

化工过程的能量分析



5.1 能量平衡方程

一. 热力学第一定律的实质

热力学第一定律的实质就是能量在数量上是守恒的 基本形式为:

 Δ (体系的能量) $+\Delta$ (环境的能量) =0

或 △(体系的能量)=一△(环境的能量)

体系的能量的增加等于环境的能量的减少。

在实际生产中大都遇到两种体系,即敞开体系和封闭体系。

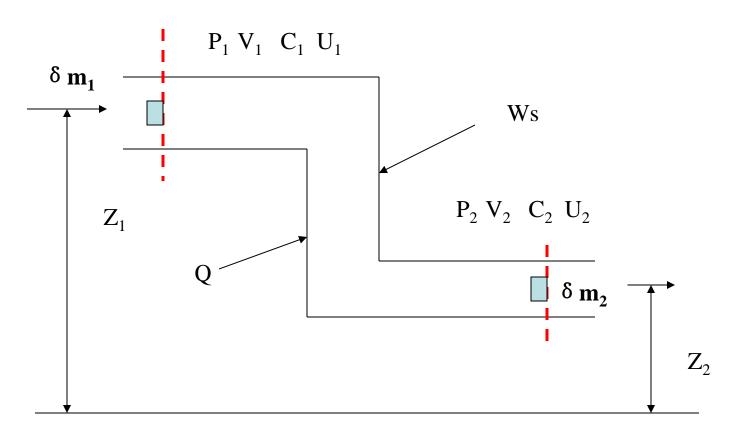
1. 封闭体系: (限定质量体系)

与环境仅有能量交换,没有质量交换。 体系内部是固定的。封闭体系是以固定的物 质为研究对象。

2. 敞开体系: (限定容积体系) 与环境有能量交换,也有质量交换。

二. 能量平衡方程

1. 一般形式





(1) 物料平衡方程:根据上式:得到

 $\delta m_1 - \delta m_2 = dm_{\phi \tilde{A}}$

(2) 能量平衡方程

进入体系的能量一离开体系的能量=体系积累的能量

进入体系的能量:

微元体本身具有的能量 $E_1\delta m_1$ 环境对微元体所作的流动功 $P_1V_1\delta m_1$ 环境传入的热量 δQ 环境对体系所作的轴功 δW_S



离开体系的能量:

微元体带出能量 $E_2\delta m_2$

流体对环境所作的流动功 $P_2V_2\delta m_2$

体系积累的能量= d(mE)

能量恒等式为:

 $E_1\delta m_1 + P_1V_1\delta m_1 + \delta Q + \delta Ws - E_2\delta m_2 - P_2V_2\delta m_2 = d(mE)$

(A)



1) E-单位质量流体的总能量,它包含有热力学能、动能和位能。

$$E = U + \frac{C^2}{2g_C} + \frac{g}{g_C} Z$$

- 2) PV—流动功,表示单位质量流体对环境或环境对流体所作的功功=力*距离=P*A*V/A=PV
- P_1V_1 —输入流动功,环境对体系作功
- P_2V_2 —输出流动功,体系对环境作功。



可逆轴功

$$W_{SR} = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

对于可逆总功

$$W_R = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -P_2V_2 + P_1V_1 + Ws$$

$$Ws = W_R + (P_2V_2 - P_1V_1) = -\int PdV + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$d(PV)=PdV+VdP$$

积分式
$$\int_{PV_1}^{r_2 v_2} d(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 = \int P dV + \int V dP$$

$$\therefore Ws = -\int PdV + \int PdV + \int VdP = \int VdP$$



$$\begin{cases} E = U + \frac{C^2}{2} + gZ \\ H = U + PV \end{cases}$$

代入(A)式,整理,得到

$$(H_1 + \frac{{C_1}^2}{2} + gZ_1)\delta m_1 - (H_2 + \frac{{C_2}^2}{2} + gZ_2)\delta m_2 + \delta Q + \delta Ws$$

$$=d[m(U+\frac{C^2}{2}+gZ)]$$
 (5-9)



三. 能量平衡方程的应用

• 1. 封闭体系:无质量交换,限定质量体系

$$\mathbf{m}_{1}=\mathbf{m}_{2}=\mathbf{m} \quad \delta \mathbf{m}_{1}=\delta \mathbf{m}_{2}=\mathbf{dm}=\mathbf{0}$$

$$\delta Q + \delta W_s = mdE$$

若
$$d(\frac{C^2}{2}) = 0$$
 $d(gZ) \approx 0$ 不存在流动功 $\delta Ws = \delta W$

积分: Q+W=∆U



2. 稳定流动体系

稳定流动过程,表现在流动过程中体系内

- (1) 每点状态不随时间变化
- (2) 没有质量和能量的积累

由式(5-9)可得到稳流体系的一般能量平衡方程



对稳流体系,由式(5-9)得:

$$(H_1 + \frac{{C_1}^2}{2} + gZ_1)\delta m_1 - (H_2 + \frac{{C_2}^2}{2} + gZ_2)\delta m_2 + \delta Q + \delta Ws = 0$$

$$\delta m_1 = \delta m_2 = dm$$

$$(H_2-H_1) \frac{1}{2} \delta m + (C_2^2-C_1^2) \delta m + g(Z_2-Z_1) \delta m - \delta Ws - \delta Q = 0$$

积分:
$$\Delta H + \frac{1}{2}\Delta C^2 + g\Delta Z = Q + Ws \qquad (5-13)$$



1)单位要一致,且用SI单位制. H,Q,Ws—能量单位,J/Kg C—m/s 流量G—Kg/h (min.s)

- 2) 式中Q和Ws为代数值,即:Q以体系吸收为正,Ws 以环境对体系作功为正。
- 3)式(5-13)应用条件是稳流体系,不受过程是否可逆以及流体性质的影响。



- 1) 对化工机器:如膨胀机,压缩机等。
- 流体的动能,位能变化量与体系焓值的变化量相比较 ,或者与流体与环境交换的热和功相比较,大都可以 忽略。也即

$$\frac{1}{2}\Delta C^2 = 0 \qquad g\Delta Z \approx 0$$

$$\Delta H = Q + Ws \tag{5-16}$$

2)对化工设备类:如反应器,热交换器,传质阀门,管道等

$$\mathbf{W}\mathbf{s}=\mathbf{0} \quad \mathbf{E} \quad \frac{1}{2}\Delta C^2 = 0 \quad g\Delta Z \approx 0$$

▶这个式子的物理意义表现在:体系状态变化,如发生化学反应,相变化,温度变化时,与环境交换的热量(反应热,相变热,显热)等于体系的 焓差。

 $\begin{array}{c} & (\ \ \,) \\ (\ \ \ \,) \\ (\ \ \,) \\ (\ \ \,) \\ (\ \ \,) \\ (\ \ \,) \\ (\ \ \,) \\ (\ \ \,) \\ (\ \ \,) \\ (\ \ \,) \\ (\ \ \) \\ (\ \ \,) \\ (\ \ \,) \\ (\ \ \) \\$

