

化工节能热力学

原理

骆赞椿 编著
徐 汛



化学工业出版社

化工节能热力学原理

骆赞椿 徐汛 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书从热力学的角度对化工过程的节能原理进行了比较系统的论述，并反映了有关课题研究的新动态。全书共八章。第一章至第四章介绍化工节能技术的理论基础，主要包括过程热力学分析的基本原理与热力学性质的计算方法。第五章至第七章介绍化工过程的热力学分析方法及其在稳流过程中的应用。第八章介绍能量的合理利用。

本书内容新颖，通俗易懂，密切联系实际而又不失热力学的严格性。因此，既可作为化工科技人员从事节能工作的入门书，也可供化工院校师生学习参考。

化工节能热力学原理

路赞椿 徐汛 编著

轻工业出版社出版
北京沙河建华印刷厂排版
北京海丰印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 117/32印张 1插页 252千字 印1—3,500

1990年1月北京第1版 1990年1月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-036-7/TQ·027 定价：4.80元

前 言

目前，节能已经成为世人共同关注的重大课题。国内有关节能原理方面的书籍不少，但在化工方面，迄今为止还缺少循序渐进而又简明扼要的入门参考书。鉴于热力学本身概念性较强，不少化工科技人员反映，对于节能的热力学原理感到难以理解，不易自学入门。尤其是热力学第一与第二定律联合应用的焓分析理论，自学更为困难。本书编写的目的，就是为广大化工科技人员与大专院校师生提供一本易于入门的基础教材。

本书从热力学角度出发，对化工过程的节能原理进行了比较系统的论述，为节能工作提供了理论基础和基本途径。本书深入浅出，内容新颖而又通俗易懂，读者只要具有理工科大专的水平，就可以自学入门。

本书主要内容分三个部分：

一是化工节能技术的理论基础，主要包括过程热力学分析的基本原理与热力学性质的计算方法（第一至第四章）；二是化工过程的热力学分析方法及其在稳流过程中的应用（第五至第七章）；三是能量的合理利用（第八章）。

第一部分基本原理是全书的基础。对于理论的介绍，本书十分注意循序渐进的认识规律。每一个重要概念的引出都力求做到通俗易懂，尽量联系节能实际，但又不失热力学的严格性。例如，热力学第二定律中的熵就是从无效能推演出来的。

41457

第二、第三部分着眼于热力学原理在化工节能实践中的应用,既着重热力学分析基本方法的论述,又注意理论联系实际。在论述基本方法的同时,都辅以化工过程的实例,对方法的应用进行了深入的探讨,以帮助读者掌握基本概念和基本方法。最后还结合工程实例进一步探讨了化工过程节能的基本途径。

本书第一、二、三、四与七章由徐汛编写,第五、六与八章由骆赞椿编写。全书由杨东华审阅。由于水平有限,书中有错误与不妥之处,欢迎批评指正。

编著者

本书主要符号表

a	活度; 能量模型参数
A_n	焓
B	第二维里系数
C_p	恒压摩尔热容
\bar{C}_p	平均恒压摩尔热容
C_v	恒容摩尔热容
E	能量; 焓 (第七章)
E_p	位能
E_k	动能
$E_{\text{有效}}$	有效能
$E_{\text{无效}}$	无效能
E_x	焓
F	自由能; 耗散能
G	自由焓
ΔG_f°	标准生成自由焓
H	焓
ΔH	焓变
ΔH_f°	标准生成焓
$\Delta H_{\text{低}}$	燃料的低热值
$\Delta H_{\text{高}}$	燃料的高热值
h	比焓; 小时
i	i 组分 (下标)

j	j 组分(下标)
M	泛指一般热力学函数; 分子量
m	质量; 质量流量
P	压力
P_s	饱和蒸气压
P_i	i 组分分压
P_e	环境的压力
Q	热量
Q_0	僵态热
q	单位质量流体与外界所交换的热量
R	通用气体常数, 反应物(下标)
S	熵
s	比熵
ΔS	熵变
t	吨
T	绝对温度
T_0	环境温度; 基准温度
U	内能
u	速度
V	体积
v	比容
W	功
$W_{\text{轴}}$	轴功
$w_{\text{轴}}$	单位质量流体的轴功
$W_{\text{轴(可逆)}}$	可逆轴功
$W_{\text{实际}}$	实际轴功
$W_{\text{理想}}$	理想功

