

化工节能基础

党浩修 涂敏端 编著

成都科技大学出版社

化工节能基础

过程热力学分析

党洁修 涂敏端 编著

成都科技大学出版社

内 容 简 介

本书以热力学一、二定律为指导,详细论述了可用能、理想功、损耗功、热力学效率等概念;以能量方程、熵方程和可用能方程为基础,全面阐明了两类热力学分析法特别是可用能法;对典型化工过程的不可逆损失进行了理论分析,并专章讨论了化工节能的基本途径与措施,是一本论述化工节能原理和方法的专著。

化 工 节 能 基 础 过 程 热 力 学 分 析

党洁修 涂敏端 编著

责任编辑 刘预知



成都科技大学出版社出版
成都科技大学出版社印刷厂印刷
四川省新华书店发行



开本787×1092 1/32 印张10.9375 插图6幅

1987年4月第1版 1987年4月第1次印刷

印数1-2400 字数246千字

ISBN7-5616-0002-X/T·3

书号: 15475·24

定价2.90元

编 者 的 话

本书系统、全面地论述化工过程热力学分析的原理、方法以及化工节能的基本技术途径，是一本论述化工节能原理和方法的专著。全书共八章并有附录。第一章为绪论，扼要介绍热力学分析的内容、目的、意义、简史和结构，指出热力学分析法是化工节能的基础方法。第二至七章以热力学一、二定律为指导，给出可用能、理想功、损耗功、熵产生、热力学效率等概念，导出能量方程式、熵方程式、可用能方程式和损耗功方程式；在此基础上详尽介绍两类热力学分析法并对其进行评价。第七章讨论典型化工过程的不可逆能量损耗。第八章应用热力学分析的原理，提出了科学用能的基本原则，讲述了化工节能的基本技术途径和能量回收的经济原则。附录所列图表，可供读者查用。

本书的特点是：理论联系实际；内容丰富、新颖；反映了最新研究成果和作者的多年教学经验，具有较强的科学性、先进性和实用性。它可供从事化工生产、设计、科研方面的科技人员阅读；亦可作为大专院校化工类各专业的选修课教材和教学参考书；对于从事冶金、石油炼制、动力和轻工等行业技术工作和能源管理工作的技术人员，也是很有裨益的。

本书第一章和四至七章由党洁修编写，二、三章和第八章由涂敏端编写。苏裕光教授对本书的编写给予了热情的支持和指导，并对全书进行了审阅，特表衷心谢意。

由于作者水平有限，本书不妥和错误之处在所难免，敬请读者提出宝贵意见。

编 者

1986年8月于成都

HAC74/13

目 录

第一章 绪论	(1)
1-1 热力学分析与节能.....	(1)
1-2 热力学分析方法简述.....	(5)
1-3 在节能中发展化学工业.....	(10)
1-4 热力学分析方法结构图.....	(12)
参考文献.....	(13)
第二章 能量方程与能量衡算法	(14)
2-1 能量及其相互转化.....	(14)
2-2 封闭物系的能量方程式.....	(18)
2-3 敞开物系的能量方程式.....	(21)
2-4 能量方程式应用于稳流物系.....	(26)
2-5 能量方程式应用于非稳流物系.....	(35)
2-6 能量衡算的原理及方法.....	(38)
2-7 能量衡算法的步骤.....	(49)
2-8 能量衡算法示例.....	(50)
参考文献.....	(59)
第三章 熵方程式	(60)
3-1 克劳修斯不等式.....	(60)
3-2 熵流动、熵产生和封闭物系的熵方程式.....	(63)
3-3 敞开物系的熵方程式.....	(71)
3-4 熵产生与作功能力的损失.....	(82)

3-5 机械能方程式.....	(85)
参考文献.....	(89)
第四章 可用能与理想功.....	(90)
4-1 可用能的定义及数学表达式.....	(90)
4-2 物系的基准状态和环境.....	(100)
4-3 物理可用能与化学可用能.....	(104)
4-4 高级能量和热能的可用性.....	(108)
4-5 能量的能级.....	(114)
4-6 理想功.....	(118)
4-7 关于理想功的实例.....	(122)
4-8 损耗功.....	(130)
4-9 化工过程的理论能耗.....	(144)
参考文献.....	(158)
第五章 可用能的计算.....	(160)
5-1 计算均相物系可用能的通式.....	(160)
5-2 理想气体混合物的可用能.....	(164)
5-3 真实气体混合物的可用能.....	(172)
5-4 不可压缩流体的可用能.....	(178)
5-5 化学可用能的计算.....	(180)
5-6 混合物的化学可用能.....	(190)
5-7 燃料的化学可用能.....	(194)
5-8 可用能在H-S图和T-S图上的表示.....	(197)
5-9 可用能状态图.....	(201)
附注: 混合变量与活度的关系.....	(207)
参考文献.....	(210)
第六章 可用能方程式与第二类热力学分析法.....	(212)

