

化工新技术

HUAGONG XINJISHU

(一)

中国化工学会教育委员会编

化 工 新 技 术

(一)

化 工 节 能 原 理

(上册)

中国化工学会教育委员会编

总 目 录

化工过程中的节能问题.....	萧成基
熵平衡.....	蒋楚生
化工过程热力学分析（一）.....	何耀文

目 录

化工过程中的节能问题

一、能源问题·····	1
二、节能问题的热力学基础·····	1
三、目前国内外化工装置节能技术的一些发展举例·····	2
1. 蒸馏过程的节能问题	
2. 其他分离过程的方案选择问题	
(1) 萃取过程	
(2) 蒸发过程	
(3) 逆渗透	
(4) 其他	
3. 开展综合利用	
4. 工艺改革	
四、关于节能工作今后需要重视的一些问题·····	9

熵 平 衡

1. 能量平衡·····	10
2. 熵的流动·····	12
3. 熵的产生和损失功·····	16

化工过程热力学分析（一）

绪 论·····	25
第一节 能量的存在形式和交换形式·····	33
1.1 能量的存在形式及计量·····	33
1.2 能源的种类及用途·····	35
1.3 热和功——能量交换的两种形式·····	37
第二节 能量转化的数量关系——热力学第一定律·····	46
2.1 各种体系第一定律的数学表达式·····	46
2.2 第一定律的实质——能量的等价性·····	54
2.3 第一定律在能量分析中的作用和局限性·····	54
第三节 热力学第二定律和有效能概念·····	57
3.1 热功不等价性原理和第二定律表达式·····	57
3.2 可逆热机和可逆热泵·····	60
3.3 有效能概念和热流的有效能·····	62
3.4 有效能损失——能量的变质·····	66

第四节 熵、熵产生和不可逆性·····	68
4.1 熵和熵产生·····	68
4.2 不可逆性——有效能损失·····	77
4.3 有效能损失与过程推动力的关系·····	79
4.4 内部不可逆和外部不可逆·····	82
第五节 传热过程的有效能分析·····	94
5.1 一般描述·····	94
5.2 换热过程的有效能变化·····	96
5.3 传热有效能损失的影响因素·····	100
5.4 换热节能的热力学方法·····	107
第六节 物质的有效能·····	118
6.1 物质有效能的分类·····	118
6.2 物理有效能·····	119
一、封闭体系的物理有效能·····	119
二、稳流体系的物理有效能·····	122
三、稳流体系物理有效能的计算·····	124

化工过程中的节能问题

萧 成 基

一、能源问题

七十年代以来,世界上发生了能源危机。这是由于近数十年来资本主义世界大量浪费地使用能源及尖锐的政治矛盾所造成的。在国内,近年来也出现了较为紧张的能源情况。在工业耗能中,化学工业占了很大比例。1980年我国化学工业消耗能源占全国总额的14.5% (占工业部门总能耗的20.4%),折合标准煤约为8740万吨。由于能源的原因,限制了一些装置的产量。节能问题,成为调整时期化工技术中的重要问题之一。

解决能源问题,要从开源及节流二个方面着手。在开源方面,除了油、气的主要能源外,又探索固体燃料(煤、油页岩等)的高级利用方式(煤气化、煤液化等);此外,还有利用原子能、太阳能、地热、以及生物能源等途径。在节流方面,主要是设法提高生产装置中能量的有效利用率。这方面的潜力是很大的。1980年,经过动员和努力,全国化工系统节约了330万吨标准煤,占全国节煤量的9.4%。显然,这只是初步的成绩。为了深入的研究这一问题,就需要进行过程的热力学分析,这是节能技术的理论基础。

二、节能问题的热力学基础

在早期,考虑能量利用主要是从热量衡算的角度出发,亦即是只考虑了热力学第一定律。但仅这样做,其可达到的水平是有限的。六十年代后期以来,从热力学第二定律的角度考虑能位问题,同时结合了装置的大型化,更从化学工程学的物质变换(反应工程)及能量转换(传递过程)的统一概念来研究节能问题,这就使节能的水平大大提高了一步。

以合成氨为例,过去的概念,氨合成塔只是一个生产氨的化学反应器,至于合成氨装置的各个部份,凡是需要供给热量的,就利用蒸汽等热源;需要移走热量的,就利用水或冷冻系统,或者有一些简单的热交换系统。近十多年来,随着化学工程技术水平的迅速发展,以及装置的大型化,能量利用的水平也就达到一个新的高度。氨合成塔不再仅仅是一个 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 的反应器,同时这反应又产生高能位的反应热 ΔH ,因此氨合成塔本身又是一个能量发生器,相当于锅炉中的燃烧过程



