

综述与专论

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180315

流态化与物质相变的相似性

陈卫, 任瑛

(中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 通常单组分多相系统随着温度的变化会呈现固态、液态和气态三种不同的结构和性质, 而固体颗粒和流体组成的多相系统在循环流化床中随着气体流速的升高也会经历鼓泡、湍动和快速流化三种结构。两类体系虽然呈现不同的结构和性质, 但是用介科学的概念对体系状态、区域过渡参数、驱动系统状态演变的能力、体系的控制机制等进行类比和分析, 其物理根源却大同小异, 均为复杂系统中不同控制机制在竞争中协调的必然结果。在对比了流态化与物质的相变两类体系之后, 提出了基于能量最小多尺度模型 (EMMS) 的思想来构建相变理论的主张, 从而期望能够充分理解物质的相变这一非平衡动力学过程。

关键词: 相变; 多相流; 流态化; 复杂系统; 竞争; 协调

中图分类号: TQ 01

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2019) 01-0001-09

Similarity between fluidization and phase transition

CHEN Wei, REN Ying

(State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Generally, single-component multiphase systems exhibit three different structures and properties in solid, liquid, and gaseous state with temperature changes. The multiphase system consisting of solid particles and fluids in a circulating fluidized bed also experiences three structures with the increase of gas flow velocity, namely, bubbling, turbulence and rapid flow. Although the two systems are quite different in structure and nature, using the concept of mesoscience to analyze the state of the system, the transitional parameter, the driving force for the system state evolution and the underlying mechanisms, the two systems turn to be quite similar in nature. Their physical roots are alike in all important essentials, which are the inevitable result of the compromise in competition between different dominant mechanisms in the complex systems. After comparing the fluidization and the phase transition, a new proposition based on the energy minimization multi-scale (EMMS) model is suggested to sufficiently characterize the real non-equilibrium kinetics of phase transition.

Key words: phase change; multiphase flow; fluidization; complex system; compete; coordinate

引言

相变^[1-4]是自然界中普遍存在的一种现象,指的是物质在外部参数(如温度、压力、磁场、流场等)连

续变化之下,从一种相(态)变成另一种相(态)的过程,最常见的是冰变成水和水变成水蒸气。除了物质的三相变化(固态、液态、气态)之外,自然界中还存在着许多相变现象,如磁铁加热到临界温度以上磁

收稿日期: 2018-03-23 修回日期: 2018-09-20

通信作者及第一作者: 陈卫(1983—),男,博士研究生,副研究员, chenwei@ipe.ac.cn

基金项目: 多相复杂系统国家重点实验室自主研究课题项目(MPCS-2017-A-04)

引用本文: 陈卫, 任瑛. 流态化与物质相变的相似性[J]. 化工学报, 2019, 70(1): 1-9

Citation: CHEN Wei, REN Ying. Similarity between fluidization and phase transition[J]. CIESC Journal, 2019, 70(1): 1-9

性消失,而降温到临界温度以下又会恢复^[5-8];正常液态氮(氮 I)在温度降低到临界温度以下时变成没有黏滞性的超流氮(氮 II)^[9-18];汞在极低的温度下,呈电阻为零的超导状态^[19-35]等。

工业过程中也存在类似的现象,如固体颗粒和流体组成的多相系统,当流体的流速较低时,流体仅能穿过静止的固体颗粒之间的空隙,而颗粒保持静止状态;当流体的流速增加到一个临界值(最小流态化速度),颗粒出现松动,固体颗粒将不能维持静止状态,此时,颗粒悬浮于流体中;当流速再进一步升高时,料层膨胀,出现各种流态变化,并伴有颗粒被流体夹带出系统现象^[36-40]。

颗粒流体系统和物质的相变表面看起来分属两个不同研究范畴,呈现不同的结构和性质,在各自的研究领域中分别定义了一套术语对其进行描述,但其物理根源却大同小异,很可能是复杂系统中不同控制机制在竞争中协调的必然结果^[41]。本文仅以颗粒流体系统和单组分多相系统为例,用介科学的概念对二者进行类比和分析,希望引起学术界对复杂体系的控制机制和稳定性条件的更多讨论和深入研究。

