

高温有机载热体 及其在工业上的应用

С.З. КАГАН И А.В. ЧЕЧЕТКИН

科学出版社

81.14

521

02

高温有机载热体 及其在工业上的应用

С.З.Каган и А.В.Чечеткин

译者 徐 晓

校者 张 兆 兰

科 学 出 版 社

С. З. КАГАН и А. В. ЧЕЧЕТКИН
ОРГАНИЧЕСКИЕ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
ТЕПЛОНОСИТЕЛИ
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ГОСХИМИЗДАТ 1951

內 容 提 要

本書敘述各種高溫有機載熱體的性質並予以評價，載有在設計以聯苯混合物加熱或冷卻的過程時熱工及水力學計算所須各項數據，熱交換裝置的流程及其裝配與操作，給出了工業上應用聯苯混合物的可能性及用聯苯混合物加熱及冷卻的工廠的例題計算。

本書供化學及其有關工業的工程工藝工作者參考。

目 錄

緒言	1
第一章 高溫有机載热体的物理化学性質	3
第二章 用联苯混合物加热及冷却时的給热	31
第三章 联苯混合物的循环及水力学特性	46
第四章 工業上有机載热体的适宜溫度的选择問題	68
第五章 用联苯混合物加热及冷却的工厂的装配及操作	76
第六章 以联苯混合物作为載热体在工業方法上的应用	105
第七章 例題計算	113
参考文献	137
附錄	139

緒 言

許多化学过程及其有关的工業是在高溫下操作的，为使它們能滿意地進行就不仅須要保持它在規定的溫度下操作，要有良好的热交換情况，並且能灵敏地調節溫度，以及能使成品均匀地加热。200°以上的加热設備所应用的載热体必須具有低的蒸汽压力，足够的热稳定度，高的比热及蒸发热，並且要沒有燃燒及爆炸的危險。此外，載热体的容易掌握及成本低廉也有很大的关系。

当溫度低于200°时，饱和水蒸汽几乎能够完全滿足这些要求。但是在較高的溫度下，应用水蒸汽（用过热水同样）的可能性就受到限制。因为隨着溫度的升高，水蒸汽的饱和蒸汽压急剧地上升。250°时水的饱和蒸汽压相当于40大气压，350°时为168大气压，而它的臨界溫度是374°。

很多的化学过程——蒸餾、蒸发、熔碱、聚合等是在200°以上的溫度下進行的。因此，适当地使化学設備高溫加热是具有很大的工程經濟意义。

現在，工業上主要是用烟道气，矿物油 或电热以达到高于200°的溫度。用易熔金属（鉛、錫等）作为載热体的还很少。在最近的20~25年間才开始采用了熔融鹽类，水銀以及有机載热体。

用烟道气加热时，其給热系数实际上很低（10~15千卡/米²·时·°C），並且可能有局部过热現象发生，溫度不容易控制。此外，它有燃燒的危險，並且所要求的設備庞大。

应用矿物油加热是有限制的，因为它的热稳定度比較低，所以在工業条件下用油加热很少超出250—300°。它的給热系数不大，一般不超过500千卡/米²·时·°C。在用油加热时，因为热交換情况不良，可容許的溫度極限較狭，因此热交換設備的效率低，溫度控制困难。油对过热現象異常敏感，而在工業条件下是常会发生这过热現象的，因此，必須使油在系統中不断地循环，循环泵短时期地停

1469689

止，就能引起載热体的过热及分解。

还应该指出的是用油作为載热体的一些其他缺点：在長时期操作后矿物油的黏度将急剧上升；生成的胶质将沾污热交换表面；在开始操作时，由于油中含有水分，因此时常会发生油的激动；设备起动的時間較長，而为加速起动，油管必須装有蒸汽套等。

电热未曾广泛地应用是由于其成本較高，电力基本上是由热电站所产生的，他的效率較工業鍋炉的效率为低。当用电流加热时，还須要用水或其他載热体來帶引热量。

某些工業装置是用水銀作为載热体的。此方法本身有很多的优点，特別是有良好的热稳定性，及很低的饱和蒸汽压力（在 400° 时亦只不过是2大气压）。然而水銀的蒸汽有毒，（因此須要在真空內，或在保証完全气密的設備內操作），和金属的潤湿性不良（有碍于热交换）；液体水銀的比重大，价格昂貴，並且不易掌握。因此，在工業上用水銀作为載热体的可能性受到限制。

