30], 假设液滴形状为球形, 如果混空轻烃多组分体系的亚稳相中产生了稳定的任意形状液滴, 临界成核自由能可表示为

$$\Delta G_c = \Phi_c - \left(\frac{d\Phi_c}{dV_2}\right)V_2 \quad (21)$$

式中, ΔG_c 为临界成核自由能(J), V_2 为液相体积(m^3), Φ_c 为临界成核表面能(J), 是比表面能 σ (J/m)的函数, 假设 σ 不随液滴曲率变化, 可将临界成核表面能表示为

$$\Phi_c = bV_2^{2/3}\sigma \Rightarrow \frac{d\Phi_c}{dV_2} = \frac{2}{3}\frac{\Phi_c}{V_2} \quad (22)$$

式中, b 为形状系数。

将式(22)代入式(21)得:

$$\Delta G_c = \Phi_c - \frac{2}{3}\frac{\Phi_c}{V_2}V_2 = \frac{1}{3}\Phi_c \quad (23)$$

由式(23)可知, 无论何种形状的液滴, 形成临界液滴时其自由能变化量必须达到该液滴表面能的 1/3, 才

能越过表面能这个势垒, 形成稳定的液滴。对于球形临界液滴, $b=(36\pi)^{1/3}$, $V_2=4/3\pi R_c^3$, R_c 为球形液滴核临界半径(m), 临界成核自由能可表示为

$$\begin{aligned} \Delta G_c &= -V_2 \frac{\Delta g_a}{V_a} + \Phi_c \\ &= -\frac{4}{3}\pi R_c^3 \frac{\Delta g_a}{V_a} + 4\pi R_c^2 \sigma \\ &= \frac{16}{3}\pi \sigma^3 \frac{V_a^2}{\Delta g_a^2} \end{aligned} \quad (24)$$

式中, V_a 为一个分子的体积(m^3), Δg_a 为一个分子的相变驱动力(J), 在多组分混合燃气中, 将“一个分子”表示成每个组分的一个分子按混合比的加权和, 称为分子组; 所研究的混合燃气一个分子组的半径约为 $r=4\times 10^{-10}$ m, 所以:

$$V_a = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (4\times 10^{-10})^3 = 2.68\times 10^{-28} m^3 \quad (25)$$

$$\Delta g_a = \frac{\Delta G}{N_A} \quad (26)$$

式中, $N_A=6.02\times 10^{23}/mol$, 为阿伏加德罗常数, ΔG 为相变驱动力(J/mol), 不同压力下混空轻烃燃气的汽化潜热见表 5, 该汽化潜热即为其相变驱动力 ΔG , 由式(26)可得一个分子的相变驱动力 Δg_a (J), 相变驱动力随压力的变化如图 5 所示, 可见, 相变驱动力随压力增加而下降, 但降幅逐渐减小。

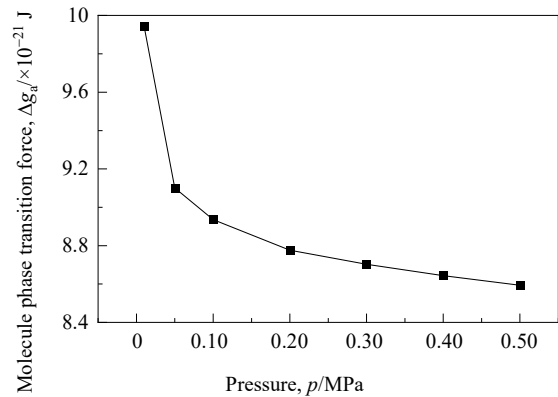


图 5 不同压力下混空轻烃分子的相变驱动力
Fig.5 Molecule phase transition force of air-hydrocarbon mixture gas under different pressures

各组分在不同压力时露点温度下的比表面能见表 6^[29], 总比表面能通过式(27)计算, 其中, σ_i 为组分 i 的比表面能(J/m), 空气在这些温度下为气相, 其比表面能可忽略, 因此混空轻烃燃气的比表面能很低(见表 7), 也非常容易成核。不同压力时露点温度下的比表面能随温