$W_{\text{损}}$	损耗功
x	液体的摩尔分数
y	气体的摩尔分数
z	基准面以上的高度; 压缩因子
γ	活度系数
$\varepsilon_{\text{冷}}$	制冷系数
$\varepsilon_{\text{热}}$	供热系数
ε	效率贡献系数
η	产功或需功设备的效率
$\eta_{\text{热}}$	热效率即热机效率
$\eta_{\text{热力学}}$	热力学效率
η_I	第一定律效率
η_{II}	第二定律效率
$\eta_{\text{炯}}$	炯效率
$\eta_{\text{性能}}$	性能系数
γ	化学反应方程式的计量系数
ξ	标准摩尔化学炯的温度修正系数
ρ	密度
Ω	能级
ω	偏心因子

目 录

第一章 能量守恒原理	1
1.1 能量	1
1.2 封闭系统的热力学第一定律	2
1.3 焓	3
1.4 敞开系统的热力学第一定律	4
1.4.1 稳定流动的能量平衡式	4
1.4.2 稳定流动能量平衡式的简化形式	8
1.4.3 轴功	13
参考文献	15
第二章 能量降级原理	16
2.1 可逆过程与不可逆过程	16
2.2 无效能与熵	18
2.3 热源熵变与功源熵变	20
2.4 封闭系统的热力学第二定律	22
2.5 敞开系统的热力学第二定律	23
2.6 热机效率	25
2.7 能量的品质	28
参考文献	29
第三章 流体的热力学性质计算	30
3.1 麦克斯韦关系式	31
3.2 理想气体热力学性质的计算	33
3.2.1 理想气体	33
3.2.2 理想气体的焓变计算	33
3.2.3 理想气体的熵变计算	35

3.3 真实气体的热力学性质计算	36
3.3.1 剩余性质	36
3.3.2 偏差函数	37
3.3.3 剩余性质与偏差函数的计算	39
3.4 液体及其混合物的热力学性质计算	56
3.4.1 纯液体的偏差焓	56
3.4.2 液体混合物的偏差焓	57
3.5 真实气体的焓变与熵变计算	57
3.5.1 用剩余性质求焓变与熵变	58
3.5.2 用偏差函数求焓变与熵变	60
参考文献	63
第四章 化工过程节能的热力学原理提要	64
4.1 理想功	64
4.1.1 稳流过程的理想功	64
4.1.2 稳定流动化学反应过程理想功的计算	67
4.1.3 热力学效率	73
4.2 不可逆过程的损耗功	76
4.2.1 损耗功的计算	76
4.2.2 损耗功计算举例	78
4.3 焓	83
4.3.1 焓的概念	83
4.3.2 焓的组成	85
4.3.3 物理焓的计算	86
4.3.4 化学焓的计算	91
4.3.5 热量焓的计算	100
4.4 焓	101
参考文献	102
第五章 热力学分析的基本方法	103
5.1 概述	103
5.1.1 两种损失——能量损失和焓损失	103

5.1.2	两种效率——第一定律效率和第二定律效率	104
5.1.3	热力学分析的基本任务和方法	115
5.2	能量平衡法	116
5.2.1	以进入系统全部能量为基础的能量平衡	116
5.2.2	以供给系统的能源能量为基础的能量平衡	121
5.3	熵分析法	125
5.4	焓分析法	131
5.5	三种热力学分析方法的比较	138
	参考文献	139
第六章	稳定流动过程的热力学分析	140
6.1	耗散能和机械能平衡方程	140
6.1.1	耗散能	140
6.1.2	机械能平衡方程	141
6.2	流动过程	145
6.2.1	传热过程	145
6.2.2	绝热流动过程	152
6.3	压缩与膨胀过程	155
6.3.1	绝热压缩与膨胀过程	155
6.3.2	非绝热压缩过程	158
6.4	混合与分离过程	162
6.4.1	混合与分离过程的理想功与焓损失	162
6.4.2	气体吸收过程	165
6.5	化学反应过程	171
6.5.1	化学反应过程的焓损失	171
6.5.2	燃料的焓	180
6.5.3	绝热燃烧过程	184
6.6	循环过程	192
6.6.1	蒸气压缩制冷循环	193
6.6.2	蒸气压缩热泵循环	205
6.7	化工生产装置	208

