

中国工程热物理学会

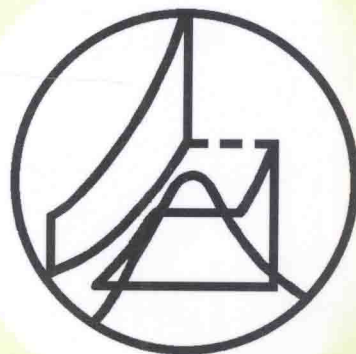
工程热力学与能源利用学术会议

论文集（上册）

二〇〇六

重庆

中国工程热物理学会编



工程热力学与能源利用学术会议论文集(上册) 目录

一. 基础热力学

- 061022 理想气体中的内势能.....黄为民(1)
- 061026 CH_4 氧化与 CO_2 重整反应耦合热力学特性研究.....
.....李延兵 肖 睿 金保升 邓中乙(9)
- 061042 大气温室效应的热力学机理分析.....周少祥 李琰琰(16)
- 061062 传热规律对广义不可逆卡诺热泵的有限时间炯经济性能影响.....
.....郑兆平 陈林根 孙丰瑞(20)
- 061063 辐射传热条件下给定循环周期和输入能的内可逆热机最大效率时的最优构型
.....宋汉江 陈林根 孙丰瑞(25)
- 061064 广义不可逆四源化学势变换器的最优性能.....夏 丹 陈林根 孙丰瑞(31)
- 061074 稠油热驱动域多势场的场协同机制.....成庆林 刘 扬 项新耀(37)
- 061076 融液热对流流动不稳定性分析.....刘旭良 敬成君(42)
- 061088 太阳能高倍聚光能量利用系统热力学分析及传输过程设计优化.....
.....韩延民 王如竹 代彦军 翟 辉 付剑波(48)
- 061089 近饱和区过热水蒸汽性质的分子动力学模拟研究.....
.....陈 俊 刘 朝 曾丹苓(54)
- 061090 水蒸汽在波纹板上凝结的分子动力学研究.....刘彬武 刘 朝(60)
- 061097 辐射热力学中光量子等效温度和光谱有效能.....陈则韶 莫松平(65)
- 061098 辐射热力学中光量子的熵和光子气的熵.....陈则韶 莫松平(72)
- 061109 基于炯分析的空间太阳能集热表面最佳温度.....
.....李正良 郑宏飞 刘福水 陈子乾(77)
- 061114 纳米管内流体特性的分子动力学模拟.....刘娟芳 李 勤 曾丹苓(83)
- 061115 水导热系数的分子动力学模拟.....刘娟芳 曾丹苓 刘 朝(88)
- 061119 Ni_3Al 合金熔点与比热的分子动力学模拟.....杨 弘 吕勇军 陈 民(93)
- 061120 Au 团簇在金表面沉积过程的分子动力学模拟.....
.....高 虹 赵良举 曾丹苓 高丽娟(99)
- 061126 纳米通道圆柱绕流现象的分子动力学模拟研究.....
.....李印实 何雅玲 孙 杰 陶文铨(106)
- 061127 外力场对气固凝结现象影响的模拟研究.....
.....孙 杰 何雅玲 李印实 陶文铨(111)

061134 基于有限时间热力学的气固反应热变温器参数优化设计·····	余吟清 张 鹏 吴静怡(117)
061161 应用扩展的 2CJL 模型确定微观势能参数·····	孟 龙 段远源(122)
061174 回收高温水闪蒸汽的喷射式热泵回收系统热力学分析·····	王汝武(128)

二. 热力与节能

061001 煤基和天然气基 DME 联产比较·····	陈 斌 金红光(133)
061002 新型焦电联产系统集成与特性分析·····	金红光 孙士恩 林汝谋 高 林(142)
061003 基于甲醇化学链燃烧的新型燃气轮机间冷循环·····	张筱松 金红光 洪 慧 韩 巍(150)
061005 一个燃气轮机透平冷却模型·····	王 波 张士杰 肖云汉(158)
061006 低温浆态床合成油、电联产系统模拟与分析·····	王 逊 肖云汉(167)
061007 低温太阳热与甲醇化学链整合能量释放机理实验初探·····	何 鹏 洪 慧 金红光 喻之昂(175)
061008 氨水工质功冷联供循环内中温中压能的回收·····	刘 猛 张 娜(183)
061009 中低温太阳热能的甲醇重整制氢能量转换机理研究·····	刘启斌 洪 慧 金红光 蔡睿贤(191)
061010 基于微燃机的空气湿化循环构建与分析·····	万逢芳 肖云汉 张士杰(198)
061014 生态工业园物质能量流动及结构演化·····	霍翠花 柴立和(205)
061023 百瓦级便携式 PEMFC 电源系统热设计实验研究·····	刘 晶 沈卫东 杜明磊 王建立(211)
061030 蒸汽热网的优化调度·····	李国俊 郁鸿凌 程竹静 李瑞阳
·····	朱 凡 桂其林 陈 砺 陈小东(221)
061036 换热器特性参数和热力性能熵产分析·····	马俊杰 余 敏 杨 荣 卢 玫 李 凌(226)
061043 拥有储能装置的分布式能源系统的优化·····	徐二树 杨勇平 胡笑颖(231)
061044 分布式冷热电三联供系统的“单耗分析”模型研究·····	毕庆生 宋之平 杨勇平 徐二树(239)
061046 热电冷三联供系统负荷设计的优化模拟·····	安青松 马一太 李 讯(248)
061050 冷热电联供系统及其性能分析和评价·····	孙志高 郭开华(253)
061056 回热燃气轮机余热利用进气冷却的分析·····	胡舜锋 张 娜 刘 猛(258)
061075 利用 LNG 冷能的低温朗肯循环分析·····	贺红明 林文胜 顾安忠(266)

