

# 汽—液相变过程的热力学分析

曾丹苓, 黄 双, 王德明, 郑 军

(重庆大学 动力工程学院, 重庆 400044)

**摘 要:**应用热力学理论对工程上常见的实际汽—液相变过程进行热力学分析, 研究实施过程的必要热力学条件、过程进行的规律及影响因素。文中重点研究了沸腾相变过程, 特别是对相变对流换热系数的提高及其影响因素从热力学角度做出了分析, 强调在相变过程中两相间的化学势差  $\Delta\mu$  是过程的一个重要的广义热力学驱动力, 换热过程是在  $\Delta\mu$  和  $\Delta T$  共同作用下并结合流体的对流运动来实现的。与单相对流换热不同的是, 这里加入了驱动力  $\Delta\mu$  的作用, 这是相变换热过程得以强化的主要原因。

**关 键 词:**相变; 过热液; 过冷汽; 亚稳态; 化学势

中图分类号: TK123 文献标识码: A

## 1 引 言

汽—液相变是工程上常见的现象。根据热力学理论, 实际的相变过程是经历一系列非平衡态的不可逆过程, 它是在两相间化学势差  $\Delta\mu$  驱动下实现的, 在相变中, 物质只可能从化学势高的一相向化学势低的一相转化。虽然, 目前已有大量文献从传热和流体动力学等方面研究了相变问题, 然而从热力学的角度对现象进行的分析却少见。这种情况妨碍人们对这一现象建立起全面的深入的了解。更为严重的是由于缺乏对此现象的热力学分析, 在某些文献中甚至出现了与热力学原理相悖的情况。例如, 在传热学对沸腾换热的研究中, 提出了不少模型来模拟气泡成长过程, 其中通常假定气泡内的蒸汽是沿饱和线膨胀的, 满足 Clausius-Clapeyron 方程, 而液体状态近似保持不变。但蒸汽的化学势  $\mu_v$  是随其压力的下降沿饱和线逐渐增加的, 若液体的化学势  $\mu_l$  维持不变, 则从临界气泡 ( $\mu_v = \mu_l$ ) 开始在整个气泡长大过程中将有  $\mu_v > \mu_l$ 。这将导致蒸汽的凝结而不是液体的汽化, 气泡将不能长大。因此, 这一模型所假定的前提是与热力学原理相悖的。又如在传热学中我们知道, 在有相变(沸腾或凝结)时对流换热系数将大大高于单相时的对流换热系数(高出数十倍以上)。为了探究其原因, 例如在沸腾中人们把这一现

象归结为气泡运动所产生的扰动对对流换热的强化。然而, 在文献[1]中 Mixon 等人用电解产生的气泡来模拟沸腾时气泡运动对液体的扰动, 发现扰动确实可使换热系数提高几倍, 但不可能如在有相变时那样提高数十倍之多, 显然, 在这里人们忽略了另一个驱动力  $\Delta\mu$  的作用<sup>[2]</sup>。还可以举出其它的一些例子。在沸腾换热中, 曾提出一个被广泛接受和应用的描写气泡长大过程的物理模型<sup>[3]</sup>。这个模型认为在非均质沸腾中, 气泡的下部由于靠近加热面的液体温度较高, 因而液体产生了蒸发, 而在气泡上部则因周围液体温度较低, 会有蒸汽凝结, 上、下两方作用的结果使换热得以强化。如果从热力学的角度来检验这一模型, 这即是说气泡下部应有  $\Delta\mu = \mu_l - \mu_v > 0$ , 而上部  $\Delta\mu < 0$ , 这就要求在气泡内沿垂直方向有极大的参数(如  $T$ 、 $\mu$ ) 梯度。计算表明, 这样的要求是难以实现的。从以上简单的论述中可以充分看出对相变过程进行热力学分析的必要性。本文将着重对液体定压加热的沸腾过程和汽体定压放热的凝结过程进行分析。对其它相变过程例如液体降压闪蒸、蒸汽加压凝结过程也可进行类似分析, 文中不再赘述。