6-1 可用能方程式.....	(212)
6-2 可用能分析法.....	(215)
6-3 可用能流程图.....	(216)
6-4 可用能效率.....	(218)
6-5 熵增法.....	(231)
6-6 两类热力学分析法评述.....	(237)
6-7 热力学定律的可用能表述.....	(258)
参考文献.....	(261)
第七章 化工过程的不可逆损耗	(262)
7-1 熵产生与能量的变质.....	(262)
7-2 流体流动过程的不可逆损耗.....	(263)
7-3 传质过程的不可逆损耗.....	(266)
7-4 传热过程的不可逆损耗.....	(269)
7-5 化学反应过程的不可逆损耗.....	(280)
7-6 燃烧过程的不可逆损耗.....	(286)
7-7 熵增原理对节能的指导意义.....	(290)
参考文献.....	(292)
第八章 化工节能的基本技术途径	(293)
8-1 科学用能的基本原则.....	(293)
8-2 节能潜力与节能效果.....	(302)
8-3 化工节能的基本技术途径.....	(306)
8-4 能量回收的经济原则.....	(330)
参考文献.....	(335)
附表 1 计算理想气体焓、熵及可用能多项式中的 系数	

附表 2 理想气体的焓	
附表 3 理想气体的熵	
附表 4 常见物质的标准化学可用能	(336)
附图 1 水的 A-S 图	(338)
附图 2 水蒸气的 A-S 图	
附图 3 氨的 T-S 图	
附图 4 氨的 A-H 图	
附图 5 R-12 的 A-H 图(a)和环境温度校正图(b)	
附图 6 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2\text{-CH}_4\text{-Ar}$ 物系的 H-T 图	
附图 7 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2\text{-CH}_4\text{-Ar}$ 物系的 S-T 图	
附图 8 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2\text{-CH}_4\text{-Ar}$ 物系的 A-T 图	
附图 9 空气的 S-T 图	
参考文献	(339)
本书主要符号及其意义	(340)

第一章 绪 论

1-1 热力学分析与节能

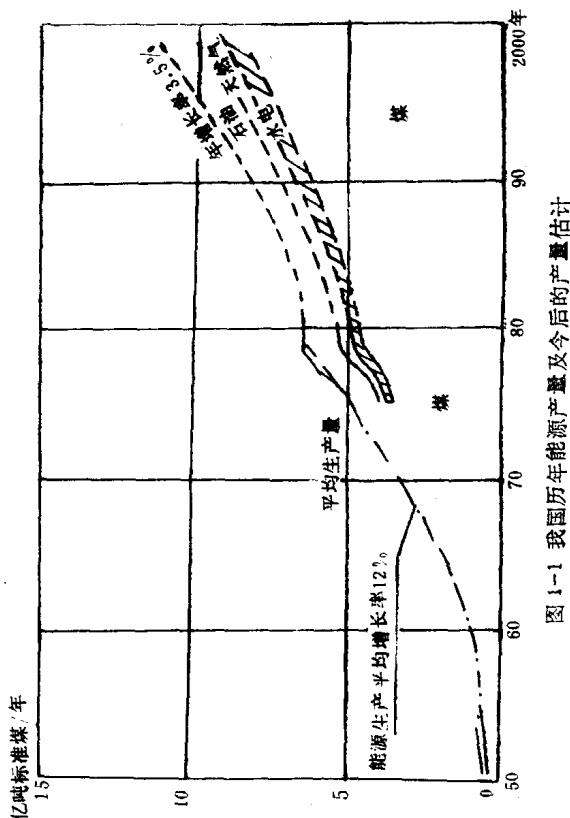
本书系统讲述化工过程中提高能量有效利用率的基础方法——热力学分析法。为了读者便于了解本书的内容、作用和目的，先从能源问题说起，进而阐明节能必须依靠热力学的道理。

