

中国工程热物理学会

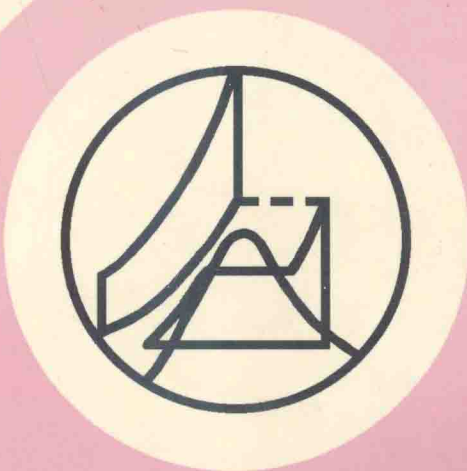
第十一届年会论文集

工程热力学与能源利用（上册）

二〇〇五

北京

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

- 051001 热质的运动和传递(5) 最低热质能耗散原理和热质运动方程.....
.....程新广 朱宏晔 过增元(1)
- 051003 一个新的生物质热解动力学模型.....蔡均猛 易维明 何 芳 姚福生(7)
- 051006 管内定壁温定型流传热有效能损失分析.....师晋生(13)
- 051007 霜层生长初期冰晶体结构实验研究及分形分析...侯普秀 蔡 亮 虞维平(17)
- 051014 海底热液循环机制的探究.....童景山(23)
- 051015 论物质运动的耦合性及其基本理论.....童景山(28)
- 051016 近临界区相变现象的探究.....童景山 柯红樱(33)
- 051020 光合作用的简单热力学分析.....张纪庄 张学学 江世臣(39)
- 051021 基于炯传递原理的稠油热驱机理研究.....成庆林 刘 扬 项新耀(43)
- 051022 炉内燃烧反应系统的炯传递描述.....项新耀 成庆林(50)
- 051029 有摩擦时混合加热理想循环功率效率分析.....
.....陈文振 高 明 刘 镇 孙丰瑞(56)
- 051031 发展非平衡统计力学的新方法及其应用.....陈黎明 柴立和(61)
- 051055 SHBWR 状态方程密度根的求解及在烃类相平衡计算中的应用.....
.....许 中 徐明海(68)
- 051063 扩散系数的分子动力学模拟.....刘娟芳 曾丹苓 蔡智勇 高 虹(73)
- 051064 用分子动力学模拟方法计算纳米流体的导热系数.....
.....刘娟芳 曾丹苓 张新铭(78)
- 051085 煤焦气化反应动力学参数求取的数学处理方法及软件实现.....
.....罗 鸣 张建民 刘 申 高梅杉(83)
- 051086 热力学中的势能.....黄为民(89)
- 051092 恒壁温工况下强化传热管传炯性能的评价.....
.....吴双应 陈 燕 李友荣 曾丹苓(97)
- 051093 低温输液管接头绝热性能分析.....金 滔 陈鹏翔 陈国邦(103)

051097 基于无穷压力为参考态的超额自由能混合规则·····	
·····	韩晓红 陈光明 王 勤 崔晓龙(107)
051098 亚临界区通用状态方程的建立方法·····	黄典贵(112)
051102 多孔介质(PM)发动机理想循环热力学分析·····	刘宏升 解茂昭 陈 行(117)
051110 环形浅液池内热毛细对流的热力学特性·····	
·····	李友荣 唐经文 黄旭方 曾丹苓(123)
051111 固壁加热的分子动力学模拟研究·····	陈 俊 刘 朝 曾丹苓(127)
051112 分子动力学模拟中维里压力修正·····	刘 朝 万黎明 曾丹苓(132)
051120 涨落现象对非均匀系分子模拟结果的影响·····	蔡治勇 曾丹苓 刘娟芳(136)
051121 分子动力学模拟中的变截断半径算法·····	蔡治勇 曾丹苓 刘娟芳(141)
051125 气液界面特性和凝结过程的分子动力学研究·····	熊建银 陶文铨 何雅玲(146)
051149 Ni_2TiAl 合金比热的分子动力学模拟·····	杨 弘 陈 民(151)
051150 热质运动与传递(2)—热子气状态方程·····	张清光 曹炳阳 过增元(156)
051151 固体近表面拟有序液体边界层的导热研究·····	石小燕 曾丹苓(161)
051155 试论热经济学建模方法·····	彭振宇 张冠忠(166)
051156 基于 PR 状态方程的液体粘度的计算·····	肖 宁 赵小明 刘志刚(172)
051161 热传导中的最低能量耗散原理·····	程新广 吴 晶 过增元(177)

二. 热力与节能

051002 新型近零排放煤燃烧气化集成利用系统的性能预测·····	
·····	王勤辉 关 键 骆仲浚 岑可法(181)
051011 2200MWt 磁流体联合循环的研究·····	卢艳霞(189)
051017 新型双燃料多功能能源系统开拓研究·····	韩 巍 金红光(195)
051023 一种值得关注的城市天然气消费方式双源可逆型供暖(空调)系统·····	
·····	宋之平(204)
051025 基于面向对象技术的锅炉热力计算系统开发·····	许跃敏 童水光(212)
051026 锅炉热力计算模型及算法研究·····	许跃敏 金 涛(218)
051027 热力设备实时数据的聚类分析及应用·····	王培红 李 琳 钱 瑾(224)
051030 微型冷热电联供系统节能分析·····	
·····	皇甫艺 吴静怡 王如竹 孔祥强 吴大为(229)

