



中低温动力循环 系统及应用

王恩华 ◎ 著

SYSTEMS AND APPLICATIONS OF
POWER CYCLE FOR LOW AND MEDIUM
TEMPERATURE HEAT SOURCES



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



中低温动力循环 系统及应用

王恩华 著

 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

节能和减排是建设可持续发展社会的重要内容，中低温热源的高效利用是实现节能减排的关键技术。本书介绍了可用于中低温热源发电的有机朗肯循环、Kalina 循环和二氧化碳循环等3种动力循环系统，系统总结了近年来中低温动力循环系统的研究进展。本书主要内容包括用于中低温热源的有机朗肯循环系统、Kalina 循环系统和二氧化碳动力循环系统。有机朗肯循环系统部分介绍了有机工质的选择、有机朗肯循环性能、有机朗肯循环设计、可再生能源发电应用和工业余热发电应用。Kalina 循环部分介绍了氨水工质物性与传热计算、双压和三压 Kalina 循环系统、循环系统性能对比等。二氧化碳动力循环部分介绍了二氧化碳超临界布雷顿循环和二氧化碳跨临界朗肯循环以及二氧化碳动力循环系统经济性分析。

本书可供动力工程及工程热物理专业的研究人员和从事中低温动力循环系统开发的工程技术人员参考。

版权专有 侵权必究

图书在版编目 (CIP) 数据

中低温动力循环系统及应用 / 王恩华著. —北京: 北京理工大学出版社, 2021. 3

ISBN 978 - 7 - 5682 - 9556 - 7

I. ①中… II. ①王… III. ①联合循环发电 - 研究 IV. ①TM611. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2021) 第 029449 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 三河市华骏印务包装有限公司

开 本 / 710 毫米 × 1000 毫米 1/16

印 张 / 30.25

字 数 / 525 千字

版 次 / 2021 年 3 月第 1 版 2021 年 3 月第 1 次印刷

定 价 / 121.00 元

责任编辑 / 钟 博

文案编辑 / 钟 博

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 李志强

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

前言

能源的清洁高效利用是推动社会可持续发展的重要保证。目前我国的能源使用中，还存在很多二次能源没有被充分利用，如工业生产过程中产生的各种低品位余热能，汽车和船舶以及工业用内燃机的余热能等。为了提高能源的利用效率，减少二氧化碳等温室气体的排放量，迫切需要采用新的技术将这些二次能源转化为电能或其他可利用的有用能。另一方面，绿色可持续发展理念逐渐深入人心，全球能源利用中煤炭和石油等化石能源的比重逐渐降低，而太阳能、地热能、风能和水力能等可再生能源的比重逐渐上升。大部分工业余热和可再生能源的热源温度较低，能量品位不高，无法采用传统的朗肯循环发电方法实现这些低品位能的高效利用，而采用低沸点工质的中低温动力循环的效率较高，是当前低品位能源利用的主要技术。当前，我国在能源利用上需要进一步提高利用效率，扩大可再生能源的利用幅度。中低温动力循环技术的研究和应用，为保证经济社会发展速度和实现有效的节能减排提供了支撑。

针对中低温动力循环系统及其应用，还存在很多理论和技术问题有待解决。首先，在中低温动力循环系统中，由于热源的温度较低，一般采用有机工质或氨、二氧化碳等低沸点工质。在实际应用中，对中低温动力循环系统所用工质的要求越来越严，不但要求系统的热力学性能尽可能高，还要求工质有良好的环保性能。针对各种不同的应用场合，急需开发满足环保和安全要求的高效新型工质。其次，针对中低温热源的动力循环，有各种不同的系统设计，如有机朗肯循环、二氧化碳超临界或跨临界循环、

Kalina 循环等。针对具体应用的动力循环，存在多种不同的系统构型，如回热、再热、间冷等。需要针对具体的应用场景，研究合适的动力循环系统构型以及最优的工作模式，从而提高系统热力学性能和经济性。