- 061083 关于两种带有能量旁路的冲压发动机性能比较结果的理论探讨.....
.....于达仁 唐井峰 鲍文(271)
- 061085 基于碱金属朗肯循环的超燃冲压发动机热管理方法.....
.....秦江 鲍文 于达仁(278)
- 061099 太阳能分频利用电热联产初步研究.....
.....陈则韶 莫松平 李志宏 江守利 江斌 王海千 卢保罗(286)
- 061110 基于菲聂尔透镜的聚焦太阳能 PV/T 系统热电性能研究.....
.....翟辉 代彦军 吴静怡(292)
- 061113 一般化供热系统的单耗分析及烟传递特性研究.....梁枫 周少祥(299)
- 061129 喷水对半闭环燃气轮机循环的影响.....单晓明 S.A.Sjolander(305)
- 061146 烟气型吸收式制冷机组在冷热电联供中的节能分析.....
.....邓捷 王如竹 吴静怡 韩延民(314)
- 061150 一种控温热管理器的实验研究.....皇甫艺 吴静怡 王如竹 夏再忠(320)
- 061158 结合吸收式热泵的 HAT 循环系统综合设计与性能分析.....
.....魏璠 肖云汉 张士杰(328)
- 061159 分布式热电冷联供系统优化配置研究.....陆伟 张士杰 肖云汉(336)
- 061160 太阳能甲醇重整制氢-发电联产系统...袁建丽 金红光 林汝谋 隋军(343)
- 061175 用特殊结构温室提高太阳能热利用效率—太阳能与建筑一体化新方法.....
.....王济堂(352)
- 061180 压缩空气蓄能电站综合效益评价研究.....刘文毅 杨勇平 宋之平(360)
- 061181 大型风电场整体风速功率模型研究.....包能胜 胡光旺 倪维斗(364)
- 061185 太阳能甲醇分解吸收/反应器研制与实验.....
.....隋军 金红光 郑丹星 侯智 王志峰(373)

三. 制冷循环

- 061013 燃气制冷机工作特性实验研究.....孙志高 郭开华 王如竹(381)
- 061017 润滑油对带膨胀机 CO₂ 跨临界循环的影响.....孙方田 马一太 李敏霞(385)
- 061027 毛细管中 R22 替代制冷剂流动特性的实验研究.....
.....何茂刚 范德勤 吕士济 刘志刚(392)
- 061028 热泵系统中非共沸制冷剂非完全冷凝判据的研究.....
.....朱禹 赵力 高攀(398)
- 061029 热泵系统中非共沸制冷剂非完全冷凝现象的实验研究.....
.....高攀 赵力 朱禹(403)

061034 基于颗粒团聚理论的纳米制冷剂导热系数预测方法·····	
·····	丁国良 姜术汀 王凯建 高屹峰(408)
061040 污染对斯特林制冷机性能影响的实验研究·····	杨宝玉 吴亦农 府 华(413)
061045 CO ₂ 水源热泵气体冷却器研究·····	李敏霞 马一太 杨俊兰 马利蓉(418)
061048 新回质回热型化学吸附式制冰机性能研究·····	
·····	李廷贤 王如竹 王丽伟 陆紫生(423)
061051 变频多联空调与屋顶式整体机组的能耗仿真对比研究·····	
·····	周宴平 吴静怡 王如竹(428)
061052 混合动力燃气热泵空调系统及其技术分析·····	蔡 亮 张小松 李应林(433)
061053 辅以溶液除湿的新型制流态冰系统初步研究·····	李秀伟 张小松(440)
061057 新型冰箱压缩/喷射混合制冷循环的研究·····	
·····	曹立宏 刘益才 杨智辉 刘振利 黄 谦 尹 政(446)
061060 混合工质水源热泵动态性能的模拟·····	蒯大秋 朱再兴(453)
061061 氨鼓泡吸收的动力学模型及其吸收特性·····	
·····	赵 锐 程文龙 江守利 陈则韶(459)
061066 单机高频脉冲管制冷机耦合特性研究·····	
·····	侯小锋 杨鲁伟 蔡京辉 梁惊涛(465)
061067 大尺寸单级高频脉冲管制冷机研究·····	
·····	杨鲁伟 Marc Dietrich Guenter Thummes(472)
061068 直径 6mm 的微型同轴脉冲管制冷机研究·····	
·····	陈厚磊 杨鲁伟 梁惊涛 周 远(478)
061069 铅蓄冷材料的二级脉冲管制冷机研究·····	
·····	杨鲁伟 Marc Dietrich Guenter Thummes(483)
061070 深冷温区的高频脉冲管制冷机·····	
·····	苟玉强 杨鲁伟 刘晓燕 蔡京辉 梁惊涛(488)
061071 高效同轴脉冲管制冷机性能及冷头方向性影响研究·····	
·····	苟玉强 杨鲁伟 蔡京辉 梁惊涛 周 远(493)
061072 无磁脉冲管制冷机研究—(一) 填料影响模拟分析·····	
·····	苟玉强 杨鲁伟 蔡京辉 梁惊涛 周 远(498)
061073 无磁脉冲管制冷机研究—(二) 实验研究·····	
·····	苟玉强 杨鲁伟 蔡京辉 梁惊涛 周 远(504)

理想气体中的内势能

The inner potential energy of ideal gas

黄为民 HUAN WEIMIN

上海理工大学 动力工程学院 200093

Tel: 021-62267988 E-mail: Huangwm1945@163.com

摘要: 本文证明了在无壁空间或无束缚力约束空间中的压力是气体以物态存在的束缚力。证明了在热力学平衡态下的压力不仅是动量交换的统计平均值的量度, 而且也是分子或原子空间分布(密度)的表征。表征了理想气体在有限空间中的统计平均构形空间, $-pV$ 表征了这种构形空间所具有的逸散势。这种构形空间所规定的系统平衡态内的各能级粒子相应的空间分布, 这种能量组合的构形空间具有无序势 TS 。热力学平衡态具有处处相等的总势能 $TS - pV$ 。理想气体的总势能等于零。但其相应的无序势和逸散势都不等于零。

关键词: 平衡态热力学, 统计构形空间, 逸散势, 无序势

引言

在统计物理中按照有粒子数变化和有热交换的 grand 正则系综, 存在着 grand potential ($-pV$) 势[1, 3], 但人们并不清楚它的物理意义。

人们对热力学系统的温度和压力因其可测性而延用至今, 但是要严格定义这些物理量并非易事[2]。因为诸如相平衡时同样的温度和压力表示了二种以上的物质状态这种习以为常的现象, 其实很难解释。

经典热力学中由于认为在理想气体中没有已知四种相互作用中的任何一种作用力; 气体内部的压力被定义为对壁面或某种外力的弹性碰撞产生的反作用力; [3] 而不是系统固有的一种相互作用。因此内势能为零。这里的前提并不正确, 我们会看到, 其结论也不全正确。

