

中国工程热物理学会

工程热力学与能源利用学术会议

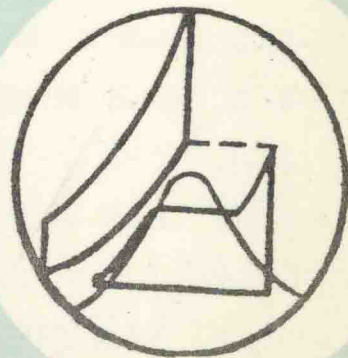
论文集

(上册)

一九九六

武夷山

中国工程热物理学会编



工程热力学与能源利用目录 (上册)

一、基础热力学

沸石 — 湿空气系统共吸附平衡曲线的实验测定	王薇、林宏佐、贾福伟	I -1-6
毛细管两相区内混合工质参数的分析研究	郭新川、李晓鹏、郑宗合、王奇、马一太	I -7-3
液体理论极限过热度的确定	明向军、刘朝、曾丹苓、敖越	I -10-8
一类较为完善的不可逆定常态流热泵的有限时间热力学性能	金光熙	I -18-3
论熵概念的延拓	王志海	I -21-5
关于克劳修斯等式推论的探讨	朱元海、王鉴、王志国	I -26-4
高温吸收式热泵的生态学优化性能	陈天择、严子浚	I -30-4
快速降压下过热液中汽泡的生长	刘朝、曾丹苓	I -34-8
再议对《宇宙热寂说》的批判	王志海	I -42-5
能量系统分析与优化的双子系统策略方法	华贲、陈清林、王璞	I -47-8
压气机进气通道喷水冷却的理论研究	王永青、陈安斌、严家禄、闻雪友	I -55-6
温度梯度与热声转换	陈福连、吴心平、钟英杰、王勤勇	I -61-6
经典极限下量子卡诺制冷机有限时间热力学性能界限和优化准则	吴锋、孙丰瑞、陈林根、华佩群	I -67-4

二、热机与节能

钻孔贮热体冬季释热过程的温度场分析	王凯旋、E. Hahne	II -1-5
电站锅炉系统性能仿真模型的建立	杨勇平、王清照、王加璇	II -6-7
舰艇蒸汽压缩空调装置最小传热面积优化	孙丰瑞、陈林根、薛蒙、郁军、刘九七	II -13-4
摩擦对空气标准 Diesel 循环功率特性的影响	陈林根、林俊兴、孙丰瑞	II -17-5

考虑传热效应的回热式空气热泵循环性能分析	
..... 陈林根、倪宁、刘九七、孙丰瑞、龚建政	II -22-6
热漏对斯特林热机最优性能的影响	金光熙、陈林根 II -28-5
空间太阳能闭式布雷登循环分析及其热经济学优化	
..... 陈超、刁正纲	II -33-7
物流匹配窄点位置的研究	陈保东、陆钟武 II -40-6
管状表面绝热层布置的基于热力学第一定律和第二定律的优化	
..... 李大鹏、孙丰瑞、王少明、韩仁余	II -46-4
用于 IGCC 的燃气轮机技术方案与性能预测	刘泽龙、林汝谋 II -50-6
HAT 循环中压气机压比的优化	靳海明、蔡睿贤、张世铮 II -56-8
SZ 模式热电联产系统: 联产供热的新发展	宋之平、张光 II -64-7
改善空调室内空气品质, 降低能耗的措施	傅俊萍 II -71-7
一个新型高效热力循环 — 湿空气循环 (HAC) 的热力学评价	
..... 王永青、陈安斌、严家禄	II -78-5
提高小型蒸汽发生器容积负荷的研究	王良焱、邹向、郑少健 II -83-5
燃气轮机总能系统特性模拟与优化的新思路探讨	
..... 黄文波、蔡睿贤、林汝谋	II -88-8
蒸汽侧循环给水加热系统的综合优化	
..... 卢韶光、林汝谋、肖云汉	II -96-4
联合循环中蒸汽底循环系统稳态全工况特性模型及计算分析	
..... 胡剑辉、林汝谋	II -100-8
浅池水热源热泵的实验研究	蒯大秋、张嘉辉、马一太 II -108-5
恒壁温时管内进口段对流换热过程的热力学分析及性能评价	
..... 李友荣、曾丹苓	II -113-6
改进型氢氧联合循环及其性能初步分析	
..... 王逊、张世铮、蔡睿贤	II -119-6
燃气轮机发电机组初步考虑经济性和环保因素的热力分析	
..... 张娜、蔡睿贤	II -125-6
利用低温烟的氢能燃气轮机循环及其热力学分析	
..... 曹惠玲、俞颐秦、吕灿仁	II -131-6

管状表面绝热层布置的基于热力学第一定律和第二定律的优化	
..... 李大鹏、孙丰瑞、王少明、韩仁余	II -137-4
用于高超音速推进的反循环发动机热力性能分析	
..... 刘小兵、张世铮	II -141-6
一种新的逆循环变浓度容量调节系统及其动态特性和参数优化	
..... 杨昭、马一太、吕灿仁、李丽新	II -147-5
混合工质变浓度容量调节特性及节能机理的理论及实验研究	
..... 杨昭、刘志刚、吕灿仁、马一太	II -152-6
热泵干燥箱运行特性的分析	金苏敏、李庆生、沈绍业
	II -158-6
热泵热风循环干燥箱运行特性的分析与试验研究	金苏敏
	II -164-5
稠油热采深井井筒热损合理分布的研究	
..... 陈艳华、项新耀、李景勤	II -169-6

沸石-湿空气系统共吸附平衡曲线的实验测定*

王薇 林宏佐 贾福伟

(北京工业大学热能系 100022)

内容摘要: 本文提出采用动态称重法测定沸石-湿空气系统共吸附平衡吸附特性,并在自行设计的吸附性能实验台上测定了天然沸石及人工沸石在湿空气中水蒸汽分压力为1423.1Pa、2154.6Pa、3085.6Pa、4216.1Pa、5758.9Pa几种情况下,温度为15℃~300℃范围内对自然成分湿空气的10余组共吸附平衡数据;同时,以单分子层吸附理论为基础,利用所测数据分别拟合了天然沸石和人工沸石的等温吸附平衡方程,绘制了共吸附平衡曲线,并对计算值和实验值作了比较验证。

