

第六章 化工过程能量分析

化工热力学还是一门有关能量的科学，由于真实过程的不可逆性，造成了能量在再分配的过程中不可避免的品位降低，有部分的能量损耗。通过热力学的能量分析，可以确定具体过程中能量损失的具体部位和损耗原因，帮助优化能源的利用，提高效率。

本章目的

本章重点阐述过程能量分析评价的理论和方法，旨在从热力学的角度探讨化工过程的能量分析和合理利用。

本章内容

- (1) 热力学第一定律——能量转化与守恒方程；
- (2) 热力学第二定律；
- (3) 熵增、熵产生与熵平衡；
- (4) 理想功、损失功与热力学效率；
- (5) 有效能的定义及计算

6.1 热力学第一定律——能量转化与守恒方程

热力学第一定律是有关能量转化和守恒的方程。能量包括内能 U 、动能 E_k 、重力势能 E_p 、热 Q 和功 W 。

6.1.1 能量的种类

能量是物质固有的特性，一切物质或多或少都带有一定种类和数量的能。在热力学第一定律中，所涉及到的能量通常有以下几种：

(1) 内能

以 U 表示。它是系统内部所有粒子除整体势能和整体动能外，全部能量的总和。包括分子内动能、分子内势能和分子内部的能量。

(2) 动能

以 E_k 表示。如果物质具有质量 m ，并且以速度 u 运动，那么，物系就具有动能 $E_k = \frac{1}{2}mu^2$ 。

(3) 重力势能

以 E_p 表示。如果物质具有质量 m ，并且与势能基准面的垂直距离为 z ，那么，物系就具有势能 $E_p = mgz$ 。

(4) 热

由于温差而引起的能量传递叫做热，以 Q 表示。做为能量的交换量，必然会涉及到传递方向的问题。即 Q 不仅有绝对数值，而且需要正负号来表示能量的传递方向。在化工热力学中，规定物系得到热时 Q 为正值，相反的，物系向环境放热时 Q 为负值。

(5) 功

除了热 Q 之外的能量传递均叫做功，以 W 表示。与热 Q 一样，功 W 也是物系发生状态变化时与环境交换的能量，只是 W 是另一种形式。于是，在化工热力学中对于功 W 也做了正负号的规定。物系得到功作用，记为正值；而物系向环境做功，记为负值。（在另一些著作中，对于功的正负号的规定有不同的表述，查阅时需要注意）

6.1.2 热力学第一定律—能量守恒的基本式

热力学第一定律指出孤立系统无论经历何种变化，其能量守恒。也就是说，孤立系统中各种能量的形式可以相互转化，但能量不会凭空产生，也不会自行消灭，能量在各种形式之间进行转化时，总的能量数值保持不变。即：

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W \quad (6-1)$$

式 (6-1) 即为热力学第一定律的基本式。

6.1.3 封闭系统的热力学第一定律

封闭系统是指那些与环境之间只有能量交换而无物质交换的系统。根据此定义可知，在式 (6-1) 中，当应用于封闭系统时，没有物质交换表示与物质交换相关的动能和势能的变化项为零，于是封闭系统的热力学第一定律可表示为

$$\Delta U = Q + W \quad (6-2)$$

6.1.4 稳流系统的热力学第一定律及其应用

化工生产中，大多数的工艺流程都是流体流动通过各种设备和管线，即对于设备来讲，物流有进有出，因此，并不能视为封闭体系的模型加以处理。考察这些流动的特点，许多情况下，有如下两个特点：

- (1) 设备内各点的状态不随时间变化
- (2) 垂直于流向的各个截面处的质量流率相等

这种流动通常被称为稳定流动，简称稳流，该体系成为稳流系统。针对稳流系统的特点，需要将热力学第一定律的基本式 (6-1) 具体化，以便于应用到稳流系统中。

如图 6-1 所示，流体流经管路、换热器、透平等化工设备，做稳流流动。这是一个简化的但很具有普遍性的化工工艺流程的缩影。截面 1 和 2 分别是垂直于流向的流体进出口截面，在这两个截面之间的流体是热力学第一定律考察的体系，周围是环境。

假设有单位质量的流体流经截面 1 和 2，即 $m=1$ ；在截面 1 处，单位质量流体流入管路，其状态如下：流体的压力为 p_1 ，温度 T_1 ，单位质量流体的体积为 V_1 ，平均流速为 u_1 ，内能 U_1 ，流体重心距离势能零点平面的高度 z_1 ，截面面积为 A_1 ；同样的，在截面 2 处，相应的参数为 p_2 、 T_2 、 V_2 、 u_2 、 U_2 、 z_2 、 A_2 。针对热力学第一定律的基本式 (6-1) 中的每一项，可以用相关的量表示。

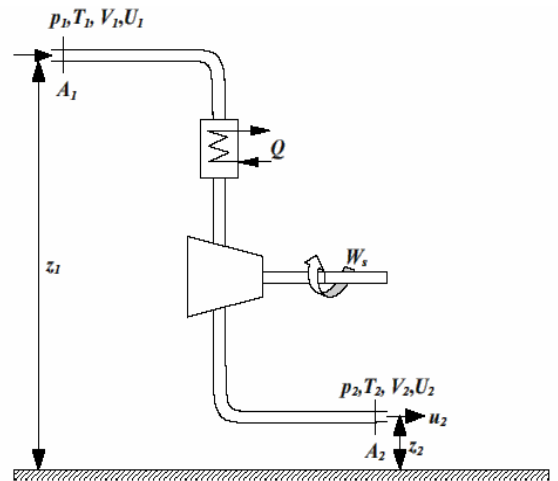


图 6-1 稳流系统示意图

内能的变化：

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (6-3)$$

动能的变化为：

$$\Delta E_k = \frac{1}{2}(u_2^2 - u_1^2) = \frac{1}{2}\Delta u^2 \quad (6-4)$$

重力势能的变化为：

$$\Delta E_p = g(z_2 - z_1) = g\Delta z \quad (6-5)$$

环境与单位质量的研究体系之间交换的热量为 Q ；而交换的功 W 除了轴功 W_s 之外，还有另外一种功—流动功 W_f 。即：

$$W = W_s + W_f \quad (6-6)$$

在截面 1 处的流动功 W_{1f} 为：

$$W_{1f} = (p_1 A_1) \times \left(\frac{V_1}{A_1}\right) = p_1 V_1 \quad (6-7)$$

同理，截面 2 处的流动功 W_{2f} 为：

$$W_{2f} = -(p_2 A_2) \times \left(\frac{V_2}{A_2}\right) = -p_2 V_2 \quad (6-8)$$

在截面 1 至 2 之间的任何一点处的流体，既受到它上游流体的推动，也同时推动下游流体，做功数值

一致，但是方向相反，因此相互抵消，流动净功为零。

将式(6-3)~(6-8)代入式(6-1)，得到

$$\Delta U + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g\Delta z = Q + W_s + p_1 V_1 - p_2 V_2 = Q + W_s - \Delta(pV)$$