宇宙中的气体作为一种基本的物质聚集状态而存在, 气态物质只可能由内部体积力万有引力和表面力-压力的作用下存在。而且作为壁面的反作用力的压力是一种表面力, 它仍然是依赖弹性碰撞传递到系统内各点, 并在热力学系统平衡时, 保持常数。壁面或外力是否存在并不是压力存在的前提。因此气体状态的物质的存在, 也不能以壁面或外力的存在为前提; 但并没有人讨论过作为一种聚集状态的气体是依赖什么束缚力形成的。

在牛顿发现万有引力前, 人们认识中的基本的相互作用力是物体间的接触力。包括弹性碰撞时的弹力。而气体分子间存在由弹性碰撞产生的基本的相互接触力。而这种弹力究其源仍然应该可以用分子充分接近时由 Lennard-Jones 6-12 potential [4] 给出的电磁力来解释。而且这种相互作用远大于由分子平均自由程距离决定的分子间力。因此分子碰撞的相互作用不仅是四种基本相互作用力中的电磁力; 而且理想气体间的弹性碰撞应该构成气体内部的基本相互作用力; 应该比实际气体中定义的分子间相互作用力要大得多。应该正是这种碰撞相互作用力是理想气体中的基本作用力构成了对气体状态的

束缚。而且对应了相关的势能。

物质世界不可能没有动能，但不可能没有势能，因为物质的势能是以物质的相互位置表征的，是相互作用的结果。物质运动的空间不仅是一种描述的需要，而且本身是运动的一种结果。时空与物质和运动是统一的。只是理想气体中大量分子的大量的弹性碰撞使得这种作用下的相互位置的表征必然具有统计性质，也就是决定势能的物质构形空间具有统计性。正如在对大量天体观察中正在尝试采用的统计概念。[5] 问题只是它们是否具有确定性，或者说我们必须引入具有确定性的统计构形空间的概念，它们的前提是由弹性碰撞决定的统计相互作用力具有确定性。

气体分子间的大量弹性碰撞是否会因为随机性而抵消呢？这也正是需要回答的另一个问题。气体分子间的碰撞似乎是均匀各向同性的，因此可以相互抵消，但压力的存在否定了这种猜想，系统若处于热力学平衡状态就必须保持压力不变性。这就应该对应某种空间密度分布，这意味着另一种空间构形。根据量子力学 Schrodinger 方程得到的理想气体解计算的平动正则配分函数的结果，理想气体各种能级的粒子在空间是按构形空间分布有一个相应的能量的空间分布，熵既然表征按量子态兼并意义下的能量分布密度，它还应该对应一种兼并意义下的能量空间密度分布，因此空间能量分布具有有序性。当然如上述的这种构形空间也具有统计性。

理想气体因此不仅具有二种势能，十分重要的是热力学平衡态正是由总势能不变所维系的。而且理想气体的总势能恰好为零。但这并不等于理想气体的势能为零。热力学平衡态不仅是压力不变、温度不变和化学势这些强度量的不变。而且应该是总势能不变。没有内势能的总能量守恒，虽然也可以借助循环过程进行讨论，但也暴露了热力学内能这种即包括分子动能，又包括分子间势能的表征方法在形式上的不完备性。[6][7] 重要的是，没有动能和势能间转换过程的认识，对于系统的动力学过程的认识就不可能是完整的。这也正是我们至今无法正确解释导热方程具有无限大传播速度谬误的原因。因此我们必须寻找热力学势能的具体表述，才有可能得到其正确的动力学表述。

1. 纯弹性碰撞的空间统计平均和理想气体广义束缚力

若假设理想气体存在于一个无壁面或无外力绝对几何空间 V 中，在 V 中具有 N 个单原子分子。假设理想气体仅有平移动能，对应的温度为 T 。对于在 dt 时间内，所有的分子间纯弹性碰撞产生的统计平均作用力 p 的时间积分可以用分子的动量变化变化量度，按照基本的冲量定律，在一个球坐标空间中统计所有的碰撞，应有，

$$\int_0^{\Delta t} \sum_j n_j(N_i, T) f_j dt = \iiint_V \frac{1}{V} \sum_j n_j(N_i, T) \Delta(m_i u_i)_j r^2 \sin \theta dr d\phi d\theta \quad (1)$$

其中 n_j 表示具有 $m_i u_i$ 动量的分子碰撞概率密度，它是体积 V 中分子总数 N_j 和分子动能决定的，因此应是密度和温度的函数。

在球坐标积分微元中，只要足够小，我们可假定 n_j 是常数；可以想到由于在 r 方向上，微元体积变大，微元间即使仍然有同样的碰撞概率密度 n_j ，但碰撞次数随微元中的分子数 N_i 的增加而增加。因此在 r 方向上有动量变化的净值 $\Delta(m_i u_i)_r$ ，这种动量变化的净值在负 r 方向上恒存在。即使是均匀各向同性的理想气体。而在 θ ， ϕ 方向上则由于均匀各向同性和对称性，没有动量变化的净值。因此对于足够小的空间 V 和足够短的时

间，可以由(1)式定义由纯弹性碰撞接触力的统计平均作用力

$$p_{id} = \sum_j n_j(N_j, T) f_j = \lim_{V \rightarrow 0} \iiint_V \sum_j \frac{n_j(N_j, T)}{V} \frac{\Delta(m_i u_i)_{r,j}}{\Delta t_j} \frac{-\vec{r}}{|\vec{r}|} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (2)$$

由于在几何空间中的任意位置上，都有指向无壁面空间或无外力束缚空间内的这种作用力，因此理想气体的物质状态的存在，确实不需要壁面来维持。因此我们将这种完全由纯弹性碰撞产生的束缚力称为理想气体广义束缚力。如前所述，它是分子碰撞时体现出的分子间的电磁力的时间和空间的统计平均值。它也就是通常定义的理想气体处于热力学平衡态时的在热力学压力。