但在锅炉中,人们的目的是要取出能量 $\Delta H'$,而在现代化的大型合成氨装置中,则既要取出反应产物 NH_3 (看作反应器),又要取回能量 $\Delta H'$ (看作锅炉),双方兼顾统筹考虑整个生产系统的能量逐级有效利用,其结果,就使每吨产品的总能耗降低了约1/3,电耗降低了二个数量级,使氨的成本降低了三分之二以上。

在其他的一些现代化装置中(例如,大型化的乙烯装置等),情况也大致如此。

从第二定律的概念出发,尽量减少过程的不可逆程度,即使是低位差的能量转换过程,

也尽量回收利用。为此,就必须进行过程的热力学分析,研究过程的熵平衡和有效能平衡,研究其与理论上可达状态的差距,分析其薄弱环节所在,指导我们节能的方向。这就是这一学习班的主要内容。

三、目前国内外化工装置节能技术的一些发展举例

1. 蒸馏过程的节能问题

蒸馏过程,是化工过程耗能较大的单元。在美国、1977年化工炼油系统的蒸馏装置耗能约相当于每年5000万吨油。如节能10%,即为500万吨油/年,是一笔很可观的数字。

对于分离过程,定义“热力学效率”为该过程所需的最小(可逆)功耗 $W_{\min}$ 与过程净功耗 W_n 之比。

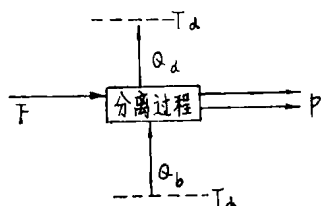
$$\eta = \frac{W_{\min}}{W_n} \quad (1)$$

理论最小功耗可用过程的有效能增值 ΔB 来表示,当环境温度为 T_o 时,

$$W_{\min} = \Delta B = \Delta H - T_o \Delta S \quad (2)$$

当一个分离过程,将原料 F 分离为产品 P (如图 1),过程中给予的热量为 Q_b (其温度为 T_b),排出的热量为 Q_d (温度为 T_d)。

则净功耗 W_n 可表达为



$$\begin{aligned} W_n &= Q_b \frac{T_b - T_o}{T_b} - Q_d \frac{T_d - T_o}{T_d} \\ &= Q_b \left(1 - \frac{T_o}{T_b}\right) - Q_d \left(1 - \frac{T_o}{T_d}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

图 1 以热量为能源的分离过程

当过程中不包含机械功,而且原料与产品的焓差与 Q_b 比可忽略不计时,

$$Q_b \dot{=} Q_d \dot{=} Q$$

$$W_n = QT_o \left(\frac{1}{T_d} - \frac{1}{T_b} \right) \quad (5)$$

因 $T_b > T_d$, 故为 W_n 为正值。

在蒸馏过程中, T_b 塔釜加热蒸汽的温度 $T_s(K)$, T_d 为冷却水温度 T_o , 则

$$Q_d \dot{=} Q_b \dot{=} Q = D \cdot \Delta H_v (R + 1) \quad (6)$$

$$W_n = D \cdot \Delta H_v (R + 1) \left(1 - \frac{T_o}{T_s}\right) \quad (7)$$

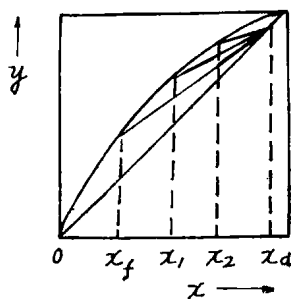
式中 D - 塔顶产品流率; ΔH_v - 塔顶汽体冷凝潜热; R - 回流比。

由式(7)可见; (1) R 愈小, W_n 亦愈小, 其极限值为 R_m , 此时理论板数为无限多。

(图2); (2) T_s 愈高, W_n 愈大; 当低到釜内物料温度 T_b 时, 则传热面为无限大;
(3) T_o 与 T_s 的差值愈小, 则 W_n 减少。

根据这些基本的热力学概念, W_n 最小时应为精馏段及提馏段均具有无限多的级数, 精馏段每板上各有一个冷凝器, 逐板增加回流量, 使各板都恰好达到其各自所需的最小回流量; 提馏段情况亦类似。每个换热器的物流间温差也趋近于零。