以熔融鹽类作为載热体是有很大的优点。通常应用的鹽类混合物是亞硝酸鹽、硝酸鹽的混合物，其組成为 $40\% \text{NaNO}_2$, $7\% \text{NaNO}_3$, $53\% \text{KNO}_3$ 或者是 $45\% \text{NaNO}_2$, $55\% \text{KNO}_3$ 。以上混合物在常压下的沸点是 680° ，因此以其作为載热体时，在常压下可以到达 $530-540^{\circ}$ 。但由于亞硝酸鹽及硝酸鹽混合物的熔点較高（約 140° ），全部導管及热交换器都必須用10压力的蒸汽來加热。因此，只是在溫度超过 400° 时才应用鹽类混合物，因为，在这样的溫度下是不可能应用其他方法以均匀加热的。

25年來，因为工程上的要求，研究了在 $200-400^{\circ}$ 之間的新的有效的載热体。在这溫度下進行的高溫工艺过程是很多的。許多种高沸点的有机化合物已被推荐，其中有联苯，联苯醚，萘，上述物質的二成分或三成分的共熔混合物，甘油，含硅有机化合物等等。

在苏联，已詳細地研究了有机載热体的物理及热力学性質，以及其应用在工業上加热的条件。現在在很多的工業上已成功地应用了許多新的有机載热体。

第一章 高溫有机載热体的物理化学性質

下列的有机物已被提出可作为高溫載热体:

联苯

联苯醚

萘

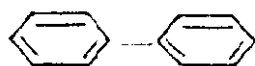
四氯联苯

甘油

四硅烷

下面将分別地討論上列諸物质的主要性质。

联苯 $C_6H_5-C_6H_5$, 其結構式为:



在工業上是以苯的蒸汽通过紅热管 (在 800°) 制造的。

化学純的联苯是无色閃亮的結晶体, 能完全溶解在酒精及醚中。其分子量是154.08; 沸点是 255.2° (在760毫米水銀柱下); 臨界溫度是 530° ; 臨界压力是43大气压; 其固体比重是1,006千克/米³。

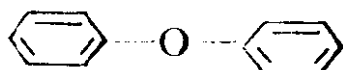
工業用的联苯 (苏联國定标准 4254-48) 是黄色固体結晶, 熔点高于 67° , 在 $240-270^{\circ}$ 之間至少必須能蒸出97%。灰分不能超过0.1%, 水分不能超过0.05%。工業用联苯无論是其純粹状态, 或是和其他有机物成为混合物都可用作載热体。

在热工及水力学計算时所需要的联苯的物理常数列在表 I (見附錄)。

联苯可在石油及煉焦工業上大量地得到, 可以在潤滑油蒸餾加热时, 苛性鈉蒸发及瀝青熔化时^[5]应用。

目前联苯不是單独地用作为載热体, 而是和联苯醚混合应用的。

联苯醚（苯酚醚，联苯氧化物）其结构式为



在工业上，联苯醚是用氯化苯，无水酚及苛性钾作用而得到的。在用水解氯化苯的方法以生产酚时，联苯醚是作为副产品而取得，以此方法制造联苯有其广阔的前途。

在室温下，联苯醚是无色结晶，有天竹葵的气味，几乎不溶于水，但易溶于苯，乙醚，二氯乙烷及乙醇中。

联苯醚的分子量是170.08；熔点是27°；沸点是259°（在760毫米水银柱下），当临界压力为35.2大气压，临界温度是532°。

联苯醚的动力粘度如下⁽¹⁾：

温度 °C	220	230	240	250	260	270	280	290	300
动力粘度 $\mu \cdot 10^6$ 千克·秒/米 ²	53	53	49	45	41	37	34	31	28

联苯醚的最重要的物理性质和温度的关系列在表 I（见附录）。

联苯醚在化粧品工业上可作为肥皂的香料用，也能用在制造可塑体上。联苯醚可以从食品工业及化学工业中取得。

当其用作载热体时，不是用纯联苯醚。而是和萘混合应用（85%联苯醚和15%萘）。在锅炉装置内空气加热时，被用作中间载热体。

萘 C₁₀ H₈ 其结构式为：



分子量是128.16；熔点为80.2°；升华点是218°（在760毫米水银柱下），在15°时的比重是1.150千克/米³。

根据实验数据萘的动力粘度为⁽¹⁾：

温度 °C	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
动力粘度 $\mu \cdot 10^6$ 千克·秒/米 ²	80	68	59	50	43	36	31	27	24	22