此外, 本文还以水和水蒸气为例, 利用 IFC 公式<sup>[4]</sup>, 通过计算给出了相变过程相关参数间的关系。

## 2 液体的定压沸腾

为使对过程的分析结果更加直观, 本文采用  $\mu - p$  坐标系(见图 1)。图中示出了等温线族。每根等温线(例如 ABCDEF)包括未饱和水(AB 段)、过热水(BC 段)、过冷蒸汽(DE 段)及过热蒸汽(EF 段)等状态。其中未饱和水及过热水为稳定平衡态, 用实线表示, 过热水及过冷蒸汽为亚稳态用虚线表示。饱和线(G ~ H)亦绘于图上。在  $\mu - p$  图上, 饱和线右方为未饱和水和过冷蒸汽, 而左方为过热水及过热蒸汽。当温度升高时等温线将向右下方移动。为便于比

收稿日期: 2003-07-09; 修订日期: 2003-09-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(G2000026305); NSFC 基金资助项目(50076048)

作者简介: 曾丹苓(1955—), 女, 四川自贡人, 重庆大学教授, 博士生导师

较,在图 1 的右上角将对应的等温线 ABCDEF 绘在常用的  $p-v$  图上。

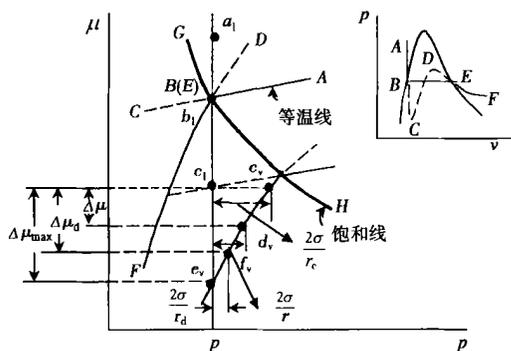


图 1 定压汽化过程示意图

假定液体最初处于未饱和状态(见图 1 中  $a_1$  点),在定压下加热,使其温度升高,达到饱和状态  $b_1$ ,但此时由于  $\Delta\mu = 0$ ,汽化并未真正开始。随着加热过程继续进行,液体成为过热水(如图中  $c_1$  点)。过热水为亚稳态,具有向同温同压下比之更稳定的平衡态  $e_v$  过渡的自发趋势。这时,由于系统内部分子运动引起的参数涨落使高能分子聚集而形成临界汽泡(此时  $\mu_l = \mu_v$ ),汽泡过渡到状态  $c_v$ 。汽泡间产生的压力差与表面张力抗衡,假定汽泡为球形则有  $\Delta p = 2\sigma/r_c$ ,如图 1 所示,其中  $r_c$  为汽泡临界半径,  $\sigma$  为表面张力。临界汽泡处于不稳平衡态,当外界对之施加任意正扰动时平衡将被破坏而汽泡由于加热在  $\Delta\mu$  驱动力下逐渐长大。这时随着  $r$  的增大,  $\Delta p (= 2\sigma/r)$  下降,同时  $\Delta\mu$  增加,如图所示。从理论上讲,汽泡半径将趋于无限大,从而使  $\Delta p$  趋于 0,汽泡最终达到过热蒸汽状态  $e_v$ ,然而,实际上当汽泡长大到一定尺寸后(例如达到图中  $f_v$  点),由于浮力作用它会离开原来位置上升至液面而破碎。

在给定压力下汽泡的临界半径  $r_c$  与液体过热度  $\Delta T_c$  间的关系可利用文献 [5] 经推导用以下关系近似表示:

$$r_c = \frac{2\sigma T_s}{h_{fg} \rho_v (T_l - T_s)} \quad (1)$$

式中:  $T_l$  为过热水的温度;  $T_s$ 、 $h_{fg}$  分别是给定压力  $p$  下的饱和温度及汽化潜热;  $\sigma$  为表面张力;  $T_l - T_s = \Delta T_c$  为液体的过热度。图 2 示出以水-水蒸气作为工作物质的  $r_c$  与  $\Delta T_c$  的关系。从图中可以看出,在给定压力下当液体过热度  $\Delta T_c$  增加时临界半径最先急剧下降,然后逐渐减缓而稳定。在给定过热度  $\Delta T_c$  下,压力愈高临界半径  $r_c$  愈小。