关键词: 沸石, 吸附量, 吸附平衡方程

一、前言

干沸石对水蒸汽分子具有强烈的吸附能力,早在七十年代就有人提出利用沸石的吸附-脱附循环实现制冷和供热以及对太阳能的低温储存,各国学者相继对此开展了研究,这是能源领域中的前沿课题。

沸石的吸附平衡曲线是定量分析沸石吸附-脱附循环的基础,吸附平衡方程则用来描写吸附剂(沸石)与吸附质(湿空气)处于吸附平衡状态时,吸附量随系统的温度、压力(或浓度)的变化规律。吸附平衡方程目前尚无法由理论导出,完全依赖于实验测取吸附平衡数据,经拟合得到其经验表达式。

传统的平衡吸附量测定方法大致分为静态吸附法和动态吸附法^{〔1〕}。静态吸附法是使沸石与吸附质在封闭系统中达到静态平衡,然后测定并计算相应吸附量。动态吸附法是使吸附质处于流动状态,在达到动态平衡后,测得沸石吸附量。文献^{〔2〕〔3〕}曾报导的几种不同沸石的吸附平衡数据的测定均属静态法,即它们均是在封闭的真空系统中测定沸石对单组份气相吸附质的吸附量,这种方法获得的实验结果用来分析闭式吸附-脱附循环(如制冷循环)是有效的。

而在开式吸附-脱附循环系统(如沸石储能装置或干燥系统)中,吸附质为环境湿空气,吸附过程在非真空环境中进行。且由于湿空气中包括有氮、氧、二氧化碳、水蒸汽等多种气相组份,沸石对这几种气体的吸附量因沸石的种类不同而有很大差别,因此沸石吸附湿空气中的水蒸汽就不能被看作是单纯的单组份吸附了,而有必要将沸石-湿空气之间的吸附看作多组份共吸附现象。显然对这种吸附过程而言,上述文献中所采用的静态单组份测定方法和提供的沸石-水吸附平衡曲线就不再适用了。迄今,用动态吸附法测定这种多组份共吸附平衡特性尚未见诸文献。

*参加实验学生:李颖,焦双新,韩陆宇,齐元公,李伟

**本课题获得国家自然科学基金资助。

因此, 本文提出采用动态称重法对沸石-湿空气系统共吸附平衡吸附量进行测定, 设计建立了一套动态吸附性能测定实验台, 对天然沸石、人工沸石的共吸附平衡曲线作了实验测定, 拟合了天然沸石、人工沸石的共吸附平衡方程, 对计算值实验值及有关文献进行了详尽比较从而验证实验方法的可靠性及吸附平衡方程的适用性。

二、实验研究

1. 实验原理及实验装置 本文采用动态称重法测定沸石对多组份湿空气的共吸附量, 在 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 Ar_2 及水蒸汽的分压力为某定值条件下, 测取不同温度下沸石对气相多组份湿空气的共吸附量, 得一条等压共吸附平衡曲线。改变水蒸汽分压力设定值, 就得到湿空气不同含湿量的等压共吸附曲线族。

由于在环境压力下, 湿空气中水蒸汽分压力很低, 实验中近似认为改变水蒸汽分压力设定值时, 不影响湿空气其它组成成份的分压力。又鉴于本研究是为开式循环提供实用数据而不是纯理论研究, 因此本实验仅针对北京地区的自然成份下的湿空气进行测试, 而不再对湿空气组成另给设定值。

实验装置如图 1 所示。环境状态的空气经风机到加湿水箱加湿, 经稳压箱后进入

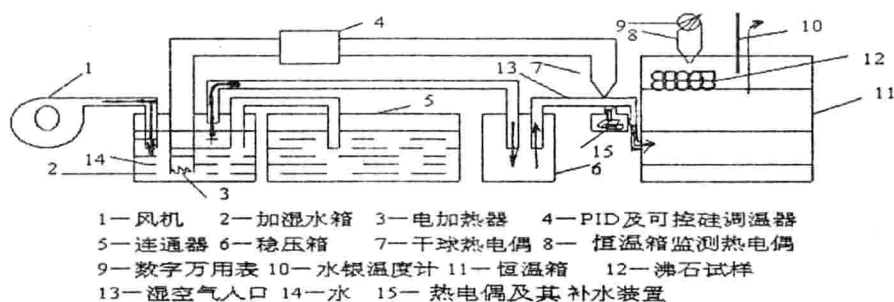


图 1 吸附性能实验台

恒温箱底部, 在恒温箱中湿空气与沸石接触, 经吸附后的湿空气由恒温箱顶部排放到大气。恒温箱温度可调, 进口湿空气的水蒸汽分压力也可调。维持恒温箱中的温度, 总压力及水蒸汽分压力恒定, 沸石与湿空气接触的时间足够长, 就达到吸附平衡状态。多种沸石试样用多孔盘盛装, 置于恒温箱中。

恒温箱内温度由位式恒温器控制, 控温稳定度为 $\pm 1^\circ C$, 箱内设有鼓风系统以保证箱内温度均匀, 其不均匀性经实测相差最大为 $1^\circ C$ 。为消除不均匀性的影响, 在每个试样上置放热电偶, 用数字电压表测量, 其示值误差为 $0.01mV$, 以该温度值为实验值。

由于进入恒温箱的湿空气是由低压鼓风机输送的, 故在恒温箱进口设置稳压箱就能保证箱内总压力恒定。若恒温箱进口绝对湿流量大大超过沸石的吸附速率, 则箱内水蒸汽分压力就与进出口的分压力相等。因此, 只要控制进口水蒸汽分压力就能控制恒温箱内水蒸汽分压力。进口水蒸汽分压力控制是通过控制入口处饱和湿空气的干球温度实现的。温度采用 PID 数字调节器, 可控硅调功器及电加热器控制, 其控温灵敏度为 $\pm 0.001mV$, 稳定度为 $\pm 0.002mV$, 相当于水蒸汽分压力相对稳定度为 $\pm 0.15\%$ 。

为了维持流过加湿水箱的空气阻力损失恒定, 设置连通器, 以稳定加湿水箱水位在实验过程中恒定。

本装置的系统误差为 5%

2.实验方法 将已知干重的天然沸石、人工沸石试样同时置于图 1 恒温箱内,在某湿空气中设定水蒸汽分压力下,维持恒温箱温度恒定,至试样达吸附平衡后,从恒温箱中取出沸石试样,迅速在精度为 0.1g 的物理天平上称量,得到吸附平衡时的共吸附量。重新将沸石试样放入恒温箱,升温至下一个给定温度,重复以上步骤,便得到一条等压共吸附平衡曲线。改变水蒸汽分压力设定值,便得到一组不同含湿量湿空气的等压共吸附平衡曲线。