工业用萘中时常含有杂质，因而影响其物理常数。萘的物理常数列于表 6。其主要的热工及水力学性质的常数与苯及联苯醚的相

当常数相近。

萘不溶于水,但易溶于热的酒精,苯及醚中。

工业用萘(苏联国家标准 1703-47)是在煤焦油,焦炉气加工时及石油热解时获得的。作为载热体用时,最好是用 I 和 II 级萘(即所谓的结晶萘)其结晶温度为 79.8° (I 级) 及 79.6° (II 级)。萘中的灰分不应超过 0.008%。

关于联苯,联苯醚和萘的熔化热,导热系数,粘度的实验研究是不够的。下面是从计算得到的熔化热的近似值(千卡/千克):

联 苯	28.5
联苯醚	31.8
萘	35.5

四氯联苯 (арохлор 1428) 是联苯氯化时的产品,曾在半工业规模的设备上做过作为载热体的试验^[35]。

四氯联苯是无色液体,熔点是一 7°C , 沸点是 340° (在 760 毫米水银柱下)。

四氯联苯的物理性质列于表 1。

表 1 四氯联苯的物理性质

	温 度 $^{\circ}\text{C}$				
	30	60	100	200	300
比重 (千克/米 ³)	1,440	1,410	1,370	1,270	1,170
饱和蒸汽压力 (大气压)	$0.55 \cdot 10^{-6}$ (在 37°)	—	2.2×10^{-4}	0.024	0.49
动力粘度 ($\mu \cdot 10^2$ 千克·秒/米 ²)	1.14	0.18	0.04	0.01	0.005
导热系数 (千卡/米·时· $^{\circ}\text{C}$)	0.09	0.10	0.12	—	—
比热 (千卡/千克· $^{\circ}\text{C}$)	0.29	0.335	0.405	0.440 (在 120°)	—

如在表 1 所见,四氯联苯的饱和蒸汽压力很低,其燃点约为 700° , 这是优于其他有机载热体的。

四氯联苯在 340° 以下是热稳定的,然而应用这载热体的实际最

高温应该 是 300° ，因此只能在其液体状态使用。

四氯联苯对黑色金属及有色金属所做的设备不起腐蚀作用。根据实验室的研究，在 325° 下所引起的腐蚀程度（毫米/年）：

• 軟炭鋼	0.07
銅	0.037
黃 銅	0.012

四氯联苯在高达 300° 的操作温度下用以加热，经过七年，未曾发现设备有腐蚀及载热体分解的现象。

四氯联苯的蒸气对人体是有毒的（侵及肝脏），其在空气中所容许的极限是 0.5 毫克/米³。因此用四氯联苯加热的装置必须气密。液体四氯联苯触及皮肤时，可以用水或肥皂水洗濯。

在热处理量为 $100,000$ 千卡/时强制循环的实验装置中，从四氯联苯传到水的最大给热系数是 $5,850—8,800$ 千卡/米²·时· $^{\circ}\text{C}$ 。

甘油及硅有机化合物用作为载热体的研究至今还是较少的。这些物质作为高温加热用仍是有其意义的，应该进行全面的 research。

甘油 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ 是三原子的醇，几乎是无色无臭，有似糖汁甜味的液体^[13]。脂肪裂解是得到甘油的主要工业方法。

甘油的物理性质如下：

比 重	1,264 千克/米 ³
沸 点	290° （在 760 毫米水银柱下）
熔 点	-18.6°
蒸 发 热	197.4 千卡/千克（在 100° 时）
比 热	0.67 千卡/千克· $^{\circ}\text{C}$ （在 100° 时）
导热系数	
在 100°	0.2485 千卡/米·时· $^{\circ}\text{C}$
在 150°	0.254 千卡/米·时· $^{\circ}\text{C}$
体积膨胀系数	
在 100°	0.0006 升/ $^{\circ}\text{C}$
在 150°	0.00085 升/ $^{\circ}\text{C}$
閃 点	176°

