

中国工程热物理学会

工程热力学学术会议文集

一九八九年十月

目 录

通用导数压缩性系数 Z_p 和 Z_T	徐 忠 刘云飞	1-1
含氢混合物气液相平衡计算的对应态方法	刘云飞 徐 忠	1-7
化工机械实际气体焓参数的新关联式	李斯特 李 黎	1-13
多元电解质水溶液的焓值算法	任宝山	1-19
应用分子聚集型状态方程计算液体的内压和表面张力		
.....童景山 程梅兰 李 辉		1-25
分子聚集维里状态方程及极性气体分子缔合平衡常数及缔合焓方程的提出		
.....童景山 张 建 程梅兰		1-31
高压液体热导率的测试和液体状态方程在热导率数据关联中之应用		
.....童景山 张小勇 程梅兰		1-37
用Burnett方法测量气体的压缩因子	何志迈 王怀信 李秀燕	1-43
一个新的液体状态方程	李志旺 严家驊	1-49
用形状因子法对应状态原理研究流体的热力学性质		
.....罗瑞贤 陈露璠		1-55
范德华体积与正常沸点下液体的摩尔体积	刘国杰 贺网兴	1-61
渗碳气氛平衡成分简化计算方法	尚德敏 严家驊	1-67
利用微扰理论建立一个新的实际气体比热计算式		
.....郭健翔 赵冠春		1-73
流动式高压气体比热实验台的建立	郭健翔 赵冠春 马广斌	1-80
R22/R142b泡点及露点方程	段永红 谭连城	1-86
泡露点直接观察法及其在R22/R142b混合工质中的应用		
.....陈保东 谭连城 刘志刚		1-93
Patel-Teja方程的一种改进	段永红 谭连城	1-99
变比热气动函数式的简化及正冲波变比热解析解	崔济亚	2-1

温度、风速及辐射和湿球直径对湿球温度的影响	赵飞珍 姜宝成	2-7
多孔脉管热力过程的分析	朱绍伟 吴沛宜 陈钟顾	2-12
热力学点函数网络图	许述圣	2-18
真空相变热水器欠热沸腾时不稳定性分析	王克光 朱兆青	2-24
微珠流态化干燥过程的热力学与动力学分析	刘 星 敖 越 曾丹苓 张新铭	2-30
果蔬薄膜气调贮藏的数学模型	梁大为 曾丹苓 敖 越 张新铭	2-37
能量系统热经济学综合技术的研究	肖云汉 朱明善	3-1
热经济准孤立化优化	李世武 刘振侠	3-7
按成本最小来优化电力系统有功负荷分配	何 巍 钟史明	3-13
烟成本因子的提出及应用	张维钢 袁 一 王 玲	3-18
20万千瓦机组海勒式空冷系统的技术经济分析	李学南 蔡祖恢 胡承玖	3-24
存在不可逆因素从有限热源获得最大功率输出时的循环效率	余 钧 洪春华 王群慧	4-1
二热源制冷机的最大 ε_R	陈金灿 严子浚	4-6
不可逆卡诺热机的最优性能	严子浚	4-12
$Q(T, T_w) = \alpha_0(T - T_w)^n$ 传热情况下卡诺热机最佳效率与功率间的关系	陈林根 孙丰瑞 陈文振	4-18
热源间定常态能量转换热机的面积特性	陈文振 孙丰瑞 陈林根	4-24
卡诺热机的有限时间热力学熵分析	傅秦生 吴沛宜	4-30

燃气轮机--加热炉联合系统优化设计模型的研究	
.....赵士杭 李健民 李 昆 赵世龙	5-1
用非共沸混合工质R22/R142b实现劳伦兹循环代替R12的研究	
.....马一太 吕灿仁 严晋跃	5-6
劳伦兹循环考证与“顾氏循环”辨析	马一太 5-12
一级分馏卡林那循环的分馏温度与最小背压	
.....洪 浩 刘桂玉 李 昆	5-18
双压氨--水动力循环的热力分析	陈亚平 5-24
应用于第二类热源的卡林那循环热力学分析	洪 浩 刘桂玉 5-30
优化火电机组热力参数的新方法--矩阵法--超临界压力600MW汽轮机组热力系统优化为例	陈国年 钟史明 5-36
两级蒸馏卡林那循环的热力计算分析	鱼剑琳 刘威定 5-42
低增压流化床与工业能量回收机组复合动力系统的热力学比较与应用分析	凌志光 王鹏英 5-47