根据焓的定义 $H = U + pV$ ，则上式即为：

$$\Delta H + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g\Delta z = Q + W_s \quad (6-9)$$

上式就是稳流系统的热力学第一定律的表达式，其中五项的单位都是基于单位质量的流体所具有的能量。

通常此时式子中的五项具有可化简的余地。例如：

(1) 流体流经换热器、反应器等传质设备

这些设备中没有轴传动的结构， $W_s=0$ ；另外，考虑动能项和势能项与焓变之间的数量级差别，动能项和势能项可以忽略，即 $\frac{1}{2} \Delta u^2 \approx 0$ ， $g\Delta z \approx 0$ ；因此，稳流系统热力学第一定律可化简为：

$$\Delta H = Q$$

这就是一般换热器热负荷可由焓变来确定的依据。

(2) 流体流经泵、压缩机、透平等设备

在数量级的角度上，动能项和势能项不能与焓变相比较，可以忽略，即 $\frac{1}{2} \Delta u^2 \approx 0$ ， $g\Delta z \approx 0$ ；即：

$$\Delta H = Q + W_s$$

若这些设备可视为与环境绝热，或传热量与所做功的数值相比可忽略不计，那么进一步可化简为：

$$\Delta H = W_s$$

这就是从焓变可求这些设备做功（或耗功）能力的依据。

(3) 流体流经蒸汽喷射泵及喷嘴

流体流经设备如果足够快，可以假设为绝热， $Q=0$ ；设备没有轴传动结构， $W_s=0$ ；流体进出口高度变化不大，重力势能的改变可以忽略， $g\Delta z \approx 0$ ；因此，式(6-9)可化简为：

$$\Delta H = -\frac{1}{2} \Delta u^2$$

从上式可以看出，流体流经喷嘴等喷射设备时，通过改变流动的截面积，将流体自身的焓转变为了动能。

6.2 热力学第二定律

自然界中任何过程的发生都遵循着一定的原则，这些原则就是上一节讲述的热力学第一定律和本节的主要内容—热力学第二定律。

热力学第一定律是从能量转化的数值的角度，衡量、限制并规范过程的发生，但是并不是符合了热力学第一定律，某过程就一定能够实现，它还必须同时满足热力学第二定律的要求。也就是说，热力学第二定律是从过程的方向性上限制并规定着过程的进行。热力学第一定律和第二定律分别从能量转化的数量和转化的方向两个角度相辅相成的规范着自然界过程的发生。

在自然科学不断进步的过程中，逐步形成了两种定性的热力学第二定律的描述：

- 1) 克劳修斯 (Clausius) 说法：热不可能自动的从低温物体传给高温物体；
- 2) 开尔文 (Kelvin) 说法：不可能从单一热源吸热使之完全变为有用功而不引起其他变化；

上述两种说法是对大量的事实的总结，是定性的，说明了“自发过程都是不可逆的”，在一些情况下可以直观判断过程的可行性，但是对于深入的研究来说，更需要定量的描述。熵和熵增原理就是量化的热力学第二定律。

6.2.1 熵与熵增原理

熵 S 的热力学定义为：

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (6-10)$$

$\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ 称为可逆热温商。

对于孤立体系，与外界既没有物质交换，也没有能量交换， $\delta Q = 0$ ，则：

$$dS \geq 0 \quad (6-11)$$

式 (6-) 表明，孤立系统从一个平衡态经历不可逆过程达到另一平衡态时，熵永增不减。熵是状态函数，只与体系的始末状态有关，而与经历的过程无关。式 (6-11) 还可写为：

$$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0 \quad \begin{array}{l} = 0 \text{ 可逆} \\ > 0 \text{ 不可逆} \end{array} \quad (6-12)$$

或

$$\Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0 \quad \begin{array}{l} = 0 \text{ 可逆} \\ > 0 \text{ 不可逆} \end{array} \quad (6-13)$$

式 (6-12) 或 (6-13) 是熵增原理的表达式。即孤立体系经历一个过程时，总是自发的向熵增大的方向进行，直到熵增大到最大值，体系达到平衡态。这也是热力学第二定律的定量表达形式。

例 6-1 如图 6-3 所示，有人设计一种程序，使得每 kg 温度为 373.15 K 的饱和水蒸气经过一系

列的复杂步骤后，能连续的向 463.15 K 的高温储热器输送 1900 kJ 的热量，蒸汽最后在 1.013×10^5 Pa、273.15 K 时冷凝为水离开装置。假设可以无限制取得 273.15 K 的冷凝水，试从热力学观点分析，该过程是否可能？

解：对于理论上可能发生的任何过程，必须同时符合热力学第一定律和第二定律。

蒸汽通过该装置后，在 1.013×10^5 Pa、273.15 K 时冷凝，该蒸汽的热量得到最大限度的利用，因为冷凝温度已经达到环境温度（273.15 K 的水为冷端）。被转移的能量不会全部转移给高温储热器，在向高温储热器传热 $Q_1 = -1900$ kJ 的同时，必然会有热量同时传递给冷端（可无限取得的 273.15 K 的水为冷端）。

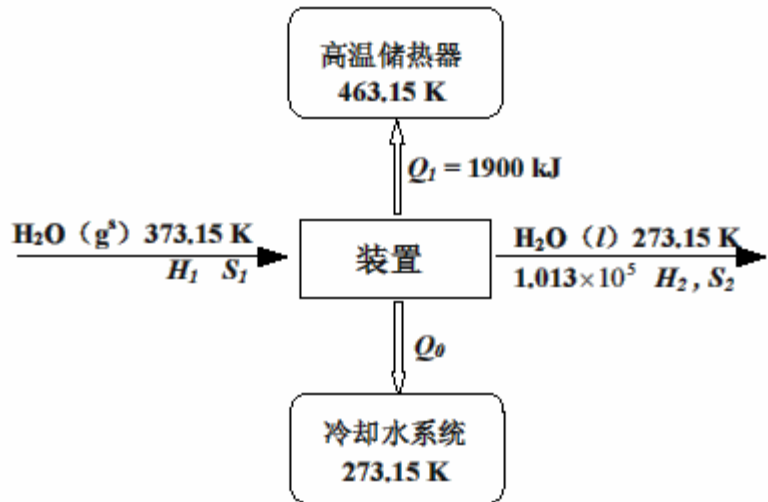


图 6-3 例 6-1 示意图

根据题意，蒸汽做稳定连续流动。根据稳流系统热力学第一定律，同时忽略蒸汽的动能和重力势能项，且题中描述的过程中，蒸汽并没有做轴功，即 $W_s = 0$ 。于是：

$$\Delta H = Q$$

查水蒸气表得：373.15 K 时的水蒸气 $H_1 = 2676.1 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ $S_1 = 7.3549 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ；

装置出口处 1.013×10^5 Pa、273.15 K 的冷凝水 $H_2 = 0$ $S_2 = 0$ ；

于是，根据热力学第一定律，总体的传热量为：

$$Q = H = H_2 - H_1 = 0 - 2676.1 = -2676.1 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