燃 点	412°
动力粘度 $\mu \cdot 10^6$	
在 100°	1,423 千克·秒/米 ²
在 150°	265.2 千克·秒/米 ²
在 200°	20.4 千克·秒/米 ²

甘油是许多有机及无机盐类的良好溶剂，吸水能力很强，与空气接触后可吸收其原来重量40%的水分。

甘油主要是作为加热浴槽的中间载热体，也是冷却发动机的抗冻剂的组成成分。现在甘油已被用作在 170—180° 橡胶硫化时的液体载热体⁽⁴⁾。

含硅有机化合物 含硅有机化合物只在液态下用作载热体，通常计有：四甲酚硅酸盐，四二甲苯硅酸盐及芳烃基和多芳基有机硅化合物的混合物。四甲酚硅酸盐是微棕色的液体，比重是 1,120 千克/米³，在常压下的沸点是 435—440°，熔点为 -36°，动力粘度 $\mu = 40.6$ 厘泊（在 20°C）燃烧时的火焰有浓烟，无毒，无腐蚀性，无爆炸危险，在温度高于 40° 时有很大的流动性，比热是 0.43 千卡/千克·°C，在 150—315° 的温度范围内，其热力学性质与水很接近。

四甲酚硅酸盐的蒸汽不稳定，很快地就分解，所以只能在液体状态下应用。其液体能水解，因此须要在干的气密的设备中操作，这些缺点只能用稳定法加以克服。

四甲酚硅酸盐的试验在封闭的强制循环系统中进行⁽¹⁵⁾，以列管式锅炉作为热发生器的。在其烟道中，有水的预热器及空气预热器。锅炉的效率达到 80%。

作为加热用的芳烃基多有机硅化合物的混合物的物理性质如下：

比 重	1,124 千克/米 ³ （在 15° 下）
沸 点	435—440°（在 760 毫米水银柱下）
熔 点	低于 -20°
比 热	0.4 千卡/千克·°C
体积膨胀系数	

0—100° $7.75 \cdot 10^{-4}$ 升/°C

0—400° $9.77 \cdot 10^{-4}$ 升/°C

动力粘度 $\mu \cdot 10^4$

在 25°时 32.8 千克·秒/米²

在 65°时 7.5 千克·秒/米²

多芳基有机硅化合物在无水时是稳定的, 无毒, 对钢及铜没有腐蚀性, 但是不能应用于由含铝、锌及镁的合金所制造的加热设备中。

有机化合物混合剂 单一成分的有机载热体有较高的熔点, 因此在用他作为载热体时有很大的困难。如果载热体熔点大于 30°时, 那么就可能在系统中结晶, 因此就必须要求配备附加的加热设备及管道。由此应用具有较其组成中单独成分的熔点为低的多成分混合物为载热体早就为所注意。

