



中国工程热物理学会

第十届年会论文集

工程热力学与能源利用

二〇〇一

青岛

中国工程热物理学会 主办

青岛海尔集团

山东工业大学能源与动力工程学院

提供资助



工程热力学与能源利用学术会议论文目录

一. 基础热力学

- 011012 工程烟传递及其评价准则.....项新耀(1)
- 011013 应用偏心因子和构形因子预测化合物的聚集活性参量.....梁燕波 童景山(6)
- 011014 基于化合物的分子聚集活性研究开发有机物料的用途.....童景山(10)
- 011015 一氧化氮的分子行为特性及其在生命科学中之重要意义.....童景山(15)
- 011016 分子聚集理论在医药学研究中的应用.....童景山(20)
- 011037 吸附式空气取水理论分析与实验研究.....范宏武 刘业凤 王如竹(25)
- 011038 非均匀微孔固体上气体吸附的热力学研究.....
.....郑青榕 杨晓东 顾安忠 鲁雪生(30)
- 011046 应用于多元混合工质低温制冷系统中节流元件毛细管的理论分析.....
.....齐延峰 吴剑峰 公茂琼 曹 勇(36)
- 011049 焦耳-汤姆逊效应对压缩天然气应用影响的分析.....
.....田贯三 江 亿 马一太 杨 昭(41)
- 011051 应用链式硬球模型计算流体的自扩散系数.....佟庆远 高光华 于养信(46)
- 011061 不可逆简单空气制冷循环制冷率密度优化.....周圣兵 陈林根 孙丰瑞(51)
- 011062 有热漏时定常态不可逆卡诺热机功率效率特性.....陈文振 孙丰瑞(56)
- 011063 烟传递的普遍性、同一性与特殊性.....成庆林 刘 扬 项新耀(61)
- 011072 熵增与对称性.....陆建峰 彭晓峰(66)
- 011079 铜银合金比热的分子动力学模拟.....王金照 杨 春 陈 民 过增元(70)
- 011087 昂色格倒易关系在耐火纤维传热研究中的运用.....
.....罗剑峰 余其铮 谭建宇 尚德敏 杨玉顺 谈和平(75)
- 011088 平行平板间泊肃叶流动换热的不可逆热力学分析.....
.....张 瑛 余其铮 李东辉 谈和平(80)
- 011098 从平衡统计热力学论热力学体系的能量公设.....
.....郭平生 华 贲 陈清林 尹清华(85)
- 011099 界面常质量流湍流烟传递.....王松平 陈清林 尹清华 华 贲(91)
- 011102 传热过程中的不可逆性与能量贬值.....徐志明 杨善让 甘云华(98)
- 011104 立方型状态方程多根及物理本质对应的数值算法优化.....李现勇 肖云汉(102)

二. 热力与节能

- 011001 部分煤气化空气预热燃煤联合循环发电系统(PGACC)热力分析.....
.....徐 越 邓世敏 危师让(108)
- 011004 发动机排气余热导热油炉数学模型与检验.....刘俊红 连之伟 顾建明(113)
- 011009 锅炉汽水系统动态过程仿真.....郭喜燕 杨勇平 宋之平(119)
- 011019 内燃机拖动地源热泵系统的实验研究.....
.....刘万福 马一太 杨 昭 刘圣春 苏维诚(127)
- 011024 燃气热泵实验装置中冷热水箱的控制.....赵 鹏 李丽新 马一太(133)
- 011025 基于可用性与可能性的 CCHP 系统热力学分析.....马一太 刘 燕 芦 苇(139)

011026	城市能源系统中天然气耗气量预测分析	刘燕 杨昭 马一太 张世钢	(144)
011028	压缩式两用热泵综合优化研究	张世钢 杨昭 马一太	(149)
011032	燃气机热泵的热电冷三联供系统分析	马一太 谢英柏 杨昭	苏维诚(155)
011033	行波型热声发动机的热力分析与讨论	刘浩 罗二仓	吴剑峰(160)
011040	热、电、冷三联供系统的模糊评价法	卢玫	李美玲(165)
011041	应用烟方法分析排放物对环境的影响	郑莆燕 蔡宁生 肖军	裘放放(171)
011050	吸收循环优化的系统分析方法	隋军	李淞平(179)
011052	一次回风空调系统的烟分析	颜志猛 连之伟	王文(183)
011054	中高温地热热泵系统的理论及实验研究	赵力	张启(189)
011059	直接液体甲醇燃料电池的数值模拟	胡桂林 樊建人	岑可法(194)
011060	采用弱过热蒸汽设备的耗汽量计算	金家善 刘维国 孙丰瑞	耿俊豹(203)
011064	全局过程公用工程系统透平网络优化	何啸为 尹洪超	马海鹏(208)
011065	利用 LNG 冷能的混合工质中低温热力循环开拓研究	高林 王宇 金红光 刘泽龙 蔡睿贤	(213)
011077	混合工质高温水源热泵计算机模拟	李廷勋 郭开华 樊栓狮	王如竹(221)
011078	第二代 PFBC-CC 中试电站初步方案及性能分析	肖军 蔡宁生 章名耀 郑莆燕	(227)
011080	基于烟损最小的精馏塔优化设计	李岩梅 胡仰栋 陈清林 尹清华 华贲	(233)
011084	微型燃气轮机热力系统的设计分析	丰镇平 刘晓勇 张永海 刘莉	(241)
011085	给水加热型联合循环变工况计算方法及性能	张娜	(246)
011086	向心透平稳态全工况性能预测及实验研究	郭新生 谢立军 郭中纬	(253)
011094	质子交换膜燃料电池动力系统变工况模拟	王逊 肖云汉	(262)
011095	热法磷酸生产余热回收的热经济学分析	张心卉 王鑫 史琳 宋耀祖 张冠忠	(267)
011096	能量系统环境烟经济分解协调优化策略	朱雪飞 陈清林 尹清华 华贲	(273)
011097	过程系统烟经济分析优化的能量流结构模型	陈清林 尹清华 华贲 王松平	(279)
011100	CO ₂ 零排放的 IGCC 系统探索研究	林汝谋 段立强 金红光	(287)
011101	新型 IGCC 系统研究与概念设计	段立强 林汝谋 金红光	蔡睿贤(295)
011105	小型湿空气透平(HAT)循环系统	赵丽凤 肖云汉	(303)
011107	超临界水生物质催化气化制氢实验系统与方法研究	郝小红 郭烈锦	(309)
011108	汽轮机电站技术更新的两种典型联合循环系统的烟分析	洪慧 金红光 刘泽龙 蒋洪德 蔡睿贤	(317)
011109	新型外燃式湿空气燃气轮机循环性能研究	赵洪滨 金红光	蔡睿贤(325)
011110	新颖外燃式湿空气燃气轮机循环	金红光 赵洪滨 刘泽龙	蔡睿贤(333)
011113	利用 LNG 冷烟的低温有机工质动力循环分析	王威 张娜	(339)
011114	冷热电三联供系统特性分析与设计优化研究	江丽霞 金红光 蔡睿贤	(345)