燃气轮机功热并供装置标定试验工况确定和修正探讨	
.....方 钢 林汝谋	6-1
余热锅炉变工况计算方法及其比较	蔡睿贤 胡自勤 6-6
带有注蒸汽及补燃的燃气轮机热电并供系统变工况性能分析	
.....胡自勤 蔡睿贤	6-13
回注蒸汽型燃气轮机数学模型的建立及仿真研究	
.....毛可久 戴晓文	6-19
发电厂循环水系统运行方式的最佳条件	张 铭 6-25
压气机静叶可调对燃气轮机和联合循环变工况性能的影响	
.....赵士杭 叶海文	6-31
工业锅炉的优化选择	顾念祖 张子馨 6-35
中温余热发电中工质的合理优选	李美玲 许述圣 蔡祖恢 6-41

超高增压发动机静动态性能优化·····	悦伟斗 路四清	6-47
用残差法预估注蒸汽燃气轮机变工况性能·····	臧述升	6-54
无能耗与低能耗冷库的初步设想及散热计算·····	杨 沫 陶文铨	7-1
供暖汽轮机采用两级抽汽加热器的节能效益分析·····	张 建	7-6
余热动力利用中多点排放余热源换热网络的优化·····		
·····	刘威定 鱼剑琳	7-12
我国造纸工业热电联产潜力的估算·····	冯 霄 蔡颐年	7-18
超低浓度矿井瓦斯利用途径探讨·····	王世明 韦明昱	7-24

通用导数压缩性系数 Z_p 和 Z_T

徐 忠 刘云飞

(西安交通大学)

内 容 提 要

流体的一些热力学性质, 可以方便地通过导数压缩性系数 Z_p 和 Z_T 值求得。本文从作者在文献〔1〕中提出的通用状态方程导出了适用于极性和非极性流体的通用 Z_p 和 Z_T 的解析式。作为算例, 文中计算了 CO_2 和 H_2O 的等熵指数及 CO_2 、 H_2O 、 F_2 和 N_2 的音速, F_2 的比热差和比热比, 和文献已有实验值比较, 获得了令人满意的结果。

关键词: 热力学, 状态方程, 压缩系数。

一、引 言

众所周知, 在热力学中, 如等熵指数、音速、比热差和比热比等流体的一些热力学性质需要通过热力偏导数值, 如 $(\partial V / \partial T)_p$ 和 $(\partial V / \partial p)_T$ 获得。而热力偏导数值则需要根据一定的状态方程求得, 计算比较麻烦。1962年, Reid 和 Valb-ert〔2〕引入了导数压缩性系数 Z_p 和 Z_T 的概念。 Z_p 和 Z_T 值定义如下:

$$Z_p = Z - p_r (\partial Z / \partial p_r)_{T_r} \quad (1)$$

$$Z_T = Z + T_r (\partial Z / \partial T_r)_{p_r} \quad (2)$$

并且建立了热力偏导数值与 Z_p 和 Z_T 的关系,

$$(\partial V / \partial T)_p = R Z_T / p \quad (3)$$

$$(\partial V / \partial p)_T = -R T Z_p / p^2 \quad (4)$$

这样, 如果有了通用的导数压缩性系数 Z_p 和 Z_T 的解析式, 则有关热力性质的计算就变得方便了。

根据 Pitzer 三参数对应态关系, 文献〔2〕建立了 Z_p 、 Z_T 与 p_r 、 T_r 、 ω 间的表值。1974年, Hsi 和 Lu〔8〕使用延伸的 Pitzer 三参数对应态关系, 得到了范围不宽的液相区 Z_p 和 Z_T 的表值。显然, 它们的精度与 Pitzer 表相当,

且表值也不便于计算机计算。1981年, 譚连城[4]从Lee-Kesler方程导出了 Z_p 和 Z_T 的表值和解析式, 对于非极性和弱极性流体有着较高的精度。由于Lee-Kesler方程的适用范围是非极性和轻微极性流体, 因此, 由它得到的 Z_p 和 Z_T 值当然不适用于极性流体。

作者曾在文献[1]中提出了一个适用于包含极性流体的通用状态方程。它是对12常数的LK方程进行轻微修正后变成16常数方程, 然后使用极性因子 X 延伸到极性流体。本文从该方程导出 Z_p 和 Z_T , 从而得到能适用于极性流体和非极性流体的通用导数压缩性系数解析式。它的使用范围和原方程相同, 为: $T_r = 0.8-4.0$, $P_r = 0.01-10$ 。在算例中, 我们利用导出的通用导数压缩性系数 Z_p 和 Z_T 的解析式, 对 CO_2 和 H_2O 的音速和等熵指数, H_2 、 $F22$ 和 N_2 的音速, $F22$ 的比热差和比热比作了计算, 得到了满意的结果。