051032	基于热经济学的空调系统建模研究·····	程伟良	黄其励	杨勇平	(236)
051034	含氢体系水合物的相平衡实验研究·····				
	·····	梁德青	余国保	樊栓狮	李栋梁
		杨向阳	赵翔勇		(242)
051038	MHD-Arc-Ramjet 联合循环中多级电弧注入的性能极限·····				
	·····	于达仁	唐井峰	鲍文	(247)
051042	工质变比热条件下内燃机循环普适特性·····	戈延林	陈林根	孙丰瑞	(253)
051043	中冷回热燃气轮机循环生态学优化·····	王文华	陈林根	孙丰瑞	(259)
051049	微型冷热电联产系统热力学分析·····	吴大为	王如竹		(264)
051075	定性仿真在电站锅炉状态监控和故障诊断中的应用·····				
	·····	王洪江	孙保民	田进步	(272)
051079	热电冷联产系统的节能分析·····	张晓晖	杨 荣	蔡祖恢	卢 玫
		余 敏			(278)
051084	煤与天然气共热解过程中硫向气相迁移的研究—煤种与甲烷浓度的影响·····				
	·····	高梅杉	张建民	罗 鸣	索 亚
					(285)
051095	基于吸附制冷的微型冷热电联供系统实验研究·····				
	·····	孔祥强	李 瑛	王如竹	黄兴华
					(291)
051106	用于分布式能量系统的微型压缩空气蓄能(SCAES)系统性能计算与优化·····				
	·····	刘文毅	杨勇平	宋之平	(297)
051123	冷热电联产系统节能特性分析·····	冯志兵	金红光		(303)
051124	内外燃煤一体化联合循环发电系统集成与特性·····				
	·····	徐玉杰	林汝谋	金红光	蔡睿贤
		邓世敏			(312)
051127	燃气机热泵系统电子膨胀阀流量控制的研究·····	杨 昭	张金亮	胡云峰	(321)
051128	热力膨胀阀在空气源热泵热水器系统中稳定特性的实验研究·····				
	·····	张良俊	吴静怡	王如竹	陈 钢
					(327)
051144	与 SOFC 整合的 CO ₂ 准零排放 IGCC 新系统研究·····				
	·····	段立强	杨勇平	林汝谋	(335)
051145	分布式发电优化配置研究·····	刘殿海	杨勇平	杨 昆	徐二树
		杨志平			(343)
051146	双源供暖(空调)系统应用分析·····	李 霞	徐二树		(352)
051147	锅炉两相工质动态过程算法研究·····				
	·····	郭喜燕	杨勇平	王修彦	杨志平
		刘殿海			(360)

- 051148 300MW 机组热力系统无除氧器改造热经济性分析.....
杨勇平 柳晓蕾 陈保华 杨志平(367)
- 051153 燃煤联合循环的一种新方案及其简明性能.....蔡睿贤(373)
- 051154 IGCC 系统精细优化及其对整体性能的影响.....
邵艳军 林汝谋 金红光 杨勇平(380)
- 051160 从建筑物内除湿过程的能效分析.....李 震 江 亿 陈 琳(388)
- 051162 二甲醚分产及二甲醚-动力联产的比较.....陈 斌 金红光 高 林(393)
- 051164 天然气一步法制乙烯工艺的多联产系统.....王 凡 纪培军 郑丹星(402)
- 051165 煤基氨---动力多联产系统初步研究.....张向荣 高 林 金红光 蔡睿贤(407)
- 051166 低温太阳热能与化学链燃烧相结合控制 CO_2 分离能量系统.....
金红光 洪 慧 杨 思(416)
- 051167 硫碘开路循环热力学模拟及热效率评估.....
周俊虎 张彦威 王智化 杨卫娟 周志军 岑可法(423)
- 051176 基于遗传算法的换热网络同步综合设计.....张士杰 肖云汉(430)
- 051177 基于微燃机的 HAT 循环变工况性能分析.....张士杰 肖云汉(437)

三. 制冷循环

- 051005 采用复合吸附剂多功效热管型吸附制冷机.....
陆紫生 王如竹 王丽伟 陈传涓(444)
- 051008 增压辅助型太阳能溴化锂吸收式制冷循环的改进.....
吴嘉峰 陈亚平 施明恒(451)
- 051009 基于自适应神经网络的热泵负荷调控.....邹 瑾 张天瑾(456)
- 051010 热泵负荷调节中的两类模糊关系.....邹 瑾 张天瑾(461)
- 051013 新型储冷汽车空调系统性能研究.....方贵银 邢 琳 杨 帆(466)
- 051019 太阳能吸附制冷系统低温储粮应用研究.....
罗会龙 王如竹 代彦军 吴静怡 沈家敏 张彬彬(472)
- 051024 冷柜中使用 R290/R600a 制冷剂的研究.....郭朝红 何绍书(476)
- 051035 HFC125 临界循环热泵的实验研究.....周湘江 连之伟 李智华 王 群(481)
- 051039 脉管制冷机稳定特性研究.....蒋彦龙(487)

热质的运动和传递 (5)

——最低热质能耗散原理和热质运动方程

程新广, 朱宏晔, 过增元

清华大学航天航空学院, 传热与能源利用北京市重点实验室, 100084

电话: 62772668 E-mail: chengxg@tsinghua.edu.cn

摘要 针对热量传递问题, 过增元基于爱因斯坦的质能方程提出了热质说。因为物体的质量和能量是可以相互转化的, 分子热运动的能量可以视为它的动质量。类似于光子和声子, 它可以视为一个热子。热量就通过热子的相互作用进行传递。在非平衡热力学中, 存在最低能量耗散原理, 根据该原理可以导出热传导, 扩散及粘性流动等不可逆输运过程的方程式。当采用热质说对传热现象进行描述时, 发现热质的运动也满足最小作用量原理: 最低热质能耗散原理, 根据该原理可以推导出热质运动的动量守恒方程。

