

序

本手册共十七个分册，广泛地介绍了生产企业中之行之有效的节能实例和实用建议。手册由具有丰富工业经验的作者执笔，供在职的工程师和工厂管理人员使用。

能源价格上涨使通货膨胀和经济萧条问题更为严重。由于有限的燃料储量（特别是液体和气体燃料）正在迅速耗掉，由于所有的替代能源非常昂贵，也由于将大量新能源提供给市场所需要的超前时间太长，上述那种趋势很可能会继续下去。除非出现奇迹，我们不大可能再回到一个能源费用低廉的时代。从现在起，我们将从我们的收入中，拿出愈来愈大的份额作为能源费用，因此，我们的生活标准将下降。我们能把这种趋势阻止在某一个新的平稳阶段吗？没有人能给予肯定而简单的回答，因为还没人找到。有一件事是确定无疑的：我们必须设法同时增加能源生产和提高能源的使用效率。补充能源的开发是限制能源价格盘旋上升所需进行的工作的一个明显的部分。而另一个部分，即改善能源的使用效率，就不这么明显，但仍是更为直接的和有利可图的。

随着通货膨胀的蔓延，所有的价格都会上涨，但能源价格则比劳力、材料和资本货物上涨得更快。因此就提出这样一个问题：“能不能更进一步完善能源的最终使用，而以相同的或更低的总费用和更低的能耗来满足同样的社会需要？”换一个问法，就是：“能不能达到成本合算的节能或更高的能源使用效率？”本手册通过能源管理程序的讨论，并以设备改造和重新安排的具体实例表明，

用现有的行之有效的技术是可以既节约燃料又节省金钱，从而对上述问题给出了肯定的回答。

本手册各个分册都是自成一体的，一般都包括定义和概念、节能工艺和技术的技术经济数据和评价以及测验读者学习进度的问题和答案。

第一分册通过热力学的有效功讨论化工过程的效率。一个过程中的有效功流，是通过将能量平衡和熵平衡相结合，也就是说通过利用热力学第一和第二定律，而得到的。本分册对改善燃料利用效率的限度提出了一个差不多是绝对的量度，指出了过程中最浪费的或不可逆的工序，并计算了能源的质量和数量。

关于控制设备的作用，在第二分册中通过蒸汽、制冷和蒸馏过程的应用，以实例作了说明。控制设备是降低能耗、改善产品质量和提高产品收率的有效而便宜的手段。

第三分册就每一个生产企业差不多都使用锅炉的情况，提供了节约燃料的巨大潜力。了解锅炉的运行特性、控制、测试、维护和故障排除，了解给水处理和余热回收，对于制订锅炉效率计划是十分有帮助的。

第四分册讨论换热器，使用换热器，可将一个化工厂中的热的和冷的废物流结合在一起，而降低加热和制冷的需要量，从而节约能源。在这种结合中，有关的理论的、实际的和经济的问题常常是很难分析的。正如本分册所表明的，若干启发性的指导原则可资利用，以简化分析和获得良好的设计方案。

小工厂也存在着更有效地利用能源的机会。第五分册提出一套建议和步骤,供小工厂判明和评价节能机会,分册中还包括一个制订节能计划的办法。

通过锅炉与炉膛的组合的正确设计、选择和运行,可以改善炉膛中燃料的利用效率。第六分册介绍有关的实用技术。

所有的工厂都需要空调。第七分册讨论了供热和制冷系统的节能措施,包括技术和经济的评价。

存在着许多废能的来源。在大多数工厂,这种废能都可以经济地回收,用于预热空气和进料,用于生产过程蒸汽(条件是回收不与工厂的运行需要相冲突)。第八分册论述这个问题。

分离过程在整个工业中都采用,或者是为了从混合物中取得特定的产品,从废物流中回收有价值的成分,或者是为了净化污染环境的废水。这种过程要消耗大量能源。第九和十三分册表明,按用途选择正确的分离过程并进行设计的优化,可节约能源和金钱,同时又提高产品的收率和质量。

照明不消耗很多能源,但它使用的是昂贵的电力,并且影响着工作地点的环境条件。第十分册介绍照明标准、光源和照明的

心理学方面的问题,同时举出许多有利可图的改变照明的实例。

在从极冷到极热的整个温度范围内的应用场合都需要绝热。选择恰当的绝热种类和厚度以降低能量损耗,这通常都是一笔好的投资。这就是第十一分册的论题。

第十二分册讨论制冷系统,包括热力循环、设备、节能技术和良好的维护作法。

化学工业对能源问题永远是敏感的,因为能源在化工过程中永远是一个重要的成本因素。第十四分册归纳了近年来为化学工业开发的许多节能技术和设计方案。

作为第十五分册的主题的热电联产,就是利用发电设备的废能生产出过程热能,或者用过程供热用的燃料发电。在既需电力又需过程热能的工厂,热电联产比分别单独满足两种需要(例如由电力公司购买电力并在现场生产过程蒸汽)有更高的效率。

工业蒸汽生产和分配中的节约燃料的机会,在第十六分册中介绍。

最后,第十七分册报道了十四个实际的节能工程项目。每一个实例论证一个问题,分析各种可能的解决方案,并介绍实际实现的那个方案。本报道是根据对有关工程师的采访资料编写的。

第一分册 化工过程的热力学效率

前 言

本分册的目的是对开发中、设计中、运行中或改造中的化工过程的热力学分析提供一个基本的方法。分析基于热力学第一和第二定律，并已纳入计算机辅助过程设计和仿真程序之中。文中指出了过程中最费能源的那些操作。利用几个化工过程以说明分析中有关的步骤和方法。

本分册的对象为学习过热力学和过程设计的工程师。读者对热力学第一和第二定律以及表示这两个定律的方程中所包含的量应有基本的了解，并应熟悉为改变物料流或分批物料的压力、温度和成分而使用的化工设备。

目 录

第 1 节 过程的分割和能量传递

- 1.1 过程
- 1.2 系统和环境
- 1.3 功和热
- 1.4 做功设备
- 1.5 热库

第 1 节测验题

第 2 节 热力学量

- 2.1 基于化学元素的状态特性
- 2.2 有效功
- 2.3 不可逆性和无效功

第 2 节测验题

第 3 节 热力学效率

- 3.1 能量平衡

- 3.2 熵平衡

- 3.3 能量和熵联合平衡

- 3.4 热力学效率

第 3 节测验题

第 4 节 在各种过程中的应用

- 4.1 制冷循环

- 4.2 丙烯丙烷混合物的蒸馏分离

- 4.3 苯转换为环己烷的过程

第 4 节测验题

附录 A: 符号

附录 B: 换算因数

术语

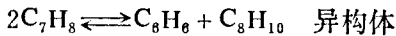
参考文献

第1节 过程的分割和能量传递

1.1 过程

过程就是将原始材料转变为最终产品的物理和(或)化学操作所造成的一组变化。这些操作以工业规模实现时,系在操作单元或设备中进行,单元或设备经过选择、安排、连接和排列,而使过程可以操作、可靠、安全、无污染而且经济。

一过程中的各项操作分批、连续或循环地进行,按表 1.1 所列方式作用于物料流或分批物料。图 1.1 所示的连续过程说明了几种操作。此过程由甲苯(C_7H_8)生产苯(C_6H_6)和二甲苯(C_8H_{10})异构体混合物。过程的核心是一个固定床催化反应器 R-1,在这里物料根据平衡反应原理发生主要化学反应



反应在氢氛中进行,以最大限度地避免冷凝反应产生的有害结焦。但仍有如下的有

表 1.1

操 作	所用设备实例
化学物种的变化	反应器
化学物质的分离	分馏器, 吸收器, 液液抽提器
压力变化	泵, 压缩机, 阀, 涡轮机, 膨胀器
相分离	沉降器
温度或相变	换热器, 冷凝器
混合	搅拌容器, 管道三通
分开	管道三通
固体尺寸加大	压片机
固体尺寸减小	颚式压碎机
固体按尺寸分离	筛分