3) 对化工机器的绝热过程

当体系在绝热情况下,与环境进行功的交换时,

$$\mathbf{Q=0} \qquad \frac{1}{2}\Delta C^2 = 0 \qquad g\Delta Z = 0$$

$$Ws = \Delta H$$

此式说明了在绝热情况下,当动能和位能的变化相对很小时,体系与环境交换的功量等于体系焓的减少



• 对于这种装置, $W_S=0$, $g\Delta Z{pprox}0$

水平放 $g\Delta Z=0$ 垂直放 $g\Delta Z\approx 0$

流体通过喷嘴速度很快来不及换热, 可视为绝热过程,

$$Q=0$$

$$\Delta H = -\frac{1}{2}\Delta C^2 \qquad \Longrightarrow \qquad \Delta H = \frac{1}{2}(C_1^2 - C_2^2)$$

$$C^2 = \sqrt{-2\Delta H + C_1^2} = \sqrt{2(H_1 - H_2) + C_1^2}$$



[P108 例5-1~5-2] 自看



物化知: △S_t≥0

>不可逆 =可逆

一. 基本概念

自发过程: 不消耗功

非自发过程: 消耗功

如 夏天 郑州气温30℃

水 ↑ 冰 非自发 0°C

冬天 东北气温 -30℃ 水

→ 冰 自发, 具有产功能力

-30°C

19

可逆过程:

- 没有摩擦,推动力无限小,过程进行无限慢;
- 体系内部均匀一致,处于热力学平衡;
- 对产功的可逆过程,其产功最大,对耗功的可逆过程,其耗功最小;
- 逆向进行时,体系恢复始态,环境不留下任何痕迹。
- (也即没有功热得失及状态变化)

• 不可逆过程:

- 有摩擦,过程进行有一定速度;
- 体系内部不均匀(有扰动,涡流等现象);
- 逆向进行时, 体系恢复始态, 环境留下痕迹;
- 如果与相同始终态的可逆过程相比较,产功小于可逆过程, 耗功大于可逆过程。



自发与非自发过程决定物系的始、终态与 环境状态;

• 可逆与非可逆过程是(考虑)过程完成的方式,与状态没有关系。



可逆过程是一个理想过程,实际过程都是不可逆的。

可逆过程具有过程的进行的任一瞬间体系都处于热力学平衡态的特征, 因次,体系的状态可以用状态参数来描述。

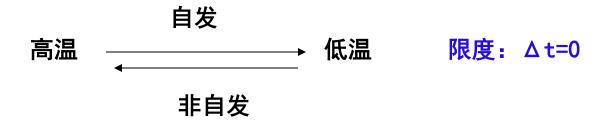
$$W_R = -\int PdV$$

$$W_{SR} = \int V dP$$

$$Q_R = \int T dS$$

二. 热功转换与热量传递的方向和限度

1.热量传递的方向和限度



•2. 热功转化的方向

热功转化的限度要由卡诺循环的热机效率来解决



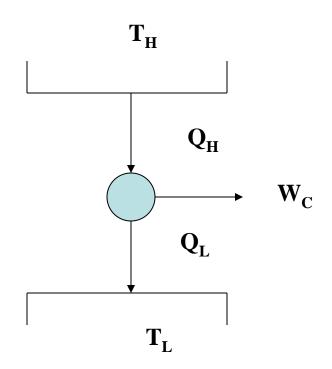
3. 热与功转化的限度——卡诺循环

卡诺循环:

- ▶热机
- ➤ 高温热源(恒T_H)
- ► 低温热源(恒T_L)

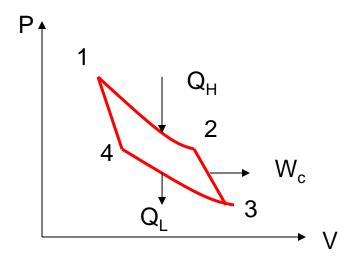
工质从高温热源 T_H 吸收热量,部分转化为功,其余排至低温热源 T_L 。

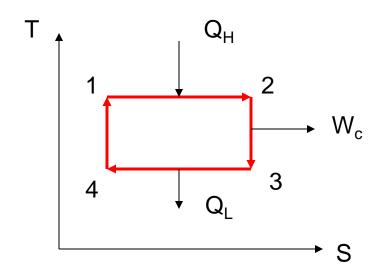
图形





- ▶可逆等温膨胀
- ▶可逆绝热膨胀
- ▶可逆等温压缩
- ▶可逆绝热压缩







正卡诺循环:

工质吸热温度大于工质排热温度,产功过程

正卡诺循环的结果是热部分地转化为功,用热效率来评价循环的经济性

热效率:
$$\eta = \frac{-W_S}{Q_H} = \frac{$$
移走浄功
热量输入

热效率的物理意义:

工质从高温热源吸收的热量转化为净功的比率。

$$\Delta H = Q + W_S$$

 ΔH 为状态函数,工质通过一个循环

$$\therefore \Delta H = 0$$

$$abla$$
: $Q = Q_H + Q_L$

$$W_S = \sum W \approx W_C$$

$$\therefore -W_C = Q_H + Q_L \qquad \eta_C = \frac{-W_C}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_L}{Q_H}$$

由卡诺循环知

$$Q_H = T_H (S_2 - S_1)$$

$$Q_L = T_L(S_4 - S_3) = T_L(S_1 - S_2) = -T_L(S_2 - S_1)$$

$$\eta_C = \frac{T_H(S_2 - S_1) - T_L(S_2 - S_1)}{T_H(S_2 - S_1)} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$
(5-25)

注意以下几点:

$$T_H \longrightarrow \infty$$
 或 $T_L = 0$ (1) $\eta \prec 1$ $\eta \neq 1$ 若使 $\eta = 1$ \Longrightarrow 实际当中是不可能

- (2) η=f(T_H, T_C), 若使 η ス, 则 T_H ス, T_L ン
 工程上采用高温高压,提高吸热温度T_H,但又受到材质影响.
 - (3) 若 $T_H=T_L$, $\eta=0$, W=0 这就说明了单一热源不能转换为功,必须有两个热源。
- (4) 卡诺循环,η_{可逆}最大,相同T_H,T_L无论经过何种过程,η_{可逆}是相同的,实际热机只能接近,不能达到



三. 熵函数与熵增原理

1. 熵函数

通过研究热机效率推导出熵函数的定义式

对于可逆热机有

$$\eta_C = \frac{Q_H + Q_L}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

也即

$$1 + \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

熵定义



■2. 热力学第二定律的数学表达式

$$\eta_{$$
可逆 $}$ > $\eta_{$ 不可逆

$$\eta_{\text{T}} = \left(\frac{Q_H + Q_L}{Q_H}\right)_{\text{T} \not\equiv} = \left(\frac{T_{\text{H}} - T_{\text{L}}}{T_{\text{H}}}\right)_{\text{T} \not\equiv} > \left(\frac{Q_H + Q_L}{Q_{\text{H}}}\right)_{\text{T} \text{T} \not\equiv}$$

对不可逆过程:

$$dS > \frac{\delta Q_{\pi \exists \check{\Xi}}}{T}$$

$$dS \ge \frac{\delta Q}{T}$$

>不可逆 =可逆

热力学第二定律的数学表达式。



• 熵状态函数。只要初,终态相同,

$$\Delta S_{$$
可逆 $} = \Delta S_{$ 不可逆

•对于不可逆过程应设计一个可逆过程,利用 可逆过程的热温熵积分进行熵变计算.