关键词 热子气 最低热质能耗散原理 热质运动方程

1. 引言

对于传热问题, 工程中广泛引用的傅立叶定律就是典型的线性唯象定律之一。然而傅立叶定律导致传播速度无穷大, 这与近现代物理研究得到的基本物理原则——任何物理信号的传播速度是有限的相矛盾, 因此傅立叶定律这个线性唯象关系只是一个宏观近似的定律, 在物理上是不完善的。当热流不太大, 温度不太低的情况下, 傅立叶定律还是能比较好的描述。而在实际工程中, 随着高新技术的发展, 传热过程中的超急速、高热流密度、极低温传热问题越来越受到重视^[1]。例如, 近些年来发展迅速的液态金属快速凝固技术, 其冷却速度可达 $10^6 \sim 10^9 \text{ K/s}$; 而在 60 年代兴起的激光加工技术(切割、焊接、热处理)中, 热流密度能在短到纳秒(10^{-9} 秒)级的范围内达到 10^9 W/cm^2 。另外, 在半导体芯片的热噪声分析、催化剂的烧结等领域也需要考虑高热流密度瞬态导热带来的影响。对于这些极端条件下的热量输运问题, 无法满足局域平衡, 也无法用傅立叶定律来描述。因此需要更完善、更能反映导热现象物理本质的导热模型。目前存在许多热流定律, 这些模型普遍认为热量应该是以波的形式传递的, 其中最著名的是 CV 模型。但是 CV 模型也存在不合理的地方。而过增元从爱因斯坦的质能方程出发, 把热能等效为质量, 称之为热质, 而热质的运动引起热量的传递^[2-4]。

自然界众多的运动都是沿着“用力最小”的途径进行, 在物理学上表现为许多物理现象遵循最小作用量原理, 即可以用变分原理来描述。在非平衡态热力学中, 主要有 Onsager^[5,6]提出了最低能量耗散原理和 Prigogine^[7]提出了最小熵产原理。不管是最小熵产原理还是最低能量耗散原理, 他们都是建立在局域平衡假设和线性唯象定律的基础上的。最低能量耗散原理可以导出热传导, 扩散及粘性流动等不可逆输运过程的方程式。由于物质的运动变化过程都可以找到对应的最小作用量原理来描述, 热子气的运动也不

例外。类似于最低能量耗散原理及其与热传导方程的关系，本文在热质理论的基础上，建立了热质的运动的最小作用量原理：最低热质能量耗散原理，并通过该原理导出热质运动方程。

2 最低能量耗散原理与热传导微分方程

最低能量耗散原理有流表述和力表述两种形式。传统的观点认为它们在理论上是等价的。文[8]认为两种表述是从不同的角度来描述传热现象，力表述的最低能量耗散原理才可以推导出热传导微分方程。力表述的最低能量耗散原理为

$$\delta \iiint_V \left[\dot{s}_g(J_i, X_i) - \psi(X_i, X_k) \right]_{J_i} dV = 0 \quad (1)$$

其中耗散函数

$$\psi(X_i, X_k) = \frac{\dot{s}_g}{2} = \frac{1}{2} L_{qq} \left[\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 \quad (2)$$

当没有内热源时，熵平衡方程为

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) = \dot{s}_g \quad (3)$$

把式(2)，(3)代入力表述的最低能量耗散原理式(1)，有

$$\delta \iiint_V \left[\rho \frac{c_v}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{q} \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{2} L_{qq} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 \right] dV = 0 \quad (4)$$

在变分过程中，采用局域势能法^[7,9]，设 $\delta \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = 0$ 。则(4)对温度变分可以得到驻值条件为线性唯象定律和导热微分方程

$$\mathbf{q} = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \quad (6)$$

3 热质说和热子气^[2,3]

传热学作为物理学中的一个分支学科，它是专门研究热量传递过程的规律，而热量的传递实际上就是热量的运动。所以，可以说，传热学本身就是研究热量运动的学科。热能实际上是组成物体的大量粒子无规运动机械能的总和。1905年，爱因斯坦的狭义相对论指出，物体的质量和能量是可以相互转化的，静止质量为 M_0 的物体具有的能量为 $M_0 c^2$ （ c 是光速），称静质能。而物体运动的动能也可以对应于物体的运动质量， $M_k = M_0 v^2 / 2c^2$ ，简称动质量。所以物体的质量（总质量）应是静质量与动质量之和 $M = M_0 + M_k$ 。现在我们来讨论具有一定温度的物质中分子的热运动。每个分子有其静止质量，它的热运动的能量就是它的动质量。类似于光子和声子，我们可以把它看作是一个热子。这种热子具有能量而无静质量，并总是附着在每一个分子之上，即总是

以物质分子为载体，这种热子称束缚热子；束缚热子的质量就是它载体分子的动质量，它跟随分子也是做无规运动，即热运动，热子的运动速度和分子的热运动速度相同；当载体分子与周围分子发生碰撞时，它的质量是要变化的，分子动能的变化就是束缚热子质量的变化，热子是非量子化的，即其质量是可以连续变化的；两个热子相碰撞而交换能量时，就相当于在它们之间传递了一个热子，这种热子可称其为传递热子，它的质量就等于热子碰撞后质量的差额。

从宏观上而言，热子构成热子气。能量就通过热子的相互作用进行传递，热量的传递过程就是传递热子气的流动过程。热子气的存在许多与理想气体的类似的性质，比如它们有类似的状态方程，而它们的流动也满足类似的规律。描述热子气的状态和流动过程必须引入压力，密度，温度，气体常数，运动速度等物理量。文献 9 就给出了这些物理量的定义，其中，热子气的温度 T 和气体常数 R ，与气体分子的温度和气体常数是相同的。

$$\text{热质压力: } p_h = \frac{1}{3} n m_h \overline{v_h^2} \quad (7)$$

$$\text{热质密度: } \rho_h = \frac{\rho c_v T}{c^2} \quad (8)$$

$$\text{热质运动速度: } \mathbf{U}_h = \frac{\mathbf{q}}{\rho c_v T} \text{ 或者 } \mathbf{U}_h = \frac{\mathbf{q}_h}{\rho_h}, \text{ (其中 } q_h = q/c^2 \text{)} \quad (9)$$