2. 热力学平衡态下的压力不变量与空间密度分布

重要的问题是在足够大的无壁面或无外力的有限几何空间 V 中，若仍然要保持理想气体系统的热力学平衡态的机械平衡，就需要保证空间各点具有同样的 p_{id} ，由(2)式可知，在 r 方向上就必须保证有 N_j 的相同，也就是说在 r 方向上，应有不同的密度，从而由不相等的碰撞概率密度 $n_j(N_j, T)$ 来保证产生相同的动量变化净值 $d(m_i u_i)_{r,j}$ 。因此无壁面或无外力束缚空间与有壁面空间的热力学平衡态不同。在球对称的几何空间中，越远离中心，应该有越小的密度分布。

应该存在一个一般的压力不变量，由此可以得到理想气体在无壁面或无外力束缚几何空间中的空间密度分布。也可以得到在有壁空间中的均匀密度分布。

有壁空间中，由于理想气体分子在壁面上的纯弹性碰撞产生的反作用力，在有壁空间中产生相应的动量流，这种动量流就会重新分配密度分布，使系统达到热力学平衡态的机械平衡，通常在各点温度相等时，密度分布相等才能保证有壁空间中热力学平衡时的机械平衡。因此也产生了一种认识的误区，认为热力学平衡态下的压力的空间不变，等价于密度的均匀各向同性。

由此可以理解为什么压力即可以作为强度量，但也表征着状态。在相变中同样的压力和同样的温度可以同时表征不同的二种物质状态。因为相界面不是壁面，也不是外力约束，因此相应的气体空间和整个系统空间都满足了上述的无壁面或无外力约束的条件，因此同样的压力就可以表征不同的物质的不同的空间密度分布。

3. 理想气体状态方程和兼并态能量分布

根据理想气体状态方程，若有壁空间中，对于相同的分子数 N ，具有不变的压强条件时，不同的密度 ρ 对应着不同的温度 T 。因此当无壁面空间或无外力约束的空间中，在保持热力学平衡态的机械平衡时具有压强不变条件时，由空间各点存在着不同的密度分布，意味着空间各点将对应不同的温度，这将使系统处于热力学不平衡状态。因此需要对无壁面或无外力约束的几何空间中的理想气体的能量的空间密度分布进行讨论。这个问题在经典热力学和统计热力学中事实上并没有讨论过。

按照 Schrodinger 方程对于固定体积的三维几何空间的定常解

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (3)$$

解(3)中, a,b,c 是立方体积的三个边长。n 是量子数, 量子数是立方体积的函数。越大的空间体积中的量子数越大, 因此当无壁面或无外力束缚空间中的密度分布不同时, 对应的由分子构成的空间构形如果用最邻近的四个分子构成的四面体微元来逼近, 意味着空间的四面体微元的体积将存在着空间分布。按照解(3), 区别于有壁面空间中相同的四面体微元, 在无壁面或无外力束缚空间中也意味着能级 ε_i 有一个空间分布; 因此在计算分子动能的统计平均时, 就不仅要对量子数空间进行统计平均, 也应对空间进行统计平均。

ε_i 的最可几分数, 按照 Maxwell-Boltzman 定律, 按照能级兼并度 g_i 计算的规范配分函数 q 可表示为

$$n_i^* = \frac{Ng_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}} = \frac{Ng_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}}{q_{tr}} \quad (4)$$

由单原子分子的理想气体的分子平动动能

$$U_{tr} = \frac{3}{2}RT_{tr} = \sum_i n_i^* \varepsilon_i \quad (5)$$

$$T_{tr} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \frac{2}{3R} \iiint_V \sum_i n_i^* \varepsilon_i(\Psi_j) dV \quad (6)$$

其中 n_i 是具有同样四面体微元体积 Ψ_j 的分数; 设几何空间 V 可以用 N 个由最邻近运动粒子构成的四面体微元体积 Ψ 逼近, 上式可以表示为

$$T_{tr} = \lim_{N \rightarrow 0} \frac{2}{3R} \frac{1}{\sum_j n_i \Psi_j} \sum_j \sum_i^{n_j} n_i^* \varepsilon_i(\Psi_j) \Psi_j \quad (7)$$

上式表示当几何空间足够小, 可以满足统计平均时, 空间的统计平均平动动能可以表征确定性的温度。

4. 热力学平衡态下的温度不变量与能量空间密度分布

由(7)式, 若无壁面或无外力束缚的几何空间有限, 处于热力学平衡态下的理想气体, 由于必须满足处处压力不变, 就必须在空间保持一种密度分布。这将导致能级也有对应的空间分布。因为对于单原子分子理想气体, 其规范配分函数 q_i 有下式

$$q_{tr} = \iiint \exp\left[-\frac{\hbar^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)\right] dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{\hbar^3} (2m\pi kT)^{3/2} \quad (8)$$

(8)式表示当气体微元的空间尺度 $V=abc$ 若不相等, 则 n_i^* 将随之改变, 这样按照(7)式定义的空间温度将不再相等, 从而系统不能保持热力学平衡态。因此在球对称几何空间中,

唯有在较高的 ε_i 处, 有较小的 $n_i^* m_j(\mathbf{V}_j)$ 。才能保证有限何空间处处都有不变的温度分布。按(7)式, 在热力学平衡态时, 仍然有温度不变量时, 则微元空间尺度较大的区域, 对应的量子数应该较大, 相应的平动动能的能级 ε_i 应该更大, 对于同样大小的空间而言, 相应的粒子数就较小, 也就是粒子的空间密度 n_i 较小。按照能级的 Maxwell 分布, 远离中心处, 能级高的分子分数确实比较小; 四面体微元由于远离中心处密度小, 从而有较小的体积分数; 因此虽然具有兼并度的能级发生空间的能量密度分布。但仍然可以保证几何空间中处处按统计平均都有相同的温度 T_{tr} 。因此热力学平衡态中的温度应是一个不变量。

