

研究论文

低温精馏过程模拟及其分离特性分析 (I)
氢溶液状态方程及热力学性质计算

罗祎青 袁希钢 刘春江 余国琮

(化学工程联合国家重点实验室、天津大学化学工程研究所, 天津 300072)

摘 要 将 Soave 改进的 BWR 方程(1999 年)应用于饱和氢流体, 通过实验数据对方程的参数进行了选择和优化. 此方程可用于饱和氢溶液气液两相 p - V - T 关系、热力学性质以及气液平衡关系的预测. 对于 H_2 、 D_2 、 T_2 饱和流体, 气相密度的平均相对误差分别为 0.19905%、0.28173%、0.001295%, 最大偏差分别为 -0.99511%、4.6664%、-0.0040385%; 液相密度的平均相对误差分别为 0.5504%、0.33704%、0.04703%, 最大偏差分别为 3.2950%、-2.2629%、0.12126%, 其准确性良好. 可作为低温精馏分离氢同位素的一个严格的热力学模型

关键词 饱和氢 状态方程 热力学

中图分类号 TQ 013.1

文献标识码 A

文章编号 0438-1157(2003)06-0754-07

SIMULATION AND CHARACTERISTIC ANALYSIS OF
CRYOGENIC DISTILLATION PROCESS (I)
EQUATION OF STATE FOR SATURATED HYDROGEN AND
THERMODYNAMIC PROPERTIES CALCULATION

LUO Yiqing, YUAN Xigang, LIU Chunjiang and YU Guocong (Kuo Tsung Yu)

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Chemical

Engineering Research Center, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract The BWR equation of state modified by Giorgio S. Soave in 1999 was applied to the saturated hydrogen solutions. The parameters needed in the equation of state were modified and optimized through fitting experiment data. p - V - T condition of the saturated hydrogen solutions as well as thermodynamic properties and phase equilibrium of hydrogen fluid can be accurately predicted with this equation. The mean relative error on vapor densities of H_2 , D_2 and T_2 was 0.19905%, 0.28173%, and 0.001295% respectively. The max relative deviation was -0.99511%, 4.6664%, and -0.0040385% respectively. The mean relative error on liquid densities of H_2 , D_2 and T_2 was 0.5504%, 0.33704%, and 0.04703% respectively. The max relative deviation was 3.2950%, -2.2629%, and 0.12126% respectively. A rigorous thermodynamic model which can be used in simulation of hydrogen isotope-separation by cryogenic distillation was obtained.

Keywords saturated hydrogen, equation of state, thermodynamics

引 言

核能是目前公认的能最大规模替代矿物燃料的

能源, 它安全、清洁、经济. 在核能生产的过程中会产生含有氘(D)和氚(T)的氢同位素废物, 为了能源的再利用和环境保护, 需要对这些氢同位素废

2002-03-25 收到初稿, 2002-10-25 收到修改稿.
联系人: 袁希钢. 第一作者: 罗祎青, 女, 36 岁, 博士.Received date: 2002-03-25.
Corresponding author: Prof. YUAN Xigang. E-mail: yuanxg@tju.edu.cn

物进行升级和处理. 分离氢同位素的方法有许多种, 而低温精馏作为工业规模分离氢同位素的方法目前已得到广泛认同和应用. 关于低温精馏分离氢同位素虽早有研究, 但对于有关的精确模拟以及过程分析研究却极少报道.

一般认为一种元素的各个同位素分子的物理性质和化学性质是相同, 但实际上是有差异的. 这主要是由于它们的原子质量、核自旋等性质不同而引起的, 原子质量比值相差越大, 性质差异也越大. 因此, 氕、氘、氚虽然都是氢的同位素, 但由于它们的原子质量比相差很大, 性质差异也大, 使得虽然氢原子或分子的结构最简单, 但其溶液的非理想性却很大. 由于氢流体具有的这些特点, 人们把它称为量子流体. 用于描述正常流体的热力学方法如各种状态方程、热力学模型等在应用于氢流体时通常偏差很大, 不能用于对氢流体的描述或性质的预测.

常压下, 液氢溶液的泡点大约在 20~30 K 左右, 同时由于氚具有放射性, 使得液氢混合物热力学数据的测定十分困难. 目前已有一些 H_2-D_2 和 HHD 体系的精确数据, 但对于 $D-T$ 、 D_2-DT-T_2 或 $H-D-T$ 体系的热力学数据仍然缺乏^[1,2]. 如果能够根据纯氢流体的 $p-V-T$ 关系得到一个能够准确预测氢流体混合物的状态方程, 无疑会对描述和预测氢溶液混合物的热力学行为起到非常重要的作用.