同时利用分子动理论，给出了热子气的状态方程为

$$p_h = \frac{5}{3} \rho_h R T = \frac{5}{3} (\gamma - 1) \rho_h c_v T \quad (10)$$

并针对理想气体的硬球模型，利用分子动力学模拟验证了该状态方程的正确性。

4 热质运动方程与最低热质能耗散原理

4.1 热粘性与热质运动方程

热子气作为一种流体，它的流动同样具有粘性，称其为热粘性，并可用一个热粘性系数的物理量来表征热质（热量）传递的能力。所以类似于牛顿粘性定律，有热粘性定律，即粘性应力与速度梯度成正比^[4]

$$\tau_{hij} = \mu_h A_{ij} \frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_j} \quad \text{或者} \quad \tau_{hij} = -\mu_h \frac{\partial \mathbf{u}_{hk}}{\partial x_k} \delta_{ij} + \mu_h \left(\frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_{hj}} + \frac{\partial \mathbf{u}_{hj}}{\partial x_{hi}} \right) \quad (11)$$

$$i, j = 1, 2, 3$$

其中因为热子气是一种非常特殊的流体，所以粘性系数 μ_h 和 μ_h 具体表述有待实验确定。因此有了热粘性定律后，同样可以有热子气的动量方程：

$$\rho_h \frac{D \mathbf{u}_{hi}}{Dt} = \rho_h \mathbf{F}_{hi} - \frac{\partial P_h}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{hij}}{\partial x_j} \quad (12)$$

对动量方程两边均乘以速度矢量，可以得到动能守恒方程：

$$\frac{\rho_h}{2} \frac{D \mathbf{u}_{hi}^2}{Dt} = \rho_h \mathbf{F}_{hi} \mathbf{u}_{hi} - \mathbf{u}_{hi} \frac{\partial P_h}{\partial x_i} + \mathbf{u}_{hi} \frac{\partial \tau_{hij}}{\partial x_j} \quad (13)$$

对整个区域积分后得：

$$\iiint_V \frac{\rho_h}{2} \frac{D \mathbf{u}_{hi}^2}{Dt} dV = \iint_A (f_{hi} u_{hi}) dA + \iiint_V \left[\rho_h \mathbf{F}_{hi} \mathbf{u}_{hi} + P_h \frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_i} - \tau_{hij} \frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_j} \right] dV \quad (14)$$

其中，等式左边是单位时间内热质动能的变化；等式右边第一项为边界力做功， f_{hi} 为区域边界上的受力；第二项是体积力做功；第三项是压力对热子气做的压缩功；第四项是由于热子气粘性引起的粘性耗散，称其为热质能耗散；即

$$\phi = \tau_{hij} \frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_j} = \left[\mu_h \left(\frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_{hj}} + \frac{\partial \mathbf{u}_{hj}}{\partial x_{hi}} \right) - \mu_h \frac{\partial \mathbf{u}_{hk}}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] \frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_j} \quad (15)$$

4.2 最低热质能耗散原理

热子气的运动的也遵循最小作用量原理，即最低热质能耗散原理：也就是说热子气的运动都会沿着损耗最小的路径进行。其最低能量耗散原理为：

$$\delta \iiint_V \frac{\phi}{2} dV = 0 \quad (16)$$

由最低热质能耗散原理可以导出热质运动的动量守恒方程。根据式子 (14) (15)，最低能量耗散原理 (16) 可以改写为

$$\delta \iiint_V \left[\frac{\rho_h}{2} \frac{D \mathbf{u}_{hi}^2}{Dt} - \rho_h \mathbf{F}_{hi} \mathbf{u}_{hi} - P_h \frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_i} + \frac{1}{4} \mu_h \left(\frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_j} + \frac{\partial \mathbf{u}_{hj}}{\partial x_i} \right)^2 - \frac{1}{2} \mu_h \left(\frac{\partial \mathbf{u}_{hk}}{\partial x_k} \right)^2 \right] dV - \iint_A (f_{hi} u_{hi}) dA = 0 \quad (17)$$

对速度求变分得

$$\delta \iiint_V \left[\rho_h \frac{D \mathbf{u}_{hi}}{Dt} \delta \mathbf{u}_{hi} - \rho_h \mathbf{F}_{hi} \delta \mathbf{u}_{hi} - P_h \delta \frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \mu_h \left(\frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_j} + \frac{\partial \mathbf{u}_{hj}}{\partial x_i} \right) \delta \left(\frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_j} + \frac{\partial \mathbf{u}_{hj}}{\partial x_i} \right) - \mu_h \left(\frac{\partial \mathbf{u}_{hk}}{\partial x_k} \right) \delta \frac{\partial \mathbf{u}_{hi}}{\partial x_j} \right] dV - \iint_A (f_{hi} \delta u_{hi}) dA = 0 \quad (18)$$

因为应力是对称张量，有

$$\frac{1}{2} \mu_h \left(\frac{\partial u_{hi}}{\partial x_j} + \frac{\partial u_{hj}}{\partial x_i} \right) \delta \left(\frac{\partial u_{hi}}{\partial x_j} + \frac{\partial u_{hj}}{\partial x_i} \right) = \mu_h \left(\frac{\partial u_{hi}}{\partial x_j} + \frac{\partial u_{hj}}{\partial x_i} \right) \delta \frac{\partial u_{hi}}{\partial x_j} \quad (19)$$