为了保证实验中沸石试样到达吸附平衡状态,实验前,测取了高、中、低三个温度下沸石到达吸附平衡状态所需时间。即维持恒定的箱内度和压力,测取不同时刻沸石质量,画出吸附量随时间变化的动态曲线,当吸附量相对变化值小于 0.2%时,视为到达吸附平衡状态。低温(15°C)时吸附平衡时间为 5 小时,中温(110°C)时吸附平衡时间为 4~5 小时,高温(300°C)时吸附平衡时间为 4 小时。

本文测定的天然沸石为河北独石口沸石,筛分粒度在 4mm~8mm 之间;人工分子筛为大连产 13X,粒度为 4mm 圆球型。

实验测定了两种沸石试样在水蒸汽分压力为 1423.1Pa、2154.6Pa、3085.6Pa、4216.1Pa、5758.9Pa 时湿空气的等压共吸附平衡数据,每次实验周期为 26 小时,温度在 15°C~300°C 范围内。

3.实验结果 表 1、表 2 分别为天然沸石,人工沸石与自然成份湿空气的共吸附平衡数据。图 2、图 4 及图 3、图 5 分别绘出了两种试样的等压及等温共吸附平衡曲线。

表1: 天然沸石-湿空气共吸附平衡数据 (kg水/kg沸石)

Pa \ °C	15.5	40.2	80.3	120.6	199.4	299.3
1423.1	0.09	0.0756	0.062	0.0404	0.0163	0
2154.6	0.104	0.09	0.0703	0.0458	0.0215	0
3085.6	0.112	0.102	0.0773	0.0508	0.0255	0
4216.1	0.12	0.109	0.0823	0.0548	0.0275	0
5758.9	0.124	0.113	0.0862	0.0576	0.0295	0

表2 人工沸石-湿空气共吸附平衡数据 (kg水/kg沸石)

Pa \ °C	15.8	40.4	80.7	120.3	199.8	299.6
1423.1	0.23	0.20	0.13	0.088	0.0245	0
2154.6	0.24	0.212	0.139	0.096	0.0315	0
3085.6	0.249	0.22	0.147	0.102	0.0355	0
4216.1	0.255	0.226	0.152	0.107	0.0385	0
5758.9	0.259	0.229	0.156	0.11	0.0407	0

将图 3、图 5 与文献^{〔3〕}所提供的 13X 人工沸石与天然沸石的等温吸附平衡曲线相比,两者趋势非常接近;同时,为了对比,本文还参照国标^{〔4〕}对实验所用沸石 13X 对水在真空状态下的平衡吸附量进行测定,在环境温度下,测得值为 23.74%,该值在本实验测定范围内。由此证明了该实验方法的正确性。

三、吸附平衡方程的建立

为了获得沸石共吸附量与温度压力的关系式,本文以 Langmuir 单分子层吸附理论为基础,利用实验所测数据拟合得到了天然沸石及人工沸石的共吸附平衡方程:

$$W_e = \frac{P}{A_1 + A_2 P}$$

天然沸石:

$$A_1 = -0.000179945T^4 + 0.0770379T^3 - 9.4599T^2 + 454.457T + 850.368$$

$$A_2 = -1.88213 \times 10^{-6} T^3 + 0.001050399T^2 - 0.0381739T + 7.29295$$

人工沸石 13X:

$$A_1 = 0.00741333T^3 - 1.21055T^2 + 78.1306T - 98.9338$$

$$A_2 = 1.94808 \times 10^{-6} T^3 - 0.000119166T^2 + 0.02951T + 3.18529$$

其中, W_e 为沸石与自然成份湿空气的平衡共吸附量(kg 吸附质/kg 干沸石), P 为吸附平衡水蒸汽分压力(Pa), T 为吸附平衡温度($^{\circ}\text{C}$).

为了验证吸附平衡方程的适用性, 本文对吸附平衡方程的计算值和实验值进行了比较, 比较结果示于图 2 ~ 图 5 中. 由图可见, 计算值与实验数据吻合很好, 最大偏差为 8%. 图 6、图 7 为由所拟合出的吸附平衡方程绘出的等共吸附量曲线, 曲线的单调性说明吸附平衡方程是合理的.

四、结论

1. 本文提出了采用动态称重法测定沸石~湿空气系统共吸附平衡特性, 该方法不但更贴近沸石开式吸附~脱附循环(储能或干燥)系统的工程实际, 更具实用价值; 而且实验台可同时测试多个试样, 提高了不同试样的可比性.

2. 本文测定了人工沸石 13X、独石口天然沸石对湿空气的共吸附平衡数据. 测定条件是: 湿空气为自然成份, 常压; 水蒸汽分压力为 1423.1Pa、2154.6Pa、3085.6Pa、4216.1Pa、5758.9Pa, 温度在 15°C ~ 300°C 范围内.

3. 以单分子层吸附理论为基础, 作者拟合了天然沸石及人工沸石的共吸附平衡方程, 并且对方程计算值和实验值进行了比较, 吻合很好, 最大偏差为 8%. 从而验证了方程的适用性.

参考文献

- [1] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组, 《沸石分子筛》, 科学出版社, 1978
- [2] Gopal R., Hollebone B. R., Langford C. H., Shigeishi R. A., "The Rates of Solar Energy Storage and Retrieval in a Zeolite-Water System," Solar Energy, Vol.28, No.5, 1982, pp421-424
- [3] 韩宝琦, 吴健, 李笑乐, 王育清, "国产分子筛及天然沸石对水的吸附性能测定及其应用分析", 高等学校工程热物理第一届全国学术会议论文集, 8032046, 1983
- [4] 中华人民共和国国家标准, "分子筛静态水吸附测定方法" GB6287 - 86 UDC661.1836:541.183, 1986 年 4 月 18 日发布