1 状态方程的确定

预测流体热力学性质的有效方法之一是使用状态方程. 通过状态方程能准确描述流体的 $p-V-T$ 关系, 还可以计算得出流体的焓、熵以及比热容等热力学性质, 因此有关状态方程的研究长盛不衰. 目前已发表的状态方程有数百个, 并且新的状态方程仍不断出现.

氢属于量子流体, 已有的多数状态方程都不适用于它. 其中能较好地描述氢流体气液两相 $p-V-T$ 关系的状态方程为 8 参数^[3,4]和 16 参数的 BWR 方程^[5]以及由陈光明等人于 1995 年提出的一个改进的 PT 状态方程(Patel-Teja 状态方程)^[6]. 8 参数 BWR 方程在温度范围为 88.72~255.38 K 内, 对氢的气相密度及饱和蒸气压的预测精度尚可接受(相对误差 5%左右), 但在超出这个温度范围后其准确性明显下降. 16 参数 BWR 方程对氢的使用范

围为 14~300 K, 但值得注意的是, 由于氢所具有的特殊性, 16 参数 BWR 方程在应用于氢气相或液相时需要使用两组不同的方程参数, 当将此方程应用于气相或液相混合物时需要将 16 个参数建立一组混合规则. 16 参数状态方程用于氢流体的参数数据未见公开报道. 据文献介绍, 16 参数 BWR 方程用于氢时, 密度平均绝对误差为 0.16%, 靠近临界点时的最大误差为 4%. 虽然 16 参数的状态方程看上去具有很好的精度, 但它的应用价值却只能是计算氢流体的 $p-V-T$ 数值以及某些热力学性质, 而不能用于饱和氢流体气液平衡性质的描述, 因为它对氢流体气相和液相分别使用了两组不同的参数, 这意味着气液两相虽然有形式相同的状态方程, 但实际上却是两个不同的状态方程, 即并不是一个能够同时适用于气液两相的状态方程. 因此, 对于气液两相达到平衡的流体, 计算出的气相和液相逸度不相等.

由陈光明等人提出的改进的 PT 方程可用于低温流体热力学性质的计算, 包括氢、氦等量子流体. 当此方程应用于氢饱和和流体气液相比容的计算时, 气相比容和液相比容的平均误差为 0.42% 和 4.37%. 在较低的温度范围内, 例如 21 K 时, 液体比容的计算误差接近 10%, 即此方程在预测靠近三相点温度范围内的氢液相比容时仍有较大的误差. 而流体液相密度(或比容)的准确性对精馏的气液平衡计算至关重要, 它直接影响到由状态方程预测其他热力学性质的准确性以及精馏计算的准确性.

液氢精馏的温度范围为 20~30 K, 靠近氢的临界温度. 因此, 使用原有的各种 BWR 方程、PT 方程还不能准确预测或计算饱和氢的热力学参数. 本文根据 Soave 改进的 BWR 方程^[7]针对饱和氢流体对参数重新进行调整及优化, 使这一方程可以应用于饱和氢流体气相及液相 $p-V-T$ 关系的描述, 液相密度可达到临界密度的 2 倍以上. 方程中使用纯物质的临界参数及偏心因子计算方程中的其他参数. 通过实验数据^[8~10]对此方程进行检验, 其准确性令人满意. 此方程不仅可用于纯氢流体气液两相热力学行为的准确描述, 通过建立一组混合规则还可用于氢流体混合物的描述.

1.1 方程及参数形式

由 Soave 改进后的 BWR 方程形式为

$$Z = \frac{p}{RT\rho}$$

$$= 1 + B\rho + D\rho^4 + E\rho^2(1 + F\rho^2)\exp(-F\rho^2) \quad (1)$$

式中

$$\beta = B\left(\frac{p_c}{RT_c}\right) \\ = \beta_c + 0.422\left(1 - \frac{1}{T_r}\right) + 0.234\omega\left(1 - \frac{1}{T_r}\right) \quad (2)$$

$$\delta = D\left(\frac{p_c}{RT_c}\right)^4 = \delta_c\left[1 + d_1\left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + d_2\left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^2\right] \quad (3)$$

$$\epsilon = E\left(\frac{p_c}{RT_c}\right)^2 \\ = \epsilon_c + e_1\left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + e_2\left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^2 + e_3\left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^3 \quad (4)$$