- 011115 水煤浆与干粉给料方式两种 IGCC 系统的烟分析.....刘泽龙 金红光 高 林 郝少军 蔡睿贤(354)
- 011119 给水加热型联合循环变工况运行模式及性能比较.....张 娜(361)

三. 制冷循环

- 011002 回热型吸附式空调实际循环热力学分析.....归宇斌 王如竹(367)
- 011005 液氦温区两级 4 K 脉冲管制冷机数值模拟...巨永林 de Waele, A.T.A.M (373)
- 011006 含乙二醇水合物形成条件理论与实验研究.....孙志高 樊栓狮 郭开华 王如竹(378)
- 011007 内燃机车司机室吸附式空调器的实验研究.....姜周曙 王如竹 卢允庄 许煜雄 吴静怡(384)
- 011018 小型制冷装置二氧化碳膨胀机的研究...马一太 魏 东 王景刚 查世彤(389)
- 011020 CO₂ 跨临界循环水—水热泵动态特性研究.....马一太 王景刚 魏 东 查世彤 苏维诚(395)
- 011022 我国房间空调器与家用冰箱的能效等级评价与分析.....马一太 查世彤 李敏霞(401)
- 011029 地下水源热泵的最优化研究.....杨 昭 张世钢 马一太(407)
- 011031 空气源燃气机热泵空调系统的应用研究.....马一太 谢英柏 杨 昭 李丽新(412)
- 011034 油污染对脉冲管制冷机制冷性能的影响.....袁 鵬 闫令文 梁惊涛 巨永林(419)
- 011035 固体吸附制冷系统中的气液回热研究.....王 文 曲天非 邓亚琳 李中华 王如竹(423)
- 011036 吸附式制冷回热过程对运行性能的影响.....吴静怡 王如竹 许煜雄(428)
- 011045 降低热声发动机(制冷机)共振频率的新方法探索.....刘 浩 罗二仓(433)
- 011047 涡流管研究的现状以及对混合工质节流加涡流管复合循环的预测.....曹 勇 吴剑峰 罗二仓 公茂琼 齐延峰 陈光明(438)
- 011048 CO₂ 跨临界循环中气体冷却器的熵产分析.....王侃宏 马一太 王景刚 张嘉辉(443)
- 011055 吸附制冷中的蓄冷研究.....卢允庄 王如竹 姜周曙 吴静怡 许煜雄 李中华(449)
- 011056 可获得低温的新型吸收式制冷机特性...钟永芳 陈光明 王 勤 张绍志(454)
- 011066 高温水蓄冷空调的原理和理论分析(一).....陈则韶 程文龙 胡 芃 戚学贵 方贵银(460)
- 011067 高温水蓄冷空调的原理和理论分析(二).....陈则韶 戚学贵 程文龙 胡 芃 方贵银(467)
- 011071 碳氢化合物/阻燃剂混合工质替代 HCFC22 的研究.....王怀信 李海龙 马利敏(473)
- 011073 二元混合工质 HFC32/125 绝热指数计算模型分析.....谷 波 魏耀文(479)
- 011075 工质配比对自行复叠制冷循环性能的影响.....陈光明 何一坚 季益华(484)

011076 螺杆机组动态仿真(一): 开机过程·····	丁国良 伏 龙 苏祖坚 张春路	(492)
011081 不同倾斜位置的脉管制冷机内自然对流影响的研究·····	何雅玲 吴 明 胡延东 陶文铨 陈钟顺	(499)
011082 蓄冷器和脉冲管尺寸对制冷机性能的影响·····	侯宇葵 周 远 梁惊涛	(504)
011083 60 K 脉冲管制冷机的最优化设计计算···	侯宇葵 巨永林 周 远 梁惊涛	(510)
011089 制冷剂替代物热物性的分子动力学模拟·····	王 文 史 琳	(515)
011111 新型氨吸收式动力/ 制冷复合循环的热力学分析·····	郑丹星 陈 斌 齐 云 金红光	(521)

四. 工质热物性

011008 稠密流体导热系数和粘度计算的新方程·····	何茂刚 刘志刚 阴建民	(527)
011010 一种 R12 替代物的性能分析及实验研究·····	张于峰 张 舸 王建栓 张 战 张觉荣	(532)
011011 制冷工质 PVT 实验系统研制及 HFC-227ea 蒸汽压测量·····	胡 芑 陈则韶 程文龙	(539)
011044 一种新的节能的 HCFC22 替代物-HFC152a/HFC125/HFC32·····	王军荣 刘志刚 何茂刚	(545)
011070 碳氢化合物混合工质的热力学性质研究·····	王怀信 王康迪 李海龙 刘 超 马利敏	(550)
011090 HFC 混合物表面张力的预估方程·····	林 鸿 段远源	(555)
011091 R12 离心式冷水机组替代物的研究·····	王 鑫 史 琳 朱明善 韩礼钟	(561)
011092 适用于整个区域的 HFC-227ea 状态方程·····	段远源 徐建锋	(566)
011093 HCFC-141b 气体水合物熔解热的 DSC 测试·····	梁德青 郭开华 樊栓狮 王如竹	(572)
011103 面向流程模拟体系的通用闪蒸过程算法的研究·····	李现勇 肖云汉	(576)
011117 RS/6000 机群系统中分子动力学并行算法的研究·····	吴江涛 刘志刚 何 戈 董小社	(584)