上述理论上的概念, 在实际工业装置上是不现实的。然而这些概念却指出了如何去达到节能的方向。例如, 近年来出现蒸馏系统中采用中间再沸器及中间冷凝器, 便是这一概念的应用。



$$R_m = L_m = \frac{x_d - y_c}{y_c - x_c}$$

图3表示了中间再沸器(或中间冷凝器)的流程。设在精馏段设置一个中间冷凝器, 分担精馏段的50%回流量(其余50%仍由塔顶供应), 温度为 $T_d + \Delta T$, 此时式(5)变成

$$W'_n = T_o \left(\frac{Q}{2} \cdot \frac{1}{T_d} + \frac{Q}{2} \cdot \frac{1}{T_d + \Delta T} - \frac{Q}{T_b} \right) \quad (8)$$

将上式中的 $(T_d + \Delta T)^{-1}$ 展开成二项式级数, 略去二次以后各项, 可得:

$$\begin{aligned} W'_n &= T_o \left(\frac{Q}{T_d} - \frac{Q}{T_b} \right) - \frac{QT_o \cdot \Delta T}{2T_d^2} \\ &= T_o Q \left[\left(\frac{1}{T_d} - \frac{1}{T_b} \right) - \frac{\Delta T}{2T_d^2} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

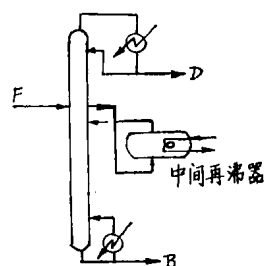


图3 中间再沸(冷凝)器

与式(5)相比, $W'_n > W_n$ 。故设置中间冷凝器后显然提高了热力学效率。设置中间再沸器, 可得到同样的效果。

对于这种措施的实际效果, 已为近年来大型乙烯装置中的实践所证实。文献^[1]中曾对于二组蒸馏系统作了定量的比较, 其一为常规蒸馏系统, 另一为采用中间再沸器; 两者的原料组成及产品条件均相同。结果如表1所示。

由表1可见, 采用中间再沸器, 由于所需塔板数增加, 造价有所增加。但操作费用降低了较多, 半年即可回收投资。

中间再沸器(或冷凝器)适用于采用中、高压蒸汽加热的精馏系统, 更多的用于低温精馏系统中。

从热力学分析出发, 另一种节能的方案是利用所谓“热泵”系统(又称“蒸汽再压缩”系统)。由式(5)可知, $W_n < Q$, 当塔顶塔底温差较小时(例如: 在精密精馏系统中), W_n/Q 可以达到较小的数值, 此时可考虑用机械功来将低温位的热量升到高温位循环使用。至少合理的 Q/W_n 之值(称为运转系数COP)取决于电费与燃料费用的比值。

表 1 有无中间再沸器的比较

项 目	采用中间再沸器	无中间再沸器
精馏段板数	90	90
提馏段板数	45	28
冷凝器热负荷, 10^6 千卡/时	34	34
中间再沸器热负荷, 10^6 千卡/时	12.6	0
釜再沸器热负荷, — " —	12.6	25.2
塔高, 米	74	67
塔径, 米, (精/提)	5.5/5	5.5
塔造价, 10^6 \$	5.1	4.8
换热器造价, 10^6 \$	3.8	3.7
冷冻系统造价, 10^6 \$	-0.1	0.0
总造价, 10^6 \$	8.8	8.5
操作费用, 10^6 \$/年	4.15	4.77

热泵流程有各种不同的组织方案, 热泵系统的工作介质可用塔顶的汽相进行再压缩, 亦可用塔釜的液相进行闪蒸; 还可用外界的工作介质。图 4 列举了塔顶蒸汽再压缩的热泵流程。

表 2^[1]列举了同一要求的三组蒸馏系统之比较:

(1) 常规蒸馏, 塔顶用冷水冷却, 塔釜用蒸汽加热; (2) 用热泵系统; (3) 塔釜用废热加热。由表可见, 热泵系统节能的效益是显然的。但如果工厂中有合适的废热可用, 则后者往往是更为有利的。

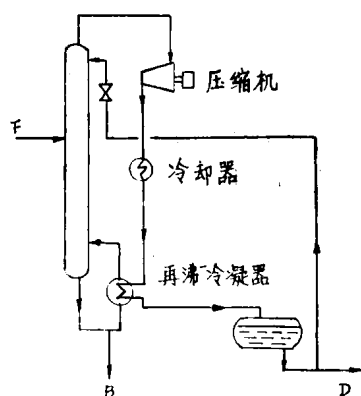


图 4 精馏热泵系统

此外, 还有采用多效蒸馏 (multi-effect distillation) 或称分串塔系 (split column), 以及分串塔系与热泵系统相结合的组合系统 (图 5), 也是基于上述的热力学基本分析概念。