$$\phi = F\left(\frac{p_c}{RT_c}\right)^2 = fZ_c \quad (5)$$

$$\begin{cases} d_1 = 0.4912 + 0.6478\omega \\ d_2 = 0.3000 + 0.3619\omega \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} e_1 = 0.0841 + 0.1318\omega + 0.0018\omega^2 \\ e_2 = 0.0750 + 0.2408\omega - 0.0140\omega^2 \\ e_3 = -0.0065 + 0.1798\omega - 0.0078\omega^2 \end{cases} \quad (7)$$

$$f = 0.77 \quad (8)$$

$$\beta_c = bZ_c, \quad \delta_c = dZ_c^4, \quad \epsilon_c = eZ_c^2 \quad (9)$$

$$e = (2 - 5Z_c) / [(1 + f + 3f^2 - 2f^3)\exp(-f)] \quad (10)$$

$$d = [1 - 2Z_c - e(1 + f - 2f^2)\exp(-f)] / 3 \quad (11)$$

$$b = Z_c - 1 - d - e(1 + f)\exp(-f) \quad (12)$$

方程式(2)~式(12)表示了描述纯流体状态方程的参数,而这些参数在已知临界参数 T_c 、 p_c 、 Z_c 和偏心因子 ω 后就可完全确定下来。

Soave 给出的这一状态方程形式简单,应用于某一种纯的非极性化合物时采用将 Z_c 和 ω 作为独立变量并分别进行适当的调整来计算方程中的其他参数。当方程应用于烃类物系时可有良好的准确度,但在用于氢流体时所产生的误差却难以让人接受,即这一方程在使用原来的方式处理氢流体时是不适用的。本文通过对这一方程参数进行重新调整,使其可以适用于氢及其同位素流体。

1.2 方程参数的调整

Soave 的 BWR 方程中方程参数 B、D、E 被表示成 $(1/T_r - 1)$ 的多项式形式,如方程式(2)、式(3)、式(4)所示。本文根据氢及其同位素的 p - V - T 数据对 B、D、E 重新进行了回归,得出了新的多项式形式,如式(13)~式(15)所示,使其适合于氢流体。参数 F 使用原方程的方法得出(将 f 调整为 0.4,并设所有氢同位素分子的临界压缩因子都为 0.3)。在各多项式中多项式的系数也重新表示

成偏心因子的二次多项式,如式(19)所示。此外,在 Soave 的方程中方程参数 B、D、E 还与物质的临界压缩因子有关[方程式(2)~式(3),式(9)~式(12)],但对于氢及其同位素,由于各同位素的临界压缩因子十分接近,本文将各同位素或它们的混合物的临界压缩因子取成定值,即 $Z_c = 0.3$ 。计算结果表明,以上处理方法可得到所需精度的状态方程。

方程的最终形式为

$$Z = \frac{p}{RT\rho} \\ = 1 + B\rho + D\rho^4 + E\rho^2(1 + F\rho^2)\exp(-F\rho^2)$$

式中

$$B = \sum_{i=0}^I b(I+1-i) \times \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^i \quad (13)$$

$$D = \sum_{j=1}^J d(J+1-j) \times \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^j \quad (14)$$

$$E = \sum_{m=1}^M e(M+1-m) \times \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^m \quad (15)$$

$$F = fZ_c / \left(\frac{p_c}{RT_c}\right)^2 \quad (16)$$

$$f = 0.4 \quad (17)$$

$$Z_c = 0.3 \quad (18)$$

$$\begin{cases} b(i) = x1(i) + x2(i) \times \omega + y3(i) \times \omega^2 \\ d(j) = y1(j) + y2(j) \times \omega + y3(j) \times \omega^2 \\ e(m) = z1(m) + z2(m) \times \omega + z3(m) \times \omega^2 \end{cases} \quad (19)$$

根据不同的精度要求, i 、 j 、 m 可取不同的数值。 $x1(i)$ 、 $x2(i)$ 、 $x3(i)$ 、 $y1(j)$ 、 $y2(j)$ 、 $y3(j)$ 、 $z1(m)$ 、 $z2(m)$ 、 $z3(m)$ 均为常数。另外为表示方便定义以下表达式

$$\beta = B\left(\frac{p_c}{RT_c}\right)$$

$$\delta = D\left(\frac{p_c}{RT_c}\right)^4$$

$$\epsilon = E\left(\frac{p_c}{RT_c}\right)^2$$

$$\phi = F\left(\frac{p_c}{RT_c}\right)^2 = fZ_c$$

限于篇幅,表 1 只列出了饱和氘(D_2)气相及液相密度实验值与应用本方程得出的计算值及其相对误差。图 1 和图 2 为 H_2 、 D_2 、 T_2 饱和流体使用这一方程计算的气液相密度与实验点对比的结果。对于 H_2 、 D_2 、 T_2 饱和流体,气相密度的平均相对误差分别为 0.19905%、0.28173%、0.001295%,最大偏差分别为 -0.99511%、4.6664%、-0.0040385%;液相密度的平均相对误差分别为