五. 环境及其它

011017 百瓦级熔融碳酸盐燃料电池堆研制·····	于立军 曹广益 朱新坚 田子平	(590)
011023 工业窑炉燃煤烟气净化装置的研究·····	郭 斌 马一太	(595)
011039 液化石油气蒸汽爆炸的模拟实验研究·····	林文胜 顾安忠 鲁雪生	(601)
011053 绝热毛细管壅塞流量特性关联·····	张春路 丁国良	(606)
011057 空调冷负荷的人工神经网络预测分析·····	吴 杰 陈光明	(611)
011106 熔融碳酸盐燃料电池与透平集成发电系统性能分析·····	杨 华 肖云汉	(617)
011112 电弧加热发动机的实验研究·····	陈黎明 赵文华 刘岩松 党道远	(623)
011116 海尔 MRV 空调机的技术介绍·····	张晓兰	(629)
011120 流体压力张缩真空囊式飞行汽车·····	邵振麒	(636)

工程烟传递及其评价准则*

项新耀

大庆石油学院

(0335) 8050046 E-MAIL: XIANGXINYAO@SINA.COM

摘要 在阐述工程烟传递的概念及其特点的基础上, 探讨了不同形式烟的转换过程的评价准则, 稳态与非稳态烟传递过程的评价准则。给出了各评价准则的定义式或表达式, 并对其工程意义作了必要的阐述。

关键词 烟 烟传递 评价准则

自上世纪80年代中SOMA. J提出烟传递概念以来^[1], 烟传递问题的研究, 作为烟分析研究延伸和深入的一个新方向, 很快引起一些研究者的兴趣和关注。迄今, 对不同形式能量烟的传递和转换、烟传递方程组的建立及求解方面的研究均取得了一定进展^{[2] [3]}。

烟传递现象是同时受热力学定律和传递学规律支配的复合现象, 至于发生于生产、工艺系统中的工程烟传递, 定然还会受时空条件的严格约束。基于此, 对工程烟传递过程的描述, 不仅要借助于正确反映这类现象行为特征的数学模型, 而且还要建立起科学评价传递过程特性指标的基本准则。如上所述, 烟传递数模的建立工作已有所进展, 但对描述过程的评价准则未见论及。本文试从研究工程烟传递的目的及其特点入手, 探讨建立几种典型的工程烟传递基本评价准则。为叙述方便, 下文中把不同形式烟之间的转换与传递统称为烟传递。

1. 两类烟传递

烟传递是与人类需求和生产活动密切相关且又极为普遍的现象。物质世界即是能量世界。烟作为一种有特定含意的能量, 来源于某种“势场”, 其本质乃是势场中特定势差的量度。自然, 势差也是烟传递的动力。由此可以说, 凡是有势差存在的地方就有烟传递。或者说, 能量的传递必定伴随着烟传递。

为了对大量的普遍的烟传递现象加以研究, 可以将其分为自然烟传递与工程烟传递两大类。区分的依据是势场或势差的来源和性质。

1.1 自然烟传递

由自然界存在的势场引起的烟传递称之为自然烟传递。显然, 这类烟传递来自于自然力的作用, 如重力、风力、天体间的引力等。自然烟传递现象与人类的生存环境有莫大关系。可以说人类对能资源的利用, 本质上就是通过自然烟的转换和传递来实现的。自然烟传递的研究涉及天文学、气象学、地质学、海洋学等众多门类学科, 是一个待研究的且有相当难度的大课题。

1.2 工程烟传递

由人类的工程行为产生的势场引起的烟传递称之为工程烟传递。它与自然烟传递的

* 国家重点基础研究发展规划项目(G20000263)资助

基本区别是:工程烟传递是“人之所为”,而自然烟传递则是非人所为。典型的工程烟传递现象如:燃料燃烧-化学烟转换为热烟,燃料电池-化学烟转换为电烟,温差传热-热烟传递,管内流动-动烟传递,等等。有必要指出,与上述烟传递过程相对应的是不同形式能量之间的转换和传递,但二者有质的区别:能量传递的基本规律是能量守恒,烟传递的基本规律是能质蜕变规律。可以说烟传递是关于能量传递的深层次描述。

2. 工程烟传递的特点及分类

工程烟传递是烟传递领域中的一个特殊门类,它与自然烟传递有其鲜明的特点:

(1) 引发工程烟传递的“势场”,均是由某种工程手段构造而成的,因而具有恒定性、规律性和可控性的特点。一般来说,工程势源是恒定不变的,除非提供势源的工程手段发生变化;势场中的参量分布是有规律的,因而可以采用恰当的数学方法加以描述;在认识其规律以及规律与势场关系的基础上,可以采用变更工程手段或改变某些参量的方法,实施对势场的控制、调节。简言之,工程烟传递的势场,既是可以作数学描述,又是可以控制的。显然,自然烟传递势场,不仅数学描述困难(甚至不可能),欲实施控制的难度也极大。

(2) 构成工程烟传递的势场中多势场较为普遍,单势场比较少见。这是因为由设备、工艺环节组成的能量系统,一般至少有两个以上的强度量(如温度、压力、浓度、亲合势等)势场参予作用。如即使最简单的传热过程中的烟传递,也有与固体壁面进行对流换热的流速场(来自于流体压力场的势场)、流体及固体壁中的温度场。至于发生在复杂的能量和物质传递过程中的烟传递,如稠油开采中的蒸汽驱油或火烧油层中的烟传递,势场多至四、五个^[4]。如何处理计算多势场作用的烟传递问题,应是工程烟传递研究中一个重点。

(3) 无论何种工程烟传递问题,都是受一定的空间、时间要求的约束,有些甚至受时空条件的严格限制。这是因为置于工程特殊环境中的烟传递,必须满足生产设备或系统的工艺条件、生产速率的要求,否则就会造成能(烟)源的浪费和生产成本的增高。如炉内燃料燃烧,是由燃料的化学烟向燃烧产物热烟的转换就是这一典型的例子。显然,这种烟转换不仅有炉膛容积的限制,还有一定燃烧速率的要求,以保证产生必须的热量。离开炉膛容积、燃烧速率来研究炉内的烟传递,那就毫无意义。