6.7.1	苯加氢生产环己烷装置	208
6.7.2	合成氨的转化工序生产装置	214
	参考文献	224
第七章	复杂系统能量传递——转换模型与焓分析	225
7.1	焓效率定义式的结构及分析	226
7.1.1	焓效率定义式的基本特征	226
7.1.2	焓效率定义式的结构及分析	229
7.2	按单元连接形式分类的能量模型——串联、并联与逆联组合 能量模型	232
7.2.1	串联组合模型	232
7.2.2	并联组合模型	233
7.2.3	逆联组合模型	234
7.2.4	三种模型的特点和局限性	235
7.3	按单元连接的实质分类的能量模型——非转化与转化系 统	236
7.3.1	非转化系统	236
7.3.2	转化系统	241
7.3.3	复杂系统的分解	247
7.3.4	氨合成系统能量模型与焓分析	252
	参考文献	269
第八章	能量的合理利用	270
8.1	能量的有效利用——减少不可逆损失	270
8.1.1	按质用能、按需供能	270
8.1.2	能量的多次利用	272
8.1.3	适当减小过程的推动力	274
8.2	能量的充分利用——减少排出损失	286
8.2.1	堵塞漏洞, 减少余热排放	287
8.2.2	余热的回收利用	289
8.3	能量的综合利用	289
8.3.1	热电合供的总能系统	291

8.3.2 能量的综合利用	293
参考文献	294
附录	295
附表 1	295
(1) 李-凯斯勒 Lee-Kesler 剩余焓 $(\Delta H)^0/RT$	295
(2) 李-凯斯勒 Lee-Kesler 剩余焓 $(\Delta H)^1/RT$	297
附表 2	299
(1) 李-凯斯勒 Lee-Kesler 剩余熵 $(\Delta S)^0/R$	299
(2) 李-凯斯勒 Lee-Kesler 剩余熵 $(\Delta S)^1/R$	301
附表 3 一些物质的热力学函数	303
(1) 1.013bar、298.2K 时一些单质和化合物的热力学函数	303
(2) 298.2K 在水溶液中某些物质的标准热力学数据	308
附表 4 元素的摩尔标准化学焓(用龟山-吉田环境模型计算)···插页	
附表 5 主要无机与有机化合物的摩尔标准化学焓 E_x^0 化学以及 温度修正系数	311
(1) 主要无机化合物	311
(2) 主要有机化合物	313
附表 6 饱和水与饱和蒸汽表	315
(1) 按温度排列	315
(2) 按压力排列	320
附表 7 未饱和水与过热蒸汽表	325
附表 8 气体的平均恒压摩尔热容	358

第一章 能量守恒原理

1.1 能 量

能量是物质的基本性质，是物质运动的体现。我们可以把系统贮存的总能量分成两部分。一部分能量的表达参数采用系统以外的参考坐标，这部分能量包括位能 E_p 与动能 E_k 。另一部分能量与分子结构以及微观运动的形式有关，属系统内部的能量，称为内能 U 。内能包括除位能和动能以外一切形式的能量。

系统的总能量 E 应是内能、位能与动能之和，即

$$E = U + E_p + E_k \quad (1-1)$$

能量的单位是焦耳，以 J 表示。从物理学中知道，质量为 m ，位于基准面以上高度为 z 的系统，在重力加速度 g 恒定的重力场中，其位能 E_p 为

$$E_p = mgz \quad (1-2)$$

动能是物体宏观运动表现出来的能量。质量为 m ，速度为 u 的系统的动能 E_k 为

$$E_k = \frac{1}{2} m u^2 \quad (1-3)$$

式中，系统的速度是以地球速度为零作基准测量的。

内能代表微观基准上的各种能量，它包括内动能、内位能、化学键键能、电子运动能、核能等。通常不必计算内能的绝对值，而只要求其变化值。一般情况下，内能的变化

是指内动能与内位能的变化。

自然界的能量既不能被创造，也不能被消灭，只能相互转化。这就是能量守恒与转化定律。热力学第一定律是能量守恒与转化定律在热现象上的应用。它指出了热能与其他形态能量的相互转化和总能量守恒。在工程热力学范围内，主要是热能和机械能之间的相互转化和守恒。任何系统的能量守恒与转化定律都可以作如下叙述：