向冷端放热

$$Q_0 = Q - Q_1 = -2676.1 + 1900 = -776.1 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

再按照热力学第二定律检验，考察若按照上述过程进行，系统和环境的总熵是否增加。该系统是指蒸汽本身，而环境是指高温储热器和冷端（273.15 K 的冷凝水）。

每 kg 水蒸气（系统）的熵变 ΔS_1 为：

$$\Delta S_1 = S_2 - S_1 = 0 - 7.3549 = -7.3549 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

高温储热器得到传递的热量后，由于它保持恒温，故而引起的熵变 S_2 为：

$$\Delta S_2 = \frac{-Q_1}{T_1} = \frac{1900}{463.15} = 4.102 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

同理，低温冷端的熵变 S_3 为：

$$\Delta S_3 = \frac{-Q_0}{T_0} = \frac{776.1}{273.15} = 2.841 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

于是，总熵变为： $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -0.412 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} < 0$

所以，设计的过程是不可能实现的。

另注：该过程之所以不能实现，是因为系统和环境的总熵变小于零。具体说，是因为环境的熵增太小。如果想使得该过程实现，必须加大环境的熵增。从 ΔS_2 和 ΔS_3 的计算式中可以分析出，只要相应的缩小 $|Q_1|$ 的值，而增大 $|Q_0|$ ，就可以使得总熵变大于零。

设由每 kg 饱和水蒸气传递给高温储热器的可行的最大热量为 Q_1' kJ·kg⁻¹，则

$$-7.3549 + \frac{Q_1'}{463.15} + \frac{2676.1 - Q_1'}{273.15} = 0$$

解得： $Q_1' = 1679.5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

从上述结果可以看出，该股蒸汽虽然是作为热源，可以向高温储热器输送热量，但并不是随心所欲的想输入多少都行。由于热力学第二定律的限制，在它向储热器输入热量的同时，必然会在环境留下其他的影响（同时向低温环境放热）。这部分向冷端放出的热量，虽然表面上看是损失，但正是这部分损失，保证了整体的熵增加，过程可行。

通过上述例题，说明熵是过程进行方向的判据。孤立体系达到平衡时，熵值最大。因为熵是系统的性质，因此，只要系统处于一定的状态，便有一个确定的熵值。

从微观角度研究，自然界中存在各种有序性，例如结构的有序性，分布的有序性，运动的有序性等。晶体结构是高度有序的。从晶体熔化成液体，分子的排列由有序转向无序；扩散过程，分子由分布的有序变成无序；机械运动摩擦生热，分子由有序运动变为无序运动。所有这些过程都具有一个共同的特点，即随着无序程度的增加，系统的熵值增大。所以，熵是系统分子无序程度的度量。

将三种热力学第二定律的说法综合起来，可以发现，它们是等价的，都表达了过程的自发和不可逆性之间的关系。克劳修斯的说法说明了热传导过程由高温向低温这种自发倾向的不可逆性；开尔文说法则描述了功转化为热的过程的不可逆性；熵增原理则说明了自发过程都趋向于熵增大，不可逆。无论哪一种说法，都是过程发生的方向性的判据，他们互为补充，与热力学第一定律一起，共同决定着自然界过程发生的可能性问题。

6.2.2 熵产生与熵平衡

6.2.2.1 熵产生

根据热力学第二定律可知，

$$dS > \frac{\delta Q_{ir}}{T} \quad (6-14)$$

进一步改写为一个等式：

$$dS = \frac{\delta Q_{ir}}{T} + dS_g \quad (6-15)$$

积分，得：

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{ir}}{T} + \Delta S_g \quad (6-16)$$

其中， ΔS_g 称为熵产生，它是由于过程的不可逆性而引起的那部分熵变。可逆过程熵产生 $\Delta S_g = 0$ ，不可逆过程熵产生 $\Delta S_g > 0$ 。总之，熵产生永远不会小于零。

由式 (6-16) 可以看出，系统的总熵变由两部分组成。一部分是由于与外界存在热交换 Q (可逆或不可逆) 而引起的，被称为热熵流 ($\int \frac{\delta Q}{T}$)；另一部分是由于经历的过程的不可逆性而引起的。熵与质量和能量的性质不同，无论是可逆或不可逆，孤立系统的质量和能量都是守恒的，而熵却不同，可逆过程的熵守恒，不可逆过程的熵不守恒。

不可逆造成了能量品位的降低，结合熵产生，可以认为熵产生 ΔS_g 与做功能力之间必然有联系。过程的不可逆造成的熵产生，减少了系统对外做功的能力。熵产生越大，造成的能量品位降低越多。

6.2.2.2 熵平衡

对于敞开系统，如图 6-4 所示，假设从环境吸收热量 Q ，同时对外做功 W ，系统与环境之间既有质量交换，也有能量交换。随着质量的流入流出，熵也被带动，流入熵为 $\sum_{in} m_i S_i$ ，流出熵为 $\sum_{out} m_i S_i$ 。与能量交换有联系的熵为 $\int \frac{\delta Q}{T}$ 。需要注意的是能量中，只有热量 Q 与熵变有关，功 W 与熵变无关。由于过程的不可逆性引起的熵产生为 ΔS_g ，于是，针对上述敞开系统，有：

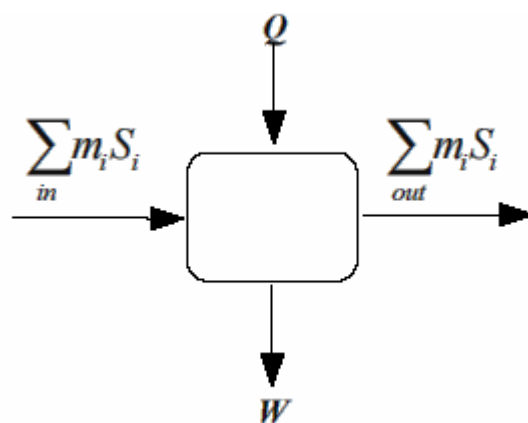


图 6-4 敞开系统熵平衡图

$$\sum_{in} m_i S_i + \int \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_g - \sum_{out} m_i S_i = \Delta S_A \quad (6-17)$$

其中， ΔS_A 为该系统累积的熵变。

实际上，式(6-17)也可以被看作是适用于任何热力学体系的通用的熵平衡式，可以进一步根据体系的具体特点，进行化简，具体化。

1. 稳流体系

体系无累积，那么， $\Delta S_A = 0$ ，于是，稳流系统熵平衡式为：

$$\sum_{in} m_i S_i + \int \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_g - \sum_{out} m_i S_i = 0 \quad (6-18)$$

进一步，如果该稳流系统经历的是可逆过程，那么， $\Delta S_g = 0$ 。则稳流系统经历可逆过程的熵平衡式为：

$$\sum_{in} m_i S_i + \int \frac{\delta Q}{T} - \sum_{out} m_i S_i = 0 \quad (6-19)$$