概括起来说,工程烟传递问题是一类由工程设计设定、受时空条件约束,且常由多势场参与作用的特定条件下的烟传递。

基于工程烟传递是发生于一个或多个物理量场中的烟传递,可以将其按场中各点物理量值与时间的关系分为两大类:

① 稳态烟传递 发生于场中各点物理量的值不随时间变化的稳定场中的烟传递。如在稳定工况下的炉膛内的烟传递、恒定操作条件下的热设备内的热烟传递等。

② 非稳态烟传递 发生于场中各点物理量的值随时间变化的不稳定场中的烟传递。通常设备或系统中启、停过程或事故处理过程中进行的烟传递都是非稳态烟传递。

3. 烟转换过程的评价准则

工程上不同形式烟之间的转换甚为普遍,但通常都是在特定的且恒定的条件下进行的。往往失去这些条件转换随即停止。由此可以认为,烟转换基本上都是在稳态下进行的。严格地说,也存在非稳态的烟转换,但多数发生在近平衡区,即局域平衡区内。为此,以下仅讨论稳态下的烟转换。

工程烟转换有以下特点:

- (1)均是在工程或生产所要求的确定空间内进行的;
- (2)转换速率须达到设计或生产规定的要求;
- (3)转换后的烟值总是小于转换前的烟值。

以上特点可用来作为建立评价烟转换准则的依据。

为便于定义烟转换评价准则,现以一个引发烟转换的物理量(数量)场S为对象。S场中必存在gradS,从而形成一个烟流矢量E,对于场中某点M,有

$$E(M)=f(-\text{grad}S)$$

建议采用以下三个烟转换准则:

- (1) 烟转换(或烟产)强度 E_{cv}

E_{cv} , 即单位时间由单位体积内烟转换生成的烟量, $W(\text{烟})/m^3$ 。

不难看出, 烟流矢量场中点M处的烟转换强度即是该点的散度, 即

$$E_{cv}(M)=\text{div}E(M)=\text{div}[f(-\text{grad}S)] \quad (1)$$

点M的烟转换强度的计算式为:

$$E_{cv}(M)=\nabla \cdot E \quad (2)$$

式中: ∇ 为哈密尔顿算子。

若是一个烟流均匀分布的烟转换场, 则有:

$$E_{cv}=\sum E_i/V \quad (3)$$

式中: E_i 、 V —分别为场中*i*域的烟流和全域的体积。

- (2) 熵产强度 S_{gv}

S_{gv} , 即单位时间在单位体积内伴随着烟的转换而引起的熵产, $kJ/k \cdot m^3$ 。定义式为:

$$S_{gv}=\sum S_{g,i}/V \quad (4)$$

式中: $S_{g,i}$ —场中*i*域的熵产, kJ/k ;

V —全域的体积, m^3 。

对于某些烟转换过程, 如在一定空间内进行的化学反应, 以反应熵产强度作为烟转换强度的评价准则比烟转换强度更为方便。

须说明, 熵产强度是间接表示烟转换强度的准则, 只有在同一反应过程且反应浓度一定的条件下, 熵产越小, 烟转换强度越大的结论才成立。

- (3) 烟转换率 E_{cr}

E_{cr} , 即转换后的烟值与转换前的烟值的百分比。即

$$E_{cr}=E_2/E_1 \cdot 100\% \quad (5)$$

式中: E_1 , E_2 —分别表示转换前、后的烟值。

对于某些转换过程, S_{gv} 与 E_{cr} 可以任选。

4. 稳态烟传递的评价准则

工程上大量的的是稳态烟传递。无论是一维、二维、三维稳态烟传递, 其评价准则应该是一样的。对于稳态烟传递, 建议采用以下评价准则:

- (1) 烟流密度 E_{ts} , 为单位时间通过单位面积传递的烟量, w/m^2 , 或 kw/m^2 。

烟流矢量场中某点M处的烟流密度的定义式为:

$$E_{ts}(M)=\lim_{\Delta S \rightarrow M} \Delta E(\Delta S)/\Delta S$$

对于二维烟传递, 有

$$E_{ts}(M)=E_{ts}(M_x)+E_{ts}(M_y) \quad (6)$$

对于三维烟传递, 有

$$E_{ts}(M)=E_{ts}(M_x)+E_{ts}(M_y)+E_{ts}(M_z) \quad (7)$$

式中: $E_{ts}(M_x)$ 、 $E_{ts}(M_y)$ 、 $E_{ts}(M_z)$ 分别为M点处X、Y、Z三个方向上的烟流密度矢量。

式(6)、式(7)均为矢量和。

对于一维烟传递, 有

$$E_{ts} = \sum E_i / \Delta S = E / \Delta S \quad (8)$$

式中: E_i 、 E 分别为—维方向上*i*域上的烟流量和全域 ΔS 上的总烟流量。

(2) (线性) 烟流密度递降率 ρ_e , 为沿烟流方向单位长度上的烟流密度的降低值, 简称烟降率, w/m^2 或 w/m^3 。

烟流矢量场中M点处的烟降率定义式为:

$$\rho_e(M) = \lim_{L \rightarrow M} \Delta E(\Delta L) / \Delta L \quad (9)$$

一般情况下, 可取平均烟降率, 即

$$\rho_e = \Delta E / \Delta L \quad (10)$$

烟降率 ρ_e 为标量。对于二维、三维烟传递, 可分别求出各个坐标上的烟降率 ρ_{ex} 、 ρ_{ey} 、 ρ_{ez} 用来评价不同方向上烟流密度递降状况。

任意域上的稳态烟传递, 求出了烟流密度 E_{ts} 和烟降率 ρ_e , 即可对该域上的烟传递作出完整的描述。

5. 非稳态烟传递的评价准则

发生在不稳定物理量场中的非稳态烟传递, 在工程上也常有所见, 如锅炉启动、停炉过程炉膛内、炉墙中的烟传递, 稠油热驱过程中油层初始状态和驱动前沿等。一般说来, 工程上的非稳态工况最终仍会趋向稳态。所以对非稳态烟传递的研究, 常常要求计算由非稳态过渡到稳态所需的时间, 或经过某段时间, 场内形成何种烟流密度分布。二者归结起来都是要借助于场内烟流密度随时间变化速率这一指标, 而某些时候也需要知道烟降率随时间的变化率。建议非稳态烟传递采用以下二个评价准则:

(1) 烟流密度变化速率 ω , 即单位时间烟流密度的变化量, $w/m^2 \cdot s$ 或 $J/m^2 \cdot s^2$ (s-秒)。

烟流矢量场中某点M处的烟流密度变化速率定义式为:

$$\omega(M) = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \Delta E_{ts} / \Delta \tau = dE_{ts} / d\tau \quad (11)$$

烟流密度的平均变化速率可表示为:

$$\omega(M) = \Delta E_{ts(1-2)} / \Delta \tau_{(1-2)} \quad (12)$$

烟流密度变化速率的大小显示了烟流场由非稳态趋向稳态的能力, 其大小主要取决于工程对烟传递的要求, 如增强还是削弱烟传递。

(2) 烟降率变化速率 Ω_e , 即单位时间烟降率的下降量, $w/m^3 \cdot s$ 或 $J/m^3 \cdot s^2$ 。

烟流矢量场中M点处的烟降率变化率 Ω_e 的定义式为:

$$\Omega_e(M) = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \Delta \rho_e / \Delta \tau = d\rho_e / d\tau \quad (13)$$

烟降率的平均变化率为:

$$\Omega_e(M) = \Delta \rho_{e(1-2)} / \Delta \tau_{(1-2)} \quad (14)$$

烟降率变化率 Ω_e 主要受传递介质性质的影响, 而烟流密度变化率 ρ_e 除受介质的影响外, 还受烟源状况的影响。

6. 结论

(1) 工程炯传递是一种基于工程要求因而受时空条件约束而又可控的炯传递。对此类特殊的炯传递有必要建立评价其传递特性的系列准则。

(2) 对于不同形式炯的转换过程, 建议采用炯转换强度、炯转换率作为基本评价准则, 某些情况下也可采用熵产强度准则。

(3) 对于稳态炯传递, 建议采用炯流密度、炯降度作为基本评价准则。

(4) 对于非稳态炯传递, 建议采用炯流密度变化速率、炯降率变化速率作为基本评价准则。

参考文献

- [1] SOMA J. EXERGY TRANSFER: A NEW FIELD OF ENERGY ENDEAVOR. ENERGY ENGINEERING, 1985, 82(4)。
- [2] DUNBAR W R, LIOR N AND GAGGIOLI A. THE COMPONENT EQUATION OF ENERGY AND EXERGY JOURNAL OF ENERGY RESOURCES TECHNOLOGY, 1992, 114(1)。
- [3] 王松平, 能量及炯传递和转换规律的研究, 华南理工大学学位论文, 1998. 4。
- [4] XIANG XINYAO, CHENG QINGLIN, THE EXERGY TRANSFER EQUATION AND DRIVE WORK IN STEADY-STATE REGION OF SITE COMBUSTION DRIVE OIL TAIES'97, BEIJING, JUNE, 1997。

应用偏心因子和构形因子预测化合物的聚集活性参量

梁燕波

童景山

(徐州师范大学化学系, 徐州, 221009)

(清华大学化学工程系, 北京, 100084)

摘 要 本文主要是基于分子聚集理论, 运用了两个特性因子来预测化合物的分子聚集活性参量

关键词: 分子聚集理论, 活性参量, 偏心因子和构形因子

一、引言

我们知道, 各种化合物都具有它们所固有的、多方面的(包括物理的、化学的和生物的特性)结构性质, 物质的这些结构性质如果被人们深入了解和掌握, 并对其进行开发利用, 那么, 肯定会产生很大的经济和社会效益。近 20 年来本人在分子科学领域进行了广泛的研究, 深深地体会到这一点, 已经初步看到, 分子聚集理论已开始在各个领域, 包括物理、化学和生物等方面, 起到不可取代的重要作用, 它和其它基础理论一样, 在今后的科学技术发展中必将发挥其应用的作用。

二、分子聚集型状态方程和聚集参量的预测

1. 分子聚集型 vdW 方程

基于分子聚集模型应用统计力学方法可推导出如下对应态形式的 vdW 方程:^[1]

$$p_r = \frac{(1-c)}{j_c} \cdot \frac{1}{\zeta_c} \cdot \frac{T_r}{V_r} (1-4\eta)^{-1} - \frac{3}{V_r^2} \quad \eta = \frac{0.083333}{V_r} \quad (1)$$

其中

$$c = (1-j_c) \exp[(\beta^* + \delta^* - h)(\frac{1}{T_r} - 1) + (\frac{3C^*}{2} + 1)(\ln \frac{1}{T_r})] \quad (2)$$

式中, j_c 为临界态分子聚集函数, $j_c = Z_c / \zeta_c$, $\zeta_c = \frac{3}{8}$ (vdW 状态方程的理论临界压缩

因子); β^* 为分子最小位能系数, $\epsilon_0 = -(i-1)\beta^* kT_c$; δ^* 为内压系数, $p_{irr} = \delta^* p_r / T_r$, 在计算

过程中, 为了简便起见, 此处将 $\beta^* + \delta^*$ 近似取 1; $3C^*$ 为分子聚集参量, 即单(体)分子形成

聚集体分子时所失去的外自由度数， h 为 Clapeyron 蒸汽压方程常数，即

$$p_r = \exp[h(1 - \frac{1}{T_r})]$$
，其中 $h = \frac{T_{br} \ln p_c(atm)}{1 - T_{br}}$ ， $T_{br} = T_b / T_c$ (T_b 为正常沸点，K)，或表示为

$h=5.3727(1+\omega)$ (ω 为偏心因子)。

2. 分子聚集参数(3C*)₀的预测方法

首先把式(1)应于用 $T_r=0.7$ 的条件下，即

$$\left[p_r = \frac{(1-c)}{j_c} \cdot \frac{1}{\zeta_c} \cdot \frac{T_r}{V_r} (1-4\eta)^{-1} - \frac{3}{V_r^2} \right]_{T_r=0.7}$$
 (3)

由此可知，其中 p_r 和 V_r 可分别由两个特性参数，即偏心因子 ω (acentric factor)^[2]和构形因子 ζ (Configuration factor)^[3]来确定：