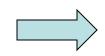


3. 熵增原理

对于孤立体系(或绝热体系)

$$\delta Q = O$$

$$dS \ge \frac{\delta Q}{T}$$



$$dS \ge 0$$



$$\Delta S_t \geq 0$$

熵增原理表达式。

$$\Delta S_{_t} \geq 0$$
 >0 不可逆过程
$$\Delta S_{_t} \geq 0$$
 <0 不可能进行的过程



自然界的一切自发进行的过程都是熵增大的过程;

▶自发进行的方向

$$\Delta S_{t} > o$$

▶自发进行的限度

$$\Delta S_{t} = o$$

▶总熵变为

$$\Delta S_t = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}}$$

▶同时满足热一律,热二律的过程,实际当中才能实现,违背其中任一定律 ,其过程就不可能实现。



熵变的计算

1. 可逆过程的热温熵计算

$$\therefore dS = \frac{\delta Q_{\overline{\Pi}}}{T} = \frac{\delta Q_R}{T}$$

据热一律

$$dH = \delta Q + \delta W_S$$

$$dH = \delta Q + \delta W_S$$
 可逆过程 $dH = \delta Q_R + \delta W_{SR}$

同除 T 得:

$$\frac{dH}{T} = \frac{\delta Q_R}{T} + \frac{\delta W_{SR}}{T}$$

$$\frac{dH}{T} = \frac{\delta Q_R}{T} + \frac{\delta W_{SR}}{T} \qquad \Longrightarrow \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{dH}{T} - \frac{\delta W_{SR}}{T}$$

$$\delta W_{SR} = VdP$$

对理想气体: dH =nC_ndT

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$\therefore dS = \int \frac{nC_p}{T} dT - \int \frac{nRT}{P} dP \implies \Delta S = nCp \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$



2. 相变化熵变

相变化皆属于可逆过程,

并且相变化的热量,据能量平衡方程知:

$$\Delta H = Q$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_V}{T_V}$$

3. 环境熵变

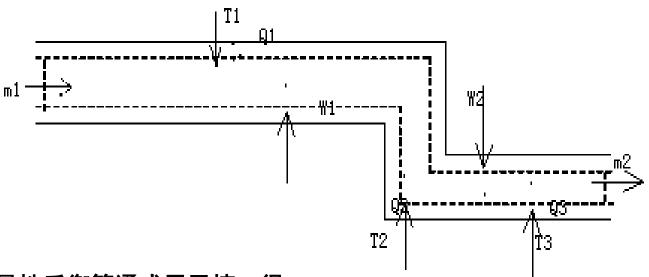
热力学环境:一般指周围大自然(可视为恒温热源)

$$\Delta S_{sur} = \frac{Q_{sur}}{T_0} = \frac{-Q_{sys}}{T_0}$$



5.3 熵平衡和熵产生

• 1 熵平衡方程



将容量性质衡算通式用于熵,得:

$$\sum_{i} S_{\lambda} - \sum_{i} S_{\exists} + \Delta S_{\not = \pm} = \Delta S_{\not = \pm}$$



功与熵变化无关,功不携带熵。

物料携带的熵 = mS

热流携带的熵 =
$$\int_{T}^{T} \frac{\partial Q}{T}$$

式中: m — 物料的质量;

S — 单位质量物料的熵;

T — 限制表面上热流通过处的温度, T'代表始态温度, T"代表终态温度



手是:
$$\sum S_{\lambda} = (\sum m_i s_i)_{\lambda} + \int_{T_i}^{T_i} \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int_{T_i}^{T_i} \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

$$\sum S_{\pm} = \left(\sum m_i s_i\right)_{\pm} + \int_{T'}^{T''} \frac{\delta Q_3}{T_3}$$

熵平衡方程为:

$$\Delta S_{\text{\tiny \#}} = \left(\sum m_i s_i\right)_{\lambda} + \sum \int_{T'}^{T''} \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{\text{\tiny \#}} - \left(\sum m_i s_i\right)_{\text{\tiny \pm}}$$

将此整理,得:

$$\Delta S_{\text{IMF}} = \Delta \left(\sum m_i S_i\right) + \sum_{T'} \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{\text{PE}}$$

熵平衡方程

(5-33)

注意:
$$\sum m_i$$

$$\int_{T^{'}}^{T^{''}} \frac{\delta Q}{T}$$

 $\sum_{T} m_i S_i$ 是代数值, 以体系收入者为正,体系支出者为负



上式中: ΔS_{ik}

— 体系总的熵变;

 $\Delta(\sum m_i s_i)$

— 因物流流进,流出限定容积而引起的熵变化;

 $\sum \int_{T'}^{T''} \frac{\delta Q}{T}$

— 因热流流进,流出限定容积而引起的熵变化;

 $\Delta S_{
m pe}$

— 因体系的内在原因引起的熵变化,与环境无关, 属于内因熵变。

引起熵产生的内在原因实际上是由于体系内部不可逆性而引起的熵变化。这 可以用孤立体系的熵平衡方程来证实。



对孤立体系: 因与环境没有质量交换, 也没有能量交换

$$m_i s_i = 0$$

$$\sum \int_{T'}^{T''} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\therefore \sum S_{\lambda} = 0$$

$$\sum S_{\pm} = 0$$

代入熵平衡方程中

$$\Delta S_{\text{M}} = \Delta S_{\text{AR}} = \Delta S_{\text{P}}$$

由热二律知: 可逆过程

$$\Delta S_{\text{M}} = 0 \implies \Delta S_{\text{P}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{M}} > 0 \implies \Delta S_{\text{P}} > 0$$



熵产生可以用作判断过程方向的准则

 $\Delta S_{
m P\pm}$ $\left\{ egin{array}{ll} > 0 \end{array}
ight.$ 时,体系内部的过程可逆或平衡; $\left\{ c_{
m O}
ight.$ 时,体系内部的过程不自发。

3. 熵平衡方程的特殊形式

绝热过程
$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0 \implies \Delta(\sum m_i s_i) + \Delta S_{\text{产生}} = \Delta S_{\text{体系}}$$

可逆过程
$$\Delta S_{\text{产生}} = 0$$
 $\Longrightarrow \Delta (\sum m_i s_i) + \sum \int \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{\text{体系}}$