2. 封闭系统，

没有物质的进出，因而也就没有与质量流有关的 $\sum_{in} m_i S_i$ 和 $\sum_{out} m_i S_i$ 项，同时， ΔS_A 该系统累积的熵变就是系统的熵变 ΔS 。于是，封闭系统的熵平衡式为：

$$\int \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_g = \Delta S \quad (6-20)$$

进一步，如果该封闭系统经历的是可逆过程，那么， $\Delta S_g = 0$ 。则封闭系统经历可逆过程的熵平衡式为：

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \Delta S \quad (6-21)$$

熵平衡方程与能量守恒(热力学第一定律)和质量守恒一样，是任何一个过程必须满足的条件式，它可以用来检验过程中熵的变化，进而表明过程的不可逆程度。通过计算熵产生 ΔS_g 的大小，找出不同化工过程的能量消耗部位。

例 6-2 试问以下稳流过程是否可能：空气在 7×10^5 Pa、294 K 下进入到一个与环境绝热的设备中。由设备流出的空气一半为 1×10^5 Pa、355 K；另一半为 1×10^5 Pa、233 K。设备与环境没有功的交换。以上温度范围内假定空气为理想气体，并取其平均等压热容 \bar{C}_p 为 $25.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解：根据题意，假设空气共有 2 mol，从设备流出

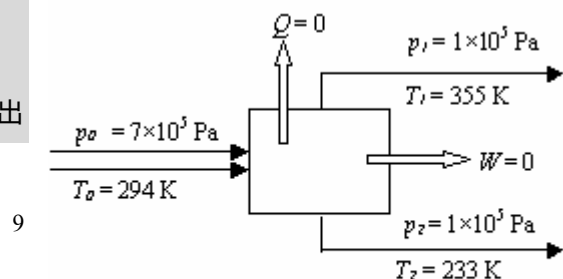


图 6-5 例 6-2 题意描述的流程简图

后，每股出料含空气 1 mol；

一个过程想要实现，从化工热力学的角度衡量，必须满足热力学第一定律和第二定律。即必须同时满足下两式：

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} > 0$$

首先，衡量能量的变化。

$$\begin{aligned}\Delta H &= \bar{C}_p(T_1 - T_0) + \bar{C}_p(T_2 - T_0) \\ &= \bar{C}_p(T_1 + T_2 - 2T_0) = 25.5 \times (355 + 233 - 2 \times 294) = 0\end{aligned}$$

满足热力学第一定律。再衡量是否满足热力学第二定律。

由于 $Q=0$ ， $W=0$ ，于是 $\Delta S_{\text{环境}} = 0$ ，且热熵流 $\int \frac{\delta Q}{T} = 0$ 。故：

$$\Delta S_{\text{系统}} = \int \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_g = \Delta S_g$$

熵产生 ΔS_g 可以根据熵平衡方程求取。对于稳流系统，得：

$$\begin{aligned}\Delta S_g &= \sum_{out} n_i S_i - \sum_{in} n_i S_i \\ &= (S_1 - S_0) + (S_2 - S_0) \\ &= \left(\bar{C}_p \ln \frac{T_1}{T_0} - R \ln \frac{p_1}{p_0} \right) + \left(\bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_0} - R \ln \frac{p_2}{p_0} \right) \\ &= \bar{C}_p \ln \frac{T_1 T_2}{T_0^2} - R \ln \frac{p_1 p_2}{p_0^2} \\ &= 25.5 \times \ln \frac{355 \times 233}{294^2} - 8.314 \times \ln \frac{1 \times 1}{7^2} = 31.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

所以， $\Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} = \Delta S_{\text{系统}} = \Delta S_g = 31.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$

显然，该过程满足热力学的第一定律和第二定律，可以发生。

这种设备叫热管，上例已证明在这种操作条件下热力学上是可行的，可同时提供热空气与冷空气，分别使用。至今工程上仍然采用该设备，它的设计就不是热力学的任务了。

6.3 理想功、损失功与热力学效率

当某一过程获得功或者产出功的时候，会因为过程是否可逆、是否由热产生功等原因，不能够实现完全的能量转换。本节将阐述热力学中理想功、损失功和热力学效率的概念和相应的计算，借此帮

助衡量真实过程的能量利用率，有利于充分合理的利用能量。

6.3.1 理想功

理想功是在一定环境条件下，系统发生完全可逆过程时，理论上可能产生的（或消耗的）有用功。就功的数值来说，产出的理想功是最大功；而耗功过程理想功是最小的功。所谓完全可逆过程包含以下两方面的含义：

- 1) 系统内发生的所有变化都必须可逆；
- 2) 系统与环境的相互作用（如传热）可逆进行；

对于经历完全可逆过程的封闭体系，热力学第一定律指出：

$$W_{rev} = \Delta U - Q_{rev} \quad (6-22)$$

且系统与环境（ T_0, p_0 ）间进行可逆传热，故

$$Q_{rev} = T_0 \Delta S_{\text{系统}} \quad (6-23)$$

于是，有

$$W_{rev} = \Delta U - T_0 \Delta S_{\text{系统}} \quad (6-24)$$

其中， W_{rev} 为体系与环境间交换的可逆功。它包括可以利用的功以及体系对抗大气压力 p_0 所做的膨胀功（ $p_0 \Delta V$ ）后者无法加以利用，没有技术经济价值，在计算理想功这种有用功的时候，应该把它除外。当然，在体系被压缩时，大气的 p_0 是有益的，功 $p_0 \Delta V$ 是有用功，应该加上。因此，经历完全可逆过程的封闭体系的理想功 W_{id} 的计算式为：

$$W_{id} = \Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S_{\text{系统}} \quad (6-25)$$

稳流系统的轴功就是有用功，所以，热力学第一定律可以给出稳流系统的理想功的表达式：

$$W_{id} = \Delta H + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta Z - T_0 \Delta S_{\text{系统}} \quad (6-26)$$

当系统的动能和重力势能可以忽略不计时，可用下式计算稳流系统的理想功：

$$W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S_{\text{系统}} \quad (6-27)$$

对于理想功的理解，应明确：

- 1) 理想功实际上是一个理论上的极限值，在与实际过程一样的始末态下，通常是作为评价实际过程能量利用率的标准。
- 2) 理想功与可逆功是有所区别的。可逆功的定义是系统在一定环境条件下完全可逆的进行状态变化时所做的功。比较两者的定义，不难发现，虽然都经历了完全可逆变化，但理想功是可

逆的有用功，而可逆功仅指经历变化时所做的功。

3) 理想功的大小与体系的始末态和环境的条件有关。

6.3.2 损失功

当完全可逆过程 and 实际过程经历同样的始末态时，由于可逆程度的差别，导致这两种过程所表现出的功之间存在差值。令实际过程的功为 W_{ac} ，则：

$$W_L = W_{ac} - W_{id} \quad (6-28)$$

其中， W_L 叫做损失功。对于稳流体系，实际过程的功 W_{ac} 就是轴功 W_s ，而理想功 W_{id} 见式 (6-26)，于是，稳流系统的损失功为：

$$W_L = T_0 \Delta S_{\text{系统}} - Q \quad (6-29)$$

其中， Q 是实际过程中体系与温度恒定为 T_0 的环境交换的热量。所以，对于环境来说，它的热交换就是 $-Q$ ，且可以近似看做是可逆传热（因为传热不会在环境中产生影响，环境的温度不会因为吸收或放出热量而有所改变）。于是，根据可逆传热的特点，有：