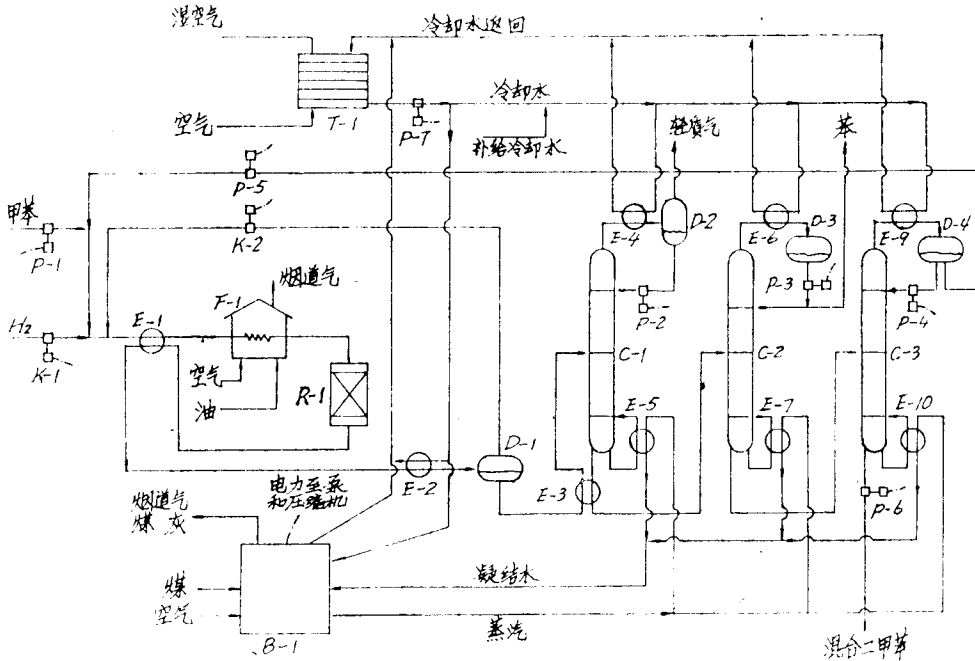
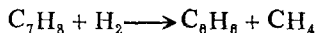


图 1.1 连续苯和二甲苯过程

害副反应



发生，而产生出轻烷烃。反应器污水中的化学品要互相分离开：氢通过换热器E—2中的部分冷凝以及扩容罐D—1中的相分离而回收再用，轻烷烃气在分馏器C—1中排除，苯在分馏器C—2中回收和净化，二甲苯混合物在分馏器C—3中回收和净化。压缩机K—1和K—2分别将新氢和循环氢提高到反应器压力。泵P—1将新的和循环的二甲苯提高到反应器压力。泵P—3和P—6分别将苯和二甲苯送去贮存，泵P—5使二甲苯循环。在预热器将反应器污水的热能回收一部分后，加热炉F—1将反应物升至反应器温度。冷却水用于塔顶冷凝器E—4、E—6和E—9中，蒸汽用于分馏器C—1、C—2和C—3的重沸器E—5、E—7和E—10中。苯和二甲苯产品在送去贮存之前，先在冷却器E—8和E—11中由水加以冷却。换热器E—3以分馏塔C—1塔底产物预热同一分馏器的进料。冷却水主要由泵P—7自冷却塔T—1循环供给。所有泵和压缩机用的电力和再沸器用的蒸汽，均由烧煤电厂B—1供给。加热炉F—1烧燃料油。总的流程如图1.2所示。

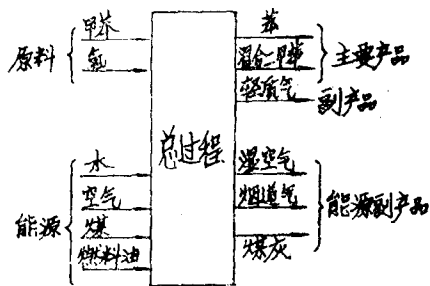


图 1.2 用甲苯和氢生产苯和混合二甲苯的总流程

理想的情况应当是，一个过程中的每一操作都以可逆方式运行，燃料需要量为最小，热力学效率为 100%。但是，这样的过程即使可以做到，也会由于设备的基本投资过高而很不经济。然而，近年来许多种能源

的价格上涨得比设备价格快，因此，改造现有过程以降低能耗，以及设计热力学效率更高的过程，就变得经济可行了。本分册介绍的热力学分析的目的，就是要判明最浪费能源的操作，以便过程工程师能有一个正确的节能努力方向。

1.2 系统和环境

为进行热力学分析，必须将一个过程划分为系统和环境。“系统”是指工程师要加以研究的、包含在一个或一组操作单元中的物质。不在系统中的每一件事物，就都是“环境”。系统的边界可以是真实的或假想的，固定的或活动的，对于物质在系统和环境之间的转移是敞开的或封闭的。

Van Wylen 和 Sonntag 二人把固定数量物质的封闭系统就简单地称作“系统”，而将物质可以进出的敞开系统叫作围绕着一个或一组有关操作单元的“控制空间”^[3]。控制空间的边界就是物质流穿过的“控制表面”。

如图1.3所示，过程工程师所处理的过程有：分批的、周期的和连续的。分批或周期过程一般分为封闭系统(或简称为系统)和环境；连续过程则分为敞开系统(或控制空间)和环境。

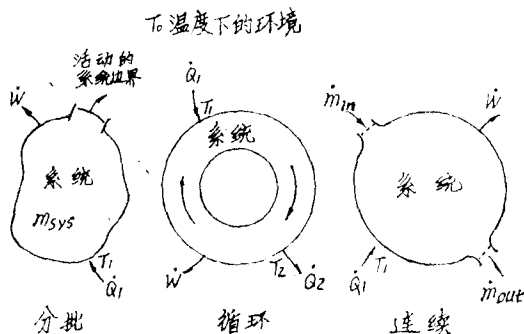


图 1.3 一般的过程类型，图中表示出功(\dot{W})、热(\dot{Q})和物质(\dot{m})流过边界的情况

一个过程如何具体划分为系统和环境，取决于进行分析的人的关注所在、职责和观点。在从甲苯中生产苯和二甲苯的过程中，系统可以是整个过程，如图 1.1 和 1.2 所

示。这样，环境就是围绕着设备的周围空气、水等等(通常看作是无无限的环境或无限的热库)以及原材料和产品的贮罐。

更普遍的是将电厂(即热电站和冷却水系统)与过程的其余部分分开来看待，如图1.4所示。主管热电站(1)的人把电站看作一个系统，而苯混合二甲苯设备、冷却水系统以及其它一切看作环境。负责苯—混合二甲苯设备(2)的过程工程师则将此设备当作系统，把电站、冷却水系统及其它一切作为环境。负责冷却水系统(3)的工程师把(3)作为系统，设备1和2以及其它一切作为环境。

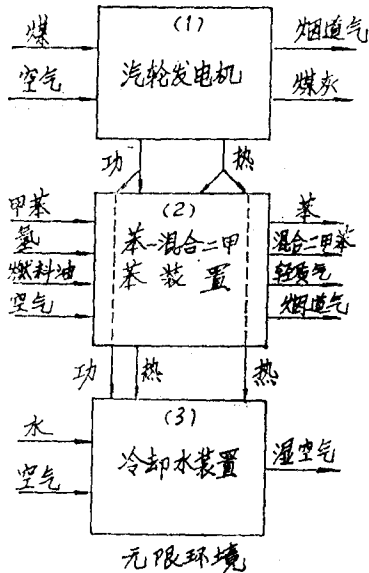


图 1.4 苯和混合二甲苯生产过程的分割

另一方面，可能有一个小组同时负责两个电力设备。则1和3构成系统，其它为环境。而且，苯—混合二甲苯装置可能相当复杂，必须将其分为反应部分和回收部分，如图1.5所示。负责反应部分的小组就把这部