Table 1 Vapor and Liquid densities of saturated deuterium

Temperature/K	Vapor			Liquid		
	Exp. /mol·cm ⁻³	Cal. /mol·cm ⁻³	Error ^① /%	Exp. /mol·cm ⁻³	Cal. /mol·cm ⁻³	Error ^① /%
19	1.2485×10 ⁻⁴	1.2485×10 ⁻⁴	4.4729×10 ⁻⁶	4.3008×10 ⁻²	4.3008×10 ⁻²	-5.5521×10 ⁻⁴
20	1.8183×10 ⁻⁴	1.8183×10 ⁻⁴	-9.3608×10 ⁻⁵	4.2500×10 ⁻²	4.2500×10 ⁻²	-2.2000×10 ⁻⁴
21	2.5641×10 ⁻⁴	2.5641×10 ⁻⁴	7.7551×10 ⁻⁴	4.1968×10 ⁻²	4.1967×10 ⁻²	-3.1056×10 ⁻³
22	3.5206×10 ⁻⁴	3.5205×10 ⁻⁴	-3.3096×10 ⁻³	4.1415×10 ⁻²	4.1416×10 ⁻²	2.2329×10 ⁻³
23	4.7222×10 ⁻⁴	4.7226×10 ⁻⁴	7.4498×10 ⁻³	4.0822×10 ⁻²	4.0826×10 ⁻²	8.6760×10 ⁻³
24	6.2128×10 ⁻⁴	6.2123×10 ⁻⁴	-7.0008×10 ⁻³	4.0227×10 ⁻²	4.0219×10 ⁻²	-1.9869×10 ⁻²
25	8.0376×10 ⁻⁴	8.0373×10 ⁻⁴	-3.2106×10 ⁻³	3.9585×10 ⁻²	3.9587×10 ⁻²	4.0064×10 ⁻³
26	1.0252×10 ⁻³	1.0253×10 ⁻³	9.4983×10 ⁻³	3.8903×10 ⁻²	3.8910×10 ⁻²	1.8233×10 ⁻²
27	1.2920×10 ⁻³	1.2921×10 ⁻³	4.6126×10 ⁻³	3.8185×10 ⁻²	3.8183×10 ⁻²	-4.4504×10 ⁻³
28	1.6117×10 ⁻³	1.6114×10 ⁻³	-1.8678×10 ⁻²	3.7436×10 ⁻²	3.7420×10 ⁻²	-4.2686×10 ⁻²
29	1.9920×10 ⁻³	1.9921×10 ⁻³	3.9918×10 ⁻³	3.6608×10 ⁻²	3.6625×10 ⁻²	4.7121×10 ⁻²
30	2.4453×10 ⁻³	2.4458×10 ⁻³	2.0219×10 ⁻²	3.5764×10 ⁻²	3.5774×10 ⁻²	2.8612×10 ⁻²
31	2.9868×10 ⁻³	2.9865×10 ⁻³	-1.0115×10 ⁻²	3.4811×10 ⁻²	3.4815×10 ⁻²	1.2250×10 ⁻²
32	3.6340×10 ⁻³	3.6329×10 ⁻³	-2.9756×10 ⁻²	3.3769×10 ⁻²	3.3706×10 ⁻²	-1.8592×10 ⁻¹
33	4.4085×10 ⁻³	4.2028×10 ⁻³	-4.6664	3.2615×10 ⁻²	3.1877×10 ⁻²	-2.2629
34	5.3376×10 ⁻³	5.3440×10 ⁻³	1.1959×10 ⁻¹	3.1299×10 ⁻²	3.1257×10 ⁻²	-1.3398×10 ⁻¹
35	6.4974×10 ⁻³	6.4910×10 ⁻³	-9.9014×10 ⁻²	2.9760×10 ⁻²	2.9967×10 ⁻²	6.9469×10 ⁻¹
36	7.9807×10 ⁻³	7.9701×10 ⁻³	-1.3290×10 ⁻¹	2.7888×10 ⁻²	2.8076×10 ⁻²	6.7520×10 ⁻¹
37	9.9679×10 ⁻³	9.9894×10 ⁻³	2.1619×10 ⁻¹	2.5430×10 ⁻²	2.5027×10 ⁻²	-1.5862

① Error = $\frac{\text{Cal.} - \text{Exp.}}{\text{Exp.}} \times 100$.