本书以中低温动力循环系统为中心，介绍了有机朗肯循环、Kalina 循环和二氧化碳动力循环的系统构型、工作特性、设计策略和具体应用。全书共 7 章：有机工质的选择、有机朗肯循环性能、有机朗肯循环设计、可再生能源发电应用、工业余热发电应用、Kalina 循环、二氧化碳动力循环。

本书是作者在总结近十年来有机朗肯循环技术研究方面成果的基础上写成的，在撰写过程中，北京理工大学机械与车辆学院能源与动力工程系的同事和北京工业大学环境与能源工程学院的张红光教授为本书的顺利出版提供了大力支持。北京理工大学出版社的孙澍、熊琳、钟博为本书的顺利出版提供了很多帮助和支持。作者指导的博士研究生孟凡骁、彭宁建、张梦茹，硕士研究生张波、张文、赵宇轩和张远瀛协助整理了本书的图表，并对各章进行了校对。在此对他们的工作表示感谢。

本书的研究工作得到国家自然科学基金项目“船用柴油机与非共沸工质有机朗肯循环耦合工作机理研究”（编号：51876009）和“车用发动机-有机朗肯循环联合系统运行机理及协同控制理论研究”（编号：51376011）以及国家重点基础研究发展计划项目（973）“高效、节能、低碳内燃机余热能梯级利用基础研究-内燃机余热能转化热力单元和材料性能强化设计和集成优化”（课题二，编号：2011CB707202）的资助，在此，谨向上述组织机构表示诚挚的感谢。

由于作者的学识和能力有限，书中难免存在不足和疏漏之处，恳请使用本书的同行、专家学者和广大读者批评指正。

王恩华

2020 年 9 月于北京理工大学

目 录

CONTENTS

第 1 章 有机工质的选择	001
1.1 有机工质热物性的计算	001
1.2 纯工质优选	010
1.3 混合工质优选	020
1.4 碳氢混合工质	049
1.5 基于 CAMD 的工质设计	060
参考文献	064
第 2 章 ORC 系统性能	072
2.1 工质与热源匹配	072
2.2 冷端换热分析	077
2.3 混合工质的工作特性	084
2.4 热力学性能	091
2.5 经济性分析	103
参考文献	119
第 3 章 有机朗肯循环设计	124
3.1 双压蒸发策略	124
3.2 分液冷凝方法	152
3.3 组分调节方法	169
参考文献	185

第 4 章 可再生能源发电应用	191
4.1 太阳能热发电系统	191
4.1.1 太阳能 ORC 系统	191
4.1.2 太阳能 CHP 系统	200
4.1.3 带蓄热太阳能 ORC 系统	207
4.1.4 复叠式太阳能 ORC 系统	221
4.2 地热能发电系统	224
4.2.1 二元地热能发电系统	224
4.2.2 有机工质闪蒸循环	240
4.2.3 双压蒸发二元地热能发电系统	243
4.2.4 空冷式 ORC 系统	249
4.2.5 地热能发电系统的动态性能	253
参考文献	260
第 5 章 工业余热发电应用	265
5.1 内燃机余热回收	265
5.1.1 排气余热回收 ORC 系统	265
5.1.2 排气和冷却液余热回收 ORC 系统	280
5.2 工业余热回收	302
5.3 基于有机朗肯循环的冷热电联产	311
5.3.1 热电联产	311
5.3.2 冷电联产	314
5.3.3 冷热电联产	321
参考文献	325
第 6 章 Kalina 循环	330
6.1 氨水非共沸混合工质热物性与传热计算	330
6.2 地热能 Kalina 循环系统	341
6.3 太阳能 Kalina 循环系统	356
6.4 烟气余热回收 Kalina 循环系统	379
6.5 Goswami 循环	399
6.6 非氨水工质	403
6.7 循环性能对比	409
参考文献	412