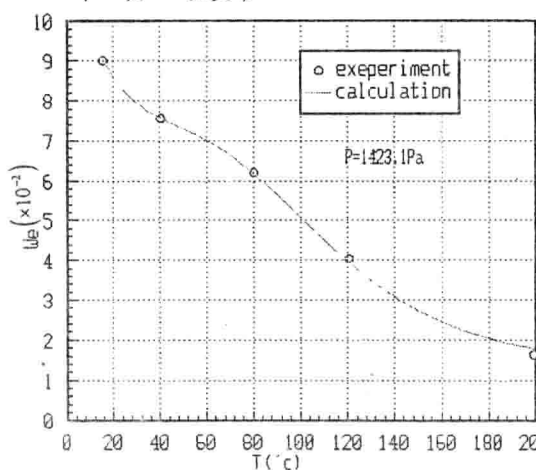


图 2-a

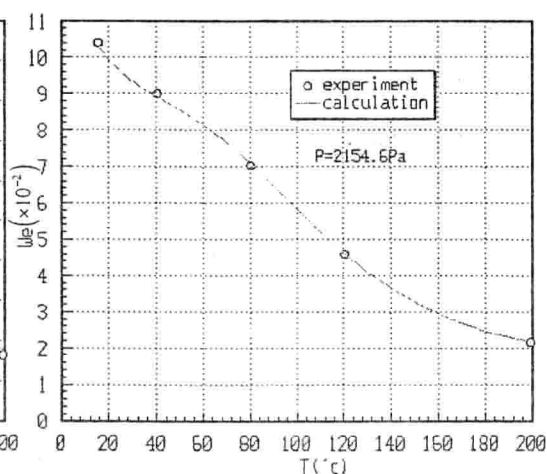


图 2-b

图 2 天然沸石等压吸附曲线

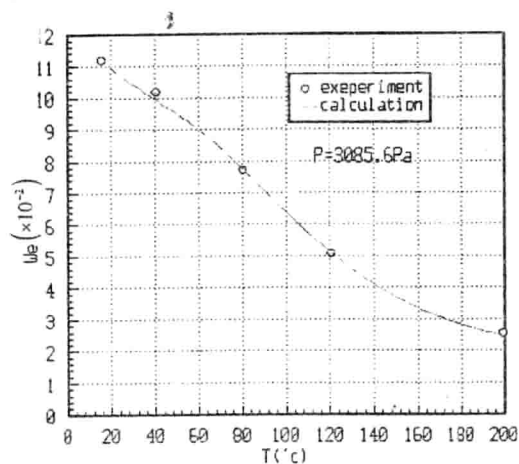


图 2-c

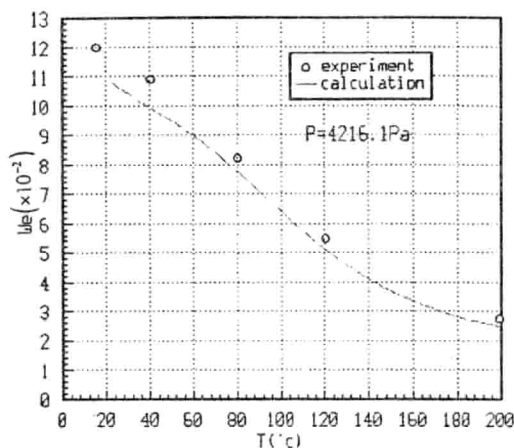


图 2-d

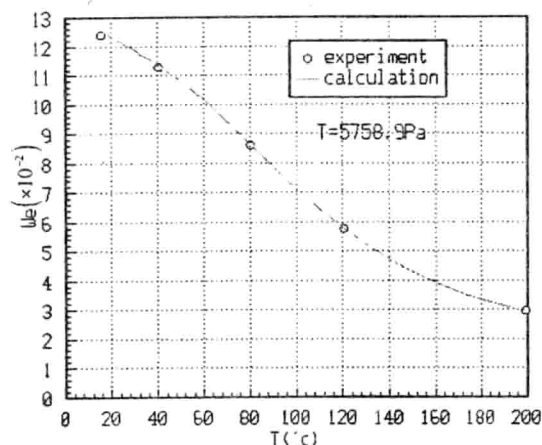


图 2-e

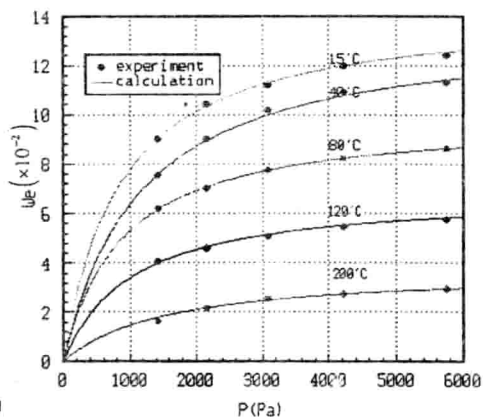


图 3 天然沸石等温共吸附曲线

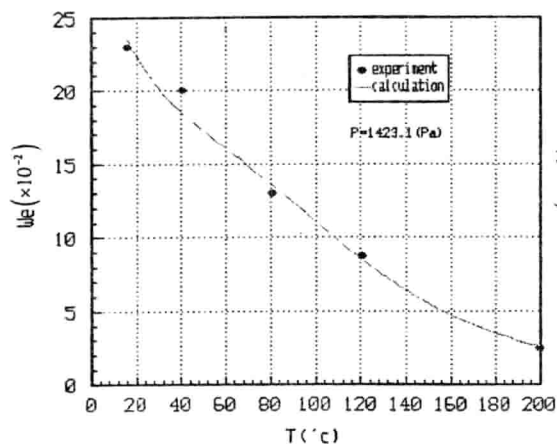


图 4-a

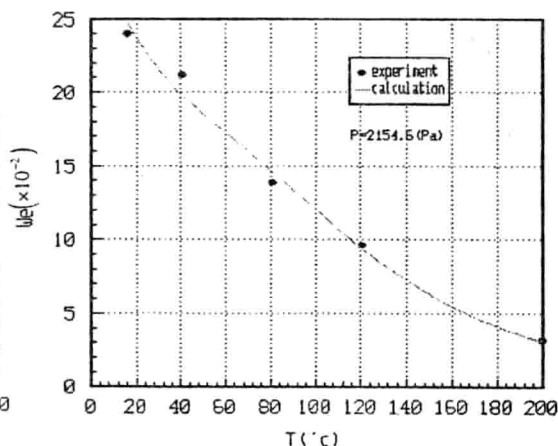


图 4-b

图 4 人工沸石 13X 等压共吸附曲线

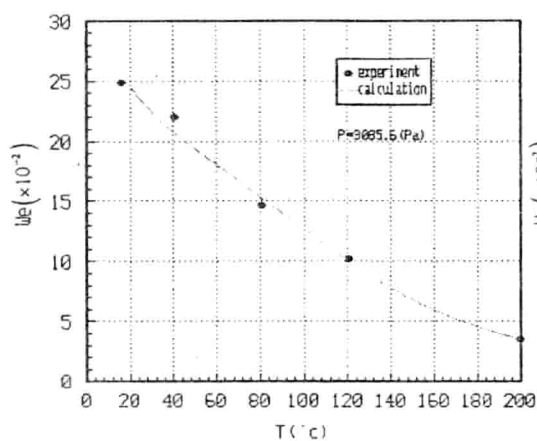


图 4-c

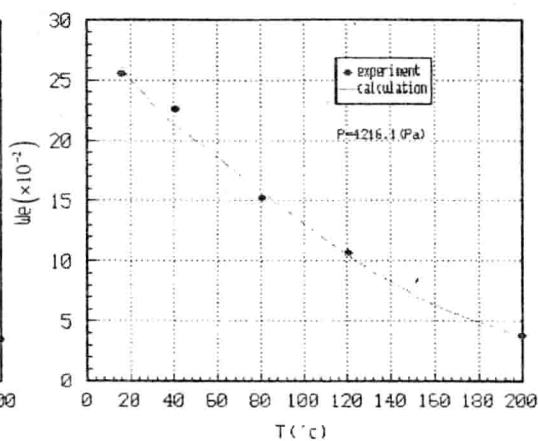


图 4-d

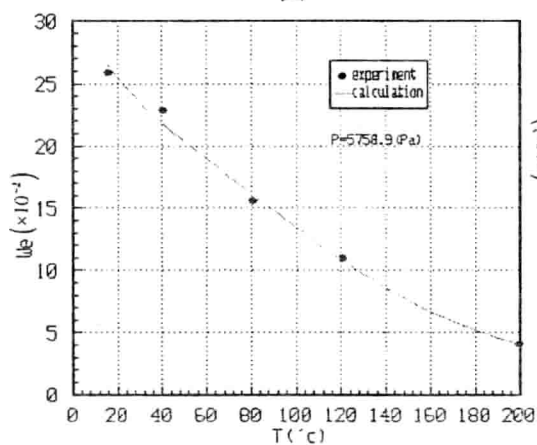


图 4-e

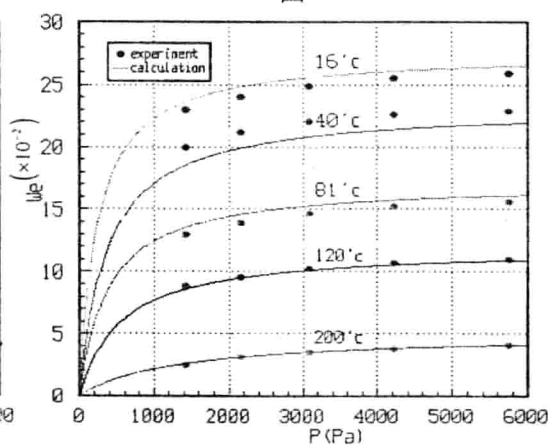