关于精馏过程的常用节能措施, 可以列出十多项, 但基本出发点, 还是从减少过程的不可逆程度来考虑, 是以热力学概念为基础的。现简列于下, 籍以示例。

- (1) 侧线回收热量——中间冷凝器及中间再沸器。多用于低温蒸馏系统。
- (2) 热泵 (蒸汽再压缩) 系统。适用于顶底为低温差及大回流比的情况。
- (3) 分串塔系。适用于再沸器中有足够的温差及大回流比的情况。
- (4) 减小再沸器的温差 (降低 T_s)。
- (5) 减小冷凝器的温差 (升高 T_o)。
- (6) 选择最佳的进料状态, 以降低再沸器负荷。

表 2 热泵系统的比较

项 目	常规精馏	热泵系统	利用废热加热
塔径, 米	4.8	4.2	5.0
冷凝工作介质	冷却水	热 泵	冷却水
再沸工作介质	低压蒸汽	热 泵	循环热水
冷凝器面积, 米 ²	5670	—	6120
再沸器面积, 米 ²	335	11430	2980
冷凝器负荷, 10 ⁶ 千卡/时	30	—	33
再沸器负荷, 10 ⁶ 千卡/时	31.2	31	33.8
压缩机功率, 瓩	—	54450	—
总造价, 10 ⁶ \$	4.2	4.9	4.3
四年总操作费用, 10 ⁶ \$	9.4	5.0	1.7
总造价 + 4 年操作费, 10 ⁶ \$	13.6	9.9	6.0
每年总费用, 10 ⁶ \$	3.4	2.5	1.5

(7) 塔板改进。提高塔板效率或增加板数, 可以降低 R 。

(8) 选定正确的进料板位置, 以避免不同组成物料的进一步混合。

(9) 减少塔的压降, 可以降低 T_s 。如果能同时保持较高效率, 有时甚至能将二个串联塔变成一个塔, 得到更大的节能效果。(例如: 苯乙烯精馏的双塔系, 改用压降低, 效率好的导向筛板塔后, 二塔并成一塔)。

(10) 进料、馏出物与釜液之间的热交换, 以回收显热。

(11) 良好的保温, 以减少热损失。对于低温精馏尤为重要。

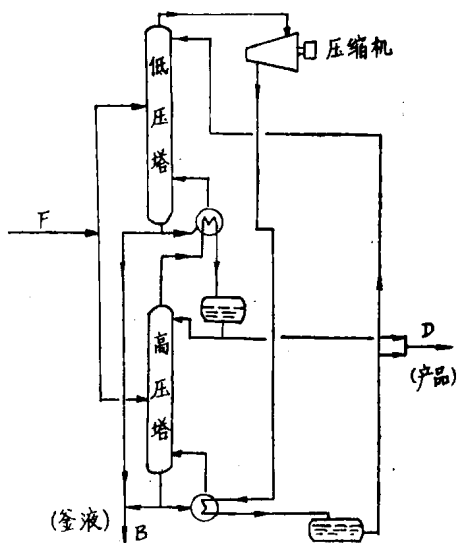


图 5 分串塔系

2、 其他分离过程的方案选择问题

过去, 对于液体混合物的分离一般总是采用蒸馏的方式, 因为蒸馏技术较为成熟, 运转稳定可靠, 可以只用一种步骤来得到各组成的纯产品, 设备简单, 无机械转动部件, 操作控制方便, 等等。

自从世界上发生能源问题以来, 开始改变了这种习惯, 用有效能分析的概念, 综合考虑各种可能的分离手段和方案。当然, 迄今为止, 蒸馏仍然是主要的分离手段, 因此研究蒸馏过程的节能, 仍是重要的。

(1) 萃取过程

对于部份互溶系统，可以用液-液萃取方法来进行分离，此时所耗能量仅为液体输送泵及相际搅拌的机械功，其数量是较小的，一般可以略去。但这并不能代表整个分离过程的能耗，因为在萃取液中产品是溶于溶剂中的，需再用其他分离方法(通常为精馏)才能得到纯产品。同样，对于抽余液，则有少量溶剂溶于其中，也需用蒸馏等方法以分净之。因此萃取过程的净功耗主要是取决于溶剂与溶质的分离。最理想的情况是所用溶剂是不挥发的，此时溶剂分离只要闪蒸即可，无需回流，因而整个过程的净功耗为(由式7)。

$$W_n = (D + B) \cdot \Delta H_v \left(1 - \frac{T_o}{T_{SE}} \right) \quad (10)$$