二、通用状态方程

1975年, Lee和Kesler[5]提出了一个具有较高精度的适用于非极性和弱极性流体的状态方程。为了进一步提高LK方程在液相和饱和液相区的精度, 作者在1986年对LK方程进行了修正, 与此同时, 又引入了极性因子 X , 使方程进一步延伸适用于极性流体, 从而获得一个通用对比态状态方程。该方程如下:

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} + X Z^{(2)} \quad (5)$$

$$Z^{(0)} = \omega^{(r0)} / (\omega^{(r0)} - \omega^{(r1)}) Z^{(r1)} - \omega^{(r1)} / (\omega^{(r0)} - \omega^{(r1)}) Z^{(r0)} \quad (6)$$

$$Z^{(1)} = (Z^{(r1)} - Z^{(0)}) / \omega^{(r1)} \quad (7)$$

$$Z^{(2)} = (Z^{(r2)} - Z^{(0)} - \omega^{(r2)} Z^{(1)}) / Z^{(r2)} \quad (8)$$

$Z^{(r0)}$ 、 $Z^{(r1)}$ 、 $Z^{(r2)}$ 可由含16常数的修正BWR方程求得。

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{1}{T_r^3 V_r^2} \left(E + \frac{F}{V_r^2} \right) \exp \left(- \frac{r}{V_r^2} \right) \quad (9)$$

$$B = b_1 - b_2 / T_r - b_3 / T_r^2 - b_4 / T_r^3 + b_5 T_r^{1.1} \quad (10)$$

$$C = c_1 - c_2 / T_r + c_3 / T_r^3 + c_5 T_r^{1.1} \quad (11)$$

$$D = d_1 - d_2/T_r + d_3 T_r^{1.1} \quad (12)$$

$$E = e_1 + e_2 T_r^{1.1} \quad (13)$$

16个常数详见文献[1]。方程的应用范围为： $T_r = 0.8 - 4.0$, $P_r = 0.01 - 10$ 。

三、通用导数压缩性系数 Z_p 和 Z_T 的解析式

(1) Z_p 解析式的推导

由式(5)–(8)得偏导数,

$$\begin{aligned} (\partial Z / \partial P_r)_{T_r} = & G_1 (\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} - G_2 (\partial Z^{(r0)} / \partial P_r)_{T_r} \\ & + \omega / \omega^{(r1)} [(\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} - G_1 (\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} \\ & + G_2 (\partial Z^{(r0)} / \partial P_r)_{T_r}] + X / X^{(r2)} \{ (\partial Z^{(r2)} / \partial P_r)_{T_r} \\ & - G_1 (\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} + G_2 (\partial Z^{(r0)} / \partial P_r)_{T_r} \\ & - \omega^{(r2)} / \omega^{(r1)} [(\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} - G_1 (\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} \\ & + G_2 (\partial Z^{(r0)} / \partial P_r)_{T_r}] \} \end{aligned} \quad (14)$$

将式(5)–(8)和(14)代入式(1), 得

$$\begin{aligned} Z_p = & G_1 Z^{(r1)} - G_2 Z^{(r0)} - P_r G_1 (\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} \\ & - P_r G_2 (\partial Z^{(r0)} / \partial P_r)_{T_r} + \omega / \omega^{(r1)} \{ Z^{(r1)} - G_1 Z^{(r1)} \\ & + G_2 Z^{(r0)} - P_r [(\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} - G_1 (\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} \\ & + G_2 (\partial Z^{(r0)} / \partial P_r)_{T_r}] \} + X / X^{(r2)} \{ [Z^{(r2)} - G_1 Z^{(r1)} \\ & + G_2 Z^{(r0)} - \omega^{(r2)} / \omega^{(r1)} (Z^{(r1)} - G_1 Z^{(r1)} + G_2 Z^{(r0)})] \\ & - P_r [(\partial Z^{(r2)} / \partial P_r)_{T_r} - G_1 (\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} \\ & + G_2 (\partial Z^{(r0)} / \partial P_r)_{T_r} - \omega^{(r2)} / \omega^{(r1)} ((\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} \\ & - G_1 (\partial Z^{(r1)} / \partial P_r)_{T_r} + G_2 (\partial Z^{(r0)} / \partial P_r)_{T_r})] \} \end{aligned} \quad (15)$$