二元的混合物常有其实用上的价值, 如: 联苯醚—联苯和联苯醚—萘。这些混合物的熔点及其成分组成间的关系示于图 1

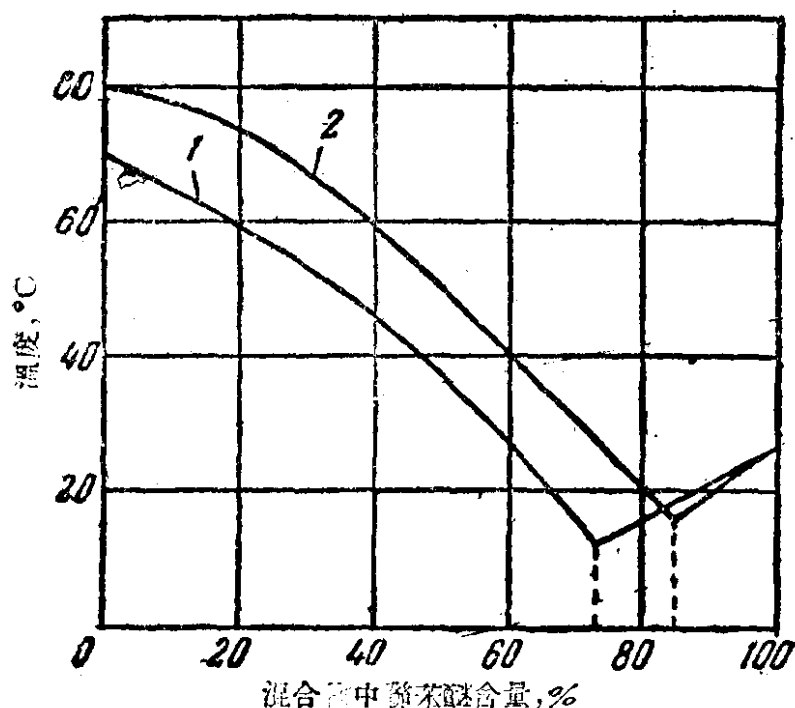


图 1 联苯醚和联苯及萘的二元混合物的熔点
1. 联苯醚及联苯混合物; 2. 联苯醚及萘混合物。

下面的低熔混合物具有最低的熔点: 73.5% 联苯醚及 26.5% 联苯(熔点为 12°) 和 85% 联苯醚及 15% 萘(熔点为 16°)。

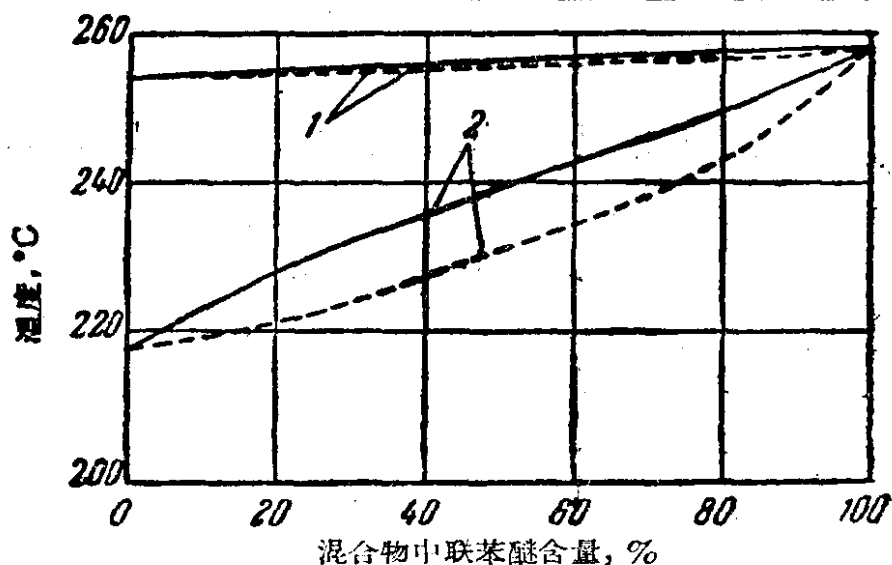


图2 联苯醚和联苯及萘的混合物的沸点及凝聚点

1. 联苯醚及联苯混合物；2. 联苯醚及萘混合物。

(实线为沸点曲线，虚线为凝聚点曲线)

图2是二元混合物的沸点、凝聚点与其成分组成的关系。从图上看可以看到联苯醚-萘混合物的沸点及凝聚点曲线之间的间隔比联苯醚-联苯混合物的为大。因此在热发生器及热利用器中载热体的温度差以第一种混合物比第二种为大。同时由于含萘的低熔混合物的热稳定度较小，熔点较高，以致在实际应用上联苯醚-联苯低熔混合物取代了联苯醚-萘混合物。

联苯混合物 联苯醚及联苯的低共熔混合物现在被很广泛地应用着，且有各种名称：даутерм А, динил, 一号联苯混合物, ВОР (高温有机载热体)等。下面我们将简称其为联苯混合物。

联苯混合物是联苯及联苯醚的低共熔和共沸混合物，在常压下的沸点是 258° ；凝固点是 12.3° ；临界温度为 528° ；临界压力是41大气压。

联苯混合物是无色液体，有刺鼻的特殊臭味，不溶于水，凝固时其体积缩小，形成了均匀的低共熔结晶，带有黄白色。

如果是用工业原料制造联苯混合物，则其新产成品有淡棕色，沸腾时很快转成棕色。

联苯混合物的蒸发是恒沸地进行的，即液体及所形成蒸汽的成分是同一的。因此在蒸发时，液体的某一成份不会发生浓缩以致改

变了性質。

飽和蒸汽压力 联苯混合物具有远較水为低的飽和蒸汽压力 (表 2)。

联苯混合物的飽和蒸汽压力, 在上述的溫度範圍內只及水飽和蒸汽压力的 $\frac{1}{30} - \frac{1}{60}$ 。

表 2 联苯混合物及水的飽和蒸汽压

溫 度 °C	飽 和 蒸 汽 压 (大 气 压)	
	联 苯 混 合 物	水
200	0.25	15.9
300	2.4	87.6
350	5.3	163.6
400	10.6	—