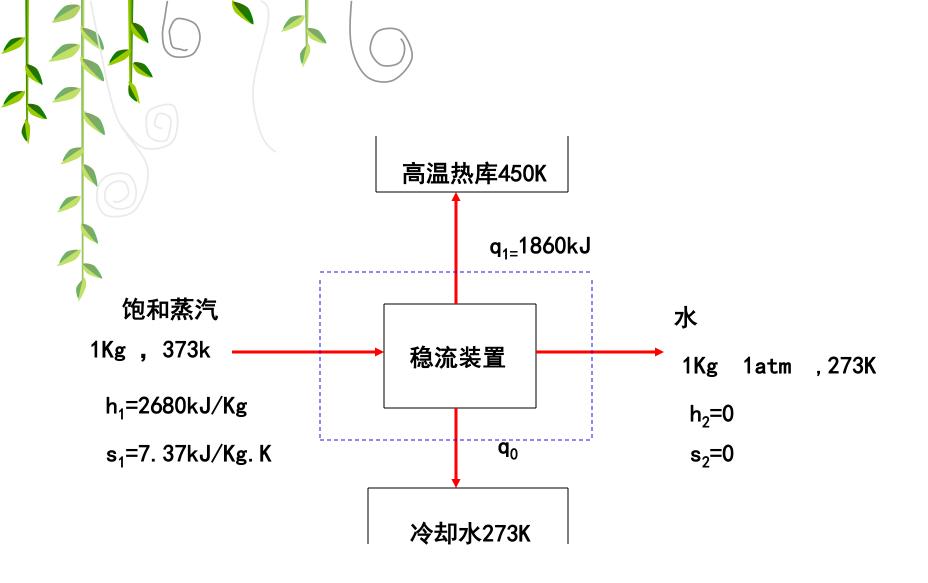
稳流过程
$$\Delta S_{\text{体系}} = 0$$
 $\Longrightarrow \Delta (\sum m_i s_i) + \sum \int \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{\text{产生}} = 0$

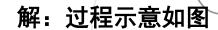
封闭体系

$$\Delta(\sum m_i s_i) = 0 \implies \sum \int \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{\text{per}} = \Delta S_{\text{max}}$$

4. 应用举例 (例 5-5)自看

如: 有一人声称发明了一台稳流装置,将 1Kg温度为373K的饱和蒸汽通过此装置时, 能向温度为450K的高温热库输送1860KJ的 热量,同时自身冷却为0.1MPa(1atm). 273K的冷凝水。用于冷却蒸汽的天然水的 温度为273K。问此装置是否可行?





查得各物质的焓和熵一并标记在图中。以1Kg饱和蒸汽为计算基准:

能量衡算:
$$h_1 = h_2 + q_1 + q_0$$

熵衡算:

稳流过程

$$\sum S_{\lambda} - \sum S_{\pm} + \Delta S_{\neq \pm} = 0$$

$$\therefore s_1 - s_2 - \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_0}{T_0} + \Delta S_{\neq \pm} = 0$$

$$\Delta S_{\neq \pm} = \left(s_2 - s_1\right) + \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_0}{T_0} = \left(0 - 7.37\right) + \frac{1860}{450} + \frac{820}{273} = -0.233 < 0$$

过程不自发,亦即不可能

5.4 理想功和损失功

目前进行化工过程热力学分析的方法大致有两种:

- 损失功法: 是以热力学第一定律为基础 ,与理想功进行比较,用热效率评价。
- 有效能分析法: 将热力学第一定律,热力学第二定律结合起来,对化工过程每一股物料进行分析,是用有效能效率评价。

一. 理想功

1. 定义: 体系以可逆方式完成一定的状态变化,理论上可产生的最大功(对产功过程),或者理论上必须消耗的最小功(消耗过程),称为理想功。



要注意:完全可逆

状态变化可逆;

传热可逆(物系与环境)



理想功的计算式

1)非流动体系理想功的计算式

由热一律: $\Delta U = Q + W$



 $W = \Delta U - Q$

若过程可逆

$$\Delta S_t = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = 0$$

$$\Delta S_{sys} = -\Delta S_{sur}$$

$$\therefore \Delta S_{sur} = \frac{-Q}{T_0}$$

$$\therefore \Delta S_{sur} = \frac{-Q}{T} \qquad \qquad \therefore Q = -T_0 \Delta S_{sur} = T_0 \Delta S_{sys} = T_0 \Delta S$$

$$W_R = \Delta U - T_0 \Delta S = (U_2 - U_1) - T_0 (S_2 - S_1)$$
 (5-38)

$$W_{id} = (U_2 - U_1) - T_0(S_2 - S_1) + P_0(V_2 - V_1)$$
 (5-39)



▶理想功决定于体系的始、终态和环境状态, 与过程无关;

▶体系发生状态变化的每一个实际过程都有其对应的理想功。



对于稳流过程,热一律表达式为:

$$\Delta H + \frac{1}{2}\Delta C^2 + g\Delta Z = Q + W_S$$

忽略动,势能变化

$$\Delta H = Q + W_S$$

若可逆

$$Q = T_0 \Delta S$$

$$\therefore W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S \tag{5-41}$$

稳流过程理想功



注意点:

▶式(5-41)忽略了进出口的动能,势能的变化。完整的表达式为:

$$W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S + \frac{1}{2} \Delta C^2 + g \Delta Z$$

▶体系经历一个稳流过程,状态发生变化,即可计算其理想功,理想功的值决定于体系的始、终态与环境温度,而与实际变化途径无关。

>要区别可逆轴功与理想功这两个概念.

$$W_{id} = W_{SR} + W_{C}$$

对绝热过程

$$W_C = 0$$

$$W_{id} = W_{SR}$$

对不做轴功的过程

$$W_{SR}=0$$

$$W_{id} = W_c$$



二 损失功W_L

1 定义:体系完成相同状态变化时,实际功和理想功的差值.

• 数学式:

$$W_L = W_{ac} - W_{id}$$

对稳流体系

$$W_{ac} = W_S = \Delta H - Q$$

$$W_{id} = \Delta H - T_O \Delta S$$

$$\therefore W_I = \Delta H - Q - \Delta H + T_O \Delta S = T_O \Delta S - Q \qquad (5-43)$$

$$Q = T_O \Delta S_{sur}$$

$$W_L = T_O \Delta S_{sys} + T_O \Delta S_{sur} = T_O \Delta S_t$$
 (5-44a)