第 7 章 二氧化碳动力循环	420
7.1 二氧化碳动力循环系统构型	420
7.2 工质传热计算	430
7.3 二氧化碳动力循环的工作特性	434
7.4 二氧化碳超临界布雷顿循环	443
7.5 二氧化碳跨临界朗肯循环	455
7.6 二氧化碳动力循环系统经济性分析	466
参考文献	469

第 1 章

有机工质的选择

有机工质的种类繁多，有机工质之间的性质差异也较大，合理选择有机工质对保证有机朗肯循环（ORC）的工作性能非常关键。本章首先介绍了有机工质热物性的计算方法，随后分析了纯工质和混合工质的优选方法，以及碳氢类混合工质的研究进展，最后介绍了基于计算机辅助分子设计（CAMD）的工质设计。

1.1 有机工质热物性的计算

有机朗肯循环采用有机物作为工质，可将低品位热源的热能转换为机械能输出。在进行 ORC 系统设计和性能计算时，有机工质热物性的计算至关重要。在进行 ORC 系统研究时，常常利用有机工质热物性计算软件，如美国国家标准与技术研究院（National Institute of Standards and Technology, NIST）的 Refprop 软件和 F-Chart 公司的 EES 软件等。这些软件采用基于赫姆霍兹自由能或吉布斯自由能的多参数状态方程来确定有机工质在不同压力和温度下的焓和熵等热物性。通常根据有机工质的 $T-s$ 图中饱和蒸汽线的斜率将其分为干工质、等熵工质和湿工质。如图 1-1 所示， P 点为工质的临界点，干工质的饱和气态特性线斜率大于零，等熵工质的饱和气态特性线近乎垂直，湿工质的饱和气态特性线斜率小于零。

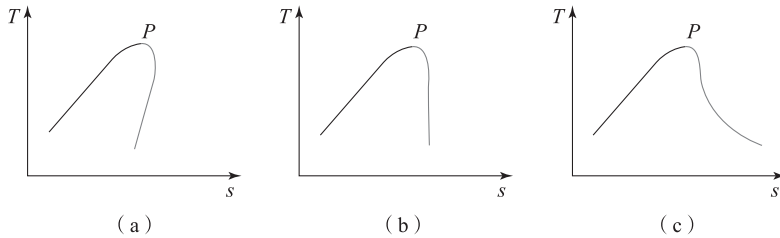


图 1-1 有机工质的类型

(a) 干工质；(b) 等熵工质；(c) 湿工质

为避免有机工质在膨胀过程中产生液击现象,有机朗肯循环常采用干工质或等熵工质。常见湿工质有:水、二氧化碳、氨、甲烷、乙烷、丙烷、四氟甲烷、甲醇和乙醇等。常见的干工质有:芳烃、丙醇及碳分子数更大的醇类,碳分子数比较大的氢氟烃如八氟丙烷,丁烷及碳分子数更大的烷烃。近似等熵工质有:异丙醇、R134a、R11和R12等。根据工质 $T-s$ 图上饱和和气态特性线的斜率可判断工质的干湿性,饱和和气态特性线的走向与分子结构和蒸发焓等有很大关系^[1]。

利用有机工质的状态方程可以判断有机工质的类型。有机工质熵的全微分可表示为

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial s}{\partial V} \right)_T dV \quad (1-1)$$

则沿着饱和和气态特性线有

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial s}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT} \quad (1-2)$$

根据定容比热容 c_V 的定义和麦克斯韦方程有

$$\frac{dT}{ds} = \left[\frac{c_V}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{dV}{dT} \right]^{-1} \quad (1-3)$$

如果表示为 $s(T, P)$ 的全微分,则有

$$\frac{dT}{ds} = T \left[c_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{dT} \right]^{-1} \quad (1-4)$$