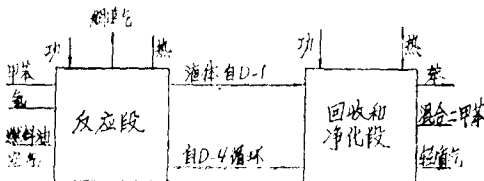


图 1.5 苯和混合二甲苯生产设备的分割

分看作系统。则回收和净化部分、两个电力设备以及其它一切即成为环境。

最后，每一个操作都可以是系统，其它一切则是环境。采取这种分法的第一个对象就是图1.1中的加热炉F—1。

1.3 功和热

功或热，或二者一起，能通过封闭或敞开系统而传递。(就封闭系统而言，如果没有热穿过其边界传递，则称此系统为绝热的；如果既没传功又没传热，则称系统为完全绝缘的。)

最有用的能量传递方式是“功”。功的重要形式是机械功(由于运动而产生，例如在系统边界上一个旋转的或往复运动的轴)和电功。

“传热”是能量通过系统与周围环境之间的边界传递的另一种形式。它发生于两个区域的温度有小量差异之时。如果系统处于较高温度，则它损失能，而环境获得能。

根据定义，系统永不拥有或贮存热或功。热和功是能量传递的两种方式。

1.4 做功设备

在各种过程中采用许多设备在系统和环境之间传递功。泵、压缩机、鼓风机和通风机将轴功传递至流体的能量中以增大流体压力。涡轮机和膨胀机自一流体取得能量，再将其作为轴功传递至别处。电动机将电功转换成轴功。发电机则将轴功转换为电功。

图1.6a所示为一个功传递的例子，25℃的不可压缩液体，比容 V 为 $0.001\text{m}^3/\text{kg}$ ，由一电动机驱动的旋转轴以 $10\text{kg}/\text{sec}$ 的速率 m 连续地将其从 0.1MPa 的压力 P_1 加压至 2.0MPa 的压力 P_2 ，无动能和位能变化。如果没有电阻、轴摩擦和流体摩擦，则

$$\begin{aligned} &\text{至电动机的电功输入} \\ &= \text{由电动机供给泵的轴功} \\ &= \text{由泵供给液体的轴功} \\ &= \text{液体的等温、等动能、等势能能量增长} \\ &= \dot{W} = mV(P_2 - P_1) \end{aligned}$$

$$= 10(0.001)(2,000,000 - 100,000)$$

$$= 19 \text{ kN} \cdot \text{m/sec (kJ/sec 或 kW)}$$

在实际设备中(图1.6b),电阻只允许95%的电功传递至电动机轴,轴摩擦只允许90%的轴功传递至流体,流体摩擦可使流体温度上升,而造成相当于5%轴功的损失。为了达到上述的流体压力升高,电动机的电功输入即为

$$\dot{W}_{\text{input}} = \frac{19}{(0.95)(0.90)(0.95)}$$

$$= 23.39 \text{ kW}$$

电机电功输入率和升高流体压力所需的能率之差 $23.39 - 19.00 = 4.39 \text{ kW}$, 这就是未用于实现规定目的的功率。此多余的功率使系统和环境的温度有所上升。

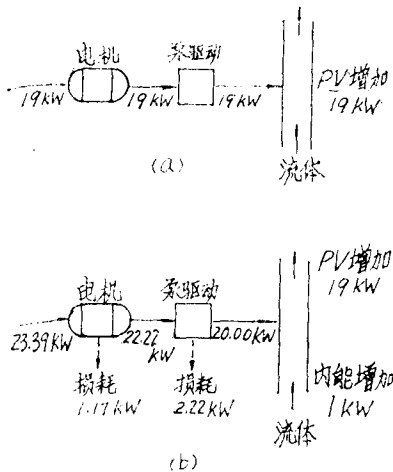


图 1.6 泵送时的传能
a—理想液体; b—实际液体

1.5 热库

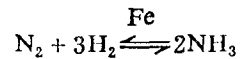
如果在换热中,一系统或环境的一部分的温度保持恒定或差不多恒定,则此系统或这部分环境即叫做“热库”。

加工过程中常用的热库包括加热介质(如蒸汽、热水、道氏热载体、油、熔盐、水银、以及燃烧产生的烟道气)和冷却介质(如空气、水、冷却的水、氨,丙烷和氟利昂)。对于以上每种热库,都宜于将其关联到一个在过程的整个运行中可以假设为恒定

不变的特定温度。还可以区分两类热库:一种是尺寸有限的,这一般是人造的,处于某个所需的温度上;另一种基本上是无限制的,存在于自然之中,如大气、海洋和大湖泊等,其温度我们将以 T_0 表示。

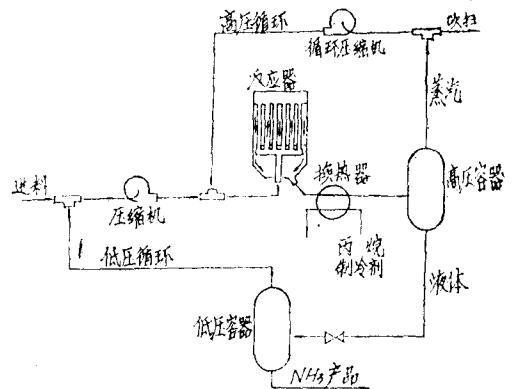
第 1 节 测验题

1. 下面图中所示为氨的生产过程。进料为 H_2 (74.3%)、 N_2 (24%)、 Ar (0.6%) 和 CH_4 (1.1%), 压力 10 atm, 温度 80°F , 与低压再循环物料混合后经两级压缩升至 200 atm。气体与高压循环物料混合后经预热, 在一固定床催化反应器中根据平衡反应



而形成氨。

此反应由于反应物 N_2 的限制, 只发生 25%。从部分冷却的反应器流出物中回收氨, 是先用水再用丙烷制冷剂进行冷却和冷凝而实现的。然后在一高压容器中进行相分离, 取出蒸汽, 部分被吹扫, 部分循环再用。高压容器出来的液态氨含有溶解气, 经一阀绝热扩容至 10 atm 而排除。下一步是在一低压容器中进行相分离, 由这里气体送去循环, 液体就是氨产品。(a) 此过程需要什么公用设施?



第 1 节 测验题图

(b) 对于一个过程设计工程师, 如何将过程分成系统和环境更方便? (c) 为进行分析, 可否将氨过程分为分离反应和产品回收两部分?

2. 在第 1.4 节所述和图 1.6b 所示的实例中, 设所有的量都相同, 仅流体摩擦造成的

轴功率损失不是 5%，而是 10%。计算：(a) 泵出口流体压力 P_2 ，单位 MPa，(b) 相应的流体温度 T_2 ，单位 $^{\circ}\text{C}$ (设固定体积下的比热 C_v 为 $2.5\text{kJ/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$)。

答案

1. (a) 供给压缩机用的电力、燃料气、蒸汽或柴油；供给换热器的空气、冷却水和丙烷制冷剂。

(b) 系统：图中所示过程，除公用设施而外。环境：驱动压缩机的动力设备或电源，冷却水单元，丙烷制冷剂单元，进料和产品贮罐，吹扫排放下游的任何单元，以及无限的环境。另一种分法，与图 3.3 所示的丙烷制冷剂单元以及处理吹扫气所需的任何

单元，可纳入系统之中。

(c) 不容易，因为在容器和反应器之间有广泛的循环。

2. (a) 使压力增大的功率 = $0.90(20.00) = 18.00\text{kW}$ 。

$$P_2 - P_1 = \frac{18.0}{\dot{m}v} = \frac{18.0}{10(0.001)} = 1,800\text{kPa},$$

$$P_2 = 1800 + P_1 = 1,800 + 100 = 1,900\text{kPa} = 1.9\text{MPa}。$$

(b) 使温度升高的功率 = $0.10(20.00) = 2.0\text{kW}$ 。

$$T_2 - T_1 = \frac{2.0}{\dot{m}C_v} = \frac{2.0}{10(2.5)} = 0.08^{\circ}\text{C},$$

$$T_2 = 0.08 + T_1 = 0.08 + 25 = 25.08^{\circ}\text{C}。$$

第 2 节 热 力 学 量

2.1 基于化学元素的状态特性

当功和(或)热传入或传出一系统时，系统的能量发生变化。此能量的一部分与作为整体的系统的运动(动能)和位置(位能)有关，并且是相对于某一任意的参比点，例如地球表面上的一点。在大多数化学过程中，此能量的变化比较小，常忽略不计。