度和压力的变化趋势见图 6。随温度和压力增加,混空轻烃燃气的比表面能逐渐降低,比表面能基本随温度呈线性变化,而随压力的变化趋势为非线性。

$$\sigma=\sum\sigma_i z_i$$

(27)

在式(24)中,代入 σ , V_a 和 Δg_a 的值可得不同压力时露点温度下球形液滴的临界成核自由能,见表 8,其随温度和压力变化的对比见图 7。可以看出,随温度和压力升高,式(24)中的表面能和单个液滴相变驱动力均降低,由于表面能降低程度较大(见图 6,当压力由 0.01 MPa 增至 0.50 MPa 后,表面能降低近 40%),而单个液滴相变驱动力降低幅度较小(见图 5,当压力从 0.01 MPa 增至 0.50 MPa 后,相变驱动力降低 14%),临界成核自由能主要受表面能的变化影响,与表面能的变化趋势一致。因此图 7 与图 6 的变化趋势一致。由图 7 可知,压力升高时,液滴临界成核自由能降低,混空轻烃燃气也更易成核,这也给燃气输配提出了严峻的考验。

表 6 各组分的比表面能 $\sigma_i/(\times 10^{-3} \text{ J/m})$
Table 6 Specific surface energy of each component, $\sigma_i/(\times 10^{-3} \text{ J/m})$

Pressure, p/MPa	0.01	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Dew point, $t/^\circ\text{C}$	-43.8	-18.3	-4.9	10.4	20.4	28.0	34.3
C_4H_8	20.9	17.6	15.9	14.0	12.8	11.9	11.1
$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	20.1	17.0	15.4	13.6	12.5	11.6	10.9
$\text{i-C}_4\text{H}_{10}$	18.2	15.1	13.5	11.8	10.6	9.8	9.1
$\text{n-C}_5\text{H}_{12}$	23.2	20.3	18.8	17.1	16.0	15.1	14.5
$\text{i-C}_5\text{H}_{12}$	22.1	19.2	17.7	16.1	15.0	14.2	13.5
$\text{neo-C}_5\text{H}_{12}$	18.1	15.2	13.8	13.0	12.0	11.2	10.6
$\text{n-C}_6\text{H}_{14}$	24.8	20.0	20.6	19.5	18.5	17.6	17.0
$\text{i-C}_6\text{H}_{14}$	24.1	21.4	20.0	18.4	17.4	16.6	15.9
$\text{neo-C}_6\text{H}_{14}$	23.1	19.8	18.6	17.2	16.2	15.4	14.8
Air	0	0	0	0	0	0	0

表 7 不同压力下混空轻烃液滴的比表面能
Table 7 Specific surface energy of air-hydrocarbon mixture gas droplet under different pressures

Pressure, p/MPa	Dew point, $t/^\circ\text{C}$	Specific surface energy, $\sigma/(\times 10^{-3} \text{ J/m})$
0.01	-43.80	4.41
0.05	-18.30	3.81
0.10	-4.90	3.53
0.20	10.40	3.22
0.30	20.40	3.01
0.40	28.0	2.85
0.50	34.30	2.71

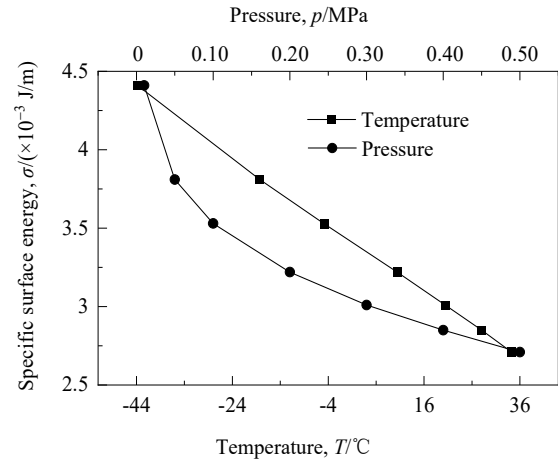


图 6 不同温度和压力下混空轻烃液滴比表面能
Fig.6 Specific surface energy of air-hydrocarbon mixture gas droplet under different temperatures and pressures