$\omega = -\log(p_r)(T_r = 0.7) - 1.000$ (4)

$\zeta = -\ln(V_{ri})^{2/3}(T_r = 0.7) - 1.400$ (5)

其中， $p_r=p/p_c$ 为对比压力，而 $V_{ri} = V / (\frac{RT_c}{p_c}) = V_r Z_c$ 为理想对比体积。

计算步骤：先查得 ω 和 ζ 数据，并分别由式(4)和式(5)求得 $T_r=0.7$ 条件下的 p_r 和 V_r 值，然后将它们代入式(1)求得聚集度数 C ，再根据式(2)即可从中求得 $T_r=0.7$ 条件下的(3C*)₀值。表 1 中已给出 120 多种化合物的(3C*)₀数据，供读者参考。

表 1 各种物质标准态($T_r=0.7$)下的聚集参量

物质名称	分子式	(3C*) ₀	物质名称	分子式	(3C*) ₀
氩	Ar	11.16	F-113	C ₂ F ₃ Cl ₃	13.70
氖	Ne	11.36	F-114	C ₂ F ₄ Cl ₂	15.72
氪	Kr	11.46	F-142	C ₂ H ₃ F ₂ Cl	16.28
氙	Xe	11.66	氟苯	C ₆ H ₅ F	15.16
氧	O ₂	11.80	氯苯	C ₆ H ₅ Cl	15.47
氮	N ₂	12.59	溴苯	C ₆ H ₅ Br	15.46
一氧化氮	NO	18.59	碘苯	C ₆ H ₅ I	15.47
一氧化碳	CO	13.21	甲醇	CH ₄ O	19.81
氯气	Cl ₂	12.75	乙醇	C ₂ H ₈ O	20.43
氯化氢	HCl	12.14	正丙醇	C ₃ H ₈ O	20.91
硫化氢	H ₂ S	13.47	异丙醇	C ₃ H ₈ O	21.17
氧化亚氮	N ₂ O	13.92	异戊醇	C ₅ H ₁₂ O	20.13
二氧化碳	CO ₂	15.13	甘油	C ₃ H ₈ O ₃	39.50

续

物质名称	分子式	(3C*)。	物质名称	分子式	(3C*)。
二氧化硫	SO ₂	15.78	二甘醇	C ₄ H ₁₀ O ₃	31.58
水	H ₂ O	16.77	三甘醇	C ₆ H ₁₄ O ₄	31.87
氨	NH ₃	15.36	甲醚	C ₂ H ₆ O	16.21
甲烷	CH ₄	11.58	乙醚	C ₄ H ₁₀ O	15.77
乙烷	C ₂ H ₆	13.65	丙醚	C ₆ H ₁₄ O	17.62
丙烷	C ₃ H ₈	14.58	甲乙醚	C ₃ H ₈ O	14.96
环丙烷	C ₃ H ₆	16.25	二苯醚	C ₁₂ H ₁₀ O	18.18
正丁烷	C ₄ H ₁₀	14.73	甲醛	CH ₂ O	15.81
异丁烷	C ₄ H ₁₀	15.27	乙醛	C ₂ H ₄ O	15.10
环丁烷	C ₄ H ₈	14.55	丙酮	C ₃ H ₆ O	15.18
正戊烷	C ₅ H ₁₂	14.76	甲乙酮	C ₄ H ₈ O	15.95
异戊烷	C ₅ H ₁₂	15.15	乙烯酮	C ₂ H ₂ O	14.60
正己烷	C ₆ H ₁₄	15.61	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	16.54
环己烷	C ₆ H ₁₂	15.12	丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	18.90
正庚烷	C ₇ H ₁₆	17.10	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	27.78
正辛烷	C ₈ H ₁₈	17.67	硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	26.85
正壬烷	C ₉ H ₂₀	18.27	苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	20.40
正癸烷	C ₁₀ H ₂₂	18.39	甲酸甲酯	C ₂ H ₄ O ₂	15.35
正十一烷	C ₁₁ H ₂₄	18.66	甲酸乙酯	C ₃ H ₆ O ₂	15.85
正十二烷	C ₁₂ H ₂₆	19.14	甲酸丙酯	C ₄ H ₈ O ₂	16.42
正十三烷	C ₁₃ H ₂₈	19.95	乙酸甲酯	C ₃ H ₆ O ₂	16.49
乙烯	C ₂ H ₄	12.13	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	17.11
丙烯	C ₃ H ₆	13.64	乙酸丙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	17.47
1-丁烯	C ₄ H ₈	15.01	丙酸甲酯	C ₄ H ₈ O ₂	16.90
2-丁烯(反)	C ₄ H ₈	14.87	丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	17.71
2-丁烯(顺)	C ₄ H ₈	14.88	丁酸甲酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	17.44
异丁烯	C ₄ H ₈	14.85	水杨酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₃	19.76
丙二烯	C ₃ H ₄	16.08	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	23.38
1、3-丁二烯	C ₄ H ₆	14.53	甲胺	CH ₅ N	20.05
乙炔	C ₂ H ₂	13.69	乙胺	C ₂ H ₇ N	15.98
丙炔	C ₃ H ₄	15.64	乙二胺	C ₂ H ₈ N ₂	19.15
苯	C ₆ H ₆	14.94	正丁胺	C ₄ H ₁₁ N	17.94
甲苯	C ₇ H ₈	15.66	环己胺	C ₆ H ₁₃ N	15.74