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{-Q}{T_0}$$

将上式代入式 (6-29)，并整理，得：

$$W_L = T_0 (\Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}}) = T_0 \Delta S_{\text{孤立}} \quad (6-30)$$

热力学第二定律规定，任何热力学过程都是熵增的过程，因此：

$$W_L \geq 0 \quad \begin{matrix} = 0 & \text{可逆} \\ > 0 & \text{不可逆} \end{matrix} \quad (6-31)$$

上式说明损失功 W_L 是另一个过程是否可逆的标志。

6.3.3 热力学效率

理想功和损失功之和就是实际过程的功。不可逆性越强烈，损失功就越大，能够实现的理想功就越小。定义理想功在实际功中所占比例为热力学效率 η_t ，来表示真实过程与可逆过程的差距。

$$\text{做功过程：} \eta_t = \frac{W_{ac}}{W_{id}} \quad (6-32)$$

$$\text{耗功过程：} \eta_t = \frac{W_{id}}{W_{ac}} \quad (6-33)$$

当然，热力学效率 η_t 仅在体系经历完全可逆过程时才等于 1。任何真实过程的 η_t 都是越接近 1 越好。

实际上，对化工过程进行热力学分析，其中的一种方法就是通过计算理想功 W_{id} 、损失功 W_L 和热力学效率 η_t ，找到工艺中损失功较大的部分，进行节能改造。

例 6-3 高压（水）蒸汽作为动力源，可驱动透平机做功。753 K、1520 kPa 的过热蒸气进入透平机，在推动透平机做功的同时，每 kg 蒸汽向环境散失热量 7.1 kJ。环境温度 293 K。由于过程不可逆，实际输出的功等于可逆绝热膨胀时轴功的 85%。做功后，排出的蒸汽变为 71 kPa。请评价该过程的能量利用情况。

解：由水蒸汽表（附录）可查出 753 K、1520 kPa 的过热蒸汽的性质：

$$H_1 = 3426.7 \text{ kJ kg}^{-1} \quad S_1 = 7.5182 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

首先计算相同的始末态下，可逆绝热膨胀过程的轴功 $W_{s,rev}$

绝热可逆过程的 $Q_{rev} = 0$ 且等熵，即 $S_{2,rev} = 7.5182 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由出口压力 $p_2 = 71 \text{ kPa}$ ，查饱和水蒸汽表得，相应的饱和态熵值应为 $7.4752 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} < S_{2,rev} = 7.5182 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，因此，可以判断，在透平机的出口，仍然为过热蒸汽。查过热蒸汽表，可得绝热可逆过程的出口蒸汽的焓值为 $H_{2,rev} = 2663.1 \text{ kJ kg}^{-1}$ 。于是，根据热力学第一定律，有：

$$W_{s,rev} = \Delta H_{rev} = H_{2,rev} - H_1 = 2663.1 - 3426.7 = -763.6 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

实际过程的输出功 W_{ac} 为： $W_{ac} = 85\%W_{s,rev} = -649.1 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

第二步，计算经历实际过程后，出口蒸汽的焓值和熵值。

由于同时向环境散热，每 kg 蒸汽向环境散失热量 7.1 kJ，则根据热力学第一定律，实际过程的焓变 ΔH_{ac} 和出口蒸汽的焓值 H_2 为：

$$\Delta H_{ac} = Q_{ac} + W_{ac} = -7.1 - 649.1 = -656.2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$H_2 = H_1 + \Delta H_{ac} = 3426.7 - 656.2 = 2770.5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

于是，根据出口压力 $p_2 = 71 \text{ kPa}$ 和出口蒸汽的焓值 $H_2 = 2770.5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，查过热水蒸汽表得，出口蒸汽的熵值 $S_2 = 7.7735 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。故水蒸汽体系的熵变为：

$$\Delta S_{\text{系统}} = S_2 - S_1 = 7.7735 - 7.5182 = 0.2553 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

损失功：

$$W_L = T_0 \Delta S_{\text{系统}} - Q_{ac} = 293 \times 0.2553 - (-7.1) = 81.9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

理想功：

$$W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S_{\text{系统}} = -656.2 - 293 \times 0.2553 = -731.0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

该过程的热力学效率为：

$$\eta_t = \frac{W_{ac}}{W_{id}} = \frac{-649.1}{-731.0} = 88.8\%$$

6.4 有效能

6.4.1 有效能定义

为了度量能量的可利用程度或比较不同状态下可做功的能量大小，定义了“有效能”这一概念。体系在一定的状态下的有效能，就是系统从该状态变化到基态（环境状态 (T_0, p_0) 在热力学上被称为基态）的过程中所做的理想功。用 E_x 表示。这一概念最初由凯南（Keenen）提出，国外教材上称为 Available Energy，在国内也叫做“㶲”。

6.4.2 稳流过程有效能计算

根据有效能的定义，可得：

$$E_x = -W_{id} = -(H_0 - H_1) + T_0(S_0 - S_1)$$

即：
$$E_x = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (6-34)$$

式 (6-34) 是有效能的基本计算式。有效能 E_x 是状态函数，但它又与其他状态函数（如焓 H 、熵 S 、内能 U ）不同。 E_x 的大小除了决定于体系的状态 (T, p) 之外，还和基态（环境）的性质有关。当然，从这个意义上讲，基态的有效能为零。

式 (6-34) 中， $(H-H_0)$ 是系统具有的能量，而其中的 $T_0(S-S_0)$ 部分是不能用于做功的，被称为无效能。它们的差值就是有用功，即有效能。 $T_0(S-S_0)$ 部分之所以不能做功，是因为熵是体系内分子热运动混乱度的标志，熵越大，不能使用的能量越多。

有效能分为物理有效能和化学有效能两部分。物理有效能是指由物理参数（如温度 T 、压力 p ）决定的那部分有效能；化学有效能则是由化学组成、结构、浓度等因素决定的有效能。如果物流同时具有这两种有效能，那么应该将它们加和。下面具体介绍。

1) 物理有效能

系统的物理有效能是指系统温度、压力等参数不同于环境而具有的有效能。化工生产中常见的加热、冷却、压缩和膨胀等过程只需考虑物理有效能。

计算时，利用热力学图表查出物流在它的 T 、 p 下的 H 、 S 值以及环境基态 T_0 、 p_0 下的 H_0 、 S_0 值，然后代入式 (6-34) 计算即可。或者可由公式（见第三章）计算出物流由 (T_0, p_0) 变化到 (T, p) 过程的焓变 ΔH 和熵变 ΔS ，再代入式 (6-34) 计算也可。