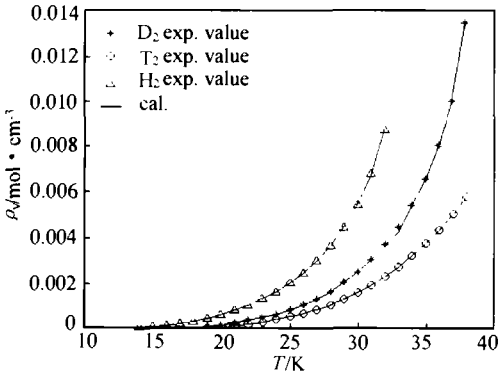


Fig.1 Experimental and calculated vapor density

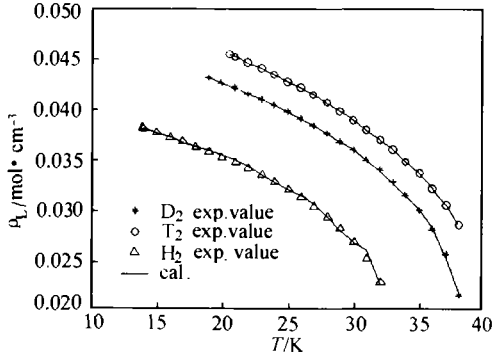


Fig.2 Experimental and calculated liquid density

良好。至此，通过对方程参数的重新调整，使用 Soave 给出的这一形式简单的状态方程得出了同时满足氢溶液气液两相的状态方程。使用这一方程可对氢溶液气液平衡和其他热力学性质进行计算和预测。

1.3 方程参数的混合规则

本文仍使用 Soave 状态方程中的混合规则，即

$$\frac{T_c^2}{p_c}(1+m)^2 = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \times \frac{T_{ci} T_{cj}}{\sqrt{p_{ci} p_{cj}}} (1 + m_i)(1 + m_j) \equiv S_1 \quad (20)$$

$$\frac{T_c}{p_c} m^2 = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{\frac{T_{ci} T_{cj}}{p_{ci} p_{cj}}} m_i m_j \equiv S_2 \quad (21)$$

$$\frac{T_c}{p_c} = \sum_i x_i \frac{T_{ci}}{p_{ci}} \equiv S_3 \quad (22)$$

式中

$$m = \mu \times \bar{\omega}$$

对于氢同位素物系， μ 均取为 -1。

由方程式(20)、式(21)、式(22)最后可得混合物的临界常数

$$T_c = S_1 / (\sqrt{S_2} + \sqrt{S_3})^2 \quad (23)$$

$$p_c = T_c / S_3 \quad (24)$$

$$m = \sqrt{S_2 / S_3} \quad (25)$$

$$\omega = m / \mu \quad (26)$$

0.5504%、0.33704%、0.04703%，最大偏差分别为 3.2950%、-2.2629%、0.12126%，其准确性

式中 常数 μ 对不同物系有不同的数值. 本物系取 $\mu = -1$, $k_{ij} = 0$.

1.5 纯物质的逸度系数

由热力学基本方程导出的纯物质逸度系数表达式为

$$\ln \phi^0 = Z - 1 - \ln Z - \int_{\infty}^V \left(\frac{p}{RT} - \frac{1}{V} \right) dV$$

将本方程代入上式, 可得

$$\ln \phi^0 = Z - 1 - \ln Z + \beta \psi + \frac{1}{4} \delta \psi^4 - \frac{\epsilon}{\phi} \left[\left(1 + \frac{1}{2} \phi \psi^2 \right) e^{-\phi \psi^2} - 1 \right]$$