续

物质名称	分子式	(3C*)。	物质名称	分子式	(3C*)。
苯乙烯	C ₈ H ₈	16.24	丙烯酰胺	C ₃ H ₅ NO	20.18
邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	16.87	间苯二酚	C ₆ H ₆ O ₂	17.61
间二甲苯	C ₈ H ₁₀	16.75	对苯二酚	C ₆ H ₆ O ₂	19.80
对二甲苯	C ₈ H ₁₀	16.70	邻苯二酚	C ₆ H ₆ O ₂	20.33
三氯甲烷	CHCl ₃	17.15	硝基乙烷	C ₂ H ₅ NO ₂	17.38
氯甲烷	CH ₃ Cl	14.21	一乙醇胺	C ₂ H ₇ NO	23.64
氯乙烷	C ₂ H ₅ Cl	15.68	二乙醇胺	C ₄ H ₁₁ NO ₂	31.28
氟乙烷	C ₂ H ₅ F	16.94	三乙醇胺	C ₆ H ₁₅ NO ₃	32.83
全氟丁烷	C ₄ F ₁₀	17.01	环氧乙烷	C ₂ H ₄ O	14.95
氯乙烯	C ₂ H ₃ Cl	12.82	四氢呋喃	C ₄ H ₈ O	14.15
氟乙烯	C ₂ H ₃ F	14.55	萘	C ₁₀ H ₈	16.96
三氯乙烯	C ₂ HCl ₃	14.72	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	17.60
1,2-二氯乙烯(反)	C ₂ H ₂ Cl ₂	15.87	甲硫醇	CH ₄ S	13.21
1,2-二氯乙烯(顺)	C ₂ H ₂ Cl ₂	15.65	乙硫醇	C ₂ H ₆ S	15.02
四氯化碳	CCl ₄	14.59	甲硫醚	C ₂ H ₆ S	14.42
二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	16.61	乙硫醚	C ₄ H ₁₀ S	16.67

三、分析讨论

表 1 中给出的聚集参量数据有其广泛的用途, 首先基于聚集型状态方程, 引入(3C*)。数据后即可直接求算各个温度下的 p、V、T 数据, 这对流体热物理性质, 包括流体相平衡数据等的计算是非常有用的, 更值得注意的是, 根据上述方法计算的(3C*)。值, 可用来判别和了解物质的聚集活性强度, 以及物质的功能用途。实践表明, 对于研究开发各种医药以及工程材料的用途、不仅有重要的参考价值, 而且也有其理论指导意义。总的来说, 本文为医药学和材料科学等领域提供了一种有效的理论分析和鉴别化学物质活性的方法。

参 考 文 献

- [1] 童景山, 分子聚集理论及其应用, 北京, 科学出版社, 1999
- [2] 童景山, 流体的热物理性质, 北京, 中国石化出版社, 1996
- [3] 童景山, 工程热物理学报, 1985, 6 (4): 301-307
- [4] 卢焕章, 石油化工基础数据手册, 北京, 化学工业出版社, 1982
- [5] 王箴, 化工辞典, 第三版, 北京, 化学工业出版社, 1995
- [6] Vargaftik, N B, Tables on Thermophysical Properties of Liquids and Gases, Second Edition, New York, Hemisphere Publishing Corporation, 1975
- [7] 马沛生等, 石油化工基础数据手册 (续编), 北京, 化学工业出版社, 1993

基于化合物的分子聚集活性 研究开发有机物料的用途

童景山

(清华大学化工系, 北京, 100084)

摘 要 本文运用分子聚集理论分析各种有机化合物的分子聚集活性, 并基于理论预测的活性参量考察工程材料的用途

关键词: 有机物料 分子聚集材质活性 材料科学

一、引言

近几年来我们应用分子聚集理论对各类物料的聚集活性进行广泛研究, 发现各种物料的聚集活性随其物质结构形式和复杂性的不同而大不一样, 即使对同系物也是如此。现根据各种物质的活性参量大小(物质固有的一种性质), 把物料分成如下几大类:

聚集活性参量为 $(3C^*)_{cp} < 10$ 的物料, 有量子气体, 包括 He-3、He-4、H₂、HD、D₂、T₂ 等; 惰性气体, 如 Ar、Kr、Xe 和简单气体、如 O₂、N₂、CO、CH₄ 等; 以及碱金属, 如 Li、Na、K、Rb、Cs 等。此类物料划分的依据, 可参看文献[1]论述。

上述这些物料在工程上有何用途, 人们早就有一定的了解, 故本文暂且不再多说。

本文拟对一些强活性的有机化合物进行阐述, 我们把聚集活性参量在 $10 < (3C^*)_{cp} < 20$ 范围的物质, 称为强活性材料, 而在 $20 < (3C^*)_{cp} < 30$ 范围的物质, 称为很强活性材料, 对 $(3C^*)_{cp} > 30$ 的物质, 则称之为特强活性材料。

上述仅仅是我们多年来的实践经验体会; 为了对各种物料的分子聚集活性强弱进行对比, 以便明确其用途而作此种分类。对每一类举出若干典型实例并对其用途作适当介绍, 这样有利于人们对此有更深刻的理解。

下面先对物质活性参量和理论预测方法作一简单介绍。

二、物质的活性参量方程

1. 分子聚集型 CS-vdW 方程

基于分子聚集模型, 应用统计力学方法可推导出如下形式的 CS-vdW 方程^[1]:

$$p_r = \frac{(1-c)}{j_c} \cdot \frac{1}{\zeta_c} \cdot \frac{T_r}{V_r} \cdot \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3} - \frac{3.852451}{V_r^2} \quad \eta = \frac{0.130444}{V_r} \quad (1)$$

其中

$$c = (1 - j_c) \exp[(\beta^* + \delta^* - h)(\frac{1}{T_r} - 1) + (\frac{3C^*}{2} + 1) \ln \frac{1}{T_r}] \quad (2)$$

式中 j_c 为临界态分子聚集函数, $j_c = Z_c / \zeta_c$, $\zeta_c = 0.358956$ (ζ_c 为 CS-vdW 方程理论临界压缩因子); β^* 为分子最小位能系数, $\varepsilon_o = -(i-1)\beta^* kT_c$; δ^* 为内压系数, $p_{inr} = \delta^* p_r / T_r$; 在计算时, 为了简便起见, 此处将 $\beta^* + \delta^*$ 近似取 1; $(3C^*)$ 为分子聚集参数, 即单(体)分子形成聚集体分子时所失去的外自由度; h 为 Clapeyron 蒸汽压方程常数, $p_r = \exp[h(1 - \frac{1}{T_r})]$, 其中 $h = \frac{T_{br} \ln p_c (atm)}{(1 - T_{br})}$, $T_{br} = T_b / T_c (T_b - \text{正沸点, K})$, 或表示为 $h = 5.3727(1 + \omega)$ (ω -偏心因子)。