1 两种现象

1.1 流态化

流态化一词用来描述固体颗粒在流体的作用

下呈现出的类似流体流动的现象^[42-43]。基于流态化基本原理而设计的循环流化床已广泛用于能源、化工等工业领域^[44-46]。循环流化床一般由提升管、分离器、下降管、集料仓等组成。方便起见,这里仅讨论气固循环流化床。固体颗粒被堆放于柱状容器的底部,容器的底部由空气分布板构成,固体颗粒盛放在分布板之上,气体以速度 U_g 从提升管底部的分布板进入容器并流经固体材料中的空隙。

典型气固流态化装置及其内部状态可描述如下^[47],如图 1 所示,气体向上流经细小的固体颗粒,流体对其中有相对速度的固体颗粒施加的力称为曳力。如表 1 所述,当气体的流速 U_g 很小时,其曳力难以将固体颗粒悬浮起来,气体只是穿过颗粒之间的空隙流动,此时的固体颗粒保持静止不动的状态;逐渐增加气体的流速到一临界值时,颗粒在一定的范围内游动和振动,固体颗粒被悬浮在向上流动的气体中时,这种状态为最小流化状态,与之相对应的气体流速记为最小流化速度 U_{mf} 。在一般的气体与固体颗粒混合系统中,当气体流速超过最小流化速度 U_{mf} ,在颗粒层内部会随机形成气泡(空隙),形成非均匀结构。在气体速度增加的过程中,气泡数目增加,尺寸加大,非均匀结构更加明显。当气泡体积份额随流体速度的增加达到一定限度后,原本离散的气泡变为连续的稀相,而原本连续

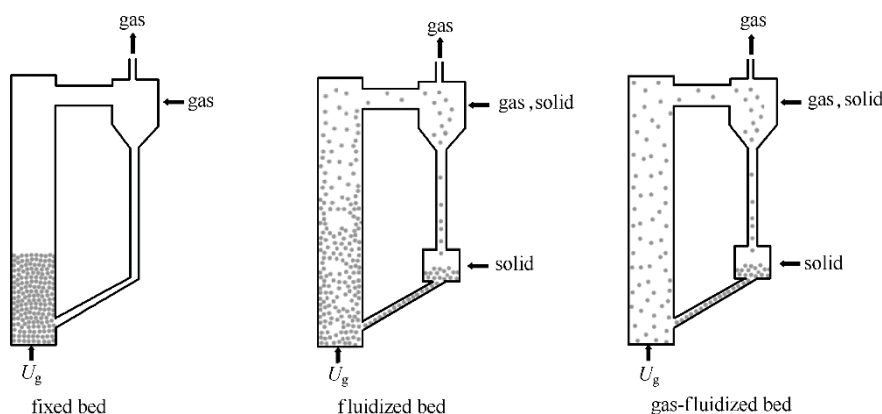


图 1 固体颗粒和气体的混合系统的流态化过程中随气速增大体系结构的演化

Fig.1 Schematic diagram of system structure evolution for mixed system of solid particles and gases with gas velocity increasing in fluidization

表 1 不同流化形式的比较(以气固系统为例)

Table 1 Comparison of different beds(taking gas-solid system for example)

Velocity range	Fluidization form	Characteristics
$0 < U_g < U_{mf}$	fixed bed	stationary particles locating at bottom with gas flowing through gap
$U_{mf} \leq U_g < U_{pt}$	fluidized bed	heterogeneous structure with bubble / particle clusters
$U_{pt} \leq U_g$	gas-fluidized bed	uniform dilute phase transport

的乳化相变为离散的颗粒团,这一连续相和离散相的倒置过程是逐渐变化的。随气体流速增大,依次出现鼓泡、湍动和快速流化三种结构。当气体的速度小于颗粒的终端速度时,颗粒不会被带出系统;当气速超过颗粒的终端速度时,颗粒开始被气体吹出床层,在提升管顶部经平滑出口进入分离器进行气固分离,气体被收集,固体颗粒自分离器底部流出经集料仓返回提升管,以进行下一次循环。当气体流速增加到临界值 U_{pt} 时,系统内部两相流动结构突然破坏,导致系统跃迁为均匀的稀相输送,这种突变行为被称为“噎塞”,对应的颗粒流率称为气固系统的饱和夹带量 K^* 。