式中

$$\psi = \rho \frac{RT_c}{p_c}$$

1.6 混合物的逸度系数

混合物气相或液相中组分 i 的逸度系数仍由逸度系数的基本方程导出

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & -\ln Z + \frac{1}{Bn_T} \left[\frac{\partial(Bn_T^2)}{\partial n_i} \right] (\beta \psi) + \frac{1}{Dn_T^4} \times \\ & \left[\frac{\partial(Dn_T^5)}{\partial n_i} \right] \frac{(\delta \psi^4)}{4} + \frac{1}{En_T^2} \left[\frac{\partial(En_T^3)}{\partial n_i} \right] \times \\ & \frac{\epsilon}{\phi} \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2} \phi \psi^2 \right) \exp(-\phi \psi^2) \right] + \frac{1}{Fn_T} \times \\ & \left[\frac{\partial(Fn_T^2)}{\partial n_i} \right] \frac{\epsilon}{\phi} \left[\left(+ \phi \psi^2 + \frac{1}{2} \phi^2 \psi^4 \right) \exp(-\phi \psi^2) - 1 \right] \end{aligned}$$

式中 n_T 为物系的总摩尔数. 逸度系数具体求解过程见附录.

2 氢溶液混合物焓的计算

对于 1 摩尔混合物, 基于状态方程计算焓的热力学基本关系式为

$$\frac{H - H^0}{RT} = \frac{1}{RT} \int_{V \rightarrow \infty}^V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + Z - 1$$

式中 H^0 为理想气体混合物的焓, 并且有

$$H^0 = \sum_{i=1}^C y_i H_i^0$$

H_i^0 为纯组分 i 于系统温度下的理想气体的焓, y_i 为混合物中 i 组分的分子分数. 将本方程应用于混合物, 代入上式得

$$\begin{aligned} \frac{H - H^0}{RT} = & -T \times \left\{ \sum_{i=0}^I (i+1) \times b_{(I+1-i)} \times \right. \\ & \left. \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)^i \times \rho + \frac{1}{4} \times \sum_{j=0}^J (j+1) \times \right. \\ & \left. d_{(J+1-j)} \times \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)^j \times \rho^4 + \frac{1}{F_m} \times \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left. \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2} F_m \rho^2 \right) e^{-F_m \rho^2} \right] \times \right. \\ & \left. \sum_{m=0}^M (m+1) \times e_{(M+1-m)} \times \right. \\ & \left. \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)^m \right\} + Z - 1 \end{aligned}$$

式中 i, j, m 根据精度要求可取不同数值.

3 结 论

本文应用 Soave 改进后的 BWR 方程, 通过选择适当的方程参数及其计算方法对饱和氢流体的 p - V - T 关系进行了描述. 当物系的偏心因子 ω 和对比温度已知的前提下, 可对饱和氢流体的气液相密度以及其他热力学性质、气液平衡关系进行较为准确的预测.

符 号 说 明

B, D, E, F, b, d, e, f ——方程系数

H, H^0 ——分别为焓、理想气体的焓, $J \cdot mol^{-1}$

p ——压力, MPa

p_c ——临界压力, MPa

R ——气体常数, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

T ——温度, K

T_c ——临界温度, K

V ——摩尔体积, $cm^3 \cdot mol^{-1}$

Z ——压缩因子

Z_c ——临界压缩因子

ρ ——密度, $mol \cdot cm^{-3}$

ϕ ——逸度系数

ψ ——对比密度

ω ——偏心因子

References

- 1 Yamanishi Toshihiko, Hayashi Takumi, Makamuras Hirofumi, Okuno Kenji, Sherman R H, Taylor D, Barnes J W, Bartlit J R. Separation Characteristics of Cryogenic Distillation Column Having Feedback Stream. Separation Experiment with Hydrogen-deuterium System. (Naka Fusion Res. Estab., Japan At. Energy Res. Inst., Naka, Japan). Nippon Genshiryoku Kenkyusho. JAERI-M, 1993. JAERI-M 93-188
- 2 Albert E Sherwood, Souers P Clark. Thermodynamics of Liquid Hydrogen Solutions. *Nuclear Technology/Fusion*, 1984 (5): 350-355
- 3 Yang Chuanlu(杨传路), Zhu Zhenghe(朱正和). State Equation for Gas H_2 Near the Critical State. *Chinese Journal of Atomic*