图 5 人工沸石 13X 等温共吸附曲线

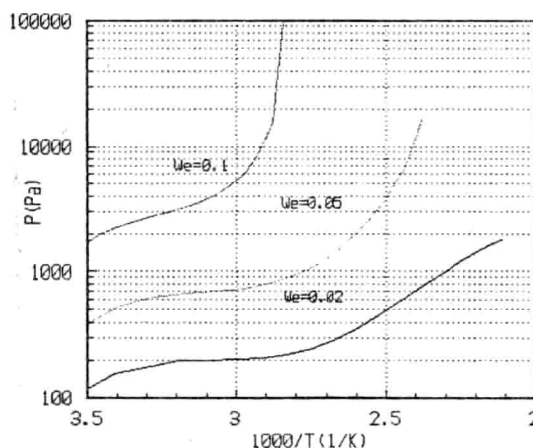


图 6 天然沸石等共吸附量曲线($\lg P-1/T$)

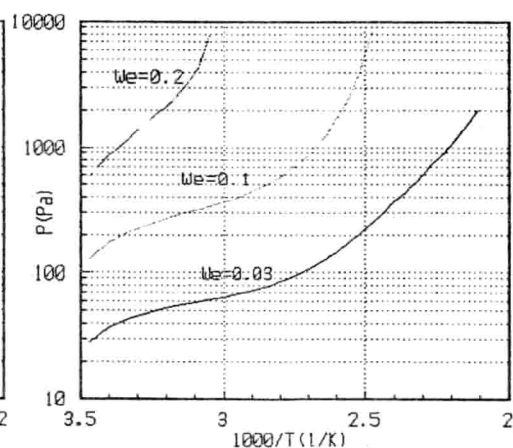


图 7 人工沸石 13X 等共吸附量曲线($\lg P-1/T$)

毛细管两相区内混合工质参数的分析研究

郭新川 李晓鹏 郑宗合 王奇 马一太

(天津大学热能系)

摘 要——本文在纯质分析的基础上对制冷混合工质在毛细管内流动规律进行了研究, 尤其对于毛细管两相区混合工质参数的计算问题, 本文根据二元非共沸混合物在毛细管流动时小干度的特点, 提出了膨胀过程中任一状态点的温度、气相配比、液相配比与干度的近似关系式, 为两相区工质参数的确定奠定了基础。

关键词: 毛细管 非共沸混合工质

前 言

毛细管是小型制冷装置中的一个重要部件, 目前人们对毛细管的研究主要集中在毛细管内的流动特性的分析计算和实验研究上【1】【2】【3】, 其绝大方面趋于完善对于CFC工质的替代混合制冷剂, 人们侧重于其在蒸发器和冷凝器中的换热效果及对系统COP的影响的研究, 而对混和工质在毛细管内的流动特性的研究则比较少。由于混合工质的相变过程与纯质有着显著差别, 在两相区其参数变化也不像纯质一样简单, 这就为毛细管计算增加了困难。