1. 能源的地位

能源是提供能量的物质资源。经济建设发展的速度及规模，人民生活的改善，国防力量的增强，都与能源的生产、供应和使用情况密切相关。从自然辩证法的观点看，能源与材料、工艺和控制构成工程技术的四大基本要素，是一切工业生产过程中不可缺少的物质条件。这四大要素之间互相区别、互相制约、互相促进，构成一个有机的统一体。它们之间的矛盾运动，推动工程技术向前发展。而能源这一基本要素的作用，既是动力和燃料，又是原料或者加工对象（例如在化工、冶金、石油炼制、动力等工程技术领域）。显然，如果能源的生产、供应不能满足社会需要，便会出现能源危机，严重影响经济建设。近半个世纪以来，许多国家的经济发展极为迅速，丰富、廉价的能源起了支柱作用，不能不是一个重要原因。能源的供需矛盾，从1973年石油出产国以减产、禁运、提价、国有化和增加本国参股权等措施开展石油斗争而震撼世界开始，便尖锐地显示了出来。如今，能源短

缺已成为一个世界性问题，它对世界经济、政治、军事和外交的战略布署，都有着深刻的影响。正因为如此，节约能源的问题从70年代开始即引起人们的高度重视，现在更加成为举世瞩目的一种潮流。

2. 我国的能源问题



• 据文献(1)，1979年我国人平能耗为0.6吨标煤，为世界平均水平2.3吨的四分之一。

我国是一个能源储量较为丰富的国家。解放以来，能源产量的发展较快，图1-1示出了我国历年来能源产量以及到2000年预测的产量增长情况。但是，我国目前能源的消费水平还很低，与发展中国家相比，属于中、下水平；与发达国家相比，相差就更远了。随着四个现代化建设事业的发展 and 人民生活水平的不断提高，能源需求量必将迅速增大。据统计，我国在本世纪末要实现工农业总产值翻两番的目标，如果每年人平能源耗量按1.0、1.5、2.0吨标煤计^{*}，人口按12亿计，则全国总的能源耗量将达到12、18或24亿吨标煤。与此相应，能源生产的增长率应为每年3.5%、5.4%或7.2%，才能实现能源自给。但由于能源的开发周期长、投资大，要实现这样的增长速度是比较困难的。事实上，我国能源供不应求的局面，已经严峻地摆在我们面前。加之，从长远的观点看，煤、石油和天然气等常规能源的储量毕竟是有限的，而且它们又是宝贵的化工原料，因此更应力求节约。正是由于这些原因，能源在我国经济建设的布署中，不能不处于战略重点的地位。

3. 节能与热力学

要解决能源问题，出路不外两条：一是开源，即加强能源的勘探和开采，开发新能源，增加能源产量；二是节流，即节约用能。两者缺一不可。我国解决能源问题的方针是实行开发和节约并重，近期把节能放在优先地位，大力开展以节能为中心的技术改造。在国际能源界，则把节能提高到了与煤、石油和天然气、水电、核能等四大能源并列的第五大能源的高度。由此可见节能的重大意义。

所谓节能 (energy saving)，并不是消极地减少或限

制能源的耗量，而是积极地谋求提高能量的有效利用率，正确用能、合理用能，减少能源的浪费，以同样数量的能源生产出更多的产品。因此，更确切地说，应将其称为能量的有效利用。

诚然，能源的有效利用，是一个综合性的课题，涉及到经济、管理、工艺、设备、操作控制以及其它许多工程技术问题。但把它与热力学密切联系起来，却是十分自然和极其重要的。因为热力学本身可以定义为研究能量、物质和它们之间相互作用的规律的科学。这种定义，再清楚不过地表明了热力学与能源问题的不解之缘。要提高能量有效利用率，必须首先确切地、定量地回答以下问题：

一个过程或者单位产品的理论能耗是多少，节能的潜力有多大；

能量浪费了多少，是怎样分布的；

引起能量损耗或损失的原因是什么；

科学用能的基本原则是些什么，实际过程中有哪些不合理、不正确的用能情况，等等。

这些问题，只有依靠正确的理论指导和科学的分析方法，才能找到正确的答案。正确的理论，就是热力学的基本原理和定律；科学的分析法，就是根据热力学第一、二定律及其综合建立起来的热力学分析法。尽管靠热力学不可能提供改进现有装置和更先进的能量系统的设计图纸，然而却可以提高能量有效利用率指出可靠的方向和途径。正因为如此，可以把热力学分析法提高到能量有效利用技术的基础方法即节能的基础方法这样一个极其重要的地位。