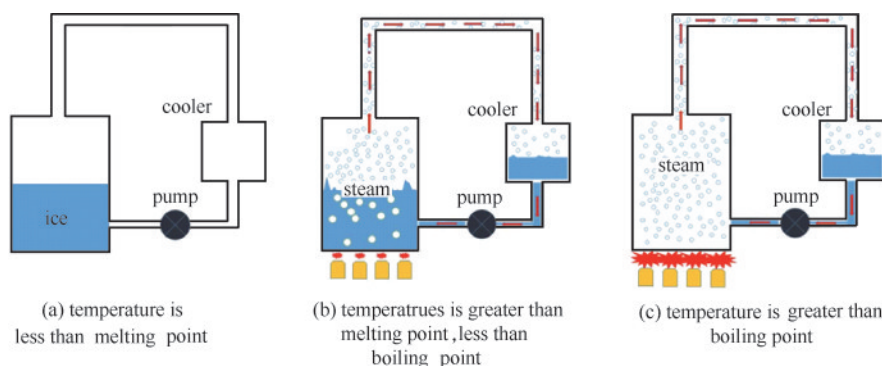


图2 三种不同温度下的水循环系统

Fig.2 Schematic diagram of water circulation system at three different temperatures

实验发现,单组物质在不同的温度和压强范围内可以分别处于气态、液态和固态。以水的相变过程为例,在一个标准大气压(101325 Pa)下,冰的熔点为273 K,在维持压强不变的条件下,在熔点附近,冰不断从外界吸收热量,系统的温度上升,在温度达到熔点时,部分冰开始融化为水,系统处于固态和液态平衡共存的状态,即冰水混合物;此时系统仍不断从外界吸收热量,但是体系温度却不发生变化,直到冰全部融化为水。在一个标准大气压(101325 Pa)、273 K时,冰全部融化为水需要从外界吸收335 kJ/kg的能量^[48]。同样地,在一个标准大气压(101325 Pa)下水的沸点为373 K,在系统吸收热量使温度接近沸点时,系统由液体状态开始蒸发为水蒸气,在经历了一段虽然吸收热量但是温度不变的气态和液态平衡共存之后,系统全部转化为气态,温度再次开始上升。在一个标准大气压(101325 Pa)、373 K时,水全部蒸发为水蒸气需要从外界吸收2257 kJ/kg的能量^[49]。

对比可知,水循环装置加热使其吸收热量类似

1.2 水的循环系统

自然界和工业界存在大量与循环流化床系统类似的水循环系统,如自然界的水循环、锅炉中的水循环等。以图2所示的水循环过程为例,如果水的温度低于熔点时,水箱内的水凝结为冰,因冰不能流动而没有循环过程发生;水在水箱内被加热至沸点时,在液体内部首先形成气泡,然后气泡不断长大,最终离开液体的主体相形成水蒸气,水蒸气通过管道流入冷凝设备,在该设备里水蒸气首先形成微小的液滴,液滴逐渐长大直至新的液相形成,液体通过管道由冷凝设备流回水箱从而完成一个循环过程;当水被加热至沸点以上,则视水箱中水的存量和吸热速度,液体会逐渐气化。

于对流化床鼓风从而提供动能,图2的冷凝器类似于图1的旋风分离器,水循环系统中的液体类似于流化床中的鼓泡流态化颗粒,稀相和密相液体类似于流化床中的稀相和密相颗粒,液体存量类似于流化床的床层压降,饱和蒸气压下的气体流动类似于流化床中的稀相输送,饱和蒸气压的气体产率类似于饱和夹带量 K^* ,热源在单位时间内向单位质量的液体提供的热量类似于流化床中的能量消耗 $\Delta P_{imp} U_g$ 。