例 6-4 试比较 1.0 MPa 和 7.0 MPa 两种饱和水蒸汽的有效能的大小。取环境温度 $T_0 = 298.15 \text{ K}$ ， $p_0 = 0.101 \text{ MPa}$ 。

解：查水蒸汽表可得各状态下的焓值和熵值。见下表。

序号	状态	压力/ MPa	温度/ K	H/ (kJ·kg ⁻¹)	S/ (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)
0	水	0.101	298.15	104.6	0.3648
1	饱和蒸汽	1.0	179.0	2773.6	6.5835
2	饱和蒸汽	7.0	284.0	2768.1	5.8103

$$E_{x,1} = (H_1 - H_0) - T_0(S_1 - S_0)$$

$$= (2773.6 - 104.6) - 298.15 \times (6.5835 - 0.3648) = 814.9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$E_{x,2} = (H_2 - H_0) - T_0(S_2 - S_0)$$

$$= (2768.1 - 104.6) - 298.15 \times (5.8103 - 0.3648) = 1039.9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

从上述计算结果可以看出，两种不同状态的饱和蒸汽冷凝成的 298.15 K 水放出的热量（即两者的焓差值）很接近，但有效能（能够最大限度的转化为功的能量）却相差很大。7.0 MPa 的饱和水蒸汽的有效能比 1.0 MPa 的要高出 27%。这就是为什么化工厂都采用高压蒸气作为动力源的原因。从另一角度来说，制备高压蒸汽要消耗其它能源更多的有效能。

2) 化学有效能

处于环境温度和压力 (T_0 、 p_0) 下的系统，由于和环境的组成不同而发生物质交换或化学反应，达到与环境的平衡，所做出的最大功就叫做化学有效能。

由于涉及到物质组成，在计算化学有效能时，除了要确定环境的温度和压力以外，还要指定基准物和浓度。计算中，一般是首先计算系统状态和环境状态的焓差和熵差，然后代入式 (6-34) 即可。表 6-1 列出了一些元素指定的环境状态。以例 6-5 说明具体的计算方法。

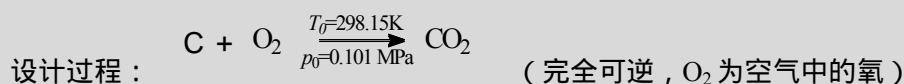
表 6-1 化学有效能元素基准环境状态 ($T_0 = 298.15 \text{ K}$ 、 $p_0 = 0.101 \text{ MPa}$)

元素	环境状态		元素	环境状态	
	基准物	浓度		基准物	浓度
Al	Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	纯固体	H	H ₂ O	纯液体
A _r	空气	$y_{\text{Ar}}=0.01$	N	空气	$y_{\text{N}_2}=0.78$
C	CO ₂	纯气体	Na	NaCl 水溶液	$m=1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
Ca	CaCO ₃	纯固体	O	空气	$y_{\text{O}_2}=0.21$
Cl	CaCl ₂ 水溶液	$m=1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	P	Ca ₃ (PO ₄) ₂	纯固体
Fe	Fe ₂ O ₃	纯固体	S	CaSO ₄ ·2H ₂ O	纯固体

例 6-5 试计算碳的化学有效能。

解：在表 6-1 中，规定了碳 C 的环境状态是在 $T_0 = 298.15 \text{ K}$ 、 $p_0 = 0.101 \text{ MPa}$ 下的纯气体 CO₂。其中涉及到氧元素，同样的在表 6-1 中还规定了氧元素 O 的环境状态是 $T_0 = 298.15 \text{ K}$ 、 $p_0 = 0.101 \text{ MPa}$

下、浓度 $y_{O_2}=0.21$ 的空气。



根据定义, 计算该过程中所有转化为功的能量就是碳 C 的有效能 $E_{x,C}$ 。于是, 式 (6-52) 中的

$$H - H_0 = H_C + H_{O_2} - H_{CO_2}$$

$$S - S_0 = S_C + S_{O_2} - S_{CO_2}$$

由于上述设计过程中的气体的温度压力均为常温常压, 可视为理想气体, 对于 1mol 的碳, 上两式就变为:

$$H - H_0 = H_C^\ominus + H_{O_2}^\ominus - H_{CO_2}^\ominus = -\Delta_f H_{CO_2}^\ominus \quad (1)$$

$$S - S_0 = S_C^\ominus + (S_{O_2}^\ominus - R \ln 0.21) - S_{CO_2}^\ominus \quad (2)$$

以上两式中, $\Delta_f H_{CO_2}^\ominus$ 是 CO_2 的标准摩尔生成焓; S_C^\ominus 、 $S_{O_2}^\ominus$ 和 $S_{CO_2}^\ominus$ 分别是 C、 O_2 和 CO_2 的标准摩尔熵; 减去 $(R \ln 0.21)$ 是因为空气中的氧仅占有 21%, 因此会与纯氧有熵差。由附录中一些物质的标准热化学性质表可以得到这四个值, 代入 (1) 和 (2) 式, 得:

$$H - H_0 = 393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S - S_0 = 10.46 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

代入式 (6-52), 得:

$$\begin{aligned} E_{x,C} &= (H - H_0) - T_0(S - S_0) \\ &= 393.5 - 298.15 \times 10.46 \times 10^{-3} \\ &= 390.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

6.4.3 不可逆过程的有效能损失

当稳流系统从状态 1 (T_1 、 p_1) 变化到状态 2 (T_2 、 p_2) 时, 有效能变化 E_x 为:

$$\Delta E_x = E_{x,2} - E_{x,1} = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) = \Delta H - T_0 \Delta S$$

对照稳流过程理想功表达式, 上式即为:

$$\Delta E_x = W_{id} \quad (6-35)$$

由上式可见, 系统由状态 1 变化到状态 2 时, 有效能的增加等于按完全可逆过程完成该状态变化的理想功。同时还可以看出:

- 1) $\Delta E_x < 0$, 系统可对外做功, 绝对值最大的有用功为 ΔE_x
- 2) $\Delta E_x > 0$, 系统变化要消耗外功, 消耗的最小功为 ΔE_x

另外, $-\Delta E_x = -W_s + T_0 \Delta S_{\text{孤立}} \quad (6-36)$

对照热力学第二定律, $\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0$, 由式 (6-36) 可以看出:

- 1) 可逆过程的 $\Delta S_{\text{孤立}} = 0$ ，减少的有效能全部用于对外做功，有效能无损失；
- 2) 不可逆过程的 $\Delta S_{\text{孤立}} > 0$ ，实际功小于有效能的减少，减少的有效能的一部分转化为过程不可逆性产生的损失功。

6.4.4 有效能效率

由式 (6-36) 可以看出，系统经历了一系列变化之后，有效能的变化不仅是从功的角度体现，另一方面还表现在系统和环境的不可逆熵增上。也就是说，有效能的变化并不是绝对的全部转化为有用的功，而是有没有用的损耗。那么就需要考察有效能的效率。