由此也可以解释相变中, 因满足无壁面空间条件, 同样的温度可以表征两种不同相的物质。因为温度还表征着构形空间的能量密度组合。

因此对于无壁面空间或无外力约束空间的热力学系统本身而言, 温度不仅表征原子平均动能的统计平均; 而且与系统内能量的分布相关连。这与由广义束缚力定义的压力相同, 不仅是系统原子的平均作用下的动量平均, 同时也是系统内的由相互作用联系的所有原子构成的整体中的密度分布。而且正是在必须满足压力平衡条件时, 又造成了不同体积尺度的构形空间分布, 从而产生了系统内按尺度分布对应的量子数或微观能量状态的空间分布问题。因此即使对于等同粒子不可分辨的系统, 由于这种能量的空间分布而变成可分辨系统, 但是却使得可能的微观态总数大为减少与不可分辨系统的减少不同, 因为一种尺度只能分配一种具有兼并度 g_i 能量 $\varepsilon_i(\mathbf{V}_i)$ 的粒子, 因此总微观态数为

$$W = \frac{1}{N!} \frac{N! \prod g_i^{n_i}}{\prod n_i!} = \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = \prod \frac{g(\mathbf{V}_i)_i^{n_i}}{n_i!} = \prod \frac{n_i^{n_i}}{n_i!} = \prod e^{n_i} \quad (9)$$

事实上也就是说虽然有 N 个不变的原子数, 但是可以排列的方式只有一种, 按照空间微元尺度 $\mathbf{V}_{i_i}$ 的大小排列; 可能的微观态数是由于兼并度造成的。而 n_i 个相同能级粒子的组合就构成了总微观态数。而且这种微观态数与变粒子数的吉布斯分布(grand esembles)所得到的总微观态数是相同的。注意到二者之间的一致, 也就可以正确地解释吉布斯详谬。即这能详谬并不来源于不可分辨性, 而是来自于粒子能量按空间微元尺度分布。由尺度分布造成的粒子排列的可分辨性。

5. 热力学平衡态下的理想气体的内势能和内势能不变量

由于理想气体中的纯弹性碰撞提供了一种束缚力, 我们称为广义理想束缚力。它足以依赖这种自身具有的束缚力, 保持气体状态。也就是说大量分子集聚成的空间是这种束缚力作用下的空间构形。当然这种构形空间具有统计性, 也有确定性。即可以由分子平均自由程来表征。只是在无壁面或无外力束缚空间中, 分子平均自由程不再处处相等。因此对应这种统计构形空间的势能若不相等, 则系统也依然不能保持热力学平衡态。因此得到热力学势能的具体表述才能得到热力学平衡态的表述。对于有限体积 V 所对应的系统, 可将广义理想束缚力视为外力, 系统 V 内理想气体有一个反作用力指向 $-\mathbf{p}_{\text{id}}$ 方向, 它表征的正是有限体积内的理想气体向外逸散的趋势。

由方程(2)，在可以定义 p_{id} 的足够小的几何空间 dV 的邻域中， p_{id} 为不变量，则存在对 $-p_{id}$ 有下式，

$$-p_{id}dV + Vd(-p_{id}) = d(-p_{id}V) = \lim_{V \rightarrow 0} \iiint_V \sum_j n_j(N_i, T) \frac{\Delta(m_i u_i)_{r,j}}{\Delta t_j} dV \quad (10)$$

在无壁面或无外力束缚空间中，按照压力不变，在几何空间中(8)式仍然成立，因此对于空间任意一点，下式成立

$$-p_{id}V(r) = \iiint_V \sum_j n_j[N_i(r), T] \frac{\Delta(m_i u_i)_{r,j}}{\Delta t_j} dV \quad (11)$$

此式表示理想气体占据的空间中任意一点的 $p_{id}V$ 都有定义。上式中

$$\frac{\Delta(m_i u_i)_{r,j}}{\Delta t_j} = \frac{d(m_i u_i)_{r,j}}{dt_j} = \frac{\partial(m_i u_i)_{r,j}}{\partial t_j} + \vec{u}_i \cdot \nabla(m_i u_i)_{r,j} \quad (12)$$

若系统处于热力学平衡状态，则对于时间而言，动量在 r 方向上的作用是稳定的，因此应有

$$\frac{\partial(m_i u_i)_{r,j}}{\partial t_j} = 0 \quad (13)$$

按照高斯公式，(11)式可以改写为对控制体的控制面 CS (例如球面)的面积分，

$$-p_{id}V(r) = \iint_{CS} \sum_j -n_j[N_i(r), T](m_i u_i)_{r,j} \vec{u}_i \cdot d\vec{S} \quad (14)$$

此式充分揭示了 $-p_{id}V(r)$ 具有能量量纲。但它并不是动能，而是由纯弹性碰撞产生的理想广义束缚力约束的理想气体分子统计的局域构形空间 $V(r)$ 中所具有的势能。只是可以用穿过控制面的 r 方向上的剩余动量流来度量而已。

由于几何空间可以由理想气体分子构成的有限个最邻近的分子组成的四面体微元无限逼近的。因此应该有以下式

$$-p_{id}V = \iiint_V d(-p_{id}\Psi) = -p_{id}\Psi = \iiint_V \sum_j n_j(N_i, T) \frac{\Delta(m_i u_i)_{r,j}}{\Delta t_j} d\Psi \quad (15)$$

此式表示由分子统计平均自由程的空间分布构成的物理空间 Ψ 中的 $-p_{id}\Psi$ 是所有四面体微元构成的一个物理构形空间中的一种势能的集合。由于它表征了系统内理想气体分子在广义理想束缚力作用下向外逸散的趋势，所以可以将此势能定义为逸散势。

但由于空间 r 位置上的 N_i 和 u_i 的不同，因此我们面临一个最具挑战性的问题，若 $-pV$ 是理想气体的一种势能，而热力学系统内各点势能不同，则系统仍然将处于不平衡状态。因此应该还有一种互补的势能，使热力学系统平衡状态的总势能保持不变。

在系统分子 N 为很大的数时，对于有限无壁面空间或无约束空间体积 V ，(7)式可写成

$$T_{ir} = \frac{2}{3R} \frac{1}{\sum_j n_i \Psi_j} \sum_j^N \sum_i^{n_i} n_i^* \varepsilon_i(\Psi_j) = \frac{2}{3RN} \frac{\sum_i n_i}{\sum_j n_i \Psi_j} \sum_j^N \sum_i^{n_i} n_i^* \varepsilon_i(\Psi_j) \Psi_j \quad (16)$$

由(9)式, 和玻尔兹曼熵的概率公式

$$S = k \ln W^* = kN = kLn = nR \quad (17)$$

其中 L 为阿弗加德罗常数, 由(16)式, (17)式因此可以写成

$$T_{ir} S = \frac{2}{3} \frac{n}{V} \sum_j^N \sum_i^{n_i} n_i^* \varepsilon_i(\Psi_j) \Psi_j \quad (18)$$