这里

$$G_1 = \omega^{(r0)} / (\omega^{(r0)} - \omega^{(r1)})$$

$$G_2 = \omega^{(r1)} / (\omega^{(r0)} - \omega^{(r1)})$$

把式 (15) 整理成下述形式

$$Z_p = Z_p^{(0)} + \omega Z_p^{(1)} + X Z_p^{(2)} \quad (16)$$

$$Z_p^{(0)} = G_1 Z_p^{(r1)} - G_2 Z_p^{(r0)} \quad (17)$$

$$Z_p^{(1)} = (Z_p^{(r1)} - Z_p^{(0)}) / \omega^{(r1)} \quad (18)$$

$$Z_p^{(2)} = (Z_p^{(r2)} - Z_p^{(0)} - \omega^{(r2)} Z_p^{(1)}) / X^{(r2)} \quad (19)$$

其中

$$Z_p^{(r0)} = Z^{(r0)} - p_r (\partial Z^{(r0)} / \partial p_r)_{T_r} \quad (20)$$

$$Z_p^{(r1)} = Z^{(r1)} - p_r (\partial Z^{(r1)} / \partial p_r)_{T_r} \quad (21)$$

$$Z_p^{(r2)} = Z^{(r2)} - p_r (\partial Z^{(r2)} / \partial p_r)_{T_r} \quad (22)$$

又

$$Z^{(r0)} = p_r v_r^{(r0)} / T_r$$

得

$$\begin{aligned} (\partial Z^{(r0)} / \partial p_r)_{T_r} &= 1/T_r (v_r^{(r0)} + p_r (\partial v_r^{(r0)} / \partial p_r)_{T_r}) \\ &= p_r / T_r (\partial v_r^{(r0)} / \partial p_r)_{T_r} + Z^{(r0)} / p_r \end{aligned} \quad (23)$$

将式 (23) 代入式 (20), 得

$$Z_p^{(r0)} = - \frac{p_r^2}{T_r} \times 1 / \left(\frac{\partial p_r}{\partial v_r^{(r0)}} \right)_{T_r} \quad (24)$$

同理得

$$Z_p^{(r1)} = - \frac{p_r^2}{T_r} \times 1 / \left(\frac{\partial p_r}{\partial v_r^{(r1)}} \right)_{T_r} \quad (25)$$

$$Z_p^{(r2)} = - \frac{p_r^2}{T_r} \times 1 / \left(\frac{\partial p_r}{\partial v_r^{(r2)}} \right)_{T_r} \quad (26)$$

使用式(9)可求出 $(\partial p_r / \partial v_r)_{T_r}$,

$$\begin{aligned} (\partial p_r / \partial v_r)_{T_r} &= -T_r (1/v_r^2 + 2B/v_r^3 + 3C/v_r^4 + 6D/v_r^5) \\ &\quad - 1/T_r^2 (8E/v_r^4 + 5F/v_r^5) \exp(-r/v_r^2) \end{aligned}$$

$$+ 1/T_r^2 (E + F/v_r^2) \exp(-r/v_r^2) 2r/v_r^6 \quad (27)$$

把式(27)代入式(24) — (26)后, 再代入式(17) — (19), 最后代入式(16)就可求得 Z_p 。

(2) Z_T 解析式的推导

用推导 Z_p 式(15)同样的方法可得类似的 Z_T 式, 然后整理成下述表达式

$$Z_T = Z_T^{(0)} + \omega Z_T^{(1)} + X Z_T^{(2)} \quad (28)$$

$$Z_T^{(0)} = G_1 Z_T^{(r1)} + G_2 Z_T^{(r0)} \quad (29)$$

$$Z_T^{(1)} = (Z_T^{(r1)} - Z_T^{(0)}) / \omega^{(r1)} \quad (30)$$

$$Z_T^{(2)} = (Z_T^{(r2)} - Z_T^{(0)} - \omega^{(r2)} Z_T^{(1)}) / X^{(r2)} \quad (31)$$

其中

$$Z_T^{(r0)} = Z^{(r0)} + T_r (\partial Z^{(r0)} / \partial T_r)_{p_r} \quad (32)$$

$$Z_T^{(r1)} = Z^{(r1)} + T_r (\partial Z^{(r1)} / \partial T_r)_{p_r} \quad (33)$$

$$Z_T^{(r2)} = Z^{(r2)} + T_r (\partial Z^{(r2)} / \partial T_r)_{p_r} \quad (34)$$