- and Molecular Physics (原子与分子物理学报), 1999, 16(3): 375—380
- 4 Orze R V (Shell Develop. Co., Emeryvill, Calif.). Prediction and Correlation of Phase Equilibria and BWR Equation of State. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 1969, 8(4): 579—588
 - 5 Stewart R B, Timmerhaus K D. The Correlation of Thermodynamic Properties of Cryogenic Fluids. *Advances in Cryogenic Engineering*, 1963, 9: 20—27
 - 6 Chen Guangming(陈光明), Yang Yi(杨毅). Study on Equation of State for Cryogenic Fluids. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*(低温物理学报), 1996, 18(1): 70—75
 - 7 Giorgio S Soave. An Effective Modification of the Benedict-Webb-Rubin Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 164: 157—172
 - 8 Perry R H. PERRY Chemical Engineering Handbook. 6nd ed. Vol. I (PERRY 化学工程手册·第 6 版·上卷). Beijing: Chemical Industry Press, 1984
 - 9 John D Rogers, Brickwedde F, G. Deuterium and Tritium Saturated-liquid pVT according to the Quantum-mechanical Principle of Corresponding States. *J. Chem. Phys.*, 1965, 42(8): 2822—2825
 - 10 The Fourth Design Institute of Ministry of Chemical Industry(化学工业部第四设计院), ed. Deep Freezing Handbook. Vol. I (深冷手册·上册). Beijing: Fuel Chemical Industry Press, 1973—1979

附录 A 氢混合物溶液逸度系数的求取过程

1 氢纯物质的临界参数、偏心因子等常数

为了表示方便, 各量均以向量形式表示. 向量的每一元素由前向后分别代表氢的 6 个同位素 H_2 、 HD 、 HT 、 D_2 、 DT 、 T_2 .

临界温度 T_c (K)

$$T_c = [33.19 \quad 35.91 \quad 37.13 \quad 38.34 \quad 39.42 \quad 40.44]$$

临界压力 p_c (MPa)

$$p_c = [1.313 \quad 1.484 \quad 1.570 \quad 1.665 \quad 1.773 \quad 1.850]$$

临界密度 ρ_c ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

$$\rho_c = [0.0148 \quad 0.0159 \quad 0.0163 \quad 0.0166 \quad 0.0173 \quad 0.0176]$$

临界压缩因子 Z_c

$$Z_c = [0.3 \quad 0.3 \quad 0.3 \quad 0.3 \quad 0.3 \quad 0.3]$$

偏心因子 ω

$$\omega = [-0.20548 \quad -0.17372 \quad -0.15732 \\ -0.13213 \quad -0.11199 \quad -0.098029]$$

相对分子质量 M

$$M = [2.016 \quad 3.022 \quad 4.025 \quad 4.029 \quad 5.032 \quad 6.034]$$

交互作用参数 $K_{ij} = 0$

参数 $\mu = -1$

参数 $f = 0.4$

参数 $m = \mu \cdot \omega$

气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2 氢混合物临界参数的求取

按照混合规则, 对于氢混合物, 气相或液相组成为 $x = [x_1 \quad x_2 \quad x_3 \quad x_4 \quad x_5 \quad x_6]$, 计算混合的临

界参数. 以下各量的下标 m 代表混合物.

$$S1_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \frac{T_{ci} T_{cj}}{\sqrt{p_{ci} p_{cj}}} (1 + m_i)(1 + m_j)$$

$$S2_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{\frac{T_{ci} T_{cj}}{p_{ci} p_{cj}}} m_i m_j$$

$$S3_m = \sum_i x_i \frac{T_{ci}}{p_{ci}}$$

$$T_{cm} = S1_m / (\sqrt{S2_m} + \sqrt{S3_m})^2$$

$$p_{cm} = T_{cm} / S3_m$$

$$m_m = \sqrt{S2_m / S3_m}$$

$$\omega_m = m_m / \mu$$

3 计算以下各偏导数

$$n_T \frac{\partial S1_m}{\partial n_i} = 2T_c \cdot (1 + m) \cdot / p_c \cdot 0.5 \cdot$$

$$(x[(1 - k)T_c \cdot (1 + m) \cdot \\ / p_c \cdot 0.5]') - 2S1_m$$

$$n_T \frac{\partial S2_m}{\partial n_i} = 2(T_c \cdot / p_c) \cdot 0.5 \cdot m \cdot$$

$$(x[(1 - k)(T_c \cdot / p_c) \cdot \\ 0.5 \cdot m]') - 2S2_m$$

$$n_T \frac{\partial S3_m}{\partial n_i} = T_c \cdot / p_c - T_{cm} / p_{cm}$$

$$\frac{\partial T_{cm}}{\partial n_i} = \frac{\frac{\partial S1_m}{\partial n_i}}{S1_m} - \frac{\frac{\partial S2_m}{\partial n_i}}{S2_m^{0.5}} + \frac{\frac{\partial S3_m}{\partial n_i}}{S3_m^{0.5}}$$

$$\frac{\partial \omega_m}{\partial n_i} = \frac{1}{2} \omega_m \left[\frac{\frac{\partial S2_m}{\partial n_i}}{S2_m} - \frac{\frac{\partial S3_m}{\partial n_i}}{S3_m} \right]$$

$$\frac{\partial (B_m n_T^2)}{\partial n_i} = 2n_T B_m + n_T^2 \sum_{i=1}^I U_i$$