1.3 相图相似性

颗粒流体系统的相图如图3所示^[47],图中曲线给出了不同的气体流速条件下,颗粒流率 G_s (单位时间通过单位面积的颗粒质量)与容器内存料量 I (流化床中颗粒总质量)的关系。在某一个流速以上,曲线的形状和双曲线类似,此时颗粒流体系统处于稀相输送状态,但是在该流速以下,曲线由三段组成:左段表示存料量较小时,系统处于稀相输送的状态;中间段与横轴几乎平行,系统呈现非均匀的结构,在空间上表现为高密度的颗粒聚集区和低密

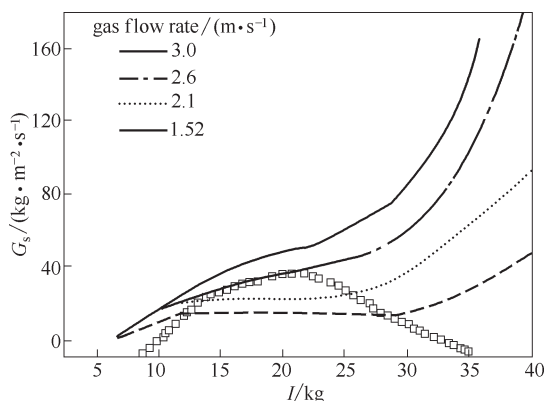


图3 颗粒流体系统的相图(颗粒流率 G_s 与颗粒存料量 I 、气体流速的关系。虚框为稀密相共存线^[47])

Fig.3 Phase diagram of granular-fluid system (relationship among flow rate G_s , hold up I and gas flow rate, black gridline is dilute and dense phase coexistence line^[47])

度的气泡区共存;右段表示存料量较大时,系统处于颗粒均匀分布的状态。

单组分物质也存在和颗粒流体系统相同的特性。英国物理学家 Andrews^[50]在 1869 年首先得到的二氧化碳的等温线(图 4 中小图)。随着温度的升高,处于平衡的气态二氧化碳与液态二氧化碳两者的密度之差逐渐缩小,到 304 K 时,两者差别消失。当温度超过 304 K 时,无论压力多大,都不可能使气体液化。但在 304 K 以下,等温线同样由三段构成,左边一段几乎和压强 P 轴平行,此时二氧化碳处于液态,等温压缩系数很小,体积 V 几乎不随压强变化。中间一段和横轴基本平行,物质处于气液共存的状态,在空间上也表现为非均匀的结构。如此时系统不断地从外界吸收热量,则将不断地由液态变为气态,但系统压强保持不变,直到全部转化为气态;曲线右边的一段则代表着二氧化碳处于气态。之后人们发现,水也具有类似的相图。鉴于压强是分子频繁撞击容器壁面的结果,可用单位时间流经单位截面的动量来计算压强,所以压强 P 可类比为颗粒流率 G ,而存料量 I 可类比为密度,故将图 4 所示相图的横轴表示为体积的倒数。可见,流态化体系与单组分物质体系的相图极为相似。

上述两体系中,颗粒层通过流动的气体获得动量,单组分物质则由外界吸收热量。在相变点附近,随吸收的能量逐渐增大,颗粒流体系统在稀密相共存区会发生稀密相反转,直至只有稀相存在;对单组分物质而言,体系在气液共存区的气液百分比也会发生反转,直至仅以气态存在(固液区域也是如此)。在外界输入能量的作用下,颗粒流体系

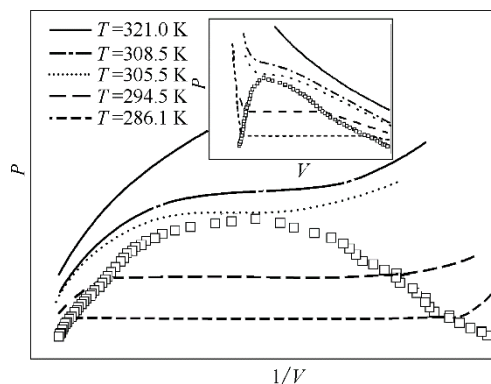


图4 单组分物质(以二氧化碳为例)的压强和体积的倒数之间的关系(不同曲线代表不同的温度,且温度由上至下逐渐降低。黑色虚框为气液相共存线。小图为等温线)