如果已知有机工质的状态方程,通过式(1-3)或式(1-4)可求得 $T-s$ 图中饱和和气态特性线的斜率,进而判断有机工质的干湿性^[2]。

在低压下,有机工质接近理想气态,式(1-4)可简化为

$$\frac{dT}{ds} \approx T \left[c_P^0 + \frac{R}{T} \cdot \frac{d \ln P}{d(1/T)} \right]^{-1} \quad (1-5)$$

由于

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} \approx \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{R} \quad (1-6)$$

代入式(1-5)可得

$$\frac{dT}{ds} \approx T [c_P - \Delta s^{\text{vap}}]^{-1} \quad (1-7)$$

在已知有机工质的定压比热容和蒸发焓等热物性时,可利用式(1-7)对有机工质的干湿性进行估计。

在有机朗肯循环工作过程的 $T-s$ 图中,有机工质的饱和和气态特性线的精度对有机工质在膨胀机内的膨胀过程的计算精度有重要影响。整个过程的热力学性能与饱和和气态特性线的斜率有很大的相关性。Garrido 等提出了一种计

算纯工质饱和气态特性线斜率的方法^[2]。基于范德华型的立方状态方程,利用赫姆霍兹自由能可计算出关于温度的一阶和二阶微分量,进一步计算无量纲量 ψ 与定压比热容 c_p 的差值,可判断工质的干湿性。一般来说,有机工质的分子中原子数目较少时为湿工质,随着原子数目的增加,逐渐变为干工质,且饱和气态特性线的斜率逐渐减小。

有机工质的吉布斯自由能 G 的微分可表示为

$$dG = G_T dT + G_P dP \quad (1-8)$$

其中

$$G_T = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -s \quad (1-9)$$

$$G_P = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (1-10)$$

当有机工质处于饱和和气态时,气态和液态吉布斯自由能的变化相等,有

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\Delta G_T}{\Delta G_P} = \frac{\Delta s}{\Delta V} \quad (1-11)$$

$$\Delta G_T = G_T^V - G_T^L \quad (1-12)$$

$$\Delta G_P = G_P^V - G_P^L \quad (1-13)$$

$$\frac{ds}{dT} = -G_{2T} - G_{TP} \frac{dP}{dT} \quad (1-14)$$

进一步求二阶导数有

$$\frac{d^2 P}{dT^2} = -\frac{1}{\Delta G_P} \left(\frac{d\Delta G_T}{dT} + \frac{d\Delta G_P}{dT} \cdot \frac{dP}{dT} \right) \quad (1-15)$$

$$\frac{d^2 s}{dT^2} = -\left(\frac{dG_{2T}}{dT} + G_{TP} \frac{d^2 P}{dT^2} + \frac{dG_{TP}}{dT} \cdot \frac{dP}{dT} \right) \quad (1-16)$$

通常状态方程表示为 T 和 V 的函数,对上式进行勒让德变换后表示为赫姆霍兹自由能 A 的函数,可得到

$$s = -\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -A_T \quad (1-17)$$

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\Delta A_T}{\Delta V} \quad (1-18)$$

$$\frac{ds}{dT} = \frac{A_{VT}}{A_{2V}} \vartheta - A_{2T} \quad (1-19)$$

$$\frac{d^2 P}{dT^2} = -\frac{1}{\Delta V} \Delta \left(A_{2T} - \frac{\vartheta^2}{A_{2V}} \right) \quad (1-20)$$

$$\frac{d^2 s}{dT^2} = \vartheta \frac{A_{3V} A_{VT} \vartheta - A_{2V} A_{2VT} (2A_{VT} + \vartheta)}{A_{2V}^3} + 2 \frac{A_{V2T}}{A_{2V}} \cdot \frac{dP}{dT} + \frac{A_{VT}}{A_{2V}} \left(3A_{V2T} + \frac{d^2 P}{dT^2} \right) - A_{3T} \quad (1-21)$$