- (1) W_L \Rightarrow ΔS_t
- (2)
 - (3)可逆过程 $\Delta S_{t} = 0 \qquad W_{L} = 0$

实际过程

$$\Delta S_t > 0$$
 $W_L > 0$

$$W_L > 0$$

$$W_{id} > W_{ac}$$
 $\eta = \frac{W_{ac}}{W_{id}} \le 1$

$$W_{id} < W_{ac}$$
 $\eta = \frac{W_{id}}{W_{ac}} \le 1$

三 应用举例

• (P117-P118 例 5-7)自看

例5-8 1.57MP_a, 757K的过热水蒸汽推动透平机作功,并在0.0687 MP_a下排出。此透平机既不绝热也不可逆,输出的轴功相当于可逆绝热膨胀功的85%。由于隔热不好,每千克的蒸汽有7.12KJ的热量散失于293K的环境。求此过程的理想功,损失功及热力学效率。





$$T_0=293K$$

求: W_{id} W_L 7



解: 1 查过热水蒸汽表,内标计算 H_1 , S_1

$$P_1 = 1.57 MPa$$

$$P_1 = 1.57 MPa$$
 $T_1 = 757 K (484 °C)$

$$P'_{1} = 1.5MPa$$

$$P'_{1} = 1.5MPa$$
 $T'_{1} = T_{1}$ \Longrightarrow H'_{1} S'_{1}

$$H_1$$
 S_1

$$\frac{H_1^{'} - 3342.5}{484 - 440} = \frac{34731.1 - 3342.5}{500 - 440}$$

$$\frac{S_1^{'} - 7.3940}{484 - 440} = \frac{7.5698 - 7.3940}{500 - 440}$$

$$H_1' = 3438.3KJ / Kg$$

$$S_1' = 7.5229 \, KJ / Kg.K$$

当
$$P_1'' = 2.0 MPa$$
 $T_1'' = T_1$ \Longrightarrow H_1'' S_1''

$$H_1^{"}$$
 $S_1^{"}$

$$\frac{H_1^{"} - 3335.5}{484 - 440} = \frac{3467.6 - 3335.5}{500 - 440} \qquad \frac{S_1^{"} - 7.2540}{484 - 440} = \frac{7.5434 - 7.2540}{500 - 440}$$

$$\frac{S_1'' - 7.2540}{4.04 + 4.00} = \frac{7.5434 - 7.2540}{500 + 4.40}$$



$$H_1'' = 3432.4 KJ / Kg$$

$$H_1'' = 3432.4KJ / Kg$$
 $S_1'' = 7.4662 KJ / Kg.K$

:
$$= T_1 = 1.57 MPa$$
 $= 757 K (484 ° C)$

$$T_1 = 757 \, K \left(484^{\,0} \, C\right)$$

$$\frac{H^{'}-H_{1}^{'}}{1.57-1.5} = \frac{H_{1}^{''}-H_{1}^{'}}{2.0-1.5}$$

$$\frac{S_1 - S_1'}{1.57 - 1.5} = \frac{S_1'' - S_1'}{2.0 - 1.5}$$

$$H_1 = 3437.5 \text{KJ/Kg}$$
 $S_1 = 7.5150 \text{KJ/Kg}. \text{K}$

求终态热力学性质

$$P_2 = 0.0678 MP_a$$

可逆绝热膨胀

$$S_1 = S_2 = 7.5150 \text{ KJ/Kg. K}$$



当 $P_2=0.0678$ MPa时,对应的饱和蒸汽 S_g 为

$$\frac{S_g - 7.5320}{0.678 - 0.6} = \frac{7.4797 - 7.5320}{0.7 - 0.6}$$

$$S_{2'} \geq S_{g}$$

所以状态2为过热蒸汽

二者相比较, 已逼近饱和蒸汽, 查饱和水蒸汽表

$$\frac{H_2' - 2653}{0.678 - 0.6} = \frac{2660.0 - 2653}{0.7 - 0.6}$$

$$\longrightarrow H_2 = 2658.46 \text{ KJ}$$

$$W_{SR} = \Delta H = H_{2'} - H_1 = 2658.5 - 3437.5 = -779 \, \text{KJ} / \text{Kg}$$

$$W_S = 0.85W_{SR} = -662.15 \, \text{KJ} / \text{Kg}$$

据热力学第一定律:

$$\Delta H = Q + W_{\rm S}$$

$$H_2 = H_1 + Q + W_S = 3437.5 - 7.12 - 662.15 = 2768.23 \, KJ / Kg$$

由 P_2 , H_2 查表内标 得 S_2 =7.7551 KJ/Kg. K

3 求 W_{id} W_L η

$$W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S =$$
 (2768.23-3437.5)-293(7.7551-7.5150)

= -669.27 - 70.3493 = -739.62 KJ/Kg

$$W_L = T_0 \Delta S_t$$

$$T_0 = 293 K$$

$$\therefore \Delta S_t = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = (S_2 - S_1) - \frac{Q}{T_0}$$

$$\therefore W_L = T_0(S_2 - S_1) - Q = 293(7.7551 - 7.5150) - (-7.12)$$

=77.47 KJ/Kg

$$\eta = \frac{W_{ac}}{W_{id}} = \frac{W_{id} + W_C}{W_{id}} = 1 + \frac{W_C}{W_{id}} = 0.8953 = 89.53\%$$

5.5 有效能及其计算

- 一、有效能的概念
- 1. 能量的分类
- 按能量转化为有用功的多少,可以把能量分为三类:
- (1)高质能量:理论上能完全转化为有用功的能量。如电能、机械能。
- (2)僵态能量:理论上不能转化为功的能量(如海水、地壳、环境状态下的能量)。
- (3)低质能量:能部分转化为有用功的能量。如热量和以热量形式传递的能量。

62

2. 有效能

- (1)定义:一定形式的能量,可逆变化到给定环境状态相平衡时,理论上所能作出的最大有用功。
- 无效能: 理论上不能转化为有用功的能量。
- (2)能量的表达形式
 - 对高质能量 能量=有效能

 - 对低质能量 低质能量 = 有效能 + 无效能



注意点

- ①有效能——"火用"、"可用能"、"有用 能"、"资用能"
- 无效能——"火无"、"无用能"
- ②功——可看作100%的有效能

二. 有效能的计算

- 1. 环境和环境状态
- √(1)环境:一般指恒T、P、x下,庞大静止体系。如 大气、海洋、地壳等
- (2)环境状态:热力学物系与环境完全处于平衡时的状态,称之。常用 T₀、 P₀、 H₀、 S₀等表示。
- 2. 物系的有效能
- (1)物理有效能:物系由于T、P与环境不同所具有的有效能。
- (2)化学有效能:物系在环境的 T₀、 P₀下,由于组成与环境不同所具有的有效能。

65



(1)定义:传递的热量,在给定的环境条件下,以可逆方式所能做出的最大有用功。

(2)计算式

①恒温热源热量的有效能

$$B_{Q} = Q - Q \frac{T_{0}}{T} = Q \left(1 - \frac{T_{0}}{T} \right)$$
5 天效能

$$\eta_C = \frac{Wc}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_0}{T}$$

$$\therefore$$
 $B_Q = W_C$

②变温热源的有效能

$$B_Q = Q(1 - \frac{T_o}{T_{\text{\psi}}})$$

$$T_{\text{FF}} = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}}$$

或用H、S值计算: Β_Q=T_OΔS-ΔH

$$\Delta H = \int_{T}^{To} Cp dT \qquad \Delta S = \int_{T}^{T0} \frac{Cp}{T} dT$$

$$B_{Q} = T_{0} \int_{T}^{T_{0}} \frac{Cp}{T} dT - \int_{T}^{T_{0}} Cp dT$$

$$= -T_{0} \int_{T_{0}}^{T} \frac{Cp}{T} dT + \int_{T_{0}}^{T} Cp dT$$

$$= \int_{T_{0}}^{T} Cp dT - T_{0} \int_{T_{0}}^{T} \frac{Cp}{T} dT$$

$$= \int_{T0}^{T} CpaT - T_0 \int_{T0}^{T} dT$$

$$= \int_{T0}^{T} (1 - \frac{To}{T}) CpdT$$

(5—50)