理论分析

工质在进入毛细管之前, 一般是饱和液体或具有一定过冷度的过冷液体, 进入毛细管膨胀后进入两相区, 成为气液混合物, 如图1。对毛细管长度进行计算时, 需对工质的流动方程在整个节流过程上进行积分。方程中未知的参数需通过已知的设计参数用状态方程及其相应的关系式计算出来。对于单相段, 可把各状态的液体近似当作饱和液体对待, 而对于两相段则不那么简单。众所周知, 非共沸混合工质的相变过程是等压不等温的(见图2), 若要求解某一点*i*的状态参数和物性参数是, 需已知*i*点的相变压力*p*, 温度*T_i*, 液相配比*X_i*, 气相配比*Y_i*, 以及干度*X*, 而已知参数只有相变压力*p*。根据相平衡方程只能算出泡点线和露点线上的某些参数, 为了解决这一问题, 考虑到毛细管节流过程小干度这一特点, 在此提出以下近似关系:

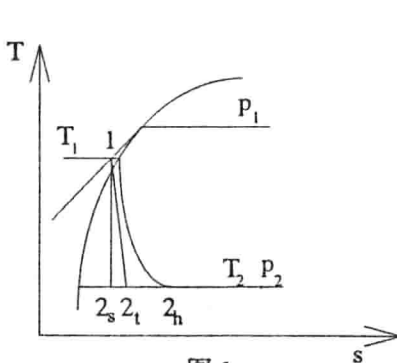


图 1

I - 7

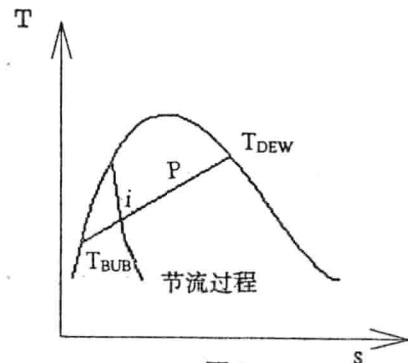


图 2

(1) 等压相变过程中, 温度连续变化, 并与干度 X 成线性关系;

$$T \approx T_{\text{BUB}} + X * (T_{\text{DEW}} - T_{\text{BUB}}) \quad (1-1)$$

(2) 等压相变过程中, 气液相中各配比连续变化, 并与干度 X 成线性关系;

$$X_1 \approx X * (X_{\text{BUB}1} - X_{\text{DEW}1}) + X_{\text{BUB}1}; \quad X_2 = 1 - X_1 \quad (1-2)$$

$$Y_1 \approx X * (Y_{\text{BUB}1} - Y_{\text{DEW}1}) + Y_{\text{BUB}1}; \quad Y_2 = 1 - Y_1 \quad (1-3)$$

可以看出, 在任一点有 $X_1 + X_2 = 1, Y_1 + Y_2 = 1$.

式(1-1)~(1-3)虽形式简单, 却十分重要。它相当于增加了三个约束条件, 再利用能量方程和热力性质的关系式, 可对两相区内任一参数在计算机内进行求解, 不再需要查相图。

混合工质两相区干度、温度各配比的计算程序如下:

已知 p, h_i , 原始配比 xx_1, xx_2
求相应的 $T_{\text{BUB}}, y_{\text{BUB}1}, y_{\text{BUB}2}$
求相应的 $T_{\text{DEW}}, x_{\text{DEW}1}, x_{\text{DEW}2}$
$x0=0$
当 $ x0 - x > 0.0001$, 循环
$x=x0$
$x_1=x(x_{\text{DEW}1} - xx_1) + xx_1, \quad x_2=1 - x_1$
$y_1=x(y_{\text{BUB}1} - xx_1) + xx_1, \quad y_2=1 - y_1$
求 h', h'', v', v''
$v=(1-x) \cdot v' + x \cdot v''$
$x0=[h_i - (1-x)h' - (G \cdot v)^2/2]/h''$
结束

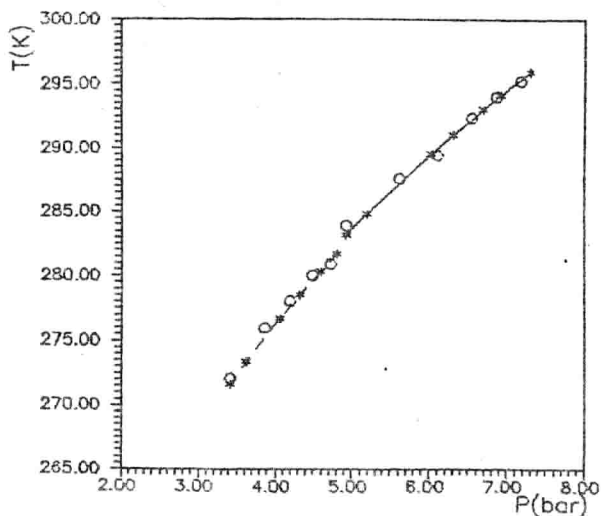


图3

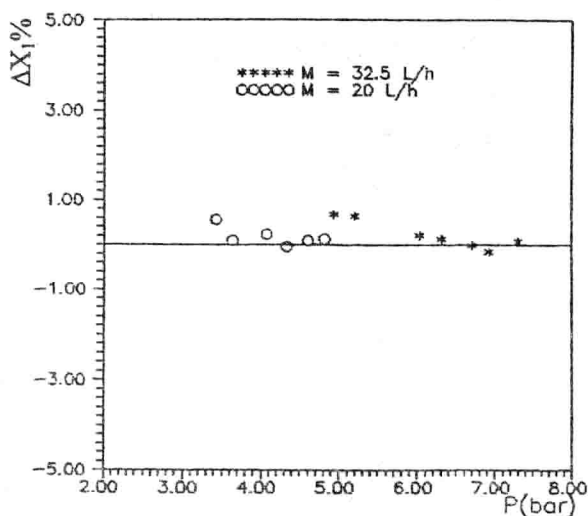


图4

结果比较

我们用实验数据对以上近似进行了验证, 实验工质对为R142b/R22。图3两种工质流量下, 两相区工质的温度与压力的关系图。从图3我们可以看到两相区实测的温度与计算值吻合的较好。图4为同压力、温度下, 两相区内用式(1-2)计算得到的液相组分与查相图得到的液相组分的相对误差, 图5为同压力、温度下, 用式(1-3)计算得到的气相组分与查相图得到的气相组分的相对误差。从图上我们看到, 这二个相对误差均小于1%。通过比较可看出, 本文提出的近似关系在小干度的情况下是合理可行的。