其中

$$\vartheta = A_{VT} + \frac{dP}{dT} \quad (1-22)$$

通过状态方程可求得赫姆霍兹自由能，从而可利用 ds/dT 来判断有机工质的类型。设流体的状态方程为范德瓦尔方程，可得到

$$\frac{ds^V}{dT} = \frac{R}{T} \left(\frac{c_p^{ig}}{R} - \psi \right) \quad (1-23)$$

其中，无量纲量 ψ 为

$$\psi = \frac{1}{2} \cdot \frac{(3V_r^V - 1) \left[2 - 6V_r^V + T_r (V_r^V)^3 \frac{dP_r}{dT_r} \right]}{V_r^V [6 + V_r^V (4V_r^V T_r - 9)] - 1} \quad (1-24)$$

对纯工质，当其处于饱和气态时， V_r 和 P_r 均可表示为 T_r 的函数。因此， ψ 可表示为 T_r 的单值函数，如图1-2中实线 $ABCDE$ 所示。在 $T_r=0.72$ 处， ψ 存在一个最小值。由于有机工质的理想气体定压比热容也仅为温度的函数，图1-2中也给出了甲烷、乙烷和丙烷的 c_p^{ig}/R 值，分别如图中虚线所示，根据式(1-23)可知甲烷和乙烷均为湿工质，而当 T_r 处于 B 点和 D 点之间时，丙烷为干工质。

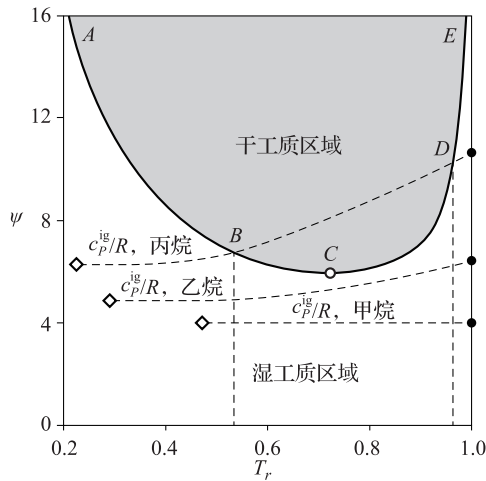


图 1-2 纯工质类型的判定^[2]

对采用混合工质的 ORC 系统，有机工质热物性的计算精度也是进行系统性能评估的基础。Refprop 软件对混合工质热物性的计算是基于赫姆霍兹自由能进行的^[3]。以温度、密度和组分质量分数组成的矢量 \mathbf{x} 为自变量，混合工质的无量纲赫姆霍兹自由能可表示为

$$a(\delta, \tau, \bar{\mathbf{x}}) = a^0(\rho, T, \bar{\mathbf{x}}) + a^r(\delta, \tau, \bar{\mathbf{x}}) \quad (1-25)$$

式中， δ 为相对密度， τ 为相对温度的倒数。

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_r} \quad (1-26)$$

$$\tau = \frac{T_r}{T} \quad (1-27)$$

理想气体的无量纲赫姆霍兹自由能为

$$a^o(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [a_{oi}^o(\rho, T) + \ln x_i] \quad (1-28)$$

式中, a_{oi}^o 为组分 i 的理想气态状态的无量纲赫姆霍兹自由能。

剩余赫姆霍兹自由能可表示为

$$a^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i a_{oi}^r(\delta, \tau) + \Delta a^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (1-29)$$

式中, a_{oi}^r 为组分 i 的相对赫姆霍兹自由能的剩余部分, Δa^r 为偏离函数。

在 GERG-2008 多参数状态方程中, 采用下式计算剩余赫姆霍兹自由能^[4]:

$$a^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i a_{oi}^r(\delta, \tau) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} a_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (1-30)$$