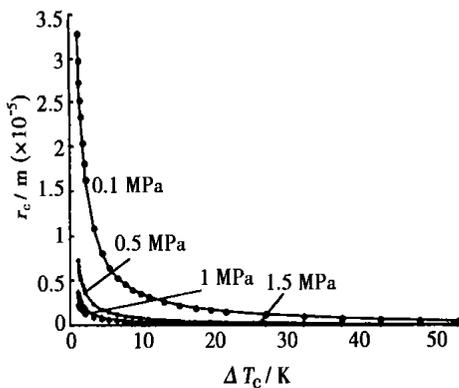


图 2  $r_c$  与  $\Delta T_c$  的关系(定压汽化)

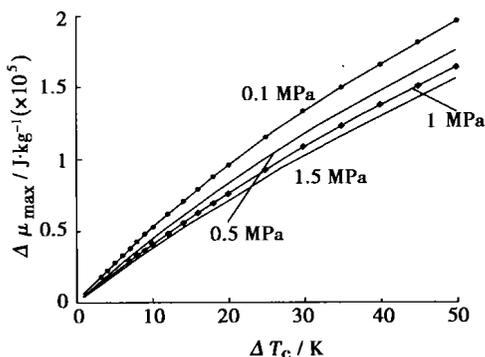


图 3  $\Delta\mu_{\max}$  与  $\Delta T_c$  的关系(定压汽化)

从以上的分析中不难得出以下重要结论:

(1) 液体过热是汽化的必要热力学条件,它将导致初始汽化驱动力的形成,并维持两相间有限的化学势差使相变过程得以持续。

(2) 在给定压力下液体过热度  $\Delta T_c$  愈高,汽化过程驱动力  $\Delta\mu$  愈强(见图 3),汽化速率愈大,这结论与人们由实验的沸腾曲线所观察到的结果是一致的。

(3) 在沸腾换热过程中,与单相对流换热不同的是除  $\Delta T$  外存在另一个过程驱动力  $\Delta\mu$ ,它驱动液体汽化,并将汽化潜热由液相带到汽相,正因为如此,过程的进展速率会大大提高,从而也提高了换热系数。

(4) 液体过热度  $\Delta T_c$  愈高,汽泡的临界半径  $r_c$  愈小,液体中汽化核心的数密度愈大,从而使汽化速率提高。同时,在非均质沸腾中,  $r_c$  的减小会使加热面上产生更多活化点也使过程的进展速率得以提高。

(5) 当汽泡从其临界尺寸长大时驱动力  $\Delta\mu$  会逐渐增加而使过程加速。理论上讲,汽泡半径会向无

穷大趋近,但实际上只能达到某一有限半径  $r_d$ 。

(6) 压力愈高汽泡临界半径愈小。

通过以上的分析不难看出,利用热力学理论可以使我们在沸腾过程中所观察到的现象得到合理的解释,使过程的机理得到更好的说明。反之,若忽略了它将会导致一些不必要的错误。

### 3 蒸汽定压凝结

蒸汽在定压下放热凝结的过程也可利用  $\mu - p$  图进行分析(见图 4)。过热蒸汽(处于状态  $a_v$ )在压力  $p$  下定压放热冷却,当它达到饱和

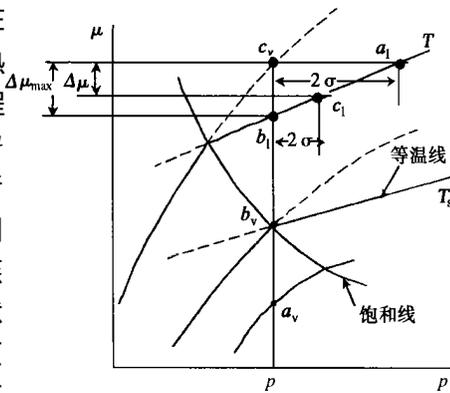


图 4 定压凝结过程示意图

和状态  $b_v$  时,蒸汽并不凝结。此时两相间化学势差  $\Delta\mu = 0$ 。随着放热过程的继续进行蒸汽变为过冷状态(如  $c_v$ )