另一部分是内能(这里以 U 表示)，与分子、原子和电子的平移、旋转和振动运动，与分子、原子、电子和核子之间作用力造成的位能有关。它相对于某一任意的参比条件。

物质的内能叫作“状态特性”，因为它的值取决于物质的状态或条件。它由温度、压力、成分、相(如果可能多于一相)和参比条件所确定。在从一种状态进入另一种状态时，内能的变化，可选择任一理想途径进行计算。在各种过程中，内能通常发生很大的变化。

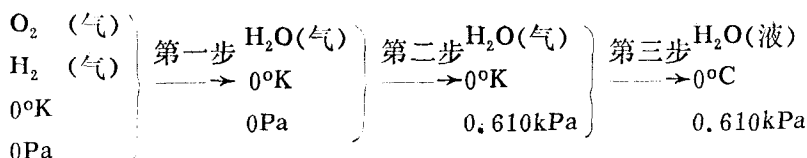
与内能密切相关的另一个状态特性是焓，由下列关系式定义

$$H = U + PV \quad (2.1)$$

此特性便于使用，因为右边的两项在能量平衡方程中常常一起出现。

在发生化学反应的过程中，内能和焓的方便参比条件是 0°K 或 25°C ，零 P_1 压力，化学元素为 C (石墨)、 H_2 (气体)、 O_2 (气体)、 N_2 (气体)、 Cl_2 (气体) 和 S (斜方晶) 等。为了从一组参比条件转换为另一组更理想的参比条件，在此两组条件之间选择一条合适的转换途径即可实现。

例如， 300°C 和 1MPa 的过热蒸汽 1kg ，其相对于 0°C 的饱和液态水的焓为 3051.2kJ/kg ，求其相对于 0°K 和 0Pa 的各元素的焓。由于焓是一状态特性，我们可以选择任何一条转换途径。通过如下途径从 0°K 和 0Pa 元素转换到 0°C (0.610kPa) 饱和液态水，计算出焓的变化。



Canjar 和 Manning 的表^[6] 可用来进行此计算。第一步中氧和氢反应形成 0°K 和 0Pa 的水蒸汽, 蒸汽发生 -57,107cal/gmol 或 -13,262kJ/kg 的焓变。第二步中将水蒸汽从 0°K 加热至 0°C, 并稍加压至 0.610 kPa, 焓增加 216.6Btu/lb 或 503.8kJ/kg。蒸汽冷凝为 0°C 的水的同时, 有 -1,075.8 Btu/lb 或 -2,502.3kJ/kg 的焓变。因此, 相对于 0°K 和 0Pa 的元素 O₂(气) 和 H₂(气), 300°C 和 1MPa 的过热蒸汽的焓即为

$$3051.2 + (-13,262) + 503.8 + (-2,502.3) = -12,209.3\text{kJ/kg}$$

我们知道, 以功的形式传递的能量比以热的形式传递的能更有用。而且, 随着系统温度的下降, 由系统传递的热, 用途也变得更小了。计算这种差别的一个状态特性就是熵, 以 S 表示。当热传入一温度为 T 的封闭系统时, 由于传热伴随着传熵, 系统的熵就增加。但功的传递, 并不伴随着传熵。当热从一恒温 T_r 的环境热库以 Q̇ 的速率传入一系统时, 热库的熵降低, 降低的量由下式计算

$$\Delta \dot{S}_r = -\frac{\dot{Q}}{T_r} \quad (2.2)$$

式中 ΔṠ 为焓变化, 以 Btu/hr - °R 计。T 的值愈低, 熵的下降愈大。

对于一纯理想气体, 仅温度影响 U 和 H。对于单位质量或摩尔, U 和 H 由下列关系式给出

$$U = \Delta H_{f, T_{ref}}^0 + \int_{T_{ref}}^T (C_{p_v}^0 - R) dT, \quad (2.3)$$

$$H = \Delta H_{f, T_{ref}}^0 + \int_{T_{ref}}^T C_{p_v}^0 dT, \quad (2.4)$$

式中 ΔH_{f, T_{ref}}⁰ 是在 0°K 或 25°C 的温度 T_{ref} 和压力 0Pa 下各元素形成的物质每单位质量或摩尔的焓, C_{p_v}⁰ 是理想气体在 0Pa

下的热容量或比热, R 为气体常数。

一理想气体的熵受温度和压力两者的影响, 其关系为下式

$$S = \int_0^T C_{p_v}^0 \frac{dT}{T} - R \int_{P_{ref}}^P \frac{dp}{p}, \quad (2.5)$$

式中 P_{ref} 是参比压力 (取为零以计算内能和焓), 参比温度为 0°K。此参比温度对求第一项积分不会造成困难, 因为 T→0 时 C_{p_v}⁰→0。但第二项积分由 ln(P/P_{ref}) 给出, 故不能选 P_{ref} = 0, 因为 $\lim_{P_{ref} \rightarrow 0} [\ln(P/P_{ref})] = \infty$, Canjar 和 Manning 讨论了绕过此困难的方法^[6]。我们一般取 P_{ref} = 1 atm。以 0°K 为参比温度时, 熵称为绝对熵。

在 0°K 参比温度下, 形成熵不出现在式 (2.5) 中, 因为根据热力学第三定律, 在绝对零度温度下, 任一化合物的熵即为形成该化合物的各元素的熵。

许多化合物的理想气体热容量、形成热和绝对熵, 在用于 25°C 参比温度时的数值, 可参见 Reid 等人的著作^[7]。例如, 我们要求出相对于 25°C (298.15°K) 温度下元素石墨和氢气的 600°K (620°F) 和 0 atm 甲烷气的焓。甲烷作为 0 atm 下的理想气体, 其

$$C_{p_v}^0 = 4.598 + 1.245 \times 10^{-2}T + 2.860 \times 10^{-6}T^2 - 2.703 \times 10^{-9}T^3, \quad (2.6)$$

$$\Delta H_{f, 298.15^\circ\text{K}}^0 = -17.890\text{kcal/mole}^{[8]},$$

式中 C_{p_v}⁰ 的单位为 kcal/kgmole-°K, T 为 °K。(C_{p_v}⁰ 方程在低温和 T→°K 时无效。)

用式 (2.3) 可求出

$$\begin{aligned}
 H &= -17,890 + \int_{298.15}^{600} C_{p_v}^0 dT \\
 &= -17,890 + 4.598(600 - 298.15) \\
 &\quad + 0.6225 \times 10^{-2}(600^2 - 298.15^2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ 0.9533 \times 10^{-8} (600^3 - 298.15^3) \\
 &- 0.6758 \times 10^{-9} (600^4 - 298.15^4) \\
 &= -14,715 \text{ kcal/kgmole.}
 \end{aligned}$$

对于纯物质不是理想气体的条件, 表列特性一般与下列关系式结合使用

$$H\{T, T_{ref}, P\} = [H\{T, P\} - H\{T_{ref}, 0 \text{ atm}\}] + \Delta H_f^0, T_{ref}, \quad (2.7)$$

$$S\{T, T_{ref}, P\} = [S\{T, P\} - S\{T, 1 \text{ atm}\}] + S\{T, 1 \text{ atm}\}, \quad (2.8)$$