1-2 热力学分析法简述

1. 热力学分析法分类

热力学分析法分为两类。第一类分析法是能量衡算法，化工界通常称为热量衡算法。这种分析法的理论基础是热力学第一定律。根据此定律，可以在考虑了各种形式的能量的情况下，建立起所研究的过程或装置的能量“收支簿”，查明能量损失的数量以及能量利用率，评价该过程或装置的性能和经济性。它的主要指标，是第一定律效率，一般称为热效率。第二类分析法包括熵增法和可用能法，它以热力学第二定律以及第一、二定律的综合为指导，以作功能力的损失和第二定律效率为指标，对过程或装置能量的转化、利用和损失情况进行分析，找出引起能量损失和损耗的基本原因，指出能量利用上的薄弱环节以及进一步提高能量有效利用率即节能的主要方向和途径。

2. 两类分析法的应用

第一类热力学分析法早已为人们所熟悉并广泛用于工程实际。化工科技工作者历来有对化工过程或装置进行热量衡算的传统，并把它作为工艺设计和设备设计的基础。用这种方法，对于了解过程中能量损失的程度、发现需要进行改进的位置，也可以起到一定的作用。然而，本书将进一步指出，这类方法不足以用来描述过程或装置在能量利用上的真正的完善程度；如果用它来指导节能工作，往往会使人产生误解，甚至会得出本末倒置的错误结论来。而有许多问题，诸如绝热反应过程、热交换过程（器壁绝热良好）、节流过程是否伴随有能量的损耗，科学用能的基本原则是什么等

等，靠第一类分析法则无法回答的。第二类热力学分析法中，熵增法建立和应用较早，而可用能法则是近二、三十年间才迅速发展起来的。可用能法比熵增法更具优点，它日益受到科技界的广泛重视。这类方法可以正确回答第一类分析法所不能回答和不能正确回答的问题，为改进生产和设计提供可靠数据、指明正确方向。随着对能量有效利用的更加关注和对降低能耗及能源费用的迫切愿望的增长，也由于科学技术迅速进步，使工业生产能量系统的设计要求越来越高，设计本身也变得颇为复杂。正因为如此，能量衡算法已显得更加无能为力，第二类分析法特别是可用能法的蓬勃发展便是必然的了。

3. 第二类分析法的发展

(1) 早期的工作：第二类热力学分析法的历史，可以追溯到上一个世纪。卡诺 (Carnot) 于1824年发表了一篇热学的论文，讨论了热机的最大可能效率问题，提出了卡诺可逆热机的效率与高、低温热源温度之间的关系，在实际上把高温热源给出的热量，分成了两部分，一部分可以转化为功，另一部分不可能转化为功而被排至低温热源。但卡诺当时尚未给出可用能的概念。麦克斯韦 (Maxwell) 于1871年在他的著作中明确地使用了可用能 (available energy) 这个概念。但他把这一概念的创始，归功于开尔文 (Kelvin)。在1878年出版的著作中他曾经写到：最后一位但并非不重要的三位经典热力学奠基人* 之一开尔文，虽然没有给出一个表示熵的符号，但他最先清楚地定义了物系的内能；而且关于

* 三位经典热力学奠基人指朗肯 (Rankine)、克劳修斯 (Clausius) 和开尔文。

可用能和能量逸散 (dissipation of energy) 的思想和定义应该归功于他。

关于可用能解析式的推导, 仅仅在克劳修斯1865年建立了熵的概念之后, 才成为可能。吉布斯 (Gibbs) 1873年发表的论文, 提供了确定给定状态下可用能的解析基础。高乌 (Gouy) 和斯托多拉 (Stodola) 也对能量的可用性进行了研究。而且在欧洲大陆一般都把关于可用性最早的研究工作, 归功于他们两人。但高乌则把自己的工作, 说成是开尔文和麦克斯韦等物理学家提出的观点的继续和发展。1889年, 高乌发表了关于可用性的论述及表达式。九年之后, 斯托多拉给出了损耗功 (loss of gross work output) 和熵产生 (entropy creation) 之间的关系式的推导。虽然其推导尚无普遍性, 但受到了人们的重视, 有时将其称为高乌-斯托多拉定理。这就是熵增法的基础。