联苯混合物作为載热体的最可貴的性質之一是能达到高溫, 而其蒸汽压力相当低。联苯混合物可以在溫度小于 280°, 压力小于 0.7 大气压的情况下, 以液体状态進行热交换。而且由于可用外套加热方式來代替盘管, 而使装置中的設備形式大大地簡化。

联苯混合物的飽和蒸汽压力与溫度的关系示于圖 3。

在 100—270° 溫度範圍內, 以上关系可用下面經驗公式表示:

$$p = 6.2 \cdot 10^{-3} \left(\frac{t}{100} \right)^{5.38}, \quad (1)$$

p — 飽和蒸汽压力, 大气压。

t — 飽和蒸汽溫度, °C。

当溫度在 270—400° 时, 关系式有些改变。根据 В.О.Форељ 的实驗数据可采用如下公式:

$$p = 7.77 \cdot 10^{-3} \left(\frac{t}{100} \right)^{5.21}. \quad (2)$$

由于在 400° 以下, 联苯混合物的飽和蒸汽压很低, 所以在加热装置中, 他的压力将不致超过 10 大气压, 而且在 250° 以下加热是可以在常压下進行的。

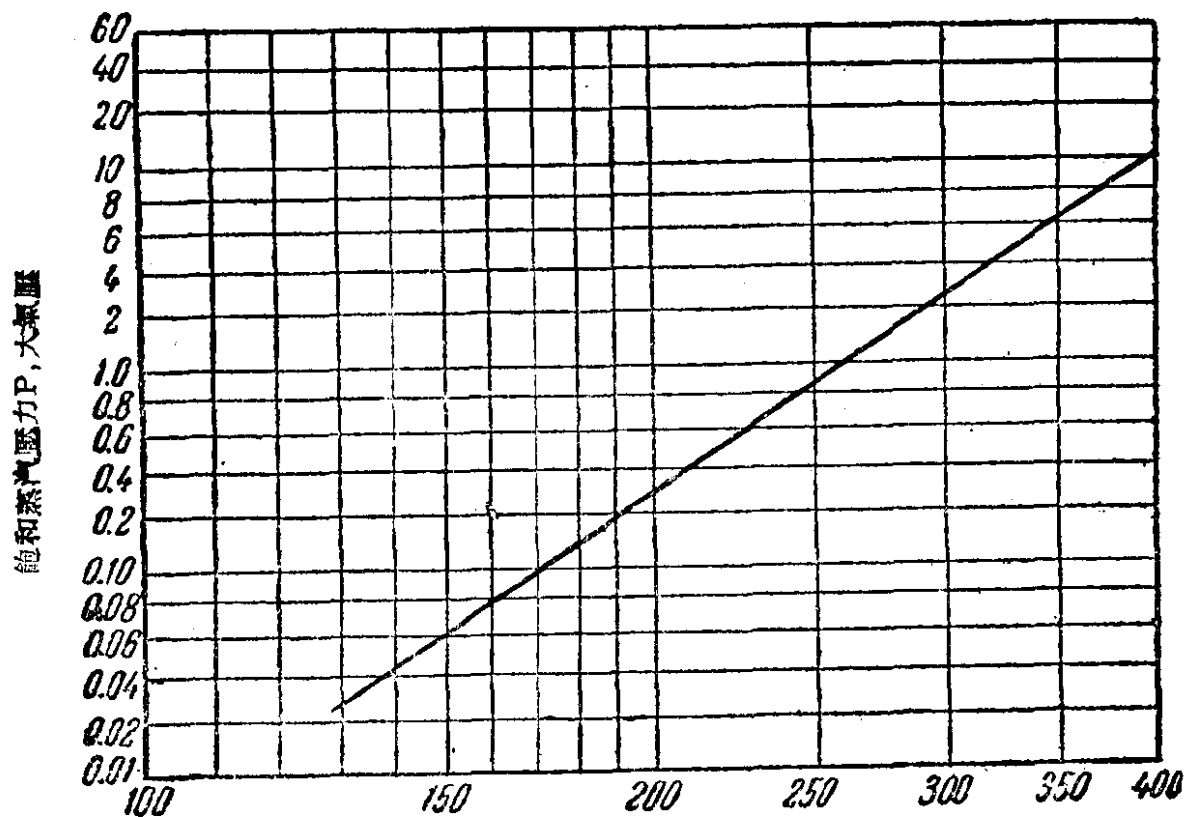


圖3 聯苯混合物的飽和蒸汽壓力與溫度的關係圖

液体及蒸汽的比重 液体联苯混合物的比重和水的比重很近，在20—400°之間的变动是1,060—709千克/米³（圖4）

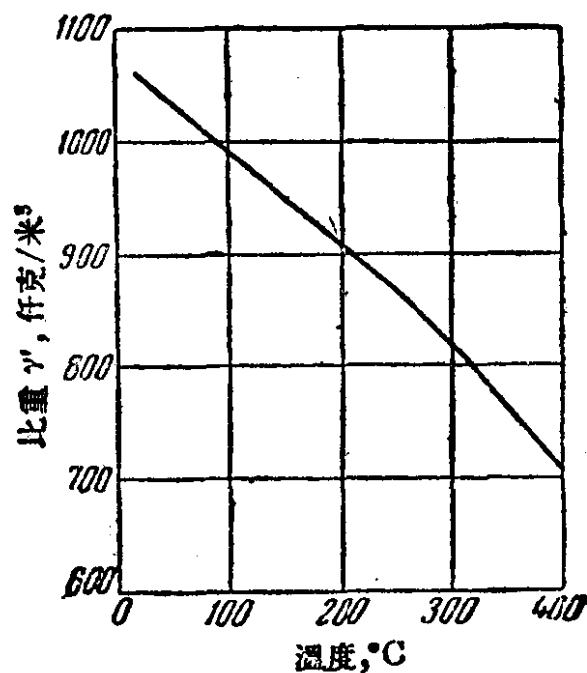


圖4 液体聯苯混合物的比重和溫度的關係圖

液体联苯混合物的比重 r' 与温度的关系可以用下面公式表示:

$$t=20-270^{\circ}\text{时} \quad r'=1076-0.82t \text{ 千克/米}^3; \quad (3)$$

$$t>270^{\circ}\text{时} \quad r'=1156-1.10t \text{ 千克/米}^3. \quad (4)$$

联苯混合物的饱和蒸汽的比重与饱和水蒸汽的比重有很大的不同。例如,在1大气压下,该混合物蒸汽比重为3.8千克/米³,而水蒸汽是0.58千克/米³,在10大气压下,混合物蒸汽比重达39千克/米³,而水蒸汽为5千克/米³。

在外国刊出的文献上^[24,26]所发表的关于联苯混合物饱和蒸汽比重的数据是不准确的,因为他们不能满足 Clapeyron-Clausius 的热力学方程式

$$\frac{r}{T} = A(V'' - V') \frac{dp}{dT}, \quad (5)$$

式中 r ——蒸发热,千卡/千克;

T ——饱和蒸汽温度,°K;

V'' 及 V' ——饱和蒸汽及沸腾液体的比容,米³/千克;

p ——饱和蒸汽压力,千克/米²;

A ——功的热当量 ($\frac{1}{427}$ 千卡/千克)。

按公式(5)算出的联苯混合物的饱和蒸汽的比容及比重列在表 II (见附录)。

联苯混合物蒸汽的比重和温度的关系示于图5。在150—400°之间其关系可以用下公式表示:

$$r'' = 0.024 \left(\frac{t}{100} \right)^{5.38}, \quad (6)$$

其中 t ——饱和蒸汽温度,°C。

自公式(2)及(6)中消去 t ,能得到联苯混合物饱和蒸汽压及其比容(即为比重的倒数)的关系,在温度高于270°时

$$p^{1.03} V'' = 0.276, \quad (7)$$

其中 p ——饱和蒸汽压力,大气压;