4. 压力有效能

 $Bp=To\Delta S-\Delta H$

由第三章知
$$\Delta H_T = \int_P^{Po} [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p] dP$$

$$\Delta S = \int_P^{Po} [-(\frac{\partial V}{\partial T})_p] dP$$

$$B_{P} = T_{0} \int_{P}^{Po} \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p} \right] dP - \int_{P}^{Po} \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p} \right] dP$$
$$= \int_{Po}^{P} \left[V - (T - To)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p} \right] dP$$

对理想气体
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} = \frac{R}{P}$$

$$\therefore B_{P} = \int_{P}^{Po} \left[\frac{RT}{p} - (T - To) \frac{R}{p} \right] dP = RT \ln \frac{P_{0}}{P}$$
 (5—52)

5. 稳流物系的有效能

(1)定义:稳流物系从任一状态i(T、P、H、S)以可逆方式变化到环境状态(T₀、P₀、H₀、S₀)时,所能作出的最大有用功。

•
$$B_i = T_0(S_0 - S_i) - (H_0 - H_i)$$

• 稳流物系从状态1状态2所引起的有效能变化为:

•
$$\triangle B = B_2 - B_1 = T_0 (S_1 - S_2) - (H_1 - H_2) = \triangle H - T_0 \triangle S$$

三、理想功与有效能的区别与联系

- **理想功:** $W_{id} = \Delta H T_0 \Delta S = (H_2 H_1) T_0 (S_2 S_1)$
- **∮**有效能: B=T₀(S₀-S)-(H₀-H)
- 有效能与理想功的区别主要表现在两个方面
- (1)终态不一定相同 W_{id}:终态不定

B:终态一定(为环境状态)

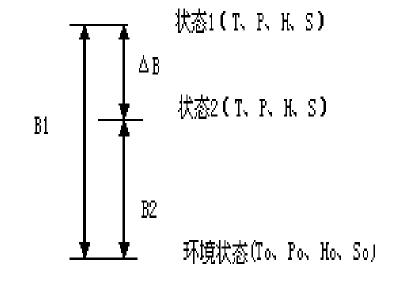
- (2)研究对象不同
- W_{id}: 是对两个状态而言,与环境无关,可正可负。
- B: 是对某一状态而言, 与环境有关, 只为正值。



2. 联系

$$B_1 = T_0(S_0 - S_1) - (H_0 - H_1)$$

- $B_1 = T_0(S_0 S_1) (H_0 H_1)$ $B_2 = T_0(S_0 S_2) (H_0 H_2)$
- 有效能变化
- $\Delta B = B_2 B_1 = \Delta H T \Delta S = W_{id}$



若ΔB<0, W_{id}<0

物系对外做功, $\Delta B=W_{id}$

 $\Delta B>0$, $W_{id}>0$

物系接受功,

 $\Delta B = -W_{id}$

四、不可逆性和有效能损失

- 1. 不可逆性
- 热力学第二定律认为自然界中一切过程都是 具有方向性和不可逆性的。
- 当 ΔSt (ΔS_{产生})≥0 >不可逆过程
 =可逆过程
- 有效能的方向和不可逆性表现在:
- ①当过程是可逆时,有效能不会向无效能转化,有效能的总量保持不变。
- ②当过程是不可逆时,有效能向无效能转变,使有效能的总量减少。



2. 有效能损失 D (E_L)

- 2. 有效能损失D(E_I)
- (1)定义:不可逆过程中有效能的减少量,称之

0

- (2)计算式: D=理想功一实际功
- 对于稳流体系: 若忽略动能、势能的影响

实际功 Ws=Q-ΔH

理想功 $W_{id} = T_0 \Delta S - \Delta H$

• \therefore D=T₀ \triangle S- \triangle H-Q+T₀ \triangle S- \triangle H=T₀ \triangle S-Q

$$\mathbf{X} : \Delta \mathbf{S}_{\text{sur}} = -\mathbf{Q}/\mathbf{T}_0$$



$$-Q=T_0\Delta S_{sur}$$

(3)典型过程有效能损失

- ①传热过程
- 对高温物系放出的热量的有效能为:

$$B_{Q_1 H} = Q (1 - T_0/T_H)$$

• 对低温物系吸收的热量的有效能为:

$$B_{Q,L} = Q (1 - T_0 / T_L)$$

有效能损失
$$\mathbf{D}=\mathbf{B_{Q,H}}-\mathbf{B_{Q,L}}= Q(1-\frac{T_0}{T_H}-1+\frac{T_0}{T_L})=Q(\frac{T_0}{T_L}-\frac{T_0}{T_H})$$
 $=QT_0\,\frac{T_H-T_L}{T_HT_L}$

结论: i)传热过程有效能损失是存在的。



②稳流体系

对稳流体系,若忽略掉动能和势能 ΔH=Q+Ws 对管道流动,一般情况下,Q=0(无热交换) Ws=0(无轴功)

$$\therefore \Delta H = 0 \implies dH = 0$$

∵ dH=TdS+VdP

$$T dS_t = -VdP dS_t = (-V/T) dP$$

由前知 D=To △S₊

$$\therefore$$
 dD=T₀dS_t= T₀ (-V/T) dp

ii)稳流过程的有效能损失是由于阻力引起的。

③传质过程

$$d(ns) = -\sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\mu_i^{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{\mu_i^{\beta}}{T_{\beta}}\right] dn_i$$

$$\therefore d(ns) = -\sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}}{T}\right] dn_i$$

式中: $\mu_i^{\alpha} \mu_i^{\beta}$ —组 i 在 α β 相中的化学位 α κ β ——相

把两相看作一个孤立体系,则 $d(ns)_{\overline{M}}=d(ns)_{t}$

二有效能损失:
$$d D=T_0 d (ns)_t=-T_0$$

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{\mu_i^{\alpha}-\mu_i^{\beta}}{T}\right] dn_i$$