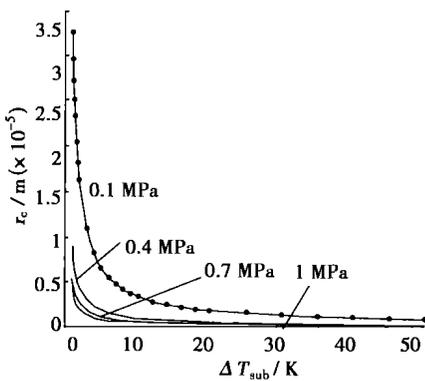


图 5  $r_c$  与  $\Delta T_{sub}$  的关系(定压凝结)

过冷蒸汽处于亚稳态,有向另一同温同压下的更为稳定的平衡态  $b_l$  过渡的自发趋势。在系统的非平衡涨落作用下具有临界半径  $r_c$  的液滴将会形

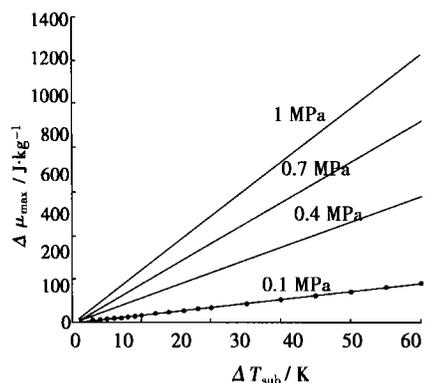


图 6  $\Delta\mu_{max}$  与  $\Delta T_{sub}$  的关系(定压凝结)

成,这时  $\mu_l = \mu_v$ ,液相处于状态  $a_l$ 。临界液滴处于不稳平衡态,在扰动作用下液滴将长大,同时过程驱动力  $\Delta\mu = \mu_v - \mu_l$  也逐渐增大使凝结过程加速。理论上讲液滴半径会向无限大趋近,而实际上它将只达到一个有限值。

以水作为工质,将蒸汽过冷度  $\Delta T_{sub} = T_s - T_v$  与液滴临界半径  $r_c$  的关系表示在图 5 上。由图中可见蒸汽过冷度  $\Delta T_{sub}$  愈大,液滴临界半径  $r_c$  愈小。图 6 还示出不同压力下  $\Delta\mu_{max}$  与  $\Delta T_{sub}$  的关系。

由以上分析可以得出如下结论:

(1) 在实际凝结过程中,蒸汽过冷是过程得以实施的必要热力学条件。

(2) 对任意给定压力而言,蒸汽的过冷度  $\Delta T_{sub}$  愈大,液滴的临界半径  $r_c$  愈小,而过程驱动力  $\Delta\mu$  愈大,凝结速率愈高。

### 4 结 语

(1) 以工程上常见的沸腾和凝结相变过程为例进行了热力学分析,阐明了实施过程的必要热力学条件及相变的物理机制,指出忽略热力学分析将得不到对过程全面的正确认识,甚至会导致错误结论。

(2) 以水作为工质给出了相变过程的一些重要参数间的关系,分析了相关的影响因素。

(3) 本文强调相变换热过程是由热力学力  $\Delta\mu$  和  $\Delta T$  共同驱动的,与无相变相比由于有了一个新的重要的驱动力  $\Delta\mu$  使换热过程得到强化,这是引起相变换热系数大大提高的重要原因。

(4) 强调了在热现象研究中进行热力学分析的必要性和重要性,它对阐明热过程的物理机制、过程的规律及影响因素具有重要意义。

### 参考文献:

- [ 1 ] MIXON F O, CHON W C, BEATTY K O. The effect of electrolytic gas evolution of heat transfer[ J ] . *Chem Eng Prog Symp Ser.* 1960, 30: 75-81.
- [ 2 ] 曾丹苓. 工程非平衡热力学[ M ] . 北京: 科学出版社, 1991.
- [ 3 ] SNYDER N W. Summary of conference on bubble dynamics and boiling heat transfer[ A ] . *JPL Memo* [ C ] . USA: Cali Inst Technology, 1956. 20- 137.
- [ 4 ] SMIDT VDI. 水和水蒸气热力学性质图表[ M ] . 西安热工研究所译. 北京: 水利电力出版社, 1974.
- [ 5 ] 曾丹苓, 敖 越, 朱克雄 等. 工程热力学[ M ] . 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1987.