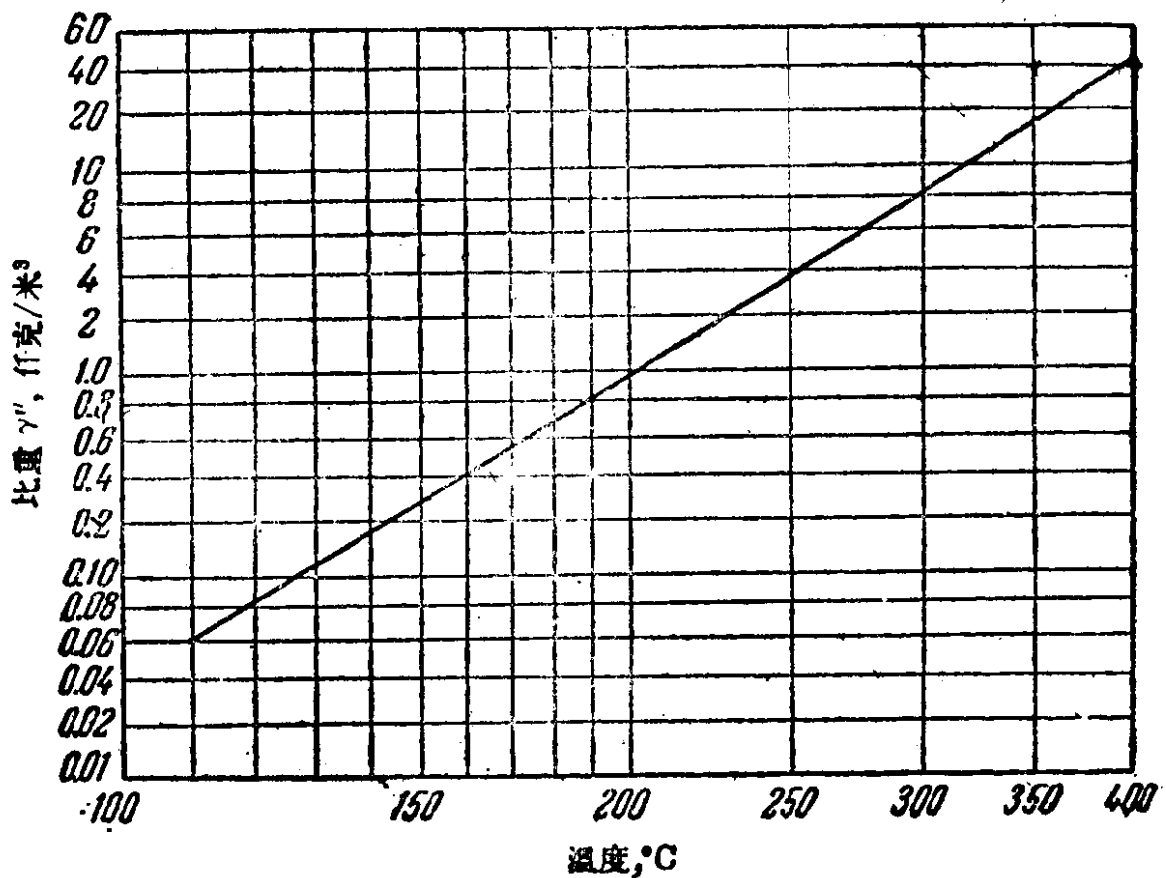


圖5 聯苯混合物飽和蒸汽的比重和溫度的關係圖

V'' ——飽和蒸汽比容，米³/千克。

將此經驗公式與水蒸汽的相應關係加以比較

$$p^{0.938} V'' = 1.7235, \quad (8)$$

我們可以看到以上二個公式都是高次方程式，其指數接近於1，自公式(7)和(8)顯而易見，在同一的飽和蒸汽壓力下聯苯混合物蒸汽的比容遠較水蒸汽的比容為小。

體積的溫度膨脹率 當液體的比重與溫度成直線關係時，($\gamma = \gamma_0 - bt$) 其體積膨脹係數可以按下公式決定，

$$\beta = \frac{1}{\frac{\gamma_0}{b} - t},$$

其中

t ——在加熱液體時的壁溫或在管壁受冷卻時的液體溫度。

聯苯混合物的體積膨脹係數如下：