式中 D 、 B - 蒸馏时的馏出物及釜液量；

ΔH_v - 汽化潜热；

T_{SE} - 闪蒸时的热源温度。

将式(10)与式(7)相比，采用萃取法有利时的条件为：

$$R > \left[\left(1 + \frac{B}{D} \right) \left(1 - \frac{T_o}{T_{SE}} \right) / \left(1 - \frac{T_o}{T_s} \right) \right] - 1 \quad (11)$$

一般情况下， $T_{SE} > T_s$ ；当 $T_{SE} = T_s$ 时， $R_D > \frac{B}{D}$ 。

但实际上溶剂仍有一定的挥发度，因而溶剂分离时仍需有一定的回流，设萃取液及抽

余液蒸馏时所需的回流比分别为 R_E 及 R'_E ，则净功耗为：

$$W_n = \left[D \left(1 + R_E \right) \left(1 - \frac{T_o}{T_{SE}} \right) + B \left(1 + R'_E \right) \left(1 - \frac{T_o}{T'_{SE}} \right) \right] \Delta H_v \quad (12)$$

式(11)与式(7)相比，萃取法有利的条件为：

$$R(\text{蒸馏法}) > \left[1 + R_E + \frac{B}{D} \left(1 + R'_E \right) \frac{\left(1 - \frac{T_o}{T'_{SE}} \right)}{\left(1 - \frac{T_o}{T_{SE}} \right)} \right] \left(\frac{1 - \frac{T_o}{T_{SE}}}{1 - \frac{T_o}{T_s}} \right) - 1 \quad (13)$$

如果设 $T_{SE} = T'_{SE} = T_s$ ，则式(13)简化为

$$R > R_E + \left(1 + R'_E \right) \frac{B}{D} \quad (14)$$

式(13)，(14)为萃取剂是重组份的场合，如果萃取剂是比产品轻的组份，则亦可推

导得类似的判断式。

这样，净功耗的分析比较，有助于分离方案之选择与决定。

(2) 蒸发过程

蒸发过程的热力学效率情况是蒸馏过程的简化($R = 0$)，故由式(7)可得：

$$W_n = D \cdot \Delta H_v \left(1 - \frac{T_o}{T_s} \right) \quad (15)$$

因此蒸发过程的节能措施与蒸馏过程有相似之点。在工业上主要是采用多效蒸发及热泵二类措施。

使用多效蒸发时，效数为 N ，则

$$W_n = \frac{D \cdot \Delta H_v}{N} \left(1 - \frac{T_o}{T_s} \right) \quad (16)$$

工业上目前常用的三效较多，食品工业（如奶粉、淀粉生产）可用到6效，大规模的海水淡化工业中有用到12效者。过去，热利用率为每kg蒸汽可蒸发1~4Kg水；现在，已经提高到6Kg以上。

多效系统与热泵系统在实质上有共同之点，都是蒸汽潜热之再利用。有的文献上称多效系统为“热力的蒸汽再压缩”(TVR)，称热泵系统为“机械的蒸汽再压缩”(MVR)。还有的方案提出二者相结合的流程，即三效蒸发之后再加热泵系统将蒸汽压回首效使用，据称有很大的优越性^[2]。见表3。

表3 蒸发方案的比较

系 统 效	数	TVR		MVR	
		4	6	1	3
蒸 汽 效 率 (kg水/kg蒸 汽)		6.5	8.5	—	—
耗 汽 量 (kg/h)		3490	2670	640	450
电 耗 (kW)		—	—	570	260
每 年 能 耗 成 本 (\$)		184560	141120	136200	70800
总 投 资 (\$)		1075000	1225000	1250000	1300000

采用 MvR，目前功耗率可达到每千瓦能蒸发40kg水，其相应的

$$COP = \frac{40 \times 540}{860} = 25$$

目前典型的第二代工业装置，COP值可达10~12

(3) 逆渗透

用渗透膜来浓缩溶液，是近年来发展并已在工业上使用的一种分离方法，用于海水淡化，脱盐等，可获得基本纯的水，其能耗较蒸发方法为低。根据渗透压定律，可导出逆渗

透过程的净功耗^[3];

$$W_n = -F \cdot \frac{P}{\pi} RT \ln(rx) \quad (17)$$

式中: F ——液体流率; T ——工作温度;
P ——工作压力; r ——溶剂的活度系数;
 π ——渗透压力; x ——溶剂在浓溶液中的摩尔分率。
R ——气体常数;

当进料为含溶质10% (mol%) 的水溶液,欲分出其中所含水分的50%,此时渗透压为150大气压。净功耗约为蒸发法的11%。但设备须能承受高压,是为其缺点。

(4) 此外,还有一些其他的常用分离方法,如结晶、吸附、离子交换等,亦可以同样进行热力学分析。同时应结合工程上的实际情况,作出具体的方案,有时将几种方法结合进行,可获得最经济的效果。