(2) 近四十多年来的发展。在上一个世纪, 虽然许多人研究了可用能、可用性和过程的不可逆损失, 但主要限于封闭物系。这些概念进一步受到重视并真正得到实际应用, 从而在提高能量有效利用率方面显示其重要作用, 则是在本世纪三十年代以后。凯南 (Keenan) 的研究工作具有重要意义。他在自己的著作 (1941年, 1950年) 中, 对稳流物系的可用性概念进行了讨论, 明确地把环境状态规定为可用性的基准状态, 指出当物系与环境相平衡时, 可用性为零。1951年, 兰特 (Rant) 把可用性这一术语重新命名为 exergy, 它含有“从能量中得到的”、“能储”、“功储”之意, 指能量中可以用来作功的那一部分。这个术语得到了较广泛的承认。我国将其译为“可用能”“有效能”、“资用能”。

等；也有人创造了一个新字，称之为“炯”。后者有见其形而知其义的长处，但读起来则不如“可用能”明白。有些作者在使用这个词时局限于稳流物系，但在更广的意义上说，它是泛指能量中可以用来作功的部分。反之，能量中不能转化为功的那部分能量，则被称为anergy。这个词译为“不可用能”、“无用能”，或者与“炯”相对应，亦造出了一个新字，将其称之为“炆”。本书中则将 anergy 称为“寂态能”，以避免这种能量毫无用处之嫌。海伍德(Haywood)对不可逆性引起的作功能力损耗和可用能概念及其应用进行了详尽的研究。这些研究集中反映在他1980年的著作之中。

(3) 我国研究者的贡献：在我国，对可用能和可用能分析法亦进行了广泛的研究。早在1966年，我国科学家严济慈在自己的著作《热力学第一定律和第二定律》中，便详细地论述了可用能、不可用能的含义以及不可逆性引起的能量变质问题。他指出：在孤立物系中可用能只有减少。即在这个物系中，能量常往不灭，但是越来越不中用，其量未变，其质变坏了。要他不变质，在孤立物系中，唯有所经历的一切变化都是可逆的才行。并精辟地写道：“不可逆性无非表示浪费机械功而已，所费多于所当费，或所得少于所可得，都是浪费。”这就从根本上为节能问题指明了方向。七十年代以来，袁一、何耀文、杨东华、刘宗荣等人，亦在理论研究和实际应用方面发表了许多论文。特别是廖白霞、何耀文、蒋楚生等于1982年提出的能量单元概念，杨东华1982年提出的能级平衡理论，更进一步推动了可用能分析法在我国的发展。

(4) 实际应用：在实际应用方面，可用能概念最先主要

用于外燃动力及制冷，五十年代伸展到化工、冶金、工业炉等有化学变化的工业过程。五十至六十年代，关于可用能的研究更加活跃，应用范围延伸到内燃动力及反应堆；基础工作也进一步加强。近二十多年来，关于可用能图、表的研究和制作进一步增多，应用也更为广泛。此间，在低温工程中可用能的应用逐步扩大，可用能分析法的优越性也更为明显。对于原子能、蒸气—燃气透平和磁流体等新型动力装置，各种类型的用热、制冷、液化、空分、空调装置以及热电池、光电池和燃料电池等复杂问题，亦成功地、方便地采用了这种分析法。正由于这些缘故，许多著名的热力学家，都提出以可用能分析法 (availability analysis) 来评价能量的转化过程。也有人将可用能分析法称为第二定律分析。普遍认为，这种热力学分析法可以准确地查明实际过程能量的损耗和损失情况，指出改进生产和设计的方向。近年来国内外出版的工程热力学和化工热力学方面的许多著作，均列有专门章节论述可用能概念以及过程的热力学分析问题。这方面的专著也相继问世。可以认为，可用能概念及可用能分析法无论是在理论上还是在实际应用方面，已构成了对热力学第二定律的一个完整的发展。

对于化工过程，首先在硝酸生产能量利用情况的分析中，应用了可用能分析法。随着能源危机的出现，随着化工装置的大型化、工艺与动力的密切结合，使合理用能、节约用能的重要性、迫切性和复杂性都更加突出起来。因此，要搞好化工节能，也不得不求助于第二类分析法特别是可用能分析法。可用能分析法在化工系统最佳化工况的确定，以及最佳化设计中得到了应用，它正逐渐成为化学工艺学的重