表 8 不同压力下混空轻烃液滴的临界成核自由能
Table 8 Critical nucleation energy of air-hydrocarbon mixture gas droplet under different pressures

Pressure, p/MPa	Dew point, $t/^\circ\text{C}$	Critical nucleation energy, $\Delta G_{\text{C}}/\text{J}$	Critical nucleation energy per mole, $\Delta G_{\text{C1}}/(\text{J/mol})$
0.01	-43.80	10.50×10^{-22}	630.25
0.05	-18.30	8.06×10^{-22}	484.91
0.10	-4.90	6.65×10^{-22}	400.30
0.20	10.40	5.24×10^{-22}	315.41
0.30	20.40	4.32×10^{-22}	260.22
0.40	28.0	3.71×10^{-22}	223.42
0.50	34.30	3.25×10^{-22}	195.60

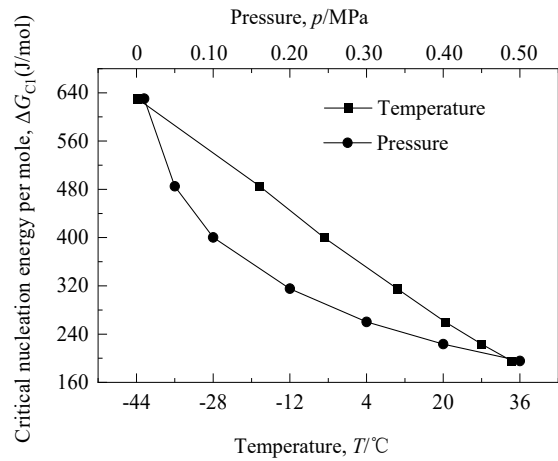


图 7 不同温度和压力下每摩尔混空轻烃液滴的临界成核自由能
Fig.7 Critical nucleation energy of air-hydrocarbon mixture gas droplet per mole under different temperatures and pressures

图 8 和图 9 分别为 1 mol 混空轻烃燃气在相应压力时露点温度下成核所需过冷度和过饱和度随温度和压力的变化, 成核所需过冷度和过饱和度分别表示为 ΔT_N ($^{\circ}\text{C}/\text{mol}$) 和 δ_N 。尽管理论上 1 mol 燃料完全液化所需过冷度大于 30°C (图 3), 过饱和度大于 2.0(图 4), 但成核所需过冷度仅为 $1.0\sim 4.0^{\circ}\text{C}$ (图 8), 过饱和度小于 0.4(图 9), 在温度和压力波动时极易达到, 因此不发生热力学

成核需严格控制温度和压力范围, 流场内由于局部不均匀引起的温度、压力变化均可导致成核发生。但成核只是形成露点的初级条件, 液滴核能否长大形成露点还取决于其长大速度, 这涉及成核动力学问题, 将在后续工作中研究。由图 8 和图 9 可以看出, 过冷度随温度基本呈线性变化, 过饱和度随温度呈非线性变化, 而在不同压力下, 无论过冷度还是过饱和度均呈非线性变化。

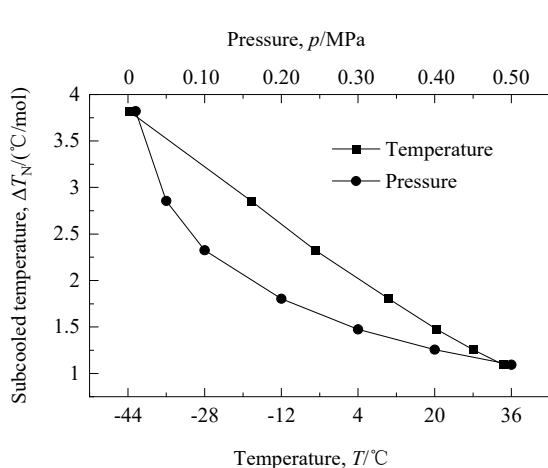


图 8 不同温度和压力下混空轻烃成核所需过冷度
Fig.8 Subcooled temperature of nucleation of air-hydrocarbon mixture gas under different temperatures and pressures