以上,只举了几种分离过程为例。对于其他的化工过程,例如反应过程及流动系统等,亦可以进行相应的考虑。

3、开展综合利用

从国内目前一些化工装置的情况来看,有很多的副产物、尾气、残液等,未得到很好的回收利用。如能妥善地加以综合利用,在节能方面,可以收到不少效果,而且还可以降低成本。

例如,30万吨合成氨装置的驰放气,每小时约有10000 NM^3 ,如果加以回收利用,脱惰性气体后的 $\text{H}_2 \sim \text{N}_2$ 混合气,回收合成系统,每年可增产 NH_3 1~1.5万吨(相当于一座小氮肥厂),收到实际上节能效果。此外,进一步处理,还可回收氩、氦、氙、氡等稀有气体。

又如,目前由石油制取芳烃装置所得的二甲苯馏份, P-, O-, m- 三个异构体约有,送到涤纶厂,化费大量能量,将 O-, m- 进行转位。而苯酐厂却又十分缺乏 O- 原料,考虑另搞混合原料,转位成 O-。如能综合利用,统盘考虑,是可以节约能耗的。

又如,目前国外的大合成氨厂,还在进行空压机放空气的回收,放空蒸汽的回收,放空氢气回收等计划,可以进一步节约 2~3% 的能量。

4、工艺改革

对于现有厂及现有装置,适当的作一些局部的工艺改革,在节能方面,可以收到显著的效果。

例如:(1) 现有中小型合成氨厂中的水洗脱碳工序,如改为新开发的碳酸丙烯酯脱碳,则对于6万吨等级的合成氨厂,每年可节约 900~1000 万度电,同时节省操作费用近 150 万元。

(2) 农药工业中,邻、对位硝基氯化苯的分离,原来是采用冷冻结晶法,现在成功改用导向筛板塔连续蒸馏分离工艺后,不但提高了收率,操作稳定,纯度良好,同时也达到了降低能耗的目的

(3) 在很多低温工程的工艺中,目前采用等焓节流过程这种不可逆度较大的作法,如能在适当的条件下,将其中一部份改用膨胀机,后者比较接近于等熵过程,有效能损失

可以大为减少，能够减少能耗。

四、关于节能工作今后需要重视的一些问题

1、如上所述，为了能够正确的研究和掌握化工过程中的节能问题，必须深入地分析过程的热力学本质，在工程技术人员中加强热力学分析的观点和提高这方面的分析能力。这样，对于节能问题才能做到方向明，概念清。

2、为了使节能方案能在工业装置上实现，并且做到在工程上，经济上合理，需要同时研制、开发一批高效、性能良好的化工单元设备。例如：适用于低温差（低到 $\Delta t = 2^{\circ}\text{C}$ 左右）高效换热器（如沟槽管、翅片管、能受高压力的板翅换热器、热管等），各种系列化配套的压缩机及膨胀机，高效低压降的气液传质设备，等等。

3、节能工作在开展中要防止片面观点，要同时考虑投资节约，系统的复杂程度及操作稳定性合理，检修维护方便，等等。在这方面要开展系统最佳化的研究，以及电算数学模拟技术的建立。此外，还必须结合不同的具体条件及地区特点（例如，廉价的水电，或燃料的价格等）来作具体的分析。

4、建立能量管理体系，目前国内在节能技术方面，还处于个别问题分散解决的阶段，许多概念和做法尚未系统化，制度化，国外现在已逐渐形成“能量管理学”，逐渐总结出一些规则、规定，无论是设计、研究开发、生产等部门，必须遵循。其基本要点为：（1）必须测算能量使用的效率；（2）分析找出效率较差的部份。找出节能潜力所在部份。

（3）作出节能方案，制订具体措施。上述这些工作步骤，都已制度化，并有具体的规定。国内的工作，今后也应该朝这方面大大提高一步。最近，我国能源研究所及国家标准总局已开始制订“能量合理利用科学分析方法和评价标准”的科研规划。开始开展这方面工作。

化工过程的节能，是一个方向性的问题，也体现了化工的主要技术水平，有很力的潜力，有许多工作有待于开展。通过大家的努力和重视，几年以后，我们将会取得较大成绩。

参 考 文 献

1. Petterson, W.C. and T.A.Wells, Chem Eng, P.78 (Sept.26,1977)。
2. zimmer, A., C.E.P.76(8)50(1980)。
3. Null, H.R., C.E.P.76(8),42(1980)。
4. 吴仲华，从能源科学技术看解决能源危机的出路，光明日报（1980.9.1）
5. C.J.King, Separation Processes, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company (1980)。
6. Quadri, G.P., Hydrocar. Proc., 60 (2), 119(1981)。
7. Shanner, R.L., C.E.P., 74(5), 47(1978)。