式中 $S\{T, 1 \text{ atm}\}$ 为相对于 1 atm 压力的绝对熵^[9]。

对于高压下的混合物, U 、 H 和 S 的计算十分冗长, 最好用基于经验状态方程(P - V - T 关系式)的数字计算机程序来完成。特别有用的是 Erbar 的 GPA K 和 H 程序^[10], 此程序可以利用各种状态方程, 包括 Chao 和 Seader(或 Grayson 和 Streed) 的方程, Soave、Redlich 和 Kwong 的方程以及 Benedict-Webb-Rubin 方程的 Starling-Han 方案等, 计算烃和轻气体混合物物料流或分批物料的平衡相量、成分、焓、熵、温度和压力。焓是相对于 0°K 和 0 Pa 的气体化合物(不是元素), 因此必须按元素进行修正, 即在计算值上适当加上 0°K 的形成热。虽然仅在发生化学反应时方须用此方式对焓进行修正, 但我们一直坚持下去, 每次都做此修正。熵是相对于 0°K 和 1 atm , 故无需修正。

作为蒸气相和液相两者的状态方程的实例, 下面举出 Soave 对 Redlich-Kwong 方程的改进^[11]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Omega_a RTbF}{\Omega_b V(V+b)}, \quad (2.9)$$

$$\text{式中 } \Omega_a = 0.42748, \Omega_b = 0.08664, \quad (2.10)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c},$$

$$P_r = P/P_c,$$

$$T_r = T/T_c,$$

$$F = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2/T_r,$$

$$m = 0.480 + 1.547\omega + 0.176\omega^2,$$

其中 ω 为 Pitzer 偏心因数。量 F 是一个用反计算得到的经验函数, 使式(2.9)与实验的蒸汽压力数据相一致。

对于以摩尔分数 x_i 组成的蒸汽或液体混合物, b 和 F 为

$$b = \sum_i x_i b_i, \quad (2.11)$$

$$F = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) [T_{ei} T_{ej} / P_{ei} P_{ej}] F_i F_j^{1/2}}{\sum_i x_i T_{ei} P_{ei}} \quad (2.12)$$

式中 k_{ij} 是双相互作用系数, 对于配对烃它一般为零, 而对于与 CO 、 N_2 、 H_2S 和 CO_2 配对的烃则在 -0.04 至 0.15 之间^[12]。

将方程(2.9)与

$$Z = PV/RT \quad (2.13)$$

及方程(2.10)相结合, 可以得到式(2.9)的一个有用的压缩系数形式

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0, \quad (2.14)$$

$$\text{其中 } B = bP/RT, \quad (2.15)$$

$$A = (\Omega_a/\Omega_b)F \quad (2.16)$$

式(2.14)求解 Z 可得到一至三个实根。如有三个实根, 则最大的相应于蒸汽相, 最小的相应于液相。

在多元形式中, 式(2.9)可与经典热力学方程一起使用以求得焓和熵。所以, 对于蒸汽相或液相,

$$\begin{aligned}
 H = \sum_i x_i \int_{T_{ref}}^T C_{P,v}^0 dT + PV - RT \\
 - \int_{\infty}^V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv. \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

将式(2.9)与(2.17)相结合, 得

$$\begin{aligned}
 H = \sum_i x_i \int_{T_{ref}}^T C_{P,v}^0 dT + RT \left[Z - 1 \right. \\
 \left. - \left(\frac{\zeta + \gamma}{b} \right) \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) \right], \quad (2.18)
 \end{aligned}$$

$$\text{式中 } \zeta = \frac{\Omega_a}{\Omega_b} - \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) (b_i b_j F_i F_j)^{1/2}, \quad (2.19)$$

$$\gamma = -\frac{\Omega_a}{2\Omega_b} \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) (b_i b_j F_i F_j)^{1/2} \left(\frac{m_i}{F_i^{0.5}} + \frac{m_j}{F_j^{0.5}} \right) \quad (2.20)$$

参比压力为 1atm 时, 可用下式求出熵

$$S = \sum_i x_i \left(\int_{T_{ref}}^T \frac{C_{Pvi}^0}{T} dT - R \ln x_i \right) + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{V} \right] dV + R \ln \frac{Z}{P} \quad (2.21)$$

当与多元形式的式(2.9)相结合时, 式(2.21)

$$\text{成为 } S = \sum_i x_i \left(\int_{T_{ref}}^T \frac{C_{Pvi}^0}{T} dT - R \ln x_i \right) + R \left[\ln \left(\frac{Z-B}{Z} \right) - \frac{\gamma}{b} \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) + \ln \frac{Z}{P} \right] \quad (2.22)$$

下面的例子表明了 GPA 程序^[10]的使用。现在用 Chao-Seader 的相关关系^[13] 求出下列物料在 392°F 和 315psia 下的相条件、焓和熵:

组分	1bmole/hr
H ₂	72.53
N ₂	7.98
苯	0.13
环己烷	150.00
	230.64

GPA 程序求出此物料流为过热蒸气, 其

$$H = 13,414 \text{ Btu/lbmole}$$

或 $\dot{m}H = 3,093,790 \text{ Btu/hr}$ 及 $S = 63.65$

$$\text{Btu/lbmole} - ^\circ\text{R}$$

或 $\dot{m}S = 14,680 \text{ Btu/hr} - ^\circ\text{R}$,

以上为对应于 0°R 和 0psia 下混合物中各组分。如要将焓对应于元素(H₂气、N₂气、C(石墨)), 则可利用下列零温度和压力下的形成焓^[14]:

组分	$\Delta H_{f,0}^0$ (Btu/lbmole)
H ₂	0
N ₂	0
苯	43,200
环己烷	-36,018

利用式(2.7)可看到, 正确的焓为

$$3,093,790 + 72.53(0) + 7.98(0) + 0.13(43,200) + 150.00(-36,018) = -2,303,290 \text{ Btu/hr, 或 } -9,987$$

Btu/lbmole.

2.2 有效功

当一物料流或一批物料的速度、高度、温度(T)和压力(P)不同于环境的这些参数时, 则物料可做有用的功。如果忽略动能和位能的影响, 而且环境的温度和压力分别为 T₀ 和 P₀, 则可证明, 最大功由下式给出^[16]

$$\beta = (H - T_0 S)_{T,P} - (H - T_0 S)_{T_0,P_0} \quad (2.23)$$

式中 β 项通常称为有效功函数。下标 T, P 和 T₀, P₀ 表示求有效功函数时所处的条件。故有效功随焓的增大而增大, 但随熵的增大而减小。

作为一个例子, 我们求上例中在 25°C (77°F) 和 1atm 的无限环境中 H₂、N₂、苯、环己烷物料流的有效功:

$$\dot{m}H_{392^\circ\text{F}, 315\text{psia}} = -2,303,290 \text{ Btu/hr,}$$

$$\dot{m}S_{392^\circ\text{F}, 315\text{psia}} = 14,680 \text{ Btu/hr} - ^\circ\text{R}$$

利用 GPA 程序, 并按元素修正焓值之后得

$$\dot{m}H_{77^\circ\text{F}, 14.696\text{psia}} = -5,689,620 \text{ Btu/hr,}$$

$\dot{m}S_{77^\circ\text{F}, 14.696\text{psia}} = 10,670 \text{ Btu/hr} - ^\circ\text{R}$, 其中物料流在 77°F 和 14.696psia 下部分冷凝为下列平衡相:

将上面的 H 和 S 值以及 T₀ = 536.67°R (77°F) 一起代入式(2.23) (先将其通乘以 \dot{m}), 得出有效功流量

$$\dot{m}\beta = [-2,303,290 - (536.67)$$

组分	液相 (lbmole/hr)	气相 (lbmole/hr)
H ₂	0.05	72.48
N ₂	0.01	7.97
苯	0.12	0.01
环己烷	135.14	14.86
	135.32	95.32

$$(14,680)] - [-5,689,620 - (536.70)(10,670)] = 1,234,280 \text{ Btu/hr}$$

故物料流能产生 361,507 瓦或 484.8 马力的有用功率。

在一过程中，有效功函数在第一和第二状态之间的变化 ΔB 较 β 值更有意义。用式(2.23)得 $\Delta B = \beta_2 - \beta_1 = (H - T_0 S)_2 - (H - T_0 S)_1$, (2.24)