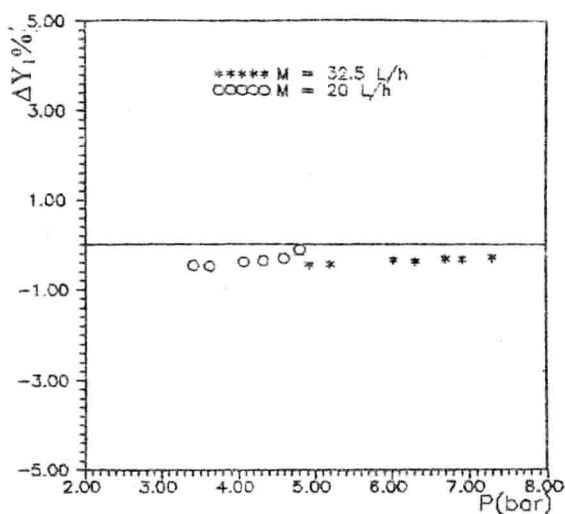


图5

结 论

在混合工质毛细管两相流动计算中, 本文提出的三个近似关系式在小干度情况下经实验验证是合理的, 理论计算结果与实验吻合较好。利用该关系式, 可对混合工质相变过程中小干度情况下的各热力参数进行近似求解, 并可使非共沸混合工质毛细管长度的设计可在计算机上顺利进行。

参考文献

1. M.B.Pate,P.R.Tree, A linear quality model for capillary tube—suction linear heat exchangers, *ASHRAE Trans*, 1984 Vol.90, Part2
2. M.B.Pate,P.R.Tree, An analysis of pressure and temperature measurement along a capillary tube—suction linear heat exchanger, *ASHRAE Trans*, 1984 Vol.90, Part2A
3. M.B.Pate,P.R.Tree, Two phase flow in a adiabatic capillary tube, *Proc.IIR Meeting Purdue*, USA August, 1986

符号表

英文字母:

x 干度, 液相组分

p 压力, pa

y 气相组分

T 温度, K

下标

BUB 泡点

DEW 露点

液体理论极限过热度的确定

明向军 刘朝 曾丹苓 敖越
(重庆大学热力工程系 重庆 630044)

摘要 液体极限过热度的确定在工程上是一个重要的问题,并直接涉及到许多工程安全问题。目前关于液体极限过热度的确定常采用两种方法从而定义出两种极限,即热力学极限和动力学极限。本文与其它文献不同,利用统计热力学系综理论提出了一个新的假说,并由此假说出发建立了一个确定液体极限过热度的新方法。利用本文导出的公式所作计算得到的结果与其他作者提供的实验数据(共约18种物质)比较平均偏差约为0.36%,最大偏差也不超过2%。同时,由于所提出的表达式具有普适性,可以对任何物质进行极限过热度预测,因此,这种新的方法在理论和应用上的价值都是显见的。

一、引言

相变现象是工程上常见的现象。根据经典热力学理论在一定压力下当液体温度达到该压力对应的饱和温度时液体将汽化。然而,在某些特殊情况下,当各种扰动都被仔细避免时,纯物质的沸腾温度会大大超过其饱和温度,例如在1atm下它将达到其临界温度的80—90%。因此,确定液体在不同压力下的过热极限无论从理论或实践上看都是重要的,它不仅关系到实际液体的热力学性质和行为同时还直接涉及到一些重要的工程问题和工程安全问题。工程上由于过热液的失压引起的蒸汽爆炸带来的工业事故已屡见诸报导。例如在造纸工业中、在地热工程中、在反应堆冷却系统中、在液化天然气的输运过程中……所引起的非化学性蒸汽爆炸事故即是一些例子。

目前,为确定液体的过热极限常用两种方法从而定义出两种过热极限,即热力学极限和动力学极限。本文与现行的方法不同,从统计热力学涨落理论出发提出了一个新的假说,并以此假说为依据建立了一个确定液体极限过热度的新方法,导出了液体极限过热温度 T_{sup} 与其它参量间的一般关系。利用这些关系对目前实验资料较完备的18种物质进行了计算和比较,发现其平均偏差约为0.36%,最大偏差也不超过2%。可见所提出的方法是可行的。同时,由于所导出的关系式具有普适性,可用于预测任何物质的过热极限,因此,其在理论和实践上的价值是明显的。

本文是在文献[1]的基础上进行的。本文除对文献[1]中提出的假说和方法作了进一步的论述外,提出了更多的对不同物质的计算结果和与实验的对比,从而对这一新的方法的确立提供了更多重要的验证。

二、液体过热热力学及动力学极限

1、热力学极限

均匀热力学系统平衡的力学稳定性条件要求 $(\partial p / \partial v)_T < 0$ 。因此对于稳定边际有

$$(\partial p / \partial v)_T = 0 \quad \text{及} \quad (\partial^2 p / \partial v^2)_T > 0 \quad (1)$$

在P-V图上它代表等温线的极值。将各等温线的极值点连接起来得到的曲线称为 Spinodal 线,它即是边际稳定性曲线。Spinodal线上的点代表液体加热的最高温度,由此定义的过热度称为热力学极限过热度。

但笔者认为,判据(1)是区分均相系可实现态(稳定和亚稳态)及不可实现态(不稳平衡态)的判据,其中并未包含在相变中共存的两相的信息,也未包含相界面的有关信息(如表面几何条件、界面张力等等),因此,难以认为它确定了一个真实的相转变时的过热极限。同时,欲利用(1)求得极限过热度则需要有适用于汽液两相的状态方程(如van der Waals等立方型状态方程)。然而截至目前为止对于大多数物质,我们还没有精确的满足上述要求的状态方程,因此这种方法实际上难于实施。

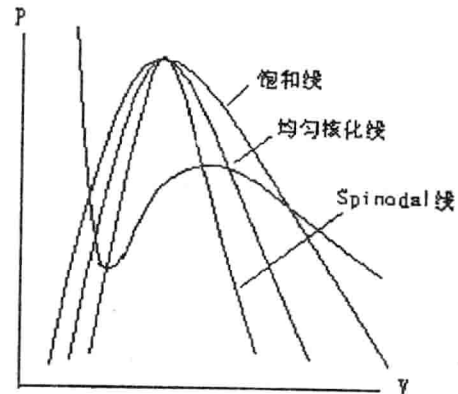


图1. 物质P-V图

2. 动力学极限

利用经典热力学理论可导出生成一个临界汽泡所需功量的近似表达式

$$W_{cr} = 16\pi\sigma^3 / 3(p_s - p^l)^2 (1 - v^l / v^v)^2 \quad (2)$$

式中, σ —表面张力, p^l, v^l —过热液的压力和比容, v^v —蒸汽比容, p_s —液体过热度对应的热力学饱和压力。并可用 $W_{cr} = 4\pi r_c^2 \sigma / 3$ (3) 作出估计。