熵 平 衡

化工部科技局 蒋 楚 生

1. 能量平衡

工程计算中经常运用的能量平衡是能量守恒的数学式，能量平衡的特例之一即为热力学第一定律。在运用能量平衡于热力学过程时，恰当地选择一些物质或空间作为体系对加速计算进程相当重要。本文将采用敞开体系以别于经典热力学所惯用的关闭体系。事实上，它们并无本质的区别，因为体系的选择纯属人为，完全取决于观察者。假如敞开体系（或称流动体系）的边界随物质而移动，则物质量将不变，此时，对该物质而言，仍为关闭体系。

对任一敞开体系，总的能量平衡可写成下式：

$$\text{能量}_{\text{入}} - \text{能量}_{\text{出}} + \text{能量}_{\text{产}} = \text{能量}_{\text{积}} \quad (1)$$

按照能量守恒定律，能量既不能产生又不能消灭，即 $\text{能量}_{\text{产}} = 0$ ，(1) 式变成

$$\text{能量}_{\text{入}} - \text{能量}_{\text{出}} = \text{能量}_{\text{积}} \quad (1a)$$

设有一微分量 $\delta M_{\text{入}}$ 流入体系，并有一微分量 $\delta M_{\text{出}}$ 流出体系，如图 1 所示。流入体系的质量含有单位质量的 $\underline{E}_{\text{入}}$ 能量，而流出体系的质量含有单位质量的 $\underline{E}_{\text{出}}$ 能量。另外，设流入体系的微分热量是 δQ 而体系对环境所作的微分功为 $\delta W'$ 。对此微分过程，体系所积累的总能量为 $d(\underline{E}M)_{\text{体}}$ ，能量平衡可写成：

$$(\underline{E}\delta M)_{\text{入}} - (\underline{E}\delta M)_{\text{出}} + \delta Q - \delta W' = d(\underline{E}M)_{\text{体}} \quad (2)$$

对于没有化学反应的过程，质量平衡为

$$\delta M_{\text{入}} - \delta M_{\text{出}} = dM_{\text{体}} \quad (3)$$

必须注意，上两式的两个微分算符 δ 和 d 是不同的， δ 表示微小量的传递，如热、功、质量的传递，而 d 表示体系性质的微分变化。因此， δ 的积分只是一个定量，而 d 的积分是数学上的定差值。例如内能 U 是体系的性质，它的积分是：

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1 = \Delta U, \text{ 而功或热并非体系性质，所以 } \int \delta W = W$$

体系的总能量， $\underline{E}$ ，可以分成三个不同项目：内能 $\underline{U}$ 动能 $u^2/2$ 和位能 gz 。于是， $\underline{E}$ 变为

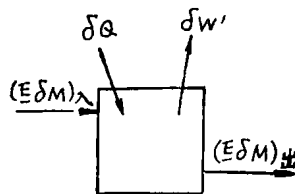


图 1 敞开体系

$$\underline{E} = \underline{U} + \frac{u^2}{2} + gz \quad (4)$$

式中所有项目均表示单位质量的能量。(英文字母下的横线表示单位质量,下同。)

至于(2)式中的 $\delta W'$,它表示体系传递给环境的全部功。这种功包括两个部分:一是所谓“轴功”, δW ,即指通过机器轴的转动而传递在体系和环境之间的功。另一部分是:当微量物质进入体系时,正如力作用于一段距离一样,环境对体系作了功,此值等于 $(pdv)_{\lambda} = (\underline{PV}\delta M)_{\lambda}$;同样,当微量物质离开体系时,体系对环境所作的功等于 $(\underline{pV}\delta M)_{\text{出}}$,因此,体系对环境所作的全部功为

$$\delta W' = \delta W + (\underline{PV}\delta M)_{\text{出}} - (\underline{PV}\delta M)_{\lambda} \quad (5)$$

将(4)和(5)式代入(2)式,即得

$$\begin{aligned} & (\underline{U} + \underline{PV} + \frac{u^2}{2} + gz)_{\lambda} \delta M_{\lambda} - (\underline{U} + \underline{PV} + \frac{u^2}{2} + gz)_{\text{出}} \delta M_{\text{出}} + \delta Q - \delta W \\ & = d[M(\underline{U} + \frac{u^2}{2} + gz)]_{\text{体}} \end{aligned} \quad (6)$$