因此，不必求出 T_0 、 P_0 时的 H 和 S ，而只需求出在初始和最终条件 1 和 2 下的 H 和 S 即可。下面我们求 H_2 、 N_2 、苯和环己烷物料流由初始态的 392°F 和 315psia 过热蒸汽到最终态 120°F 和 300psia 的有效功函数变化。达到状态变化的方法是使物料流过一个利用冷却水的部分冷凝器，如图 2.1 所示。此图包括了用 GPA 程序计算并按元素修正焓值后所得到的结果。在 $T_0 = 536.67^\circ\text{R}$ (77°F) 下的有效功函数变化率为 $m\Delta B = [-5,610,520 - (536.67)(10,260)] - [-2,303,290 - (536.67)(14,680)] = -935,150 \text{ Btu/hr}$ 。

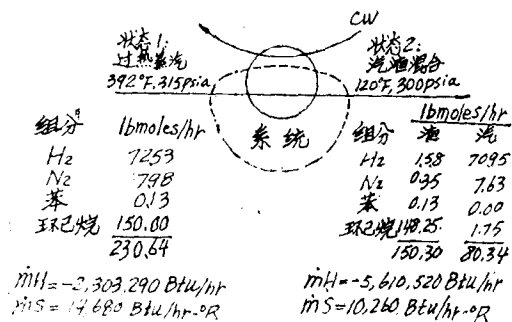


图 2.1 部分冷凝操作

故物料流的状态变化造成有效功函数的降低。

2.3 不可逆性和无效功

在上例中假设我们选择流过换热器的物料为系统，而冷却水是环境。尽管有效功下降了，但没有功从系统中传递出来。能量 \dot{Q} 从系统传给冷却水的速率等于焓的下降速率，即 $(5,610,520 - 2,303,290) = 3,307,230 \text{ Btu/hr}$ 。系统的熵下降 $(14,680 - 10,260) = 4,420 \text{ Btu/hr-}^\circ\text{R}$ 。现在假设冷却水的温度变化甚微，并等于无限环境的温度 (536.67°R) 。则环境的作用为一热库，由式(2.2)得

$$\Delta \dot{S}_{\text{环境}} = -\frac{\dot{Q}}{T_{\text{环境}}} = -\frac{3,307,230}{536.67} = 6162.5 \text{ Btu/hr-}^\circ\text{R}$$

单位时间中总熵变化 $\Delta \dot{S}_{\text{total}}$ 有重要意义，它是流过系统的物料及环境的熵变化率之和。

$$\Delta \dot{S}_{\text{总}} = \Delta (\dot{mS})_{\text{物流}} + \Delta \dot{S}_{\text{环境}} = -4,420 + 6,162.5 = 1742.5 \text{ Btu/hr-}^\circ\text{R}, \quad (2.25)$$

这是一个正值。总熵的增大表示过程是不可逆的，并表示或者做功的机会丧失掉了，或者为使过程进行耗费了多于需要的功。一般说， $\Delta \dot{S}_{\text{总}} = \Delta \dot{S}_{\text{不可逆}} \geq 0$ 。

不可逆性的一种等价度量是无效功率 [16]，由下式给出

$$L\dot{W} = T_0 \Delta \dot{S}_{\text{总}} = T_0 \Delta \dot{S}_{\text{不可逆}} \quad (2.26)$$

对于上例，

$$L\dot{W} = 536.67(1,742.5) = 935,150 \text{ Btu/hr}.$$

这里无效功率正好等于有效功函数降低率，是因为由系统传出的全部能量都是以热的形式传至一个温度等于无限环境温度的热库。如果能量传至一个温度不同于 T_0 的热库，则无效功不等于有效功的降低量。

总之，可逆过程的 $\Delta \dot{S}_{\text{总}}$ 和 $L\dot{W}$ 为零。对于所有不可逆过程， $\Delta \dot{S}_{\text{总}}$ 和 $L\dot{W}$ 为正值。

$\Delta \dot{S}_{\text{总}}$ 和 $L \dot{W}$ 均不可能是负的。

如何进行上例的部分冷凝过程，而使无效功为零呢？一种可能的可逆过程如图 2.2 所示。3,307,230 Btu/hr 不是直接传给冷却水，而是传给一个卡诺发动机，这是系统的一部分，可供 935,150 Btu/hr 的功（等于系统有效功函数的降低率）。其余的能量（3,307,230 - 935,150 = 2,372,080 Btu/hr）排入冷却水中，而冷却水现在发生熵的增大

$$\Delta \dot{S}_{\text{环境}} = \frac{2,372,080}{536.67} = 4420 \text{ Btu/hr} \cdot ^\circ\text{R}.$$

此增大值正好等于系统熵的降低量。故由式 (2.26), $\Delta \dot{S}_{\text{总}} = 0$, 由式 (2.26), $L \dot{W} = 0$ 。

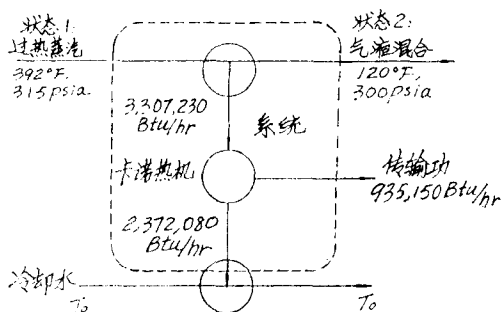


图 2.2 可逆部分冷凝操作

第2节 测验题

1. 下列文献给出的 -100°F (200°K) 饱和二氧化碳蒸气的焓是否一致？

文献源	焓(Btu/lb)	零焓的参比条件
Chemical Engineers' Handbook, 5th ed	134.3	-40°F 下的饱和液 CO_2
文献[5]	-3,785.2	0°R 和 0 psia 下的 C(石墨) 和 O_2 (气)
文献[3]	-33.4	25°C 和 0 psia 下的 CO_2 (气)
文献[3]	3,880.2	25°C 和 0 psia 下的 C(石墨) 和 O_2 (气)

下列数据可能有用：

在 0°R 和 0 psia 下由 C(石墨) 和 O_2 (气) 形成的 CO_2 的形成热 = -3843.2 Btu/lb 。

相对于 0°K 理想气体的 -40°F 饱和 CO_2 气的焓 = 80.9 Btu/lb 。

-40°F 下 CO_2 的蒸发焓 = -137.7 Btu/lb 。

相对于 0°K 理想气体的 25°C 理想 CO_2 气的焓 = 91.5 Btu/lb 。

25°C 和 0 psia 下由 C(石墨) 和 O_2 (气) 形成的 CO_2 的形成热 = -3846.8 Btu/lb 。

2. 利用 C_p° 的式 (2.6) 计算 600°K 和 10 atm 下理想气体甲烷相对于 0°K 和 1 atm 理想气体的熵。

3. 用式 (2.17) 和 (2.21) 导出温度 T 和压力 P 下的理想气体混合物的 H 和 S 的表达式。

4. 苯液以 92.141 bmoles/hr 的流量用泵从 15 psia 加压到 335 psia, 同时温度相应由 100°F 上升至 102.7°F 。用 GPA 程序计算出焓和熵的值如下：

	泵入	泵出
焓(Btu/lbmole)	-6,453	-6,284
熵(Btu/lbmole $^\circ\text{R}$)	44.71	44.87

苯在 0°R 和 0 psia 下的形成热为 $43,200 \text{ Btu/lbmole}$ 。试计算流入和流出泵的物料的有效功函数，以及以 Btu/lbmole 和 Btu/hr 为单位的有效功函数变化。设无限环境温度 100°F (560°R)。

5. 一丙烯和丙烷当量摩尔混合气在 77°F 和 1 atm 下由相同条件下的纯成分形成。设纯成分及其混合气服从理想气体定律，混合气是一理想溶剂，以及 $T_0 = 100^\circ\text{F}$ 。试计算有效功函数的变化。