在式(1-28)中, 组分 i 的理想气体状态无量纲赫姆霍兹自由能可由 Jaeschke 和 Schley^[5] 的方程积分得到。

$$\begin{aligned} a_{oi}^o(\rho, T) = & \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}}\right) + \frac{R^*}{R} \left[n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln\left(\frac{T_{c,i}}{T}\right) + \right. \\ & \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln\left(\left| \sinh\left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right|\right) - \\ & \left. \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln\left(\left| \cosh\left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right|\right) \right] \end{aligned} \quad (1-31)$$

式中, $n_{oi,k}^o$ 和 $\vartheta_{oi,k}^o$ 为拟合系数。

组分 i 的剩余赫姆霍兹自由能由下式计算:

$$\delta_{oi}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=K_{\text{Pol},i}+1}^{K_{\text{Pol},i}+K_{\text{Exp},i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} e^{-\delta c_{oi,k}} \quad (1-32)$$

式中, $d_{oi,k}$, $t_{oi,k}$, $c_{oi,k}$ 为拟合系数。

偏离函数项中 $a_{ij}^r(\delta, \tau)$ 可表示为

$$\begin{aligned} a_{ij}^r(\delta, \tau) = & \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{\text{Pol},ij}+1}^{K_{\text{Pol},ij}+K_{\text{Exp},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \exp[-\eta_{ij,k} (\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \\ & \beta_{ij,k} (\delta - \gamma_{ij,k})] \end{aligned} \quad (1-33)$$

在求得相对赫姆霍兹自由能 a 后, 其他热力学量也可相应求出。有机工质的压力可由下式计算:

$$P(T, \rho, \bar{x}) = -\left(\frac{\partial a}{\partial V}\right)_{T, \bar{x}} \quad (1-34)$$

混合工质的熵为

$$s(T, \rho, \bar{x}) = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_{V, \bar{x}} \quad (1-35)$$

压缩因子为

$$Z(T, \rho, \bar{x}) = \frac{P}{\rho RT} \quad (1-36)$$

内能为

$$u(T, \rho, \bar{x}) = a + Ts \quad (1-37)$$

比焓为

$$h(T, \rho, \bar{x}) = u + PV \quad (1-38)$$

吉布斯自由能为

$$G(T, \rho, \bar{x}) = h - Ts \quad (1-39)$$

定容比热容和定压比热容分别为

$$c_V(T, \rho, \bar{x}) = - \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V, \bar{x}} \quad (1-40)$$

$$c_P(T, \rho, \bar{x}) = - \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P, \bar{x}} \quad (1-41)$$

声速为

$$w(T, \rho, \bar{x}) = \sqrt{\frac{1}{M} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{s, \bar{x}}} \quad (1-42)$$

焦汤系数为

$$u_{JT}(T, \rho, \bar{x}) = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{h, \bar{x}} \quad (1-43)$$

等温节流系数为

$$\delta_T(T, \rho, \bar{x}) = \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_{T, \bar{x}} \quad (1-44)$$

绝热指数为

$$\kappa(T, \rho, \bar{x}) = - \frac{V}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{s, \bar{x}} \quad (1-45)$$

第二阶维里系数为

$$B(T, \bar{x}) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{T, \bar{x}} \quad (1-46)$$

第三阶维里系数为

$$C(T, \bar{x}) = \frac{1}{2} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_{T, \bar{x}} \quad (1-47)$$

组分 i 的化学势为

$$\mu_i(T, V, \bar{n}) = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, \bar{n}_j} \quad (1-48)$$

组分 i 的逸度系数为

$$\ln \varphi_i(T, P, \bar{n}) = \int_0^P \left(\frac{\hat{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP_{T, \pi} \quad (1-49)$$

组分 i 的逸度为

$$f_i(T, P, \bar{n}) = x_i P \varphi_i(T, P, \bar{n}) \quad (1-50)$$

根据以上公式, 可计算出有机工质的各项热物理属性值。

对于混合工质而言, 热物性计算中相对密度和相对温度与混合物的组分质量分数相关, 在 GERG-2008 模型中, 混合工质的临界密度 ρ_r 表示为

$$\frac{1}{\rho_r} = \sum_{i=1}^N x_i^2 \frac{1}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{V,ij} \gamma_{V,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{V,ij}^2 x_i + x_j} \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (1-51)$$