则式 (18) 可以改写为

$$\delta \iiint_V \left[\rho_h \frac{D u_{hi}}{D t} \delta u_{hi} - \rho_h F_{hi} \delta u_{hi} - P_h \delta \frac{\partial u_{hi}}{\partial x_i} + \tau_{hij} \delta \frac{\partial u_{hi}}{\partial x_j} \right] dV - \iint_A (f_{hi} \delta u_{hi}) dA = 0 \quad (20)$$

因此有

$$\delta \iiint_V \left[\rho_h \frac{D u_{hi}}{D t} - \rho_h F_{hi} + \frac{\partial P_h}{\partial x_i} - \frac{\partial \tau_{hij}}{\partial x_j} \right] \delta u_{hi} dV = 0 \quad (21)$$

所以对热质能耗散求极值，其对应的驻值条件就是热质运动的动量守恒方程(12)。

5 傅立叶导热定律及其物理意义

在建立了最低能量耗散原理及其热质运动方程后，可以重新认识傅立叶定律的本质内涵。傅立叶导热定律是指在具有不均匀温度场的物体中各点热流密度与其所在处的温度梯度方向相反，数量上成正比，其比例系数为导热系数

$$q = -k \frac{dT}{dn} \quad (22)$$

其物理意义通常被理解为：温度梯度是驱动力，热流密度则是被驱动的热量流。在不可逆过程热力学中把前者称之为热力学力，后者称之为热力学流。

引入热质和热子气的概念后，可以发现傅立叶导热定律实质上是描述了热质粘性应力与热质速度梯度之间的关系，它本质上是热质粘性定律，而当热子气的能量守恒方程中动能变化可以忽略，并无外界体积力，热子气的运动方程就退化为傅立叶导热定律。

以一维稳态的传热过程为例进行分析，傅立叶定律可改写为

$$\rho_h \mathbf{u}_h = -\frac{k}{\rho c_v} \frac{d\rho_h}{dx} \quad (23)$$

忽略动能项后，根据最低能量耗散原理 (16) 推导得的热子气运动方程为

$$\frac{\partial P_h}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{hxx}}{\partial x} \quad (24)$$

即此时压力项与粘性力项达到平衡状态，

$$P_h = \tau_{hxx} \quad (25)$$

根据热子气的热粘性定律和一维稳态的质量守恒方程^[4]，有

$$\tau_{hx} = \mu_h A \frac{du_h}{dx} = -\mu_h A \frac{u_h}{\rho_h} \frac{d\rho_h}{dx} \quad (26)$$

根据状态方程可以改写为

$$P_h = \frac{5}{3} \rho_h RT = \frac{5}{3} \frac{Rc^2}{\rho c_v} \rho_h^2 \quad (27)$$

因此压力项与粘性力项达到平衡状态, 有

$$\begin{aligned} \frac{5}{3} \frac{Rc^2}{\rho c_v} \rho_h^2 &= -\mu_h A \frac{u_h}{\rho_h} \frac{d\rho_h}{dx} \\ \rho_h u_h &= -\mu_h A \frac{3\rho c_v}{5Rc^2} \frac{u_h^2}{\rho_h^2} \frac{d\rho_h}{dx} \end{aligned} \quad (28)$$

这就是傅立叶定律 (23), 此时粘性系数与导热系数的关系为

$$\mu_h A = \frac{5}{3} \frac{kRc^2}{(\rho c_v)^2} \frac{\rho_h^2}{u_h^2} \quad (29)$$

因此在忽略动能项后, 根据最低能量耗散原理 (16) 推导得到的热子气运动方程就是傅立叶定律, 表明傅立叶定律描述的是压力与粘性力达到平衡时的热子气运动规律。

6 结 论

极端条件下的热量输运问题, 也无法用傅立叶定律来描述。因此需要更完善、更能反映导热现象物理本质的导热模型。爱因斯坦的狭义相对论指出, 物体的质量和能量是可以相互转化的, 分子热运动的能量可以视为它的动质量。类似于光子和声子, 我们可以把它看作是一个热子。从宏观上而言, 热子构成热子气。能量就通过热子的相互作用进行传递, 而它们的流动类似于流体流动的规律。而类似于非平衡热力学中的最低能量耗散原理, 热子气的流动同样满足最小作用量原理: 最低热质能耗散原理, 通过该原理可以推导出热质运动的动量守恒方程。引入热质和热子气的概念后, 傅立叶导热定律实质上描述了热质粘性应力与热质速度梯度之间的关系, 本质上是热质粘性定律。当热子气的动能变化可以忽略时, 热子气的运动方程就退化为傅立叶导热定律。

参 考 文 献

- [1] 郭英奎. 快速瞬态导热的研究: [博士学位论文]. 北京: 清华大学工程力学系, 2000
- [2] 过增元. 热质运动和传递(1)—热质和热子气. 中国工程热物理学会传热传质学术会, 2005(已投稿)
- [3] 过增元, 张清光. 热质运动和传递(2)——热子气的状态方程. 中国工程热物理学会传热传质学术会议, 2005(已投稿)
- [4] 过增元, 朱宏晔. 热质运动和传递(3)——热子气的守恒方程和傅立叶定律. 中国工程热物理学会传热传质学术会议, 2005(已投稿)
- [5] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible process I. Physical Review, 1931, 37: 405-426.
- [6] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible process II. Physical Review, 1931, 38: 2265-2279.
- [7] Prigogine I. introduction to thermodynamics of irreversible processes. 3rd edition. New York: Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, 1967
- [8] 程新广, 吴晶, 过增元, 热传导中的最低能量耗散原理, 中国工程热物理学会工程热力学和能源利用学术会议, 2005(已投稿)
- [9] Gyarmati, I.. Non-equilibrium thermodynamics. Berlin: Springer Verlag, 1970