进入系统的能量—离开系统的能量

$$= \text{系统贮藏能量的变化} \quad (1-4)$$

热力学第一定律是人类在长期实践中积累的经验总结。它不能用数学或其他理论来证明，但对热力学理论的建立与发展有重大的贡献。

1.2 封闭系统的热力学第一定律

与外界无质量交换的系统称为封闭系统。

封闭系统虽然与外界无质量交换，但可以通过热传导、辐射、机械压缩或膨胀、电磁场等方法使系统的能量发生变化。上述各种传递的能量可分为两类——功与热。物质间由于温度的差别而引起的能量传递就是热；除温度外，由其他位势差引起的能量传递就是功。

通过热与功的传递可以使封闭系统的状态发生变化。我们用 Q 表示热， W 表示功。当系统由状态1（总能量为 E_1 ）变至状态2（总能量为 E_2 ）时，系统与外界交换的功与热分别以 W 与 Q 表示。加入系统的热是进入系统的能量，系统对外做功是离开系统的能量。通常规定加入系统的热量与系统对外作的功为正值；系统放出的热量与外界对系统作的功为负值。根据式（1-2），封闭系统热力学第一定律的数学

表达式为

$$Q - W = E_2 - E_1$$

或

$$Q = E_2 - E_1 + W$$

令 $\Delta E = E_2 - E_1$ ，则上式变成

$$Q = \Delta E + W \quad (1-5)$$

使用式(1-5)时，必须注意功与热正负号的规定。此式的微分式为

$$\delta Q = dE + \delta W \quad (1-6)$$

式中的 δ 不是全微分。由于功与热是过程变量，过程变量不仅取决于状态变化，还与过程有关，因此不能用全微分。

对于封闭系统，如忽略动能 E_K 与位能 E_P 的变化，则

$$Q = U_2 - U_1 + W$$

或

$$Q = \Delta U + W \quad (1-7)$$

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1-8)$$

式(1-7)或式(1-8)是封闭系统热力学第一定律的数学表达式。

1.3 焓

式(1-8)中的 δW 通常包括膨胀功、电功、磁功以及其他机械功如拉伸功等，即

$$\delta W = \text{膨胀功} + \text{电功} + \text{磁功} + \text{拉伸功} + \dots \quad (1-9)$$

实验室和生产中的实际过程大都是在一些特殊的条件下进行的。例如，^①对于一般的化学变化和相变化过程（电化学过程除外），只涉及到膨胀功，不做电功、磁功与其他机械功，因此式(1-8)可写成

$$\delta Q = dU + PdV \quad (1-10)$$

式中， P 为系统的压力； V 为系统的体积； PdV 即为可逆膨胀功。若过程是恒压的，则上式变成

$$\delta Q = d(U + PV) \quad (1-11)$$

现在我们定义一个热力学性质，称为焓 H ，其定义式为

$$H = U + PV \quad (1-12)$$

由于内能与体积是容量性质^①，因此焓也是容量性质，而且是一个状态变量^②。将式(1-12)代入式(1-11)，得

$$\delta Q_p = dH$$

或
$$Q_p = \Delta H \quad (1-13)$$

此式表明，恒压热效应 Q_p 等于焓值的变化。焓的特性只有在特殊过程（恒压、只作膨胀功）中，才暴露出来。但焓的意义和用途决不局限于上述特殊过程。特定过程的焓变可以表示传递的功。在一定的约束条件下，焓变为零，则是判断热平衡的标准。焓与内能一样，不能求其绝对值，只能求其相对值或者变化值。这正是工程计算所需要的。

1.4 敞开系统的热力学第一定律

1.4.1 稳定流动的能量平衡式

与外界有质量交换的系统称为敞开系统。研究敞开系统可以引用控制体的概念。控制体就是我们集中注意进行研究的一个空间区域。控制体的边界称为控制面。图1-1虚线所表示的控制体实际上就是一个敞开系统。此控制体只有一股物流进出，并与外界有功与热的传递，吸入热量 Q ，对外输

①容量性质即与量有关的热力学性质，它与系统物质的数量成正比。此种性质具有加和性。

②状态变量的特征是，状态一定，状态变量的数值也一定；若状态发生变化，则相应的状态变量的变化值仅与系统的初态与终态有关，而与此初终态间所经历的具体过程无关。