临界温度 T_r 的计算式为

$$T_r(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} T_{c,j})^{0.5} \quad (1-52)$$

其中二元交互参数 $\beta_{V,ij}$, $\gamma_{V,ij}$, $\beta_{T,ij}$, $\gamma_{T,ij}$ 需要根据混合工质的气液平衡 $p_x T$ 试验数据进行拟合。Bell 和 Lemmon 采用了基于随机优化算法的二元交互参数拟合方法^[6], 获得了较好的拟合结果。Refprop 9.1 软件中包含 697 组混合物的二元交互参数, 其中有 200 组数据是从文献中获得的试验数据拟合的, 但对某型新型有机工质可能不存在试验数据, 而是采用某个类型的通用拟合系数, 实际计算时可能会存在一定的误差^[7]。

随着混合工质组分质量分数的变化, 某些混合工质可能会出现由于工质到湿工质的转换。由于有机工质的干湿性对膨胀机的工作过程和整个循环的热力学性能有很大影响, 为预测混合工质的干湿性, Alborno 等根据饱和气态特性线和热力学方程提出了一种理论计算方法^[8]。该方法基于流体的状态方程, 通过构建的无量纲量可判断有机工质的干湿性, 并发现对于非共沸混合工质可能存在多次干湿性的转换现象。

当二元混合工质处于气液平衡时, 每一种工质的化学势相等, 有

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad (1-53)$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad (1-54)$$

式中, α 、 β 分别为主相和邻相。

混合工质在气液平衡状态经过一个小扰动到达另一个平衡状态:

$$\delta \mu_i^\alpha = \delta \mu_i^\beta \quad (1-55)$$

对二元混合工质的吉布斯自由能函数求微分, 有

$$\delta G^\alpha = G_T^\alpha \delta T + G_P^\alpha \delta P + G_x^\alpha \delta x^\alpha \quad (1-56)$$

其中

$$G_T^\alpha = -s^\alpha \quad (1-57)$$

$$G_P^\alpha = V^\alpha \quad (1-58)$$

另一方面，将吉布斯自由能对 \mathbf{x} 微分，有

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)^\alpha = -\frac{\Delta G_T + G_{Tx}^\alpha \Delta \mathbf{x}_1}{\Delta G_P + G_{xP}^\alpha \Delta \mathbf{x}_1} \quad (1-59)$$

由式 (1-56)，对吉布斯自由能函数 G_T 求二阶微分，有

$$\frac{\delta^2 G_T}{\delta T^2} = \frac{\delta G_{2T}}{\delta T} + \frac{\delta G_{TP}}{\delta T} \cdot \frac{\delta P}{\delta T} + G_{TP} \frac{\delta^2 P}{\delta T^2} \quad (1-60)$$

有机工质的吉布斯自由能可表示为理想吉布斯自由能与剩余吉布斯自由能的和，而理想吉布斯自由能可表示为

$$G^i = RT(1 - \ln V + \sum_i \mathbf{x}_i \ln \mathbf{x}_i) + G^{\text{th}} \quad (1-61)$$

式中， G^{th} 等效于赫姆霍兹自由能的热贡献部分。由于吉布斯自由能可分为构型贡献和热贡献的和，则构型贡献部分的吉布斯自由能为

$$\frac{G^c}{RT} = \frac{G^r}{RT} + 1 - \ln V + \sum_i \mathbf{x}_i \ln \mathbf{x}_i \quad (1-62)$$

定义无量纲量 ψ 为

$$\psi = 1 + \frac{T}{R} \left(G_{2T}^{c,\alpha} + G_{TP}^\alpha \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)^\alpha \right) \quad (1-63)$$