一个新的生物质热解动力学模型

蔡均猛¹, 易维明², 何芳², 姚福生¹

1. 上海理工大学动力工程学院, 上海 200093

2. 山东理工大学山东省清洁能源工程技术研究中心, 山东淄博 255049

0533-2786308 Email:caijunmeng7321@163.com

摘要: 对四种农林废弃物(小麦秸秆, 棉秆, 花生壳和白松)进行了 TG 和 DSC 分析。基于实验结果, 提出了一个新的低升温速率下生物质热解动力学模型: 分阶段平行反应模型。采用四阶经典 Runge-Kutta 算法和模式搜索法计算动力学模型参数。因为考虑了分阶段特征, 新模型与实验数据拟合得非常好。

关键词: 动力学模型, 热解, 生物质, 模式搜索法, TG, DSC

A New Kinetic Model Describing the Pyrolysis of Biomass

Cai Jun-meng¹, Yi Wei-ming², He Fang², Yao Fu-sheng¹

(1. Power Engineering College, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

2. Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy, Shandong University of Technology, Shandong Province 255049, China)

Abstract: Pyrolysis of four forest and agricultural wastes (wheat straw, cotton stalk, peanut shell and white pine) was carried out using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. Based on the experimental results, a new kinetic model describing the low heating rate pyrolysis of biomass called separate-stage parallel reaction model was developed. Kinetic model parameters were estimated by using fourth-order Runge-Kutta algorithm and pattern search method. The new model simulation fitted the experimental data sufficiently well because the separate-stage characteristic was taken into account.

Key words: kinetic model, pyrolysis, biomass, pattern search method, TG, DSC

1 前言

化石能源的可能枯竭及其带来的环境问题, 使得地球上唯一可以存储的可再生能源---生物质能的利用越来越受到人们的重视^[1-4]。在所有的生物质热化学转化方法中, 热解由于过程简单而且可以为不同的终端用户提供不同的产品而得到广泛的关注^[5,6]。热解动力学模型是热解工艺的优化利用以及热解机理的研究的基础^[7]。

近几十年以来, 人们发现使用表观热解动力学可以有效地认识包括生物质在内的各种复杂高聚物的热解行为^[8]。生物质热解动力学模型主要有以下几种: 单步全局反应模型, 平行反应模型, 竞争反应模型, 连续反应模型以及综合模型^[9]。这些模型是基于不同的热解机理建立的。上述的热解反应模型均是全局反应模型, 也就是说模型中的每一个伪组分, 每一个反应都发生在全局温度区间内。

生物质的热解主要受其主要成分, 即纤维素, 半纤维素和木质素的控制^[10]。热解过程的主导动力学机制随着温度的变化会发生变化。全局的热解反应模型显然不能体现这种机制。本文则依据实验结果和模式搜索法, 提出了一个新的表观生物质热解动力学模型---分阶段平行反应模型。

2 实验

2.1 样品和仪器

选用的样品为典型的农林废弃物小麦秸秆、棉杆、花生壳和白松。它们的典型元素分析和灰分分析如表 1。

表 1 样品的典型元素和灰分分析

	N	C	S	H	O	灰分
小麦	0.58	42.11	0.32	6.53	40.51	12.45
棉杆	1.09	46.10	0.26	6.85	43.35	6.41
花生壳	1.17	45.90	0.18	6.74	42.79	12.15
白松	0.10	49.41	0.05	7.67	42.19	0.89

热重和 DSC 分析采用的仪器为德国耐驰公司的 STA 449C 热分析仪。该仪器能同时测定程序温度控制下的 TG 和 DSC 曲线。

2.2 实验方法

用锤式粉碎机反复研磨晾干后的原料，再使用电动振动筛选择收集 120~180 目的粉末。这个数量级尺寸使得传热和传质等效应可以忽略不计，从而营造了一个可以近似为纯反应动力学的实验环境。

实验过程中热分析仪的保护气为 N_2 ，气流流量为 14ml/min。采用 N_2 作为吹扫气，流量为 25ml/min。试样由室温在恒定升温速率（10K/min）下加热至 850K。可得到 TG 和 DSC 曲线。对 TG 曲线进行微分数值计算可得 DTG 曲线。

2.3 热解失重曲线的定性分析

试样的 TG、DTG 以及 DSC 曲线如图 1 所示（限于篇幅，这里仅给出小麦秸秆的图形）。对所有试样来说，从测试温度开始，都有一个水分干燥的过程，一直到 400K 左右，这个过程才结束。从 400~700K，发生热解，失重最多。而后挥发份缓慢析出，失重速率较小。

研究 DTG 曲线，发现曲线上有两个重叠的 DTG 峰，在最高 DTG 峰的左侧有一个相对平坦的峰肩。橄榄壳，木材等热解的 DTG 曲线也有类似的现象^[11, 12]。分析认为，DTG 峰肩温度范围的主导反应机制是半纤维素的热解，高温 DTG 峰的主导反应机制为纤维素，木质素以及半纤维素的第二阶段的热解^[13]。DTG 峰重叠，表明这两种主导反应机制有重叠的温度范围。第一个主导反应机制一直延续到热解结束，第二种主导反应机制则从峰肩温度即开始。DSC 曲线上也看到在相应的温度范围有两个吸热峰，更加印证了分析的合理性。各试样的 TG、DTG 曲线的特征温度列于表 1。从表中可以看出，白松的 DTG 峰肩温度和 DTG 峰温度明显高于其他三种试样。这是因为，白松属于木材类物质，其木质素含量较三种农作物秸秆要高，而且它们的木质素本身也存在着差异，主要表现在甲氧基取代和苯基之间的 C—C 连接强度上，热解白松的木质素需要更高的温度和更多的能量^[14]。