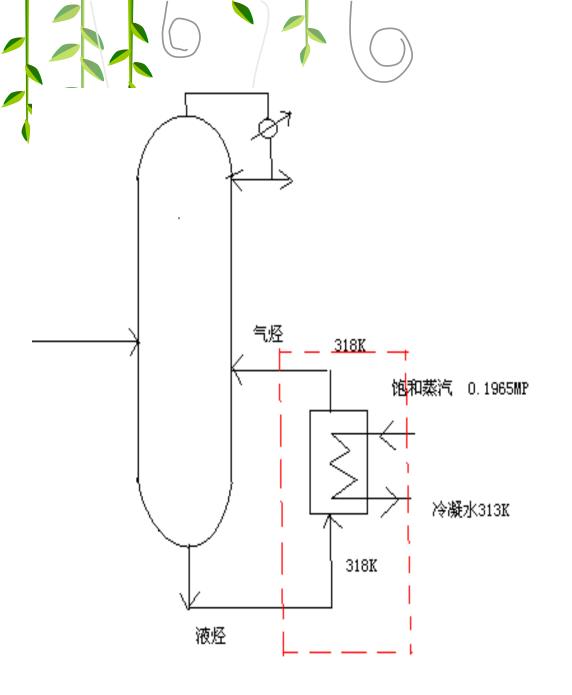
有效能损失在任何不可逆过程都是存在的;

有效能损失的大小与过程的推动力有关,

D∝推动力。即推动力大,D大。

3. 应用举例

- [P123—124 例 5—10~5—11] 例 5—10自看
- [P124 例5—11] 如图5—11所示,裂解气在中冷塔中分离,塔的操作压力为3.444MP,液态烃(由02、03、04等组成)由塔底进入再沸器,其温度为318K;经0.1965MP的饱和蒸汽加热蒸发回到塔内。已知再沸器中冷凝水为313K,大气温度 T₀为293K,液态烃在318K,3.444MP下气化热为293kJ/kg。汽化熵为0.921kJ/(kg.K)。求算加热前后液态烃,水蒸气的有效能变化及损失功。



T=392.6K查表 $H_{\lesssim}=2706$ kJ/kg, $S_{\lesssim}=7.133$ kJ/(kg.K)

饱和水 查表 H_水=167.4kJ/kg, S_水=0.572kJ/(kg.K)



解: (1)求消耗1kg水蒸气能蒸发液烃的量m

$$m \Delta Hv = H_{zk} = -H_{zk}$$

(热量衡算)

$$\therefore$$
m=($H_{yk}=-H_{yk}$)/ $\Delta Hv=(2706-167.4)/293=8.66kg烃$

(2)液态烃有效能变化 Δ B_K

$$B_{\text{HI}} = m \left[\text{To} \left(S_0 - S_1 \right) - \left(H_0 - H_1 \right) \right]$$

$$B_{fi} = m [To(S_0 - S_2) - (H_0 - H_2)]$$

$$\Delta B_{fi} = B_{fi} - B_{fi}$$

 $=m (\Delta Hv - To \Delta Sv) = 8.66(293-293*0.921) = 201kJ$

ΔB_K>0, 表明有效能增加。

(3)水蒸气有效能变化

$$B = T_o(S_o - S_{a}) - (H_o - H_{a})$$

$$B_{x} = T_{o}(S_{o} - S_{x}) - (H_{o} - H_{x})$$

$$\Delta \boldsymbol{B}_{\mathcal{K}} = \boldsymbol{B}_{\mathcal{K}} - \boldsymbol{B}_{\mathcal{L}} = \Delta \boldsymbol{H} - \boldsymbol{T}_{o} \Delta \boldsymbol{S} = (\boldsymbol{H}_{\mathcal{K}} - \boldsymbol{H}_{\mathcal{L}}) - \boldsymbol{T}_{o} (\boldsymbol{S}_{\mathcal{K}} - \boldsymbol{S}_{\mathcal{L}})$$

=(167.4-2706)-293(0.572-7.133)=-616KJ

 $\Delta B_{\pi} \prec 0$

表明1kg水蒸气换热后冷凝为水,其有效能降低.

④ 求W_L

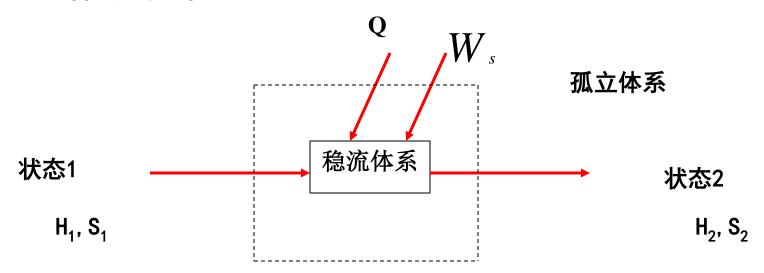
$$W_L = T_o \Delta S_t = T_o (\Delta S_{1/2} + \Delta S_{1/3}) = 293[m\Delta S_v + (S_{1/2} - S_{1/2})]$$

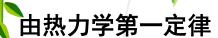
= $293[8.66 \times 0.921 + (0.572 - 7.1337)] = 415 KJ$

$$D = T_o \Delta S_t \qquad D = W_T$$



- 一. 有效能平衡
- 1. 有效能衡算式
- 有效能衡算式,可由热力学第一律,热力学第二律推导出来





$$\Delta H = Q + W_S$$

(忽略了动能,势能)

$$\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1 = \mathbf{Q} + \mathbf{W}_{\mathbf{S}}$$

(A)

由热力学第二定律:

分两种情况考虑

(1) 可逆过程

$$\Delta \mathbf{S}_{t} = \Delta \mathbf{S}_{sys} + \Delta \mathbf{S}_{Q} = 0$$

有效能损失

$$D = T_o \Delta S_t = 0$$

$$\Delta S_{sys} = S_2 - S_1$$

$$\Delta S_{\varrho} = \frac{-\varrho}{T_{\varrho}}$$

$$T_o(S_2 - S_1) - T_o \frac{Q}{T_Q} = 0 \implies T_o(S_2 - S_1) = T_o \frac{Q}{T_Q}$$
(B)

$$H_2 - H_1 - T_o(S_2 - S_1) = Q + W_s - T_o(\frac{Q}{T_o})$$

进行数学处理,得:

$$(H_2-H_0)-(H_1-H_0)-T_o(S_2-S_0)=Q(1-\frac{T_o}{T_o})+W_s$$

$$[\underline{T_{o}(S_{o}-S_{2})-(H_{0}-H_{2})}]-[\underline{T_{o}(S_{0}-S_{1})-(H_{0}-H_{1})}]=Q(1-\frac{T_{0}}{T_{Q}})+W_{s}$$

$$B_2 - B_1 = B_Q + B_W \longrightarrow \sum B^+ = \sum B^-$$

输入体系有效能 = 输出体系有效能

(2) 不可逆过程

由于有效能损失总是存在的,并且有效能损失总是大于零, D>0。

2 结论:

- ① 能量衡算是以热一律为基础,有效能衡算是以热一、二定律为基础;
- ② 能量守恒,但有效能不一定守恒。可逆过程有效能守恒,不可逆过程有效能总是减少的;
- ③ 能量衡算反映了能量的利用情况,而有效能衡算可反映能量的质量、数量的利用情况;
- ④ D的计算方法: 有两种:

$$D = \sum B^{+} - \sum B^{-} \qquad D = T_{o} \Delta S_{t}$$



有效能效率

总有效能效率(总火用效率)