(6)式称为敞开体系的能量平衡式。当用焓的定义, $H = U + PV$,并以单位质量表示的 $\underline{H} = \underline{U} + \underline{PV}$,代入(6)式,得

$$\begin{aligned} & (\underline{H} + \frac{u^2}{2} + gz)_{\lambda} \delta M_{\lambda} - (\underline{H} + \frac{u^2}{2} + gz)_{\text{出}} \delta M_{\text{出}} \\ & + \delta Q - \delta W = d[M(\underline{U} + \frac{u^2}{2} + gz)]_{\text{体}} \end{aligned} \quad (7)$$

(7)是一普遍化方程式,适用于各种体系,如敞开体系,关闭体系,稳定状态,非稳定状态等。必须指出,对于象核反应的情况,质量和能量相互变换,(7)式需要修正,但并不影响此式的正确性。

如前所述,所有热力学体系都可以关闭体系来处理(只要正确地规定体系的界面并注意到限制条件),但为方便计,仍可推导一些适用于不同体系的特定方程式。

(1) 关闭体系

例如,钢瓶内的气体是典型的关闭体系。由于没有物质进入或放出, $\delta M_{\lambda} = \delta M_{\text{出}} = dM_{\text{体}} = 0$,因此(7)变为

$$\delta Q - \delta W = Md(\underline{U} + \frac{u^2}{2} + gz)_{\text{体}} \quad (8)$$

如果位能和动能的变化极小,从而可以忽略不计,则(8)式进一步简化为

$$\delta Q - \delta W = Md\underline{U}_{\text{体}} = dU_{\text{体}} \quad (9)$$

积分后,上式变为

$$Q - W = \Delta U \quad (9a)$$

(9 a) 经常作为热力学第一定律的数学式出现,但是此式只是普遍化敞开体系能量平衡的特定方程式之一。

(2) 敞开体系—稳定流动过程

由于所有的流动过程都以敞开体系加以考虑(只要将过程中的设备及其包含的物质合并作为体系),所以大部分的工程设计问题是用敞开体系来处理的,而且,一般都在稳定状态下操作。所谓稳定流动过程是指体系的性质(无论是任何一点的性质或是平均性质)不随时间而异。由于体系的质量是体系的性质,稳定状态意味着 $\delta M_{\text{入}} = \delta M_{\text{出}}$ 和 $dW_{\text{体}} = 0$ 。

由于总能量也是体系的性质,所以稳定状态又指出 $d[U + \frac{u^2}{2} + gz]_{\text{体}} = 0$ 。这样,稳流过程的能量平衡式变成

$$(\underline{H} + \frac{u^2}{2} + gz)_{\text{入}} \delta M - (\underline{H} + \frac{u^2}{2} + gz)_{\text{出}} \delta M + \delta Q - \delta W = 0 \quad (10)$$

如果除以 δM , 则上式变为

$$-\Delta(\underline{H} + \frac{u^2}{2} + gz) + \underline{Q} - \underline{W} = 0 \quad (11)$$

式中 $\underline{Q}$ 和 $\underline{W}$ 分别代表流经设备的单位质量所吸收的热量和对外作的功。

对多数压缩机和膨胀机而言, $\Delta \frac{u^2}{2}$ 和 gz 均大大地小于 ΔH 值,因而可忽略不计。在计算这些传动设备的稳流过程时,能量方程变为

$$\Delta \underline{H} = \underline{Q} - \underline{W} \quad (12)$$

(12) 式与 (9 a) 式十分相似,说明在敞开体系中的 ΔH , 正象关闭体系中的 ΔU 一样,起到了重要的作用。

如果压缩机在绝热状态下操作,则 $\underline{Q} = 0$, (12) 式变为

$$\Delta \underline{H} = -\underline{W} \quad (13)$$

对于节流装置,如节流阀,它是用来使流动介质在不可逆条件下降低压力的,而且不作任何轴功。因此, $\underline{W} = 0$, 而且一般情况下 $\frac{u^2}{2}$ 和 gz 也可忽略不计,能量平衡式变为

$$\Delta \underline{H} = \underline{Q} \quad (14)$$

一般说,由于流动介质以高速度流过节流装置,没有足够时间吸收或放出热量,所以, $\underline{Q} = 0$, (12) 式又简化为

$$\Delta \underline{H} = 0, \text{ 或 } \underline{H}_{\text{入}} = \underline{H}_{\text{内}} \quad (15)$$

此即所谓等焓过程。

2. 焓的流动