当混合工质为等熵工质时，有 $\delta s / \delta T = 0$ ，则根据式 (1-63) 可得

$$\frac{C_P}{R} = \psi \quad (1-64)$$

当 $\frac{C_P}{R} > \psi$ 时，为干工质；当 $\frac{C_P}{R} < \psi$ 时，为湿工质。

图 1-3 显示了甲烷与其他烷烃的二元混合工质的干湿性计算结果。甲烷为湿工质，而丁烷、戊烷、己烷和庚烷为干工质，当甲烷摩尔浓度很大时，混合工质为湿工质；当甲烷浓度较低时，混合工质为干工质。图中的点标示了不同混合工质干湿性转换的甲烷浓度值。

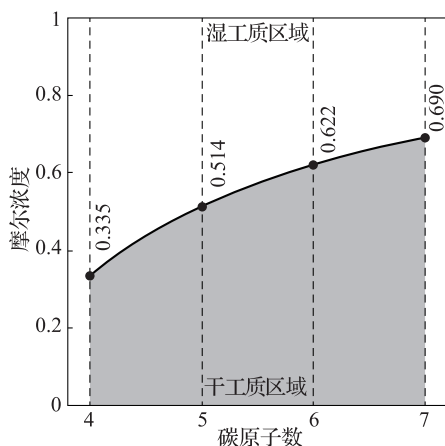
当多组分工质处于气液平衡状态时，组分的气态分数可由 Rachford - Rice 方程求得：

$$\sum_i^N \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \Psi_f(K_i - 1)} = 0 \quad (1-65)$$

式中， Ψ_f 为待求的组分气态分数， z_i 为组分 i 的摩尔浓度， K_i 为组分 i 的平衡比。

基于活度系数法，平衡比可表示为

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^s \varphi_i^s \exp \int_{P_i^s}^{P_e} \frac{V_{L,i}(P)}{R_g T_e} dP}{\hat{\varphi}_i P_e} \quad (1-66)$$

图 1-3 混合工质干湿性的判定^[8]

式中， γ_i 为组分 i 的液相活度系数， P_i^s 为饱和蒸气压， φ_i^s 为纯组分 i 在饱和压力下的逸度系数， $\hat{\varphi}_i$ 为混合物逸度系数， $V_{L,i}$ 为纯组分的摩尔体积。

活度系数采用 UNIFAC 模型计算，该方法基于基团贡献和 UNIQUAC 活度系数模型。活度系数分为考虑分子大小和表面积的组合项以及剩余项：

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (1-67)$$

组合项计算式为

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\gamma_i}{\sum_j r_j x_j} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{q_i \sum_j r_j x_j}{r_i \sum_j q_j x_j} + l_i - \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \sum_j x_j l_j \quad (1-68)$$

剩余项为

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k V_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (1-69)$$

气态的逸度系数采用 PSRK 状态方程求解：

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{\beta_i}{\hat{\beta}} (\hat{Z} - 1) - \ln(\hat{Z} - \beta) + \bar{\alpha}_i \ln \frac{\hat{Z} + \hat{\beta}}{\hat{Z}} \quad (1-70)$$

气态压缩因子可由下式求解，取最小的根：

$$\hat{Z} = 1 + \hat{\beta} - \hat{\alpha} \hat{\beta} \frac{1}{\hat{Z}} \cdot \frac{\hat{Z} - \hat{\beta}}{(\hat{Z} + \hat{\beta})} \quad (1-71)$$

状态方程变量 $\hat{\alpha}$ 为

$$\hat{\alpha} = -\frac{1}{0.646 \cdot 63} \left(\frac{G_V^E}{R_g T_e} + \sum_i x_{iV} \ln \frac{\hat{\beta}}{\beta_i} \right) + \sum_i x_{iV} \alpha_i \quad (1-72)$$

偏摩尔量 $\bar{\alpha}_i$ 可由式 (1-72) 求导得到。

饱和蒸气压由 Riedel 对比态公式求解：