目的有效能效率(目的火用效率)

定义:对于一个设备或过程,收益的有效能与提供给它 的有效能的比值。

$$\eta_B = \frac{\sum B^-}{\sum B^+} = \frac{\text{离开过程或设备各物流 及能流的有效能之和}}{\text{进入过程或设备各物流 及能流的有效能之和}}$$

$$\therefore \eta_B = 1 - \frac{D}{\sum B^+}$$



2. 目的火用效率 $\eta_{B}^{'}(\eta_{EX}^{'})$

$$\eta_B' = \frac{\sum \Delta B \ (获得)}{\sum \Delta B \ (失去)}$$

3. 结论:

▶有效能效率在任何情况下均小于1,大于零

$$0 < \eta_R \le 1$$

▶若D=0,则

$$\eta_{R} = 1$$

说明过程为完全可逆过程

若D>0,则

$$\eta_{R}$$
 < 1

说明过程为不可逆过程

 $\eta_{\scriptscriptstyle I}$

偏离1的程度 >, D >, 过程的不可逆程度就愈大

> 对一切过程(不论过程本身产功,还是耗功)

只有

$$\sum B^{\scriptscriptstyle +} \rightarrow \sum B^{\scriptscriptstyle -}$$

该过程才能进行。

三. 有效能分析法步骤

对一个过程进行热力学分析,一般分为四步, 书P127页

步骤:

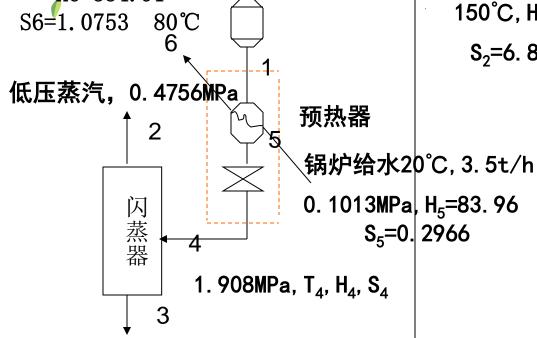
- (1) 根据需要确定被研究的物系;
- (2)确定输入及输出各物流,能流的工艺状况及热力学函数;
- (3) 计算各物流,能流的有效能;
- (4)对体系进行有效能衡算,求出有效能损失 和有效能效率。

四. 应用举例

P128-133, 例5-13, 5-15自看

- P128 例5-14 氨厂的高压蒸汽系统,每小时产生3.5 t的中压冷凝水。如通过急速闪蒸,由于压力骤然下降,可产生低压蒸汽。现有两种回收方案,方案A是将中压冷凝水先预热锅炉给水,然后在闪蒸中产生较少量的低压蒸汽,锅炉给水流量为3.5t/h,预热前后温度分别为20°C,80°C。方案B是通过闪蒸气产生较多的蒸汽,中压冷凝水为1.908Mpa,210°C,在闪蒸气中激素降压至0.4756Mpa,以产生0.4756Mpa 的低压蒸汽与冷凝水.
- 如忽略过程的热损失,环境的温度为20℃.试计算A,B两种方案的有效能损失,并比较计算结果.

中压冷凝水 3.5t/h, 1.908MPa, 210°C P6=0.1013MPa H6=334.91 S6=1.0753 80°C



低压冷凝水, 0.4756MPa

B方案

To=20°C=293K

 H_1 =897. 76KJ/kg

 $S_1 = 2.4248 \text{KJ/kg. k}$

低压蒸汽, 0.4756MPa 150°C, H₂=2746. 5 $S_2=6.8379$ 闪蒸器

低压冷凝水,0.4756MPa, H₃=632.2 S₃=1.8418

3

- - 解: (1) 确定研究的物系,如图示;
- (2) 确定进,出系统或过程的各物流 ,能流的工艺状态及 热力学函数,列表表示;

(3) A方案计算:

取预热器为体系,作能量衡算,确定中压过冷水的热力学函数。

$$H_1 + H_5 = H_4 + H_6$$

$$H_4 = H_1 + H_5 - H_6 = 646.81 \text{ KJ} / \text{kg}$$

由H₄查表得: t₄=153.4℃。

② 取闪蒸器为体系,作能量衡算,求低压蒸汽量G.

3500
$$H_4 = G H_2 + (3500 - G) H_3$$

.. G=24. 19kg/h

③ 有效能衡算, 计算有效能损失D

$$D = \sum B^{+} - \sum B^{-}$$

$$\sum \mathbf{B}^{+} = \mathbf{B}_{1}^{/} + \mathbf{B}_{5}^{/} = 3500 \ \mathbf{B}_{1} + 3500 \ \mathbf{B}_{5}$$

$$\sum \mathbf{B}^{-} = \mathbf{B}_{2}^{\prime} + \mathbf{B}_{3}^{\prime} + \mathbf{B}_{6}^{\prime} = 24.19 \,\mathbf{B}_{2} + (3500 - 24.19) \,\mathbf{B}_{3} + 3500 \,\mathbf{B}_{6}$$

$$D = 3500(B_1 - B_3) + 24.19(B_3 - B_2) + 3500(B_5 - B_6)$$

:
$$B_1 - B_3 = \Delta H - T_o \Delta S = (H_1 - H_3) - T_o (S_1 - S_3) = 96.1474 \, KJ / kg$$

$$B_3 - B_2 = (H_3 - H_2) - T_o(S_3 - S_2) = -650.4427 \, KJ / kg$$

$$B_5 - B_6 = (H_5 - H_6) - T_o(S_5 - S_6) = -22.7909 \, KJ / kg$$

$$D_{A} = 3500 \times 96.1424 + 24.19 \times (-650.4427) + 3500 \times (-22.7909)$$

(4)B方案计算:

① 取闪蒸器为体系,作能量衡算,计算低压蒸汽量Gkg/h

3500
$$H_1 = G H_2 + (3500 - H_3)$$

 $G = 440 kg / h$

② 有效能衡算, 计算D.

$$D = \sum B^{+} - \sum B^{-}$$

$$\sum B^{+} = B'_{1} = 3500 B_{1}$$

$$\sum B^{-} = B'_{2} + B'_{3} = 440 B_{2} + (3500 - 440) B_{3}$$

$$\therefore D = 3500(B_1 - B_3) + 440(B_3 - B_2)$$

$$\Delta B_{13} = B_1 - B_3 = 96.1474 KJ / kg$$
$$\Delta B_{32} = B_3 - B_2 = -650.4427 KJ / kg$$

$$D_B = 3500 \times 96.1474 + 440 \times (-650.4427) = 50321.112 KJ/h$$
相当于 $D_B = 14.3775 KJ/kg$



(5) 比较方案:

由于

$$D_A = 68.86kJ/kg > D_B = 14.3775kJ/kg$$

说明方案B的能量利用比方案A好。

对于有效能损失

$$D = T_o \Delta S_t$$