根据(18)式可以由更一般的统计平均动能 $U(T)$, 定义 TS 为热力学系统的无序势。

理想气体因为作为物质存在的形式, 由于具有构形空间, 虽然是一种统计平均概念下的构形空间, 就具有与构形空间相对应的势能, 因此这种势能也一定具有统计性。热力学系统的总势能应为

$$P = TS - pV \quad (19)$$

由于在上述的无壁面空间或无约束力空间中, 这两种势能的此长彼消的关系热力学平衡系统内处处有

$$P = Const \quad (20)$$

而且处于平衡状态任何物质系统, 必须有相应势能相等的条件。而热力学系统的平衡也只能是在热力学势能相等条件下才能有分子运动动能的动态平衡。

6. 理想气体的内势能

由理想气体的状态方程和(18)式,

$$pV = nRT = ST \quad (21)$$

可知理想气体的总势能

$$P = TS - pV = 0 \quad (22)$$

但十分重要的是理想气体的束缚态势能和有序态势能并不为零。即

$$-pV \neq 0 \quad TS \neq 0 \quad (23)$$

单原子理想气体的总能量仍然可以表示为

$$E = K + P = U_{ir} = \frac{3}{2} RT \quad (24)$$

但是热力学系统包括理想气体的内能完备的表述应该为

$$E = K + P = K - pV + TS \quad (25)$$

结论

1. 理想气体中的压力是由分子运动产生碰撞时的电磁力,是在无壁面自然状态下热力学系统的一种束缚力。
2. 无壁面自然状态下的理想气体的压力不仅是大量分子碰撞作用力的统计平均,压力也表征分子的空间密度分布及相应的动量流的密度分布。
3. 无壁面自然状态下的理想气体的温度不仅是大量分子平动动能的统计平均,温度也表征分子平动动能的空间密度分布及相应的组合。
4. 理想气体在无壁面自然状态下具有统计平均下的构形空间及与之相应的统计平均势能—逸散势 $-pV$ 和有序势 TS 。但理想气体的总势能为零。
5. 热力学平衡态必须满足压力不变、温度不变和总势能不变。
6. 热力学系统的内能的完备形式为 $E=K-pV+TS$ 。

致谢

感谢国家自然科学基金会对本文工作的资助,基金资助项目号(50276036)。

参考文献

1. Tomoyasu, T., Methods of Statistical Physics (Cambridge University Press UK) p48, 2005.
2. Keu. A. Dill., Sarina Bromberg Molecular Driving Forces (Garland Science New York) p221 2003.
3. A. Г. 萨莫洛维奇., 热力学与统计物理学 人民教育出版社 北京 p223, 1961.
4. Silbey, R. J., Alberty, R. A., Physical Chemistry 3rd ed (John Wiley & Sons Inc. New York) p429, 2001.
5. Gabrielli, A., Labinni, F. S., Joyee, M. and Pietronero, L., Statistical Physics for Cosmic Structure, (Springer-Verlag Berlin Germany) Ch. 14, 2005.
6. Serrin, J., New perspective in thermodynamics (Springer-Verlag Berlin), p5, 21 1986.
7. Ricou, M., The Laws of thermodynamics for non-cyclic processes to appear in New perspective in thermodynamics (Springer-Varlag) p86, 1986.

CH₄氧化与 CO₂重整反应耦合 热力学特性研究

李延兵 肖睿 金保升 邓中乙

(东南大学洁净煤电及燃烧技术教育部重点实验室, 南京 210096)

联系电话: 025-83794744 E-mail: lybing1979@163.com

摘要: CH₄氧化与 CO₂重整反应耦合是气化煤气和焦炉煤气共制合成气煤基多联产系统的关键技术之一。本文运用自由能最小原理, 对 CH₄氧化与 CO₂重整反应耦合系统进行热力学分析和优化, 并将部分分析结果与文献试验结果进行对比。结果表明: 温度增加, CH₄和 CO₂转化率增加, H₂/CO 下降; CH₄/CO₂增加, CH₄转化率降低, H₂/CO 增加, 分析结果与文献试验结果有很好的吻合性。以焦炉煤气、气化煤气和空分 O₂为原料气, 发现高温条件下压力增加, CH₄和 CO₂转化率略微下降; 绝热条件下, 调节原料气配比, 可以实现反应器自身的能量耦合; 并且在反应压力为 30bar, 温度选择 1100~1150℃之间时, 可以得到高纯度合成气, H₂/CO 符合合成混合醇燃料要求的最佳值 (~2)。

关键词: 多联产; CH₄氧化; CO₂重整; 耦合; 热力学分析

1 引言

煤基多联产能源系统能够联产电能、液体燃料和化工产品, 系统能源利用效率高, 对环境影响小, 是解决我国目前面临的能源与环境问题的重要途径。目前国内外煤基多联产能源系统均是以单一煤气化为气头, 通过 CO 和蒸汽变换反应调整粗煤气中的碳氢比以满足合成部分的需要, 这不仅增加了系统和技术的复杂性, 导致了能量的损耗, 而且增加了 CO₂排放。我国焦炭生产量和消费量均居世界第一位, 但大量的富含 CH₄的焦炉煤气得不到有效利用, 造成了资源的浪费。由 CH₄催化重整制取合成气 (CO 和 H₂的混合物) 和化工原料是利用焦炉煤气的一条有效途径。如果采用蒸汽重整甲烷, 获得的 H₂:CO 为 3:1, 高于费托 (Fischer-tropsch) 反应或甲醇合成所需要的比值。而在气化煤气与焦炉煤气为核心的共制合成气煤基多联产能源系统中, 气化煤气中的 CO₂和焦炉煤气中的 CH₄发生重整反应, 生成摩尔比为 1:1 的 CO 和 H₂, 特别适合合成醇醚燃料, 不仅实现了煤炭资源的多联产和洁净化利用, 而且减排了对温室效应具有重大影响的 CO₂和 CH₄。可见, CO₂重整 CH₄是气化煤气与焦炉煤气共制合成气煤基多联产能源系统的核心技术之一。由于该重整过程是一个强吸热过程, 而且催化剂极易失活; 通过加入 O₂, 将甲烷催化部分氧化与 CO₂重整反应进行耦合成为近年来研究的热点, 此耦合反应可以实现能量耦合, 节约能源, 调节 H₂/CO 比例以适应后续工艺, 减少积炭等优点^[1]。目前国内对外对 CH₄催化氧化与 CO₂重整反应耦合的研究一般集中在反应动力学, 催化剂制备与筛选, 以及催化剂表面积炭等试验研究方面^[2,3,11]。而对重整反应器系统的研究, 包括系