6. 丙烷作为 0°F 和 38.37 psia 下的饱和液以 $10,000 \text{ lb/hr}$ 的流量进入一冷冻剂蒸发器，并在相同压力下作为饱和蒸气离开蒸发器。待制冷的物质在 10°F 下进入和离开换热器。如果丙烷是系统，待制冷物质是环境（热库），设 $T_0 = 77^\circ\text{F}$ (537°R)，试计算

以 Btu/hr - °R 计的总熵变化率和以 kW 计的无效功率。丙烷的焓和熵如下所列:

	丙烷气	丙烷液
焓(Btu/lb)	-685.8	-857.5
熵(Btu/lb - °F)	1.355	0.982

(a)

O_2 (气)	}	第一步	CO_2 (气)	}	第二步	CO_2 (气)	}	第三步	CO_2 (液)
C (石墨)		\rightarrow	$0^\circ K$		\rightarrow	$-40^\circ E$		\rightarrow	$-40^\circ F$
$0^\circ K$			$0 Pa$			饱和			饱和
$0 Pa$									
焓变		-3,843.2		80.9			-137.7		
(Btu/lb)									

故 $H = -3,843.2 + 80.9 - 137.7 + 134.3 = -3,765.7 \text{ Btu/lb}$ 。

(b) 值已按选定的参比条件给出。故 $H = -3,785.2 \text{ Btu/lb}$ 。

(c)

O_2 (气)	}	第一步	CO_2 (气)	}	第二步	CO_2 (气)
C (石墨)		\rightarrow	$0^\circ K$		\rightarrow	$25^\circ C$
$0^\circ K$			$0 Pa$			$0 psia$
$0 Pa$						
焓变		-3,843.2		91.5		
(Btu/lb)						

故 $H = -3,842.2 + 91.5 - 33.4 = -3,785.1$ 。

(d)

O (气)	}	第一步	CO_2 (气)	}	第二步	CO_2 (气)	}	第三步	O_2 (气)
C (石墨)		\rightarrow	$0^\circ K$		\rightarrow	$25^\circ C$		\rightarrow	C (石墨)
$0^\circ K$			$0 Pa$			$0 psia$			$25^\circ C$
$0 Pa$									$0 psia$
焓变		-3,843.2		91.5			+3,846.8		
(Btu/lb)									

故 $H = -3,843.2 + 91.5 + 3,846.8 - 3,880.2 = -3,785.1 \text{ Btu/lb}$ 。

将四个结果相比较可以看出,在 Chemical Engineers' Handbook 中给出的焓值是与其它三个文献中给出的值不一致的,而后三者的值差不多是一样的。进一步的分析表明,此不一致是由于饱和 CO_2 气在由 $-100^\circ F$ 升至 $-40^\circ F$ 中焓变的巨大差别造成的。

2. $S = S_{25^\circ C, 1 \text{ atm}} + \int_{298.15^\circ K}^{800^\circ K}$

$$C_{P_v}^O \frac{dT}{T} - R \int_{1 \text{ atm}}^{10 \text{ atm}} \frac{dP}{P}$$

$$= 44.50 + \int_{298.15}^{600} \left(\frac{4.598}{T} + 0.01245 + 2.86 \times 10^{-6} T - 2.703 \times 10^{-9} T^2 \right) dT$$

$$- 1.987 \int_1^{10} \frac{dP}{P}$$

7. 有一理想的纯单原子气体。(a) 如压力增大, (b) 如温度升高, 有效功函数是增大还是减小?

答案

1. 我们可以依次用(a)、(c)和(d)段中给出的值, 求出相对于与(b)段中给出的值相同的参比条件的 CO_2 焓。

$$\begin{aligned}
& 44.50 + 4.5981 \ln \left(\frac{600}{298.15} \right) \\
& + 0.01245(600 - 298.15) \\
& + \frac{2.86 \times 10^{-6}}{2} (600^2 - 298.15^2) \\
& - \frac{2.703 \times 10^{-9}}{3} (600^3 - 298.15^3) \\
& + 1.9871 \ln \left(\frac{10}{1} \right) \\
& = 56.27 \text{ kcal/kgmole}^{-\circ\text{K}}
\end{aligned}$$

3. 对于理想混合气 $PV = RT$ 。在式(2.17)中,

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{TR}{V} = P$$

故

$$\begin{aligned}
& \int_{\infty}^V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV \\
& = \int_{\infty}^V (P - P) dV = 0
\end{aligned}$$

和

$$H = \sum_i x_i \int_{T_{\text{ref}}}^T C_{P,i}^{\circ} dT$$

故 H 不取决于 P 而取决于 T 。在式(2.21)中,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \quad \text{和 } z = 1.$$

故

$$\begin{aligned}
& \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{P}{T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV \\
& = \int_{\infty}^V \left(\frac{R}{V} - \frac{R}{V} \right) dV = 0
\end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned}
S &= \sum_i x_i \left(\int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{C_{P,i}^{\circ}}{T} dT - R \ln x_i \right) \\
& - R \ln P.
\end{aligned}$$

故 S 取决于 T 和 P 。

4. 由 GPA 程序计算出的焓重新参比于 0°R 和 0psia 的纯化合物。当元素处于相同条件, 并利用已给的形成热, 可得到

$$H_{\text{入}} = -6,453 + 43,200 = 36,747$$

Btu/lbmole,

$$H_{\text{出}} = -6,282 + 43,200 = 36,918$$

Btu/lbmole。

对于有效功函数,

$$B_{\text{入}} = H_{\text{入}} - T_0 S_{\text{入}} = 36,747$$

$$- 560(44.71) = 11,707$$

Btu/lbmole,

$$m B_{\text{入}} = 92.14(11,707) = 1,078,670$$

Btu/hr。

有效功的变化为

$$\Delta B = B_{\text{出}} - B_{\text{入}} = 11,793 - 11,707 = 86$$

Btu/lbmole

$$\text{或 } m \Delta B = 1,086,570 - 1,078,670$$

$$= 7,900 \text{ Btu/hr.}$$

5. 由方程(2.24),

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S,$$

对于此问题的条件, 利用问题 3 的结果得

$$\Delta H = 0$$

和 $\Delta S = S_{\text{混合物}} - S_{\text{纯元素}} - S_{\text{纯丙烷入}}$

$$= - \sum_i x_i R \ln x_i$$

$$= -1,987(0.51 \ln 0.5)$$

$$+ 0.51 \ln 0.5)$$

$$= 1.377 \text{ Btu/lbmole.}$$

故

$$\Delta B = 0 - 560(1.377)$$

$$= -771 \text{ Btu/lbmole.}$$

注意有效功函数下降, 并在此理想情况下是与各成分的一致性无关的。

6. 由方程(2.25),

$$\Delta \dot{S}_{\text{总}} = \Delta(\dot{m}S)_{\text{丙烷}} + \Delta \dot{S}_{\text{热库}}$$

及 $\Delta(\dot{m}S)_{\text{丙烷}} = 10,000(1.355) - 0.982$

$$= 3,730 \text{ Btu/hr}^{-\circ\text{R}}.$$

由方程(2.2),

$$\Delta \dot{S}_{\text{热库}} = \frac{-Q}{T_{\text{热库}}} = \frac{-\Delta(\dot{m}H)_{\text{丙烷}}}{T_{\text{热库}}}$$

$$= \frac{-10,000[-685.8 - (-857.5)]}{470}$$

$$\dot{S} = -3,653 \text{ Btu/hr} - ^\circ\text{R},$$

$$\Delta \dot{S}_{\text{总}} = 3,730 - 3,653 = 77 \text{ Btu/hr} - ^\circ\text{R}.$$

由式(2.26),

$$\begin{aligned} L\dot{W} &= T_0 \Delta \dot{S}_{\text{总}} \\ &= 537(77) \\ &= 41,350 \text{ Btu/hr} \\ &= \frac{41,350(0.29307)}{1,000} \\ &= 12.1 \text{ kW}. \end{aligned}$$