Fig.4 Schematic diagram of relationship between pressure of a single component (taking carbon dioxide as example) and reciprocal of volume (different lines represent different temperatures, and temperature decreases from top to bottom, black gridline is gas and liquid phase coexistence line, small figure is isotherm)

统发生了固定床→流化床→稀相输送的转变,单组分物质则发生了固态→液态→气态的转变,上述结构的转变均伴随体积的变化同时有能量的吸收或释放。对颗粒流体系统,在固定床中,体系完全处于颗粒控制状态,空隙率趋于最小,可表达为 $\varepsilon \rightarrow \min$;在稀相输送情况下,体系完全处于流体控制状态,流体总是以最小的阻力运动,流体所消耗的能量是用来克服阻力所做的功。阻力最小等价为单位时间内流体流过单位体积床层所消耗的能量 W_{st} 最小,可表达为 $W_{st} \rightarrow \min$;在流化床中,颗粒和流体在竞争中协调,互为条件极值,其稳定性条件可表达为 $N_{st} = \frac{W_{st}}{\rho_p(1-\varepsilon)} \rightarrow \min$ ^[51]。对单组分物质,统计力学^[52-55]将系统的微观状态描述为概率密度函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$,即在时刻 t , N 个粒子在空间坐标 $\mathbf{r}=(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, 动量 $\mathbf{p}=(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ 的邻域内的概率密度。孤立系统与外界没有任何作用,具有确定的粒子数 N , 体积 V 和内能 E , 原则上由熵的计算公式[式(1)]可得到在时刻 t 熵的值

$$S = -k_B \iint f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (1)$$

式中, k_B 是 Boltzmann 常数。熵的计算公式是一个定积分,它的积分限由 N 、 V 、 E 三个量限定在一个有限区域。粒子数 N 决定了变量的个数,体积 V 和内能 $E = \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m + U(\mathbf{r})$ 决定了 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{p}$ 的取值范围, $U(\mathbf{r})$ 是势能,仅与空间坐标有关。所以选取不同

的 N 、 V 、 E , 可以使系统处于不同的相, 系统也就具有不同的熵值。在系统处于平衡态时, 计算熵的定积分在内能 E 的限制下, 取条件极大值, 通过拉格朗日乘数法可得自由能 $F=E-TS$ 在平衡态下取最小值。固态情况下体系是完全有序的结构, 分子处于势能最小的平衡位置, 内能对自由能取最小值作主要贡献, 内能占主导地位, 控制机制可表达为 $E \rightarrow \min$; 气态情况下, 分子热运动占主导, 是完全无序的状态, 体系的熵对自由能取最小值作了主要贡献, 占主导地位, 控制机制可表达为 $S \rightarrow \max$; 而液态情况下, 体系处于有序和无序共存的结构, 内能和熵对自由能最小的贡献可以匹敌, 可以认为液体是内能和熵在竞争中协调的结果。颗粒流体系统中存在两种临界现象: 固定床向流化床转变时, 即体系由颗粒控制转变为颗粒和流体协调控制时, 存在最小流化速度 U_{mf} ; 流化床向稀相输送转变时, 即体系由颗粒和流体协调控制转变为流体控制时, 存在噎塞发生的临界流速 U_{pt} 。类似地, 在单组分物质中, 体系由固态转变为液态时的温度定义为熔点, 由液态转变为气态的温度定义为沸点。综上所述, 颗粒流体系统的流态化是宏观的工业过程, 单组分物质相变是微观的物态变化, 两者看似完全不同, 但上述类比表明两体系的结构变化从本质上看是极其相似的, 因此, 两体系的控制机制和稳定性条件应该符合统一的理论框架。