2. 物质的活性参量方程的推导

首先基于下列临界态特性关系式

$$(\frac{\partial p_r}{\partial T_r})_{sat} = (\frac{\partial p_r}{\partial T_r})_{V_{r,c}} \quad (3)$$

在式(3)右边代入对比态聚集型 CS-vdW 方程,即式(1),而左边代入 Clapeyron 蒸汽压方程,结果可求得下列方程:

$$\frac{(3C^*)_{cp}}{2} = \frac{Kh - 1}{(j_c^{-1} - 1)} + h - 2 \quad (4)$$

式中, $K=0.206081$ (理论推算值)

根据上述方程原则上可以计算出任何物质的 $(3C^*)_{cp}$ 值, 只要有可靠的临界参数 (p_c 、 T_c 、 Z_c) 及正常沸点 T_b 的数据。 $(3C^*)_{cp}$ 数值大小表示物质的分子聚集活性的强弱, 即 $(3C^*)_{cp}$ 越大, 其活性越强。故 $(3C^*)_{cp}$ 也称为活性参量。

本文运用上述的物料活性参量的理论预测法对 30 多种有机物的 $(3C^*)_{cp}$ 进行推算, 在计算过程中这里是取用物质的两个特性参数, 即 Z_c 和 ω 。表 1 中列出计算结果。另外, 还对各种材料现已在工程上取得某些用途给出说明, 以便进行对照。从表中可以看出, 凡是 $(3C^*)_{cp} < 20$ 的材料, 一般可作为萃取剂、致冷剂、乳化剂以及麻醉剂等, 此类材料在各个领域中应用很广泛。对于 $(3C^*)_{cp} > 20$ 的物料, 可作为塑料、合成橡胶, 人造革等的增塑剂, 胶粘剂、香料的溶剂和固定剂, 也可用于制乳化剂和各种表面活性剂等。对于 $(3C^*)_{cp} > 30$ 的物料, 例如可用作纺织品、化妆品等的增溶剂、树脂、橡胶等的分散剂、矿物的浮选剂, 液化燃料的抗冻剂、以及明胶、动物胶、乳酪、聚乙烯醇等的不溶粘结剂及人造丝的阻缩剂等。

从表中各种物料的活性参量及其在工程上的用途来看, 两者之间基本上能反映其本质规律, 即各个材料基于其活性强度, 能发挥其应有的功能作用。

表 1 一些有机材料的活性参量和材料的用途

物质名称	分子式	正常物态 ^①	活性参量	材料的用途
三氯乙烯	C_2HCl_3	液态	10.97	主要用作脂肪、油、石蜡等的萃取剂，也可用作冷冻剂、杀虫剂和麻醉剂等
二氯甲烷	CH_2Cl_2	液态	10.99	作为脂肪和油的萃取剂，也用作醋脂纤维溶剂、牙科局部麻醉剂、冷冻剂和灭火剂等。
二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	液态	11.53	用作低温萃取剂、冷冻剂并用于配制清漆和橡胶溶液等。
正己烷	C_6H_{14}	液态	12.17	用作溶剂，特别适用于萃取植物油。
硝基乙烷	$C_2H_5NO_2$	液态	12.66	用作硝酸纤维素、醋酸纤维素、树脂、蜡、脂肪和染料等的溶剂和火箭的燃料，也用于有机合成。
正庚烷	C_7H_{16}	液态	12.91	用作测定辛烷值的标准，并可用作溶剂、麻醉剂等。
糠醛	$C_5H_4O_2$	液态	13.41	用于制合成树脂、清漆等，并用作防腐剂和香烟香料等，它也是优良的溶剂，可用于精炼石油、精制润滑油、提炼油脂和溶解硝酸纤维素等，还是制药和多种有机合成的原料。
正丁胺	$C_4H_{11}N$	液态	14.31	用作裂化汽油防胶剂、石油产品添加剂，相片显影剂，也用于制乳化剂、杀虫剂、治疗糖尿病药物等。
环己胺	$C_6H_{13}N$	液态	14.47	用于合成脱硫剂、腐蚀抑制剂、硫化促进剂、乳化剂、抗静电剂、胶乳凝聚剂、石油产品添加剂、阻蚀剂，杀菌剂、杀虫剂等。
丙烯酸	$C_3H_4O_2$	液态	15.05	用于制丙烯酸树脂，该树脂可用于制造具有能量转换功能的“人工肌肉”，也可用于其他有机合成。
甲 醇	CH_4O	液态	15.10	用作有机物的萃取剂和酒精的变性剂、可用于制造农药和混合燃料溶剂等。
乙二胺	$C_2H_8N_2$	液态	15.16	用于制染料、橡胶硫化促进剂，药物等，也用作清蛋白、纤维蛋白等的溶剂。
丙烯酰胺	C_3H_5NO	晶态	16.45	其聚合物或共聚物用作化学灌浆物料、土壤改良剂，絮凝剂、纤维改性剂、胶粘剂和涂料等。
丙烯醇	C_3H_6O	液态	16.65	一般用于制塑剂，树脂和药物等。
异丁醇	$C_4H_{10}O$	液态	16.93	用于制增塑剂，防老剂，果子精油，人造麝香和药物，并用作溶剂。
苯甲酸	$C_7H_6O_2$	晶态	16.99	主要用于制苯甲酸钠防腐剂，并且用于制杀虫剂、媒染剂、增塑剂和香料等。
异戊醇	$C_5H_{12}O$	液态	17.40	用作溶剂和有色金属矿物浮选剂、也用于制各种药物等。
间苯二酚	$C_6H_6O_2$	晶态	(18.57) ^②	用于制染料、塑料、合成纤维和药物等。
正癸醇	$C_{10}H_{22}O$	液态	18.95	是强还原剂。用作收敛剂，并用于制药物，染料等。
邻苯二酚	$C_6H_6O_2$	晶态	(19.48) ^②	用于制润滑油添加剂、增塑剂和胶粘剂等。
水杨酸	$C_8H_8O_3$	液态	(19.69) ^②	常用于饮食品、牙膏、化妆品的香料，也用作制止痛剂、杀虫剂和擦光剂等。
甲酯				
一乙醇胺	C_2H_7NO	液态	20.29	用于除去天然气和石油气中的酸性气体，也用于制非离子型洗涤剂、乳化剂和药物等。