又因

$$Z^{(r0)} = p_r v_r^{(r0)} / T_r$$

故得

$$(\partial Z^{(r0)} / \partial T_r)_{p_r} = p_r / T_r^2 [T_r (\partial v_r^{(r0)} / \partial T_r)_{p_r} - v_r^{(r0)}] \quad (35)$$

式中

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v_r^{(r0)}}{\partial T_r} \right) &= - \left(\frac{\partial p_r}{\partial T_r} \right)_{v_r^{(r0)}} / \left(\frac{\partial p_r}{\partial v_r^{(r0)}} \right)_{T_r} \\ &= - (\partial p_r / \partial T_r)_{v_r^{(r0)}} (Z^{(r0)} / -p_r^2 T_r) \end{aligned}$$

将式(35)代入式(32), 得

$$Z_T^{(r0)} = T_r / p_r (\partial p_r / \partial T_r)_{v_r^{(r0)}} Z_p^{(r0)} \quad (36)$$

同理得

$$Z_T^{(r1)} = T_r / p_r (\partial p_r / \partial T_r)_{v_r^{(r1)}} Z_p^{(r1)} \quad (37)$$

$$Z_T^{(r2)} = T_r / p_r (\partial p_r / \partial T_r)_{v_r^{(r2)}} Z_p^{(r2)} \quad (38)$$

使用式(9) — (13) 可求出 $(\partial P_r / \partial T_r)_{V_r}$ 。

四、算 例

利用上节得出的 Z_p 和 Z_T 解析式, 我们计算了 CO_2 和 H_2O 的等熵容积指数 n_s , CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 F_2 和 N_2 的音速 a , F_2 的 $C_p - C_v$ 和 C_p / C_v 。根据文献 [4],

$$C_p - C_v = RZ_T^2 / Z_p \quad C_p / C_v = Z_p / (Z_p - RZ_T^2 / C_p)$$

$$n_s = Z(Z_p - RZ_T^2 / C_p) \quad a = \sqrt{n_s ZRT}$$

计算结果与文献 [6]、[8—9] 实验值作了比较。表 1 列出了总平均绝对偏差。从表 1 看出, 偏差较小, 结果是比较满意的。

这里要说明的是, 由于 H_2 属于量子流体, 故在计算 H_2 的音速时, 我们用作者在文献 [7] 中提出的修正方法对 H_2 的临界参数进行了修正。如果不修正, 音速 a 的总平均绝对偏差为 4.16%, 偏差是比较大的。

表 1 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 F_2 和 N_2 的等熵容积指数、音速、比热差和比热比计算偏差

流 体	温度范围 °K	压力范围 bar	点 数	平均绝对偏差 %	
				a	$n_s (C_p - C_v, C_p / C_v)$
CO_2	300—1000	10—160	40	0.69	1.27
H_2O	600—1800	0.1—600	80	0.81	0.40
H_2	300—450	10—150	16	1.23	
F_2	285—363	1—15	40	0.05	(1.00, 0.39)
N_2	100—1000	1—100	20	0.88	

五、结 论

本文从作者在文献 [1] 中提出的通用状态方程导出了导数压缩性系数 Z_p 和 Z_T 的解析式, 它适用于极性和非极性流体, 因而具有通用性强的优点。利用它可以计算流体的一些热力性质, 文中算例表明, 计算结果具有满意的精度。

参考文献 (略)。

含氢混合物气液相平衡计算的对应态方法

刘云飞 徐 忠

(西安交通大学)

内 容 提 要

作者曾在文献〔1〕和〔2〕中分别提出了一个通用对应态方程和新的混合法则。本文使用该方程和混合法则,与作者在文献〔3〕中提出的对量子流体临界参数修正相结合的对对应态方法,计算了14个高压含氢混合物的气液相平衡。泡点压力与气相成份计算值与文献实验值进行了比较,获得了较高的精度。

关键词:热力学状态,气液平衡。

一、 引 言

在化工离心式压缩机冷凝量计算中一个重要的问题是计算含氢系统的气液相平衡。但是由于氢属于量子流体范畴,具有明显的量子效应,因此,一般计算误差会很大。例如, Oellrich〔4〕等用LKP、RKS、RKL和PR方法对5个含氢系统进行了计算, $\Delta P/P\%$ 的平均值分别为5.44, 12.48, 7.82和12.80。其中以LKP方法的误差最小。最近,肖九高和卢焕章〔5〕在PR方程中引入量子修正和考虑量子流体有效临界参数后对含氢系统的气液相平衡进行了计算,但误差仍然偏大。