2 从介科学的角度审视两类系统的相关性

介科学的观念认为, 所有复杂的动态结构都是由两种以上控制机制协调作用的^[47,56-60]。为系统提供能量的 U_g 很小时, 颗粒处于静止状态, 此时为固定床, 表现为空隙率 $\varepsilon = \min$; 当 U_g 很大时, 气体有足够的动力把进入系统的颗粒全部带走, 系统处于输送状态, 此时为气化床, 表现为 $W_{st} = \min$; 而当 $U_{mf} < U_g < U_{pt}$ 时, 系统处于流态化状态, 由于 $\varepsilon = \min$ 和 $W_{st} = \min$ 共同作用, 二者在竞争中协调, 状态的变分函数可表达为 $\min \left[\frac{\varepsilon}{W_{st}} \right]$ (也可集成为流体单位时间流过单位质量颗粒组成的床层消耗于悬浮和输送颗粒的能量 $N_{st} = \frac{W_{st}}{(1-\varepsilon)\rho_p} = \min$), 导致它们两者分别主导的状态(稀相和密相)在时空上交替出现,

即出现介尺度结构。

类似地, 从介科学的角度重新审视单组分物质气-固-液三相转变现象, 体系结构的变化可视为不同控制机制相互竞争的结果。压强恒定的条件下, 随着温度的升高(系统从外界摄取热量), 系统可依次出现同样的三态。如图5所示, Ar原子系统在温度很低时, 系统的动能很小, 范德华作用势能也很低, 即体系内能很小, 此时系统处于固态; 升高温度, 系统获得了更多的动能, Ar原子热运动变强, 由固态时的在平衡位置附近振动转变为液态的无序运动, 体系的势能增大, 但此时 Ar原子还没有获得足够的动能摆脱其他原子的束缚而飞向更远的位置。继续升高温度, Ar原子则获得足够的动能摆脱势能的束缚而成为气体。此例中, 体系结构变化的根本原因是 Ar原子热运动能力同其所受到周围其他原子对它的作用力发生了变化。其中, 体系结构可用密度分布来描述, 原子热运动能力及其所受来自其他分子的作用力可用内能表达。如此, 体系相变可理解为体系内能驱动引发的密度分布的变化。

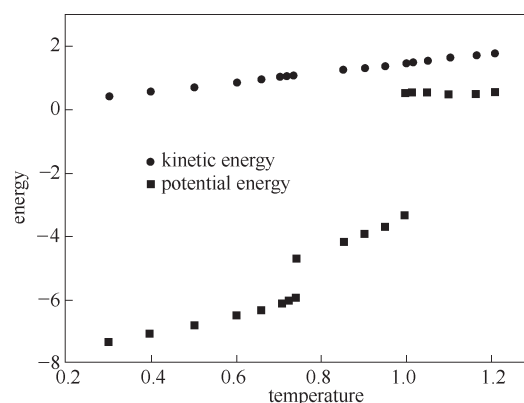


图5 Ar原子系统的动能与势能随温度的变化(图中所有的物理量均采用约化单位)

Fig.5 Relationship between kinetic energy and potential energy of Ar atomic system with different temperature (all of physical quantities in diagram are in reduced unit)

关于液体的特殊结构及其成因, 已有一些相关讨论。赵凯华等^[61]曾指出液体是分子间作用力与分子热运动两种机制竞争的状态: 理想气体分子热运动占主导, 是完全无序的状态; 理想晶体中分子力占主导, 是完全有序的状态。实验结果表明, 常温常压下, 液态水同时存在着两种微观结构, 其中一种结构接近晶体, 另一种结构则接近气体。Paolantoni 等^[62]测量了水的拉曼谱, 实验结果表明水

在液态时的拉曼谱都出现了双峰的特征。随着温度的升高,频率较小的峰不断降低,而频率较大的峰值则不断升高。Nilsson 等^[63-64]发现冰和水蒸气的 X 光谱只有一个峰,而液态水的 X 光谱分成两个峰,而且每个峰的位置分别接近冰和水蒸气所对应的峰。Wikfeldt 等^[65-66]则在等温等压条件下的平衡态分子动力学模拟^[67]中,观察到了液态水中存在着两种微观结构。Patashinski 等^[68]对 Lennard-Jones 12-6(LJ12-6)液体进行了分子动力学模拟并且讨论了液体内部的微观结构。针对二维系统,可以肉眼观察到液体局部存在类似晶体的结构,并使用 solid-like(类固体)一词描述此有序结构。通过图像识别技术和统计分析的方法可证明二维 LJ12-6 液体内部的有序结构和无序结构具有非常明显的区分度。Müller^[69]指出相变过程中,内能和熵总是竞争关系,低温体系由内能主导,高温体系由熵主导。