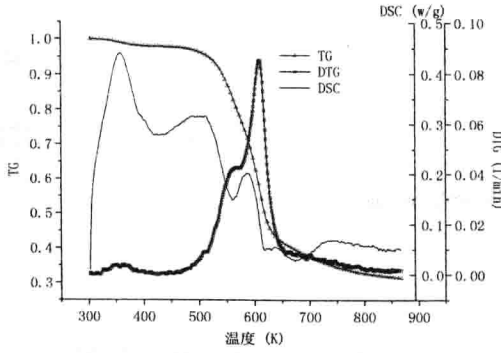


图 1 小麦秸秆的 TG、DTG 及 DSC 曲线

表 2 试样的热重曲线特征

	DTG 峰肩 温度 (K)	第二个 DTG 峰温 (K)
小麦秸秆	567.3	608.8
棉秆	570	612.5
花生壳	551	606.3
白松	612	640.4

3 分阶段平行反应模型

基于上述分析, 本文提出如下的生物质热解动力学模型。模型的基本假设: 生物质热解过程看作两个伪组分分别反应的叠加, 但它们热解的温度范围不同; 伪组分 I 的热解贯穿整个热解温度范围, 伪组分 II 自 DTG 峰肩温度开始热解, 直到热解终了温度; 每一个伪组分在其热解温度范围内的热解动力学模型采用单步全局反应模型, 反应图式如图 2。这里所讲的伪组分可表示单一的真实组分, 也可表示几种真实组分的混合物。

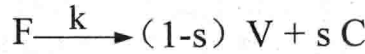


图 2 单步全局反应图式

图中 F 表示原料, V 表示挥发份, C 表示炭, s 表示炭的产生分数 (可以证明其等于最终固体剩余物重量分数 w_{∞})。

设热解反应常数 k 满足 Arrhenius 定律, 动力学模式函数采用 n 阶模式函数。恒升温速率下的动力学模型方程如下:

$$\left. \begin{aligned} \text{伪组分 I} \quad \frac{dF_1}{dT} &= -\frac{A_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) F_1^{n_1} \\ \frac{dw_1}{dT} &= -\frac{A_1}{\beta} (1-w_{1\infty}) \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) F_1^{n_1} \end{aligned} \right\} T_0 \leq T \leq T_2 \quad (1a)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{伪组分 II} \quad \frac{dF_2}{dT} &= -\frac{A_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) F_2^{n_2} \\ \frac{dw_2}{dT} &= -\frac{A_2}{\beta} (1-w_{2\infty}) \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) F_2^{n_2} \end{aligned} \right\} T_1 \leq T \leq T_2 \quad (1b)$$

式中 T_0 为热解开始温度, T_1 为峰肩温度, T_2 为热解终了温度, A 为指前因子, E 为活化能, R 为普适气体常数, T 为绝对温度, n 为反应阶数, β 为升温速率, w 为热解残余物 (包括未反应的原料和热解产生的炭) 的重量分数。

边界条件为

$$T = T_0, \quad F_1 = w_1 = x \quad (2a)$$

$$T_0 \leq T \leq T_1, \quad F_2 = w_2 = 1 - x \quad (2b)$$

式中 x 为伪组分的重量分数。总的剩余物重量分数 w 满足

$$w = w_1 + w_2 \quad (3)$$

3.1 模型动力学参数的估计

热解动力学参数的求解主要有积分法和微分法^[15]。这两种方法有理论上的限制。积分法需要用到 $\int \exp(-\frac{E}{RT})dT$ 的近似表达式, 采用不同的近似式得到的结果往往不一致; 微分法需要用到 DTG 数据, 而 DTG 往往是通过 TG 进行微分数值计算经平滑处理后的结果, 具有比较大的误差。近年来, 有学者尝试采用遗传算法, 单纯形法等非线性优化方法求解, 取得了比较好的结果^[16, 17]。本文选用模式搜索法。它是一种无需目标函数导数信息的直接搜索优化方法, 可求解带约束条件的多元非线性优化问题。

当动力学参数已知的情况下, 用解析方法无法求解动力学模型方程, 只有寻求数值方法。数学上称该问题为常微分方程的初值问题。有多种方法可以数值求解, 如 Euler 法, Runge-Kutta 法^[18]。本文采用最常用, 求解效率和精度都比较高的四阶经典 Runge-Kutta 方法。由于实验测定的是残留物(包括未热解的原料和生成的炭)的重量随温度(或时间)的变化, 故选取残留物的重量分数作为目标函数, 并利用最小二乘法建立如下的目标函数:

$$O.F. = \left(\frac{1}{n_d} \sum_{i=1}^{n_d} (w_{cal,i} - w_{exp,i})^2 \right)^{0.5} \quad (4)$$

式中 w_{cal} 为数值计算的结果, w_{exp} 为实验测定值, n_d 为实验点数。该目标函数是动力学参数和伪组分 I 分量 x 的函数, 是一个多元函数。该函数没有显表达式, 无从得到精确的导数值。从纯数学的角度看, 可能会存在多个参数集使得上式极小。为了得到物理意义上合理的参数集, 需要对每个待求参数规定合适的范围。这样该优化问题便成了一个具有矩形约束的非线性优化问题了。模式搜索法可以解决这样的优化问题。模式搜索法由两类“移动”组成: 一类是“探索移动”(exploratory move), 目的是揭示目标函数变化规律, 探测函数的下降方向; 另一类是“模式移动”(pattern move), 目的是利用发现的函数变化规律沿着有利方向加速寻找更好的点。优化时从初始点出发, 上述两类移动交替进行, 并在最优点附近不断缩小搜索步长到规定的精度, 从而找到近似最优解。其具体计算步骤详见文献[19]。

3.2 模型预测及其与实验测定值的比较

各试样的分阶段平行模型参数计算结果见表 3。表中还列出实验测定值与新模型计算值之间的相关系数。从表中可以看出, 对所有试样来说, 相关系数都非常接近 1, 表明采用分阶段平行模型来描述生物质试样的热解过程是有效的。