本文使用作者提出的通用对应态方程〔1〕和新的混合法则〔2〕与对量子流体临界参数修正〔3〕相结合的对对应态方法计算含氢系统的气液相平衡。计算结果比LKP方法和肖、卢方法更精确。

二、热力学框架

1. 通用对应态方程

1986年,作者在对LK方程进行修正基础上,得到了一个通用对应态方程〔1〕。

$$\left. \begin{aligned} Z &= Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} + X Z^{(2)} \\ Z^{(1)} &= (Z^{(r1)} - Z^{(0)}) / \omega^{(r1)} \\ Z^{(2)} &= (Z^{(r2)} - Z^{(0)} - \omega^{(r2)} Z^{(1)}) / Z^{(r2)} \end{aligned} \right\} \quad (1a)$$

$Z^{(0)}$ 、 $Z^{(r1)}$ 、 $Z^{(r2)}$ 可由含16常数的修正BWR方程求得,

$$Z = p_r v_r / T_r = 1 + B/v_r + C/v_r^2 + D/v_r^5 + 1/T_r^3 v_r^2 (E + F/v_r^2) \exp(-r/v_r^2) \quad (1b)$$

式中B、C、D、E是温度的函数。函数型式和常数值详见文献〔1〕。

2. 新的混合法则

为了使方程(1)应用于混合物，作者从分析分子参数与宏观参数之间的基本关系出发，提出了一个新的混合法则〔2〕。表示如下：

$$\begin{aligned} v_{cm} &= \sum_i \sum_j x_i x_j v_{cij} \\ T_{cm} &= 1/v_{cm} \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} v_{cij} \\ T_{cij} &= [T_{ci} T_{cj} A_i A_j]^{1/2} / A_{ij}^{k_{ij}} \\ v_{cij} &= Z_{cij} / 8 B_{ij} [B_i (v_{ci} / Z_{ci})^{1/3} + B_j (v_{cj} / Z_{cj})^{1/3}]^3 \end{aligned}$$

对非醇类

$$A = 1.0 + 2.84 \omega - 30.10 X$$

$$B = 2.17 - 3.44 \omega + (0.217 + 7.685 \omega - 12.728 \omega^2) Q - 20.16 X$$

对醇类

$$A = 1.0 + 0.42 \omega - 2.78 X$$

$$B = 1.0 - 0.284 \omega - 0.926 X$$

$$Z_{cij} = (Z_{ci} + Z_{cj}) / 2$$

$$Z_{ci} = 0.2905 - 0.085 \omega_i - 0.826 X_i$$

$$P_{cm} = Z_{cm} R T_{cm} / v_{cm}$$

$$Z_{cm} = 0.2905 - 0.085 \omega_m - 0.826 X_m$$

$$\omega_m = \sum_i x_i \omega_i$$

$$X_m = \sum_i x_i X_i$$

(2)

3. 量子流体的临界参数修正

本文使用形状因子修正量子流体的临界参数〔8〕。当把形状因子乘以量子流体的临界参数，从而求出合宜的对比参数后，量子流体的热力学性质就可从简单参考流体服从的对应态原理得到。

Leland等〔6〕建议量子流体的形状因子如下,

$$\begin{aligned}\theta &= \theta_q \theta_T \\ \phi &= \phi_q \phi_T\end{aligned}\quad (3)$$

这里, θ_q 和 ϕ_q 是考虑分子量影响的形状因子。对于氢, $\theta_q = 1.45$, $\phi_q = 0.688$ 。
 θ_T 和 ϕ_T 是考虑温度影响的形状因子。 θ_T 的表达式如下,

$$\theta_T = 1 + \{ -0.2214[-3.0887 + 26.2755(T/\theta_q T_c)] \} e^{-303019/T\theta_q T_c} \quad (4)$$

ϕ_T 可以从第二维里系数得到

$$\phi_T = \frac{B}{\phi_q V_c} / \left(\frac{B}{V_c} \right)_{rs} \quad (5)$$

式中,

$$\begin{aligned}B/\phi_q V_c &= 0.4541 - 0.4127(\theta_q T_c/T - 1.8901(\theta_q T_c/T)^2 \\ &\quad + 1.1596(\theta_q T_c/T)^3 \\ 2.25 &\leq T/\theta_q T_c \leq 30\end{aligned}\quad (6)$$

$$(B/V_c)_{rs} = BP_c/Z_c RT_c \quad (7)$$

$$BP_c/RT_c = 0.1445 - 0.330/T_r - 0.1358/T_r^2 - 0.0121/T_r^3 \quad (8)$$

式中 $T_r = T/\theta_q \theta_T T_c$

用形状系数修正后, 氢的临界参数为

$$\begin{aligned}T_{c \text{ 修}} &= \theta T_c \\ V_{c \text{ 修}} &= \phi V_c\end{aligned}\quad (9)$$