有效能效率 η_{E_x} 定义为输出的有效能与输入的有效能之比，为

$$\eta_{E_x} = \frac{(\sum E_x)_{out}}{(\sum E_x)_{in}} = 1 - \frac{E_l}{(\sum E_x)_{in}} \quad (6-37)$$

对于可逆过程， $\eta_{E_x} = 100\%$ ；对于实际（不可逆）过程， $\eta_{E_x} < 100\%$ 。有效能效率表示出了真实过程和理想过程的差距。考察一个稳流过程，此过程中系统和环境之间既有物料的交流又有热和功的交流。用下标 in 表示流入系统，下标 out 表示流出系统，用 E_l 代表过程的有效能损失。

例 6-6 一个保温完好的换热器。热流体进出口温度分别为 423 K 和 308 K，流量 $2.5 \text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$ ，恒压热容为 $4.36 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ；冷流体进出口温度分别为 298 K 和 383 K，恒压热容为 $4.69 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。试计算热、冷流体有效能的变化、有效能损失和有效能效率。环境温度为 298 K。

解：以每分钟的流量作计算基准。

- 1) 首先进行热量衡算，解出冷流体的流量：

$$m''C_p''(T_1'' - T_2'') = m'C_p'(T_2' - T_1')$$

式中，上标 $''$ 代表热流体；上标 $'$ 代表冷流体； m 代表流量；下标 1 表示入口；下标 2 表示出口。冷流体的流量为：

$$m' = \frac{m''C_p''(T_1'' - T_2'')}{C_p'(T_2' - T_1')} = \frac{2.5 \times 4.36 \times (423 - 308)}{4.69 \times (383 - 298)} = 3.14 \text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$$

- 2) 热流体有效能变化：

$$\begin{aligned} \Delta E_x'' &= m''(\Delta H'' - T_0 \Delta S'') = m''C_p''[(T_2'' - T_1'') - T_0 \ln(T_2''/T_1'')] \\ &= 2.5 \times 4.36 \times [(308 - 423) - 298 \times \ln(308/423)] = -223.0 \text{ kJ}\cdot\text{min}^{-1} \end{aligned}$$

- 3) 冷流体有效能变化：

$$\begin{aligned} \Delta E_x' &= m'C_p'[(T_2' - T_1') - T_0 \ln(T_2'/T_1')] \\ &= 3.14 \times 4.69 \times [(383 - 298) - 298 \times \ln(383/298)] = 150.5 \text{ kJ}\cdot\text{min}^{-1} \end{aligned}$$

- 4) 有效能损失：

$$\Delta E_x' + \Delta E_x'' + E_l = 0$$

$$E_l = -\Delta E_x' - \Delta E_x'' = -150.5 + 223.0 = 72.5 \text{ kJ}\cdot\text{min}^{-1}$$

5) 有效能效率：

由有效能效率定义式可知，求算有效能效率需要确定热流体和冷流体的入口有效能之和。于是

$$\begin{aligned} E_{x,1}' + E_{x,1}'' &= m'[(H_1' - H_0') - T_0(S_1' - S_0')] + m''[(H_1'' - H_0'') - T_0(S_1'' - S_0'')] \\ &= m'C_p'[(T_1' - T_0) - T_0 \ln(T_1'/T_0)] + m''C_p''[(T_1'' - T_0) - T_0 \ln(T_1''/T_0)] \end{aligned}$$

上式中的第一项，因 $T_1' = T_0$ ，这一项为零。所以

$$\begin{aligned} E_{x,1}' + E_{x,1}'' &= m''C_p''[(T_1'' - T_0) - T_0 \ln(T_1''/T_0)] \\ &= 2.5 \times 4.36 \times [(423 - 298) - 298 \ln(423/268)] = 225 \text{ kJ}\cdot\text{min}^{-1} \end{aligned}$$

则可求得有效能效率，为

$$\eta_{E_x} = 1 - \frac{E_l}{E_{x,1}' + E_{x,1}''} = 1 - \frac{72.5}{225} = 67.8\%$$

6.5 化工过程能量分析及合理用能

本章前四节的内容都是为能量分析服务的。具体的过程热力学分析方法有三种，各有特点：

1) 能量衡算法

方法的实质就是从热力学第一定律出发，衡量在数值上能量有无缺失，指出相应的能量利用率。主要能够发现由于三废排放、由于保温不好导致的散热、“散冷”等引起的能量损失。当然，这些没有缺失的能量也可能由于其存在形式的变化而品位发生变化，导致其做功能力有所变化，能量衡算法不能揭示这种变化实质。

2) 理想功、损失功和热力学效率法

这种方法结合了热力学的两大定律（第一定律和第二定律），指出由于不可逆造成的实际过程对完全可逆过程的偏差的大小，通过热力学效率，标志了可改进的余地的大小。正是由于两大定律在这种方法中都有所体现，因此，这种方法不但能够象能量衡算法一样，找出能量在数值上的缺失，而且可以明确的以数值来标志不可逆损失的大小以及引起的原因，指出能量利用的品位变化，进而指导节能。见例 6-3。

3) 有效能衡算和有效能效率法

前面讲过“不可逆过程的有效能损失就是损失功”。这种有效能衡算方法与第二种方法类似，也是热力学第一定律和第二定律的结合，也能够通过具体计算，以数值查明不可逆损失的来源及大小。有效能衡算法比损失功法更清晰、方便。见例 6-6。

例 6-7 某工厂高压蒸气系统副产中压冷凝水，产量为 $3500 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这些中压冷凝水一般要经过闪蒸，以产生低压蒸气，回收利用，闪蒸器与外界环境（ 298.15 K ）没有热交换。共有三种方案，已知的参数见图 6-6。试用有效能法进行能量的热力学分析。