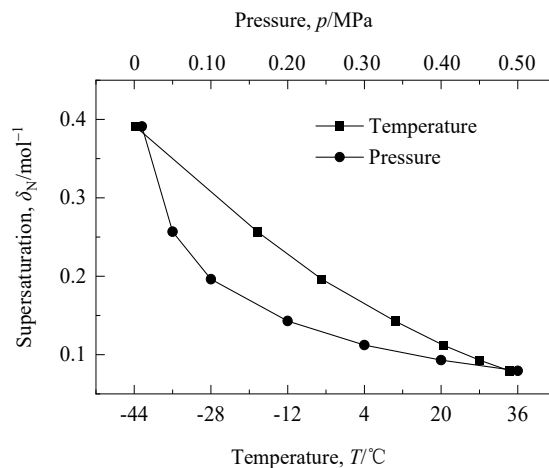


图 9 不同温度和压力下混空轻烃成核所需过饱和度
Fig.9 Supersaturation of nucleation of air-hydrocarbon mixture gas under different temperatures and pressures

5 结 论

从露点形成的本质出发, 采用成核热力学理论研究混空轻烃燃气的液态析出成核机理、相变/成核驱动力及其与过冷度和过饱和度的关联关系, 得到以下结论:

(1) 在标准状态下, 研究用组分的液态轻烃与空气按 1:4 比例混合制成的燃气露点为 -4.90°C , 尽管露点随燃气组分和混合比例的不同而发生变化, 满足热值要求的混空轻烃燃气最低露点均高于 -10.0°C , 与其他燃气相比, 其露点较高, 因而更容易因局部温度压力的变化而液化。

(2) 混空轻烃燃气的临界成核自由能与比表面能的变化趋势一致, 并且随温度、压力升高而降低。

(3) 相变驱动力的本质是系统温度、压力的变化引起的吉布斯自由能变化。气体发生完全相变所需的过冷度和过饱和度随压力的增加而减小, 但降幅逐渐变缓。尽管所有燃料同时发生完全相变所需过冷度及过饱和度较高, 混空轻烃燃气液相析出成核所需过冷度和过饱和度在温度和压力波动时极易达到, 为防止热力学成核, 需要严格控制温度和压力范围。

混空轻烃燃气液相析出及至露点形成是液滴成核并长大的过程, 不仅取决于热力学过程, 还取决于动力学过程, 热力学过程决定了液滴核能否形成, 动力学过程决定了已经形成的液滴核能否长大形成液滴, 目前仅对热力学过程进行了研究, 后续可在成核动力学方面展开研究。

参考文献

- [1] British Petroleum. Statistical review of world energy [R]. London: Pureprint Group Limited, 2019: 1–64.
- [2] McClurg R B. Mechanism of metal droplet nucleation from supersaturated vapor [J]. International Journal of Thermophysics, 2002, 23(4): 955–959.
- [3] Uline M J, Corti D S. Activated instability of homogeneous droplet nucleation and growth [J]. Journal of Chemical Physics, 2008, 129(23): 234507.
- [4] Alekseechkin N V. Multivariable theory of droplet nucleation in a single-component vapor [J]. Physica A-Statistical Mechanics and Its Applications, 2014, 412: 186–205.
- [5] Zhukhovitskii D I. Enhancement of the droplet nucleation in a dense supersaturated Lennard-Jones vapor [J]. Journal of Chemical Physics, 2016, 144(18): 184701.
- [6] Galimzyanov B N, Mokshin A V. Surface tension of water droplets