4. 逸度系数

混合物中1组份的逸度系数为

$$\begin{aligned}\ln \phi_i &= \ln \phi_m - \Delta h_m / TRT_{cm} \sum_{i \neq j} X_j (dT_{cm}/dx_j) X_k \\ &\quad - (Z_m - 1) / P_{cm} \sum_{i \neq j} X_j (dp_{cm}/dx_j) X_k\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -(\partial \ln \phi_m / \partial \omega_m)_{T_r, P_r, X} \sum_{j \neq i} x_j (d\omega_m / dx_j)_{x_k} \\
& -(\partial \ln \phi_m / \partial X_m)_{T_r, P_r, \omega} \sum_{j \neq i} x_j (dX_m / dx_j)_{x_k} \quad (k \neq i, j)
\end{aligned} \tag{10}$$

式中 Z_m , ϕ_m , Δh_m 可由 LKZX 方程得, 导数项可由混合法则得。

三、 计算结果与比较

我们使用本法计算了 11 个含氢二元系统和 3 个含氢三元系统的气液相平衡。泡点压力和气相成份的计算值与文献值作了比较, 结果列于表 1 和表 2 中。在这二个表中还列出了 LKP 方法的计算结果。在这个方法中我们也已经使用了对量子流体临界参数的同样修正。由表 1 和表 2 看出, 本法的计算精度明显高于 LKP 方法。

为了和肖、卢方法比较, 在表 3 中列出了肖、卢论文中的 3 个二元系统和 2 个三元系统的计算结果。在肖、卢方法中, 精度以 PR—A, PR—B 和 PR—C 模型为最高, 故表中把这三个模型的计算结果与本法的计算结果分别列出。比较表明, 本法的计算精度明显高于肖、卢方法中的任一模型。

四、 结 论

使用作者提出的通用对应态方程和新的混合法则, 结合对量子流体临界参数修正的对应态方法计算了 14 个高压含氢系统的气液相平衡, 泡点压力和气相成份的计算值与文献实验值比较, 得到了较高的精度。并且计算精度明显高于 LKP 和肖、卢方法。

参 考 文 献

1. Zhang Chao and Xu Zhong, Chem. Eng. Commun., 43, 107(1986).
2. 刘云飞, 徐忠, 已接受在化工学报出版。
3. Xu Zhong, Proceedings of the 2nd China-Japan joint conference on fluid machinery.
4. Oellrich, L., Plocker, U., Prausnitz, J. M., and Knapp, H., Inter. Chem. Eng., 21, 1(1981).
5. 肖九高, 卢焕章, 化工学报 No 3, 317 (1988)
6. Leland, T. W., and Chapplear, P. S., Ind. Eng. Chem., 60(7), 15(1968).