经典核化动力学认为在定常情况下具有临界尺寸 r_c 的活化团的生成速率(也称核化速率)可表示为

$$J = NB \exp(-W_{cr} / KT) \quad (4)$$

式中, J —核化速率($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), N —液体分子的数密度(cm^{-3}), B —依赖于液体物性的系数, K —Boltzmann常数。将式(2)、(4)结合得到

$$J = NB \exp \left[\frac{16\pi\sigma^3}{3KT (p_s - p^l)^2 (1 - v^l / v^v)^2} \right] \quad (5)$$

由式(5)可见, 若知道了 J 则液体的过热温度 T 即可确定下来。在这种方法中 J 是通过实验确定的。因此, 这样确定的液体极限过热度称为动力学极限过热度。

实际上, 由实际的实验得知, J 不仅随物质不同而不同, 而且同一物质在采用不同方法进行实验时所得到的结果也不相同, 共数值在 $1-10^{22}$ 的范围内变化, 据文献[2]有

$$J = 1-10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{毛细管法, 定压加热})$$

$$J = 10^2-10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{毛细管法, 定温降压})$$

$$J = 10^2-10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{漂珠法})$$

$$J = 10^{15}-10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{脉冲加热法})$$

尽管有文献指出 T_{sup} 对 J 值的变化并不敏感[3,4], 然而当我们面对一种新的物质进行过热极限的预测时很难从如此宽广的范围内恰当地选取某一数值。因此, 利用 J 确定 T_{sup} 时由于不可避免地带有某些随意性使之难以成为一种精确地确定极限过热度的有效方法。

3、拟合公式

J.Leinhard利用一些作者的实验数据整理成以下拟合公式[5]

$$\Delta T_r = 0.905 - T_{r,s} + 0.095 T_{r,s}^8 \quad (6)$$

式中, $\Delta T_r = (T_{\text{sup}} - T_s) / T_{cr}$, 下标 r, s 代表以临界点温度为参考的对比温度和饱和温度。

三、利用涨落理论确定液体的极限过热度

1、假说

本文作者之一在文献[1]中提出了如下假说: “当尺度为 r 的亚稳态液体系统在一定温度下其能量涨落足以达到形成该尺度的汽泡所需的功时将发生汽化。此时液体的温度即是均匀核沸腾时液体过热热力学极限, 而系统的尺度与汽泡的临界半径同量级。”

以上假说是本文导出液体极限过热度的依据。

2、液体极限过热度的确定

对于一个临界汽泡, 其平衡条件可写作:

$$T^v = T^\ell = T \quad (7)$$

$$p^v = p^\ell + 2\sigma / r_c \quad (8)$$

$$\mu^v = \mu^\ell \quad (9)$$

在定温条件下对式(9)进行微分, 利用热力学关系式得到 $\int_{p_s}^{p^v} v^v dp^v = \int_{p_s}^{p^\ell} v^\ell dp^\ell$

假定蒸汽为理想气体, 液体不可压缩, 由以上积分得到

$$RT \ln(p^v / p_s) = v^\ell (p^\ell - p_s) \quad (10)$$

联合式(8)与(10), 汽泡的临界半径可表示为

$$r_c = 2\sigma \left\{ p_s \exp \left[v^l (p^l - p_s) / (RT) \right] - p^l \right\}^{-1} \quad (11)$$

式(11)仅给出了液体过热温度与汽泡临界半径 r_c 间的关系,为确定T还需要一个方程。以下我们利用上面提出的假说来求得这一附加方程。

根据统计热力学易于证实在Gibbs正则系综中的能量涨落可表示为

$$\sigma(E) = \sqrt{KT^2 C_v} = \sqrt{4KT^2 \pi r_c^3 \rho^l c_v} / 3 \quad (12)$$

式中, C_v, c_v 分别为系统的定容热容量和相应的比热, K为Boltzmann常数。

形成一个具有临界半径 r_c 的空穴需要的功量为

$$C_r = \sigma A + p^l \Delta V = 4\pi r_c^2 \sigma + 4/3 \pi r_c^3 (1 - \rho^v / \rho^l) p^l \quad (13)$$

$$\text{根据假说有} \quad \sigma(E) = W_{cr} \quad (14)$$

将式(12),(13)代入式(14)得到

$$\left(4\pi r_c^3 \rho^l c_v K T^2 / 3 \right)^{1/2} = 4\pi r_c^2 \sigma + 4\pi r_c^3 (1 - \rho^v / \rho^l) p^l / 3 \quad (15)$$

$$\text{或} \quad \left(4\pi \rho^l c_v K T^2 / 3 \right)^{1/2} r_c^{-1/2} = 4\pi \sigma + 4\pi r_c (1 - \rho^v / \rho^l) p^l / 3 \quad (16)$$

方程(16)正是我们需要的附加方程。综合式(11),(16)即可求出液体过热温度 T_{sup} 及汽泡临界半径 r_c 。

3、公式的简化

如果系统的压力甚低从而在方程(13)中 $p^l \Delta V$ 这项功与表面功相比可以忽略不计,

$$\text{则近似地有} \quad W_{cr} \approx 4\pi r_c^2 \sigma \quad (17)$$

联合式(12),(14)及(17)导致一个临界半径 r_c 的显式

$$r_c = K T^2 \rho^l c_v / (12\pi \sigma^2) \quad (18)$$

将方程(11)中的指数项展为泰勒级数,取线性项并代之以式(18)得到

$$p_s - p^l = 24\pi \sigma^3 / (K T^2 \rho^l c_v) - v^l (p^l - p_s) p_s / (RT) \quad (19)$$

在低压下 $v^l \ll v^v$,如果忽略 v^l ,则有

$$p_s - p^l \approx 24\pi \sigma^3 / K T^2 \rho^l c_v \quad (20)$$

在(20)即是低压下求取液体极限过热度的近似公式。计算证明它不会导致大的偏差。

四、计算结果及讨论

为了验证假说及由此导出的关系式的正确性,本文对18种不同物质液体的极限过热度进行了计算,并与其他作者提供的实验及计算结果进行了比较。在比较中我们发现文献[2]提供了最为丰富的实验数据。这篇文献收集了各国学者对90种纯物质及28种混合物