7. 对于理想的纯单原子气体, $PV = RT$ 和 $C_{Pv}^\circ = \text{常数}$, 由第3题的结果,

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_{Pv}^\circ dT \\ &= C_{Pv}^\circ (T_2 - T_1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} C_{Pv}^\circ \frac{dT}{T} - R \ln(P_2/P_1) \\ &= C_{Pv}^\circ \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1). \end{aligned}$$

由式(2.24),

$$\begin{aligned} \Delta B &= \Delta H - T_0 \Delta S \\ &= C_{Pv}^\circ (T_2 - T_1) - T_0 C_{Pv}^\circ \\ &\quad \ln(T_2/T_1) + RT_0 \ln(P_2/P_1). \end{aligned}$$

(a) 如压力增大, $P_2 > P_1$, 则 ΔB 增大。

(b) 温度升高时, 如

$$(T_2 - T_1) > T_0 \ln(T_2/T_1),$$

则 ΔB 增大, 如

$$(T_2 - T_1) < T_0 \ln(T_2/T_1),$$

则 ΔB 减小。

第3节 热力学效率

在本节中我们用热力学第一和第二定律从第2节所讨论的量中推导出计算无效功和分析任意过程的热力学效率的方程。在推导了一般方程之后, 研究图3.1所示的三种普通类型的过程: 连续、稳态、稳流过程; 循环、稳态、封闭系统过程; 以及分批、封闭系统过程。

3.1 能量平衡

对于图3.1所示, 以控制空间为边界系

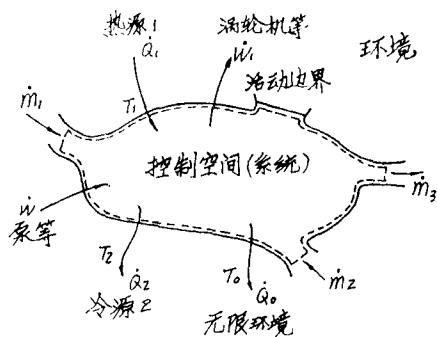


图3.1 敞开系统的控制空间

统, 可写出一个适用于某些敞开和封闭系统的通用能量平衡方程。处于某些固定状态的物料可以以固定的流量流入或流出控制空间, 热和功可以以固定速率传过控制空间的边界, 但控制空间中的物质可发生数量和状态的变化, 控制空间的边界可膨胀或收缩。这样一个控制空间在时间段 Δt 中的能量平衡

$$\begin{aligned} \text{为} \quad & \frac{\Delta(\dot{m}U)_{\text{系统}}}{\Delta T} + \Delta(\dot{m}H)_{\text{物流}} \\ & = \dot{Q}_0 + \sum_i \dot{Q}_i - \sum_i \dot{W}_i \end{aligned} \quad (3.1)$$

式中 $\Delta(\dot{m}U)_{\text{系统}}$ 与系统内能的变化, $\Delta(\dot{m}H)_{\text{物流}}$ 是流出系统的焓之和减去进入系统的焓之和, 在由 T_0 无限环境向控制空间传热时 \dot{Q}_0 为正, 在由温度不同于 T_0 而为 T_i 的热库向控制空间传热时 \dot{Q}_i 为正。式(3.1)忽略了系统和物料流两者的动能和位能的变化。对于系统对环境所做的功而言, \dot{W} 项是正确的, 它包括机械轴功、电功和控

制空间本身相对于环境发生膨胀(或收缩)而产生的功($P_{\text{环境}} \Delta V_{\text{系统}}$)。

3.2 熵平衡

图 3.1 中系统的熵平衡方程可用类似于能量平衡方程式 (3.1) 的方式写出, 不同的是我们更愿写出包括控制空间和环境两者的熵平衡。结果是

$$\frac{\Delta(mS)_{\text{系统}}}{\Delta t} + \Delta(\dot{m}S)_{\text{物流}} - \frac{\dot{Q}_0}{T_0} - \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} = \Delta \dot{S}_{\text{不可逆}}, \quad (3.2)$$

式中 $(\Delta mS)_{\text{系统}}$ 是系统的熵变化, $\Delta(\dot{m}S)$ 是流出系统的熵 i 和减去进入系统的熵 i 和, $-\dot{Q}_0/T_0$ 是在热由 T_0 无限环境向控制空间中的系统传递时无限环境的熵的降低速率, $-\sum(\dot{Q}_i/T_i)$ 是用于向系统传热的不同温度 T_i 的不同热库的熵降低速率。

3.3 能量和熵联合平衡

从式(3.1)和(3.2)中消去 \dot{Q}_0 , 并利用式(2.30)得关系式^[18]

$$\frac{\Delta[m(U - T_0S)]_{\text{系统}}}{\Delta t} + \Delta[\dot{m}(H - T_0S)]_{\text{物流}} - \sum_i (1 - T_0/T_i) \dot{Q}_i + \Sigma \dot{W} + L\dot{W} = 0. \quad (3.3)$$

但有效功函数变化的普遍表示式为

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S = \Delta U + \Delta(PV) - T_0 \Delta S. \quad (3.4)$$

故式(3.3)可写作

$$\Sigma \dot{W} + L\dot{W} = - \Delta(\dot{m}B)_{\text{物流}} + \sum_i (1 - T_0/T_i) \dot{Q}_i - \frac{\Delta[m(B - PV)]_{\text{系统}}}{\Delta t} \quad (3.5)$$

式中最后一项计入了系统中所含物质的变化。式(3.5)对于分析各种过程非常有用。按照这样写出的形式, 如果忽略了动能(KE)和位能(PE)的影响, 它就适用于图 1.3 所示三种过程的任何一种。如果这种影响不能忽略, 也很容易稍作修改将其纳入。通过对有

效功函数重新定义即得

$$\Delta B = (H - T_0S + KE + PE)_2 - (H - T_0S + KE + PE)_1. \quad (3.6)$$

连续过程

现在考虑将式(3.5)用于图 1.3 的连续、稳态、稳流过程。在此情况下, 控制空间和系统的特性均不随时间而变, 式(3.5)即简化为

$$\Sigma \dot{W} + LW = - \Delta(\dot{m}B)_{\text{物流}} + \sum_i (1 - T_0/T_i) \dot{Q}_i. \quad (3.7)$$

每一个 $(1 - T_0/T_i) \dot{Q}_i$ 项表示相对于温度为 T_0 的无限环境的温度下 T_i 的热容量 \dot{Q}_i 的有效功。因此, 如果除无限环境外的所有热库都纳入系统中, 则式(3.7)简化为如下论述: 流过控制空间的物料的有效功加上热源有效功率等于系统对环境所做功率加损失功率。如过程是可逆的, 无效功率为零, 所有有效功均作为功而传出。如果没有功传出, 则所有有效功的变化为无效功。

如果 $\dot{Q}_i = 0$, 且物料流的有效功增大, 则应有相应量的功由环境传入系统。此外, 如果存在不可逆性而发生无效功, 则应相应地有附加的功传入系统。

作为式(3.7)应用的例子, 我们考虑图 3.2 所示的氮气连续两级压缩, 其中计入了实际的工厂条件。我们来计算此过程的无效功率。选定的控制空间不包括发电设备和冷却水冷源。我们假设冷却水温度基本保持在

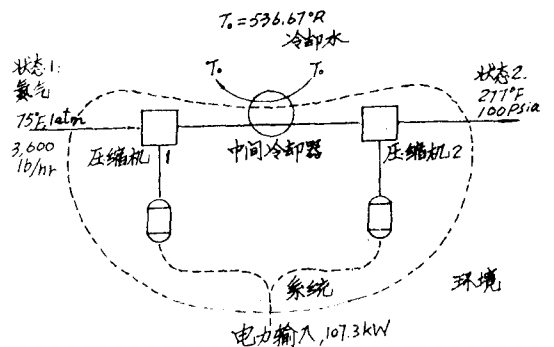


图 3.2 氮气连续两级压缩