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 资助项目 (2005CB221202)。

统化学反应, 热力学分析等方面的研究较少。

Gibbs 自由能最小方法在化学反应的物料平衡、能量平衡以及相平衡等模拟计算中应用比较广泛。X. Li 等^[5]运用 Gibbs 自由能最小方法建立了循环流化床煤气化非计量平衡模型, 研究了气化炉等主要操作参数对气化结果的影响; Troy A 等^[6]运用 Gibbs 自由能最小方法对二甲醚部分氧化和水蒸气重整联合制取富氢燃料电池原料进行了热力学平衡计算, 研究了 O/C、H₂O(g)/C、温度以及压力参数等对产物组分的影响; 李勇等^[7]运用此方法对燃煤过程中碱金属迁移规律进行了研究。

本文基于 Gibbs 自由能最小原理, 对 CH₄ 催化部分氧化与 CO₂ 重整反应耦合进行热力学特性分析, 研究温度、压力、原料气体组成等对重整产物分布的影响; 优化重整系统原料气体配比, 实现在不提供外界热源的情况下 CH₄ 氧化反应和重整反应的能量耦合。为 CH₄ 催化部分氧化与 CO₂ 重整反应耦合反应器设计提供依据和理论指导。

2 双气头共制合成气煤基多联产能源系统

以气化煤气与焦炉煤气核心的共制合成气煤基多联产能源系统, 如图 1 所示。首先按照煤的组成和性质将煤分为用于气化的气煤和用于热解焦化的焦煤。将气煤和由空分装置分离的 O₂ 及水蒸汽进行加压 (2.5 MPa)、中温 (1100℃) 分级部分气化, 生成气化煤气 (~2.5 MPa, ~800℃), 主要组份为 CO、H₂ 和 CO₂, 加热及气化所需的热量由煤炭的部分燃烧提供, 产生的高压蒸汽用于蒸汽发电。经过除尘、脱硫等净化后, 使总硫含量降到燃气轮机发电要求的质量。净化后的大部分气化煤气用作燃气轮机的燃料生产电力产品, 少部分用作热解焦化的燃料和化工合成原料。在部分气化煤气的加热下, 焦煤发生热解焦化, 生成焦炭、焦油和焦炉煤气, 焦炉煤气的主要组成为 CO、H₂ 和 CH₄。按照一定比例, 将 O₂、气化煤气和净化加压 (>2.5 MPa) 的焦炉煤气混合, 进入催化重整反应器, 使混合气体中的 CH₄ 和 CO₂ 发生重整反应, 生成 CO 和 H₂, 加压后达到合成混合醇燃料的要求, 弛放气进入燃气轮机发电。

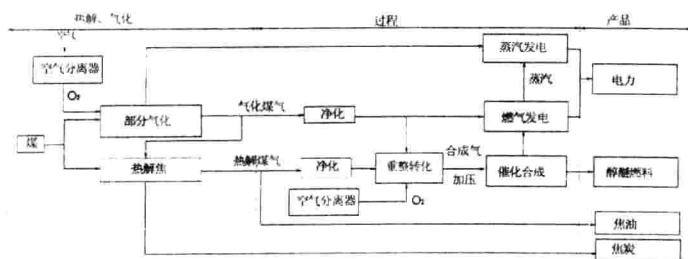


图 1 气化煤气和焦炉煤气多联产工艺总图

3 计算模型的建立

3.1 Gibbs 自由能

将甲烷部分氧化与 CO₂ 重整反应进行耦合是气化煤气与焦炉煤气共制合成气煤基多联产能源系统的核心技术之一。对于整个耦合反应系统, 考虑其中包含的元素为 C、H 和 O, 包含的组分简化为 CH₄、CO₂、CO、H₂、O₂、H₂O(g)、CH₃、CH₂、C 等共 21 个。达到化学反应热力学平衡时的判断标准是体系的 Gibbs 自由能达到极小值。算法采用 Rand 算法, 因为 Rand 算法可通过 Lagrange 乘子法将有约束最优化问题转化为无约束最优化问题^[8]。达到化学反应热力学平衡时的判断标准是体系的 Gibbs 自由能达到极小值, 以此

建立反应器的数学模型为式 (1)、(2)、(3)和 (4) 描述的非线性数学规划问题。

$$G = \sum_{j=1}^S G_j^0 n_j^C + \sum_{j=S+1}^C \sum_{l=1}^P G_{jl} n_{jl} \quad , \quad \text{求 } G \text{ 最小值} \quad (1)$$

$$b_k = \sum_{j=1}^S m_{jk} n_j^C + \sum_{j=S+1}^C \sum_{l=1}^P M_{jk} n_{jl} \quad , \quad (k=1, \dots, E) \quad (2)$$

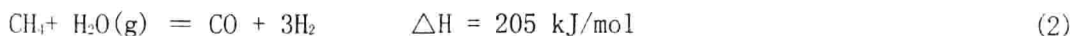
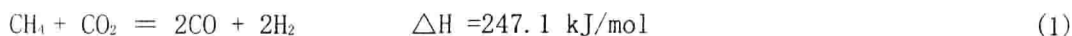
$$\sum_{l=1}^L m_l \cdot \Delta H_{f,feed,298}^0 + \sum_{l=1}^L m_l H(T_{feed,l}) = \sum_{i=1}^N n_i \Delta H_{f,prod,298}^0 + \sum_{i=1}^N n_i H_{prod}(T) + Q + \Delta H(T) \quad (1=1, 2, \dots, L) \quad (3)$$

$$n_i \geq 0 \quad (4)$$

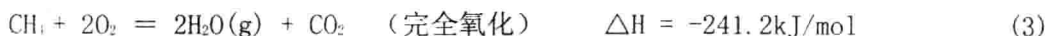
式 (1)为目标函数,其中 G 代表 Gibbs 自由能, S 代表仅仅单独存在的相,如固体颗粒, P 为系统中相的个数, C 代表组分数. 式(2)为质量守恒约束条件, E 为系统考虑的元素数目, m_{jk} 为组分的原子矩阵;式(3)为焓平衡约束条件, Q 为热损失, 反应器为绝热的时候, $Q=0$;系统焓变 $\Delta H(T)$ 为温度的函数; 式(4)为非负约束条件。