- upon homogeneous droplet nucleation in water vapor [J]. *Colloid Journal*, 2017, 79(1): 26–34.
- [7] Alekseechkin N V. Surface effects in droplet nucleation [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2018, 116: 1–24.
- [8] 张金利, 何正华, 韩优, 等. 超临界水中碳酸钾成核机理的分子动力学模拟 [J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2014, 47(5): 464–469.
- Zhang J L, He Z H, Han Y, et al. Nucleation mechanism of K_2CO_3 in supercritical water using molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Tianjin University (Science and Technology)*, 2014, 47(5): 464–469.
- [9] 易学华. 液态金属铜 Cu 凝固过程中团簇结构的形成以及成核生长特性的模拟 [J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(10): 2863–2870.
- Yi X H. Simulation of cluster structures formation and nucleation-growth characteristic during solidification processes of liquid metal Cu [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(10): 2863–2870.
- [10] 井丁丁, 张美景, 王永莉, 等. 青霉素亚矾结晶生长与成核动力学(英文) [J]. *化工学报*, 2014, 65(1): 182–189.
- Jing D D, Zhang M J, Wang Y L, et al. Crystal growth and nucleation kinetics of penicillin sulfoxide [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(1): 182–189.
- [11] Sagoe-Crentsil K, Silva P D. 碱激发胶凝材料: 早期成核、化学相演变和体系性能(英文) [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(10): 1449–1457.
- Sagoe-Crentsil K, Silva P D. Alkali-activated binders: early age nucleation reactions, chemical phase evolution and their implications on system properties [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 43(10): 1449–1457.
- [12] Thiam A R, Foret L. The physics of lipid droplet nucleation, growth and budding [J]. *Biochimica et Biophysica Acta-Molecular and Cell Biology of Lipids*, 2016, 1861(8): 715–722.
- [13] 曹学文, 赵西廓, 孙文娟. 超声速喷管内 CO_2 气体凝结特性研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2017, 46(6): 1–7.
- Cao X W, Zhao X K, Sun W J. Study on condensation properties of CO_2 gas in supersonic nozzle [J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2017, 46(6): 1–7.
- [14] 曹学文, 边江, 靳学堂, 等. 三组分气体超声速凝结过程数值模拟与实验研究 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(1): 99–110.
- Cao X W, Bian J, Jin X T, et al. Numerical simulation and experimental study on supersonic condensation process of ternary mixture [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2019, 35(1): 99–110.
- [15] Cao X W, Bian J. Supersonic separation technology for natural gas processing: a review [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2019, 136: 138–151.
- [16] Warshavsky V B, Zeng X C. Effect of an electric field on the surface tension of a dipolar-quadrupolar fluid and its implication for sign preference in droplet nucleation [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(24): 246104.
- [17] Neimark A V, Aleksey V. Monte Carlo simulation study of droplet nucleation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(17): 174508.
- [18] Sun J, Leighton H, Yau M K, et al. Numerical evidence for cloud droplet nucleation at the cloud-environment interface [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(24): 12155–12164.
- [19] Ilotoviz E, Khain A. Application of a new scheme of cloud base droplet nucleation in a spectral (bin) microphysics cloud model: sensitivity to aerosol size distribution [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(22): 1–35.
- [20] Neuber G, Kronenburg A, Stein O T, et al. MMC-LES modelling of droplet nucleation and growth in turbulent jets [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 167: 204–218.
- [21] Ayuba S, Suh D, Nomura K, et al. Kinetic analysis of homogeneous droplet nucleation using large-scale molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2018, 149(4): 044504.
- [22] Hruby J, Duska M, Nemec T, et al. Nucleation rates of droplets in supersaturated steam and water vapour-carrier gas mixtures between 200 and 450 K [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part A-Journal of Power and Energy*, 2018, 232(5): 536–549.
- [23] Valloton J, Gawor S, Henein H. Modelling of nucleation in impulse atomized undercooled droplets [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 144: 176–180.
- [24] Pinsky M, Khain A. Calculation of supersaturation maximum and droplet concentration at cloud boundaries [J]. *Atmospheric Research*, 2020, 234: 104694.
- [25] 陈新志, 蔡振云, 胡望明, 等. 化工热力学 [M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2009: 95–121.
- [26] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学, 上册 [M]. 第五版, 北京: 高等教育出版社, 2005: 158–176.
- [27] 卢焕章. 石油化工基础数据手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1982: 996–1081.
- [28] 马沛生. 石油化工基础物性数据手册(续编) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993: 40–60.
- [29] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学化工物性数据手册, 有机卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 134–135, 196–197.
- [30] 朱世富, 赵北君. 材料制备科学与技术 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 44–74.