从介科学的角度重新审视液体的问题,通过不

同控制机制在竞争中的协调可能有助于求解体系的动态结构。借鉴 EMMS 范式,固态的控制机制可表达为内能 $U \rightarrow \min$, 从结构上看密度 $\rho \rightarrow \max$; 气态的控制机制可表达为粒子间作用力 $F \rightarrow \min$, 从结构上看密度 $\rho \rightarrow \min$, 物质在纯的固体与纯的气体之间的状态可以看作是机制 A ($U \rightarrow \min, \rho \rightarrow \max$, solid-like) 与机制 B ($F \rightarrow \min, \rho \rightarrow \min$, gas-like) 在竞争中的协调所产生的结构。如图 6 所示,在此理论框架下,固态 $\rightarrow$ 固液共存 $\rightarrow$ 液态 $\rightarrow$ 液气共存 $\rightarrow$ 气态的转变过程可以理解为由密度 $\rho \rightarrow \max$ 向密度 $\rho \rightarrow \min$ 转变过程中,因体系吸收热量(对升温过程),体系在时间和空间上均表现出机制 B 所起的作用逐渐增强,稀相份额逐渐增大,最终导致稀密相反转。这样,通过求解便于数值计算的物理量(内能、密度)的极值趋势获得体系不均匀结构,且该不均匀结构呈时空动态演化。

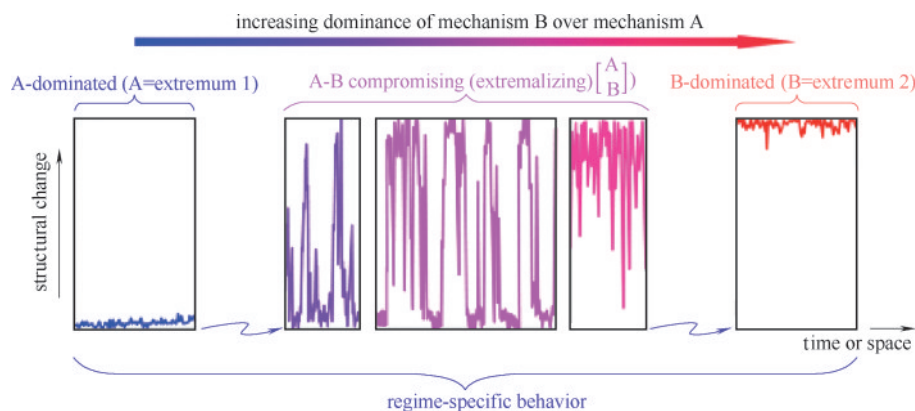


图 6 控制机制的变化导致结构转变^[41]

Fig. 6 Change of control mechanism leads to transformation of structure^[41]

上述对颗粒流体系统和气-固-液三态的讨论,以气-固流态化和单组分物质系统为例,总结见表 2。借鉴颗粒流体混合系统的 EMMS 原理构建了此单组分物质的介科学理论。温度很低时,系统内能最小;温度很高时,系统密度最小;而当温度适中时,两种控制机制在竞争中协调,系统呈现出类似固态的结构和类似气态的结构在时间和空间上的不均匀分布^[70]。如此,有望避开平衡态和熵的概念,用真实的系统和便于分析计算的物理量表达系统的状态,获得理论上的突破。

3 结 论

本文从介科学的角度对颗粒流体混合系统同

单组分物质系统进行类比,从体系状态、驱动系统状态演变的能量及区域过渡参数等方面探讨了两体系的相似性。基于对这些共性特征的分析 and 理解,颗粒流体混合系统同单组分物质系统同为复杂系统,应符合复杂系统的共性规律,即控制机制在竞争中的协调导致复杂系统中呈现时空不均匀结构。