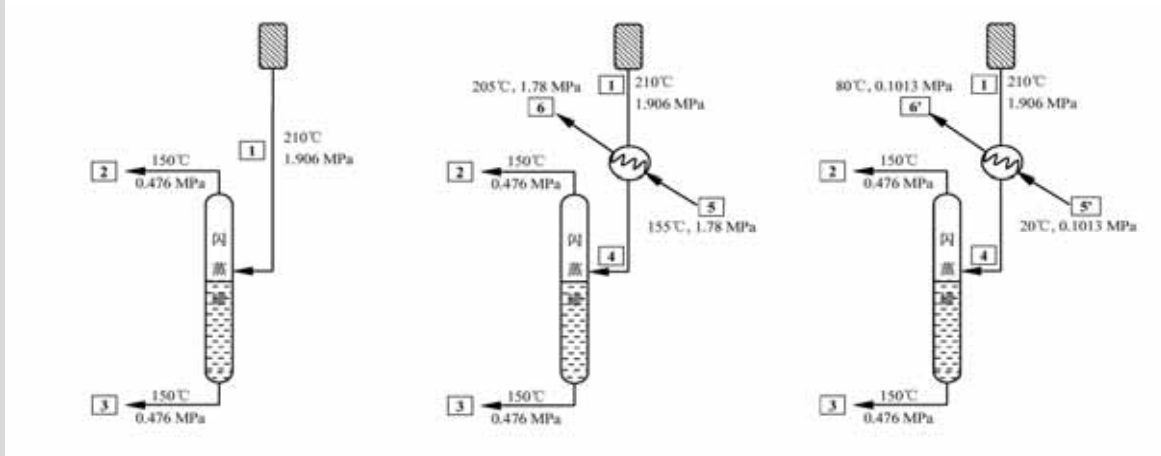


图 6-6 三种蒸气能量回收方案流程（条件）图

解：所有方案涉及的流股的参数见下表，其中数据可由附录中的水蒸气表查出。表中黑体是指计算值或根据题意推理的值。

流股号	状态	$t/$	p/MPa	$H/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	$S/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
1	中压冷凝水	210	1.906	897.66	2.42460
2	低压蒸汽	150	0.476	2746.4	6.8381
3	低压冷凝水	150	0.476	632.32	1.84208
4	中压过冷水	160	1.906	676.74	1.9845
5	预热前锅炉给水	155	1.78	653.10	1.88870
6	预热后锅炉给水	205	1.78	874.02	2.37445
4'	中压过冷水	153.4	1.906	646.81	1.9685
5'	预热前锅炉给水	20	0.1013	83.93	0.29619
6'	预热后锅炉给水	80	0.1013	334.97	1.07526

首先先分析方案一：

闪蒸器应符合热力学第一定律，能量守恒。由于 $Q = 0$ ，闪蒸器对外没有功交换 $W_s = 0$ ，因此在忽略动能和势能的情况下， $\Delta H = 0$ 。

设经过闪蒸后，得到的低压蒸汽 2 的流量为 $m_2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ，于是：

$$m_1 H_1 = m_2 H_2 + m_3 H_3 = m_2 H_2 + (m_1 - m_2) H_3$$

$$\text{解得： } m_2 = \frac{m_1 (H_1 - H_3)}{H_2 - H_3} = \frac{3500 \times (897.66 - 632.32)}{2746.4 - 632.32} = 439.3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$$

这样， $3500 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 中压蒸汽经过闪蒸，该体系的熵变为：

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{系统}} &= m_2 S_2 + m_3 S_3 - m_1 S_1 \\ &= 439.3 \times 6.8381 + (3500 - 439.3) \times 1.84208 - 3500 \times 2.42460 = 155.93 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

由于体系与外界没有热交换，所以 $\Delta S_{\text{环境}} = 0$ ，故每 kg 中压冷凝水的有效能损失为：

$$\begin{aligned}E_l &= \frac{T_0 \Delta S_{\text{孤立}}}{m_1} = \frac{T_0 (\Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}})}{m_1} = \frac{T_0 \Delta S_{\text{系统}}}{m_1} \\ &= \frac{298.15 \times 155.93}{3500} = 13.28 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

再衡量方案二：

对锅炉给水换热器做能量衡算，可以求得每 kg 闪蒸发器入口流股 4 的焓 H_4 ，进而与流股 4 的压力一起，查附录过冷水表，得到流股 4 的温度和相应的焓值和熵值：

$$H_1 - H_4 = H_6 - H_5$$

于是：
$$H_4 = H_1 + H_5 - H_6 = 897.66 + 653.10 - 874.02 = 676.74 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

可查得中压过冷水的温度为 160，熵为 $S_4 = 1.9845 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。对闪蒸发器做能量衡算，得：

$$m_4 = m_1 = 3500 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$m_4 H_4 = m_2 H_2 + m_3 H_3 = m_2 H_2 + (m_4 - m_2) H_3$$

解得：
$$m_2 = \frac{m_4 (H_4 - H_3)}{H_2 - H_3} = \frac{3500 \times (676.74 - 632.32)}{2746.4 - 632.32} = 73.5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$$

将锅炉给水预热器和闪蒸罐一起做为研究体系，每 kg 流体在该体系的熵变为：

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{系统}} &= \frac{m_2 S_2 + m_3 S_3}{m_1} + S_6 - S_1 - S_5 \\ &= \frac{73.5 \times 6.8381 + (3500 - 73.5) \times 1.84208}{3500} + 2.37445 - 2.42460 - 1.88870 \\ &= 0.00815 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

由于体系与外界没有热交换，所以 $\Delta S_{\text{环境}} = 0$ ，故每 kg 中压冷凝水的有效能损失为：

$$\begin{aligned}E_l &= T_0 \Delta S_{\text{孤立}} = T_0 (\Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}}) = T_0 \Delta S_{\text{系统}} \\ &= 298.15 \times 0.00815 = 2.43 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

最后，合算方案三的能量利用率。与方案二同理，可计算得到：

$$E_l = T_0 \Delta S_{\text{孤立}} = 68.6 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

【讨论】

从有效能损失的数值比较看出， $E_{l,2} < E_{l,1} < E_{l,3}$ 。

中间换热器的加入，可以提高中压蒸气能量的回收效果。方案二比方案一多用一个中间换热器，降低了能量利用梯度，能量的利用率提高。

即使采用中间换热器，受热流体的温度与施热流体之间的温差不能过大（方案二中的换热两端温差仅为 5 ，而方案三的温差达到 130 ），即适当的安排推动力，避免高温能量直接降低为低温，可以降低过程的不可逆程度，减少有效能损失，充分利用能量。

实际上，能量的合理利用是有章可循的。合理用能总的原则是，按照用户所需要能量的数量和质量来供给它。在用能过程中要注意以下几点：

1) 防止能量无偿降级（能量品位降低）

用高温热源去加热低温物料，或者将高压蒸汽节流降温、降压使用，或者设备保温不良造成的热量损失(或冷量损失)等情况均属能量无偿降级现象，要尽可能避免。

2) 采用最佳推动力的工艺方案

速率等于推动力除以阻力。推动力越大，进行的速率也越大，设备投资费用可以减少，但有效能损失增大，能耗费增加。反之，减小推动力，可减少有效能损失，能耗费减少，但为了保证产量只有增大设备，则投资费用增大。采用最佳推动力的原则，就是确定过程最佳的推动力，谋求合理解决这一矛盾，但总费用最小。

3) 合理组织能量利用梯度

化工厂许多化学反应都是放热反应，放出的热量不仅数量大而且温度较高，这是化工过程一项宝贵的余热资源。对于温度较高的反应热应通过废热锅炉产生高压蒸汽，然后将高压蒸汽先通过蒸汽透平做功或发电，最后用低压蒸汽作为加热热源使用。即先用功后用热的原则。对热量也要按其能级高低回收使用，例如用高温热源加热高温物料，用中温热源加热中温物料，用低温热源加热低温物料，从而达到较高的能量利用率。在冷冻（见本书的第七章）时也有相同的原则，即不要用过冷的冷源，如果有可能，应尽可能的把冷源分为几级。现代大型化工企业正是在这个概念上建立起来的综合用能体系。

本章总结

通过本章学习，掌握热力学第一和第二定律的基本关系和具体应用。学会使用热力学定律分析和解决问题。掌握热力学能量的基本分析方法。