表3 各试样的分阶段平行反应模型的动力学参数及相关系数

	A_1 s^{-1}	E_1 $kJ \cdot mol^{-1}$	n_1	A_2 s^{-1}	E_2 $kJ \cdot mol^{-1}$	n_2	x	相关 系数
小麦秸秆	3660	67.3	0.58	2909	71.5	4.97	0.72	0.9998
花生壳	2996	68.0	0.723	766	72.1	0.20	0.69	0.9998
棉秆	5885	70.2	0.79	3557	70.1	1.80	0.53	0.9992
白松	2796	70.0	0.62	2758	71.2	1.98	0.64	0.9996

图3给出了小麦秸秆的分阶段平行模型,单步全局反应模型预测值与实验测定值的比较。从图中明显看出,分阶段平行模型计算曲线与实验测定曲线符合得更好,尤其是在热解后段温度范围。这是因为新模型体现了分阶段特征。图4给出了模型预测的小麦秸秆原料,挥发份以及生成炭的重量分数随热解温度变化曲线。

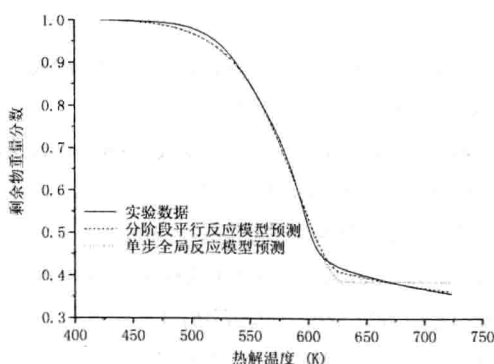


图3 模型预测与实验测试的比较(小麦秸秆)

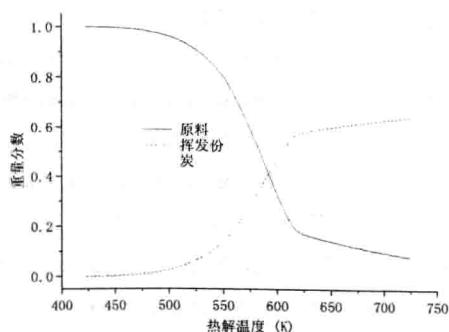


图4 原料,挥发份和炭的分阶段平行反应模型模拟结果(小麦秸秆)

4 结论

生物质有三种主要组分:纤维素,半纤维素,木质素,它们开始热解的温度不相同。因此,不同的温度区间,主导的动力学机制不同。基于四种生物质的TG和DSC实验结果和理论分析,提出一个新的表观生物质热解动力学模型---分阶段平行反应模型:将生物质的热解过程看作两个伪组分在不同阶段上(即不同温度下开始热解)平行反应的结果。利用四阶经典Runge-Kutta方法和模式搜索法进行分析表明,采用分阶段平行反应模型适合描述惰性气氛下低升温速率时农林废弃物的热解动力学过程。

感谢

该研究得到国家“十五”863计划资助项目(2001AA514030, 2003AA514030)和国家自然科学基金项目(50376031)资助。

参考文献

- [1] Sattar M.A.: "Role of forest biomass energy in developing countries", Renewable Energy, 1996, 9(3), 966-970
- [2] van der Burgt, M.J.: "The role of biomass as an energy carrier of the future", Energy World, 1997, 246(2),

- [3] McKendry, Peter: "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass", *Biosource Technology*, 2002, 83(1), 37-46
- [4] Goldemberg J. and Coelho S.T.: "Renewable energy – traditional biomass vs. modern biomass", *Energy Policy*, 2004, 32(6), 711-714
- [5] Bridgwater A.V., Meier D. and Radlein D.: "An overview of fast pyrolysis of biomass", *Organic Geochemistry*, 1999, 30(12), 1479-1493
- [6] McKendry, Peter: "Energy production from biomass (part 1): conversion technologies", *Biosource Technology*, 2002, 83(1), 47-54
- [7] Conesa J.A., Marcilla A., Caballero J.A. and Font R.: "Comments on the validity and utility of the different methods for kinetics analysis of thermogravimetric data", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 58(8), 617-633
- [8] Conesa J.A., Caballero J.A. and Reyes-Labarta J.A.: "Artificial neural network for modeling thermal decompositions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 71(1), 343-352
- [9] Helsen Lieve, Van den Bulck E.: "Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, 53(1), 51-79
- [10] 朱清时, 阎立峰, 郭庆祥 (著): "生物质洁净能源", 北京: 化学工业出版社, 2001
- [11] Kastanaki E., Vamvuka D., Grammelis P. and Kakaras E.: "Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization", *Fuel Processing Technology*, 2002, 77(6), 159-166
- [12] 文丽华, 王树荣, 施海云, 方梦祥, 骆仲泱, 岑可法: "木材热解特性和动力学研究", *消防科学与技术*, 2004, 23 (1), 3-5
- [13] Müller-Hagedorn M., Bockhorn H., Krebs L. and Müller U.: "A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 68, 231-149
- [14] Demirbas A.: "Relationships between lignin contents and heating values of biomass", *Energy Conversion & Management*, 2001, 42, 183-188
- [15] 胡荣祖, 史启祯 (主编): "热分析动力学", 北京: 科学出版社, 2001
- [16] Conesa J.A., Marcilla A., Font R. and Caballero J.A.: "Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1996, 36(1), 1-15
- [17] 颜学峰, 陈德钊, 胡上序, 丁军委: "混沌遗传算法估计反应动力学参数", *化工学报*, 2002, 53 (8), 810-814
- [18] 关治, 陈景良 (编): "数值计算方法", 北京: 清华大学出版社, 1990
- [19] 粟塔山, 彭维杰, 周作益, 曾之华: "最优化计算原理与算法程序设计", 长沙: 国防科技大学出版社, 2001