式中

$$U_i = \frac{(i-1)b_{I-i+1}}{T_m} \left(\frac{1}{T_m} - 1 \right)^{i-2} \frac{\partial T_m}{\partial n_i} + \left(\frac{1}{T_m} - 1 \right)^{i-1} \{xx(I-i+1, [2:6])\} \cdot [1, \omega_m, \dots, \omega_m^4]' \frac{\partial \omega_m}{\partial n_i}$$

xx 为状态方程已知系数

$$\frac{\partial(D_m n_T^5)}{\partial n_i} = 5n_T^4 D_m + n_T^5 \sum_{i=1}^J V_i$$

式中

$$V_i = \frac{(i-1)d_{I-i+1}}{T_m} \left(\frac{1}{T_m} - 1 \right)^{i-2} \frac{\partial T_m}{\partial n_i} + \left(\frac{1}{T_m} - 1 \right)^{i-1} \{yy(J-i+1, [2:6])\} \cdot [1, \omega_m, \dots, \omega_m^4]' \frac{\partial \omega_m}{\partial n_i}$$

yy 为状态方程已知系数

$$\frac{\partial(E_m n_T^3)}{\partial n_i} = 3n_T^2 E_m + n_T^3 \sum_{i=1}^M W_i$$

式中

$$W_i = \frac{(i-1)e_{M-i+1}}{T_m} \left(\frac{1}{T_m} - 1 \right)^{i-2} \frac{\partial T_m}{\partial n_i} + \left(\frac{1}{T_m} - 1 \right)^{i-1} \{zz(M-i+1, [2:6])\} \cdot$$

$$[1, \omega_m, \dots, \omega_m^4]' \frac{\partial \omega_m}{\partial n_i}$$

zz 为状态方程已知系数

$$\frac{\partial(F_m n_T^2)}{\partial n_i} = 2n_T \left(F_m + \varphi R^2 S_3 n_T \frac{\partial S_3}{\partial n_i} \right)$$

对于液相

$$\psi_L = \rho_L R T_m / p_m$$

$$Z_L = \frac{p}{RT \rho_L}$$

对于气相

$$\psi_V = \rho_V R T_m / p_m$$

$$Z_V = \frac{p}{RT \rho_V}$$

将以上求得的各偏导数和方程参数代入下式, 即可得出气相或液相各组分的逸度。各偏导数代入之后 n_i 、 n_T 均被消掉, 不存在于逸度系数的表达式中。

$$\ln \varphi_i = -\ln Z + \frac{1}{B n_T} \left[\frac{\partial(B n_T^2)}{\partial n_i} \right] (\beta \phi) + \frac{1}{D n_T^4} \left[\frac{\partial(D n_T^5)}{\partial n_i} \right] \frac{(\delta \psi^4)}{4} + \frac{1}{E n_T^2} \left[\frac{\partial(E n_T^3)}{\partial n_i} \right] \frac{\epsilon}{\phi} \times \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2} \phi \psi^2 \right) \exp(-\phi \psi^2) \right] + \frac{1}{F n_T} \left[\frac{\partial(F n_T^2)}{\partial n_i} \right] \times \frac{\epsilon}{\phi} \left[\left(1 + \phi \psi^2 + \frac{1}{2} \phi^2 \psi^4 \right) \exp(-\phi \psi^2) - 1 \right]$$

信息与交流

世界天然气大会在东京召开

世界天然气大会 6 月 1~6 日在东京国际论坛会议大厦举行。来自 72 个国家和地区的 4800 多名该行业代表与会。这次大会的主题是“努力建设与环境相协调的未来社会”。

本次大会的名誉主席日本皇太子在开幕式上致辞时说:“世界各国的有关人士聚集一堂, 深入研究和讨论通过推行和普及使用天然气作燃料努力为保护地球环境做贡献是十分重要的。”会议期间, 与会的 230 个团体介绍和展示了新型燃料电池技术以及与能源和节能相关的最新研究成果和生产设备。世界石油行业巨头就世界能源的发展趋势等课题发表了讲演。

世界天然气大会每 3 年举行一次。

(摘自“中国化工信息网”)