(何静芳 编辑)

The vortex shedding condition of three rows of staggered circular cylinder with a same diameter was experimentally investigated. The cylinders being tested were made of acrylic glass cylinders with a diameter of 30mm. During the tests the two-phase gap-flow Reynolds number ranges from  $2.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^4$  and the range of void fraction, from 0 - 0.3. By way of experimental analyses the Strouhal number of two-phase flows was determined in staggered tube bundles with different layout modes. The test results indicate that the Strouhal number of the two-phase flows decreases with an increase in the void fraction. The characteristic curves of Strouhal numbers are presented for the staggered tube bundles with a rotating regular-triangle layout. It is noted that Weaver curves of single-phase flows can be approximately used as discrimination criteria for the tube bundle vibrations induced by the vortex shedding in rotating-square arranged and regular-triangle arranged tube bundles in two-phase flows. **Key words:** gas-liquid two-phase flow, Strouhal number, staggered cylinder

汽-液相变过程的热力学分析 = **Thermodynamic Analysis of a Vapor-liquid Phase Transition Process** [刊, 汉] / ZENG Dan-ling, HUANG Shuang, WANG De-ming, et al (Power Engineering Institute under the Chongqing University, Chongqing, China, Post Code: 400044) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(1). — 17 ~ 19

By applying a thermodynamic theory a thermodynamic analysis was conducted of the actual vapor-liquid phase transition process commonly encountered in engineering practice. The necessary thermodynamic conditions for realizing the above-mentioned process are discussed along with the laws governing the progress of the process and relevant influencing factors. The authors have focused on the study of boiling phase-transition process, and especially analyzed from a thermodynamic perspective the enhancement of convection heat-transfer factor due to the phase transition and also the related influencing factors. It is stressed that in a phase-transition process the chemical potential difference  $\Delta\mu$  between the two coexisting phases serves as a major generalized thermodynamic driving force of the process. The heat exchange process has been realized under the joint action of  $\Delta\mu$  and  $\Delta T$  and in tandem with the convection movement of fluids. The introduction of the driving force  $\Delta\mu$  makes the above process different from a single-phase convection heat exchange and this also constitutes a main cause leading to an intensification of the phase-transition heat exchange process. **Key words:** phase transition, superheated liquid, subcooled vapor, metastable state, chemical potential

冷却水流程数对凝汽器热力性能的影响 = **The Impact of the Number of Cooling-water Passes on the Thermodynamic Performance of a Steam Condenser** [刊, 汉] / WANG Guo-shan (Institute of Power & Mechanical Engineering under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030), JIN Chun-nan, CHEN Yu-xiang (No. 703 Research Institute, Harbin, China Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(1). — 20 ~ 24

Power plant steam condensers can be designed as single-pass or two-pass ones. By using a self-developed computer program PPOC3.0, a software for the numerical simulation of condenser operation characteristics, the authors have simulated and analyzed the impact of the number of cooling water passes on the thermodynamic performance of power-plant steam condensers. The results of simulation and analysis indicate that a single-pass condenser offers a higher thermal load and smaller steam-side resistance. **Key words:** steam condenser, thermodynamic performance, flow pass, steam resistance, degree of subcooling

压水堆核电机组二回路热力系统计算的研究 = **A Study of the Thermodynamic System Calculations for the Secondary Circuit of a Pressurized Water Reactor** [刊, 汉] / YANG Yu-sen, YAN Jun-jie, LIU Li-cheng (National Key Lab of Power Engineering Multi-phase Flows under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049), SHEN Gou-sheng (Shenzhen Daya Bay Nuclear Power Station, Shenzhen, China, Post Code: 518124) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(1). — 25 ~ 28

In the light of the specific features of the secondary circuit of a PWR (pressurized water reactor) nuclear power plant a conception is proposed of the most simplified thermodynamic system of a PWR secondary circuit. Through a method based