3.2 系统中化学反应

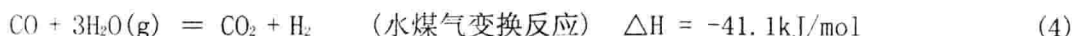
主要重整反应:



主要氧化反应:



其它一些副反应^[9,10]:



反应 (1) – (10) 中 ΔH 为在温度为 298 K、压力为 1atm 条件下, 利用系统焓变计算的反应热, $\Delta H > 0$ 表示反应吸热, $\Delta H < 0$ 表示反应放热。

4 结果分析

4.1 温度对耦合反应系统的影响

温度对耦合反应系统平衡状态的影响如图 (2) 和图 (3) 所示。计算采用的反应压力 P 为 1bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2.1$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2=10$, 反应温度变化范围为 700~850℃。从图 (2) 中可以看出, 700℃时 CH_4 的转化率已经达到 90%, 随着反应温度的升高其转化率逐渐接近 100%。 CO_2 的转化率随着温度的升高也在单调增加, 但是在 700℃时为~50%。原因

是反应系统中 CH_4 发生氧化反应生成了大量 CO_2 ，受热力学限制部分 CO_2 不能参与重整反应，导致产物中 CO_2 的量高于初始量。图（3）显示 H_2/CO 随着温度升高而降低，这是由于随着温度升高 CO_2 重整转化率增加，从而 CO 的量增加，这也证实了图（2）模拟结果。

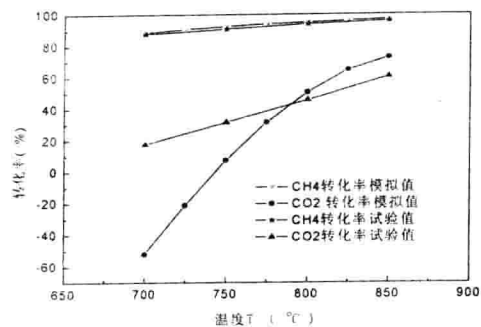


图 2 温度对反应物转化率的影响

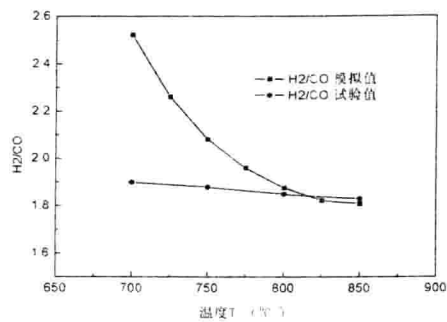
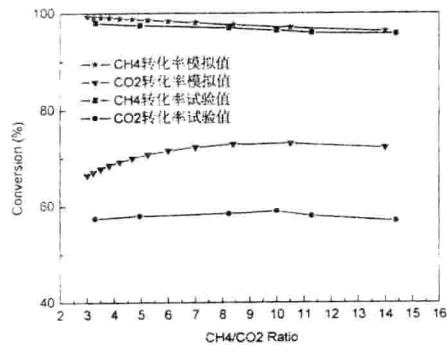


图 3 温度对 H_2/CO 摩尔比的影响

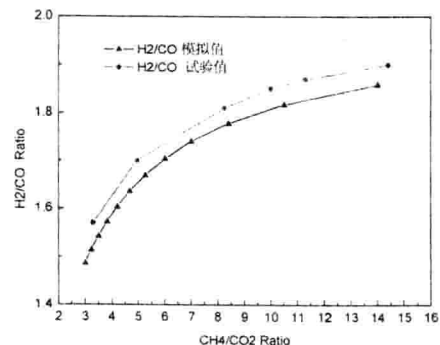
Shenglin Liu 等^[2]在相同的反应条件下进行了试验，结果也如图（2）和图（3）所示。通过比较发现，本文 CH_4 转化率的模拟值与此文献试验值非常吻合；而 CO_2 转化率和 H_2/CO 的模拟值与试验值定性上是一致的，在 800°C 以下定量上差别很大，但是随着温度升高逐渐接近。这是由于在文献的微反应器中选择的试验空速(GHSV)为 $2.7 \times 10^3 \text{ l/kg}\cdot\text{h}$ ，而 800°C 以下反应速率相对较慢，较短的停留时间使得部分 CH_4 不能被完全氧化成 CO_2 ，从而减少了产物中 CO_2 的量，进而影响了 H_2/CO ； 800°C 以上反应速率相对较快，文献试验结果接近平衡态的模拟结果。

4.2 CH_4/CO_2 摩尔比对耦合反应系统的影响

CH_4/CO_2 对耦合反应系统平衡状态的影响如图（4）和图（5）所示。计算采用的反应压力 P 为 1bar，温度 T 为 850°C ， $\text{CH}_4/\text{O}_2=2.1$ ， CH_4/CO_2 的变化范围为 $3\sim14$ 。从图（4）看出，随着 CH_4/CO_2 比例的增大，受热力学平衡影响 CH_4 转化率略微降低。 CH_4/CO_2 在 $3\sim10$ 这个范围内，随着 CH_4/CO_2 的增大， CO_2 的转化率也增大；原因是随着 CH_4/CO_2 增加，促使重整反应（3）平衡点右移， CO_2 转化率增加。 CH_4/CO_2 高于 10 时， CO_2 转化率又呈降低趋势，原因是随着 CH_4/CO_2 增加， CO_2 初始物质的量变的相对很小， CH_4 发生氧化反应生成的 CO_2 的量相对增加。从图（5）看出， H_2/CO 随着 CH_4/CO_2 转化率增加而增加。



图（4） CH_4/CO_2 摩尔比对反应物转化率的影响



图（5） CH_4/CO_2 摩尔比对 H_2/CO 摩尔比的影响

计算结果同样与 Shenglin Liu 等^[2]在相同的反应条件下进行的试验结果相对比，如