表 1

系 统	温度 K	最大p bar	本 $\Delta p/p$ %	法 $\Delta y/y$ %	k_{1j}	LKP $\Delta p/p$ %	法 $\Delta y/y$ %	k_{1j}
H_2-CH_4	172.04	108.02	1.89	2.88	0.988	3.76	2.72	1.286
	144.26	216.05	1.86	2.71	0.957	3.50	2.83	1.366
$H_2-C_2H_6$	280.15	207.16	3.98	0.70	0.982	5.82	0.68	1.667
	169.40	115.84	4.61	0.80	1.050	5.71	0.72	1.684
H_2-CO_2	290.00	199.71	1.61	1.01	1.500	2.91	1.48	1.573
	260.00	279.70	1.81	1.04	1.370	3.46	1.28	1.604
$H_2-C_2H_4$	247.15	283.41	2.16	0.88	0.941	3.86	0.81	1.201
	150.15	496.01	2.22	0.80	0.951	3.15	0.82	1.257
$H_2-nC_5H_{12}$	273.15	209.24	3.87	0.71	1.880	5.74	1.28	2.085
	323.15	209.54	3.80	0.74	1.900	5.68	1.20	2.138
$H_2-nC_6H_{14}$	310.95	689.01	4.11	0.38	1.897	6.27	0.89	2.286
	344.26	689.01	4.03	0.38	1.910	6.03	0.94	2.200
H_2-CF_4	164.99	101.39	1.19	0.97	0.996	1.43	0.83	1.001
	94.94	120.96	1.03	0.98	1.014	1.24	0.69	1.082
H_2-CClF_3	119.99	220.90	1.38	1.47	1.044	2.68	1.40	1.187
	119.99	162.14	1.33	1.41	1.080	2.79	1.85	1.136
H_2-CO	70.00	280.90	0.94	0.86	0.985	3.48	0.97	1.014
	77.30	189.00	0.94	0.83	0.986	3.58	0.98	0.983
	85.00	170.20	0.99	0.83	0.987	3.79	1.49	0.994
	95.00	118.30	1.29	1.90	0.920	3.84	1.94	0.996
	105.00	105.60	2.00	2.28	0.851	3.41	1.84	0.990
H_2-Ar	83.40	393.00	2.40	1.66	0.998	3.09	2.07	1.054
	85.65	355.80	1.18	1.70	0.956	3.91	2.47	0.977
	95.77	244.80	2.09	1.89	0.953	3.35	3.03	0.972
	104.11	228.20	2.49	1.93	0.904	3.61	2.11	0.962
	111.46	187.50	2.88	2.46	0.921	3.86	2.87	0.964
	122.73	142.70	1.47	0.96	1.055	2.94	1.84	0.988
	134.91	101.40	1.44	1.08	1.060	2.31	0.94	1.107
H_2-N_2	70.35	193.70	2.91	0.93	0.985	3.74	1.20	1.040
	77.55	186.20	2.83	0.93	0.986	3.80	1.39	1.088
	90.79	127.60	2.26	0.82	0.943	3.01	1.67	0.989
	100.00	103.40	2.95	1.67	0.920	3.96	1.67	0.973
	110.30	77.90	2.11	1.36	0.938	3.15	1.98	0.985

表 2

H_2 -CO-CH ₄	140.00	50.00	23	1.01	0.99	3.00	0.94
	120.00	50.00	10	1.53	0.63	3.17	1.04
H_2 -N ₂ -CH ₄	80.00	100.00	11	3.12	0.88	8.89	0.97
	120.00	100.00	10	3.97	0.87	6.95	0.80
	140.00	50.00	9	2.85	0.98	3.18	0.97
H_2 -CH ₄ -CO ₂	144.26	34.47	13	1.01	1.38	3.96	0.83
	258.15	279.52	20	2.48	1.08	5.74	1.82

表 3

系 统	温 度 K	最 大 p bar	本 $\Delta p/p$ %	法 $\Delta y/y$ %	肖、卢法 $\Delta p/p$ %	肖、卢法 $\Delta y/y$ %	肖、卢法 $\Delta p/p$ %	肖、卢法 $\Delta y/y$ %
H_2 -CO	70.00	280.90	17	0.94	0.86	14.35	1.60	0.76
	77.30	189.00	17	0.94	0.83	3.11	0.93	0.51
	85.00	170.20	13	0.99	0.83	4.01	1.31	0.75
	95.00	118.30	10	1.29	1.90	2.29	2.37	2.37
	105.00	105.60	14	2.00	2.28	2.19	1.64	1.52
	83.40	393.00	11	2.40	1.66	3.94	2.25	3.69
	85.65	355.80	15	1.18	1.70	5.67	1.50	1.08
	95.77	244.80	13	2.09	1.89	1.62	2.78	3.40
	104.11	228.20	12	2.49	1.93	3.55	3.97	3.45
	111.46	187.50	9	2.88	2.46	3.95	3.37	2.07
H_2 -N ₂	122.73	142.70	11	1.47	0.96	2.45	1.78	2.24
	134.91	101.40	13	1.44	1.08	3.49	1.73	1.28
	70.35	193.70	7	2.86	0.94	7.73	1.56	0.57
	77.55	186.20	12	2.73	0.94	6.01	2.41	0.95
	90.79	127.60	10	2.26	0.82	4.65	1.98	1.46
	100.00	103.40	10	2.95	1.67	4.45	2.14	2.17
	110.30	77.90	10	2.31	1.32	3.34	2.40	1.55
	80.00	100.00	11	3.12	0.38	19.35	0.56	0.24
	120.00	100.00	10	3.08	0.67	4.66	2.12	1.77
	140.00	50.00	9	2.24	0.94	2.35	2.31	2.83
H_2 -CO-CH ₄	144.26	34.47	13	1.11	1.27	0.95	2.04	2.41
	140.00	50.00	23	1.13	0.99	1.56	3.18	2.13
	120.00	50.00	10	1.52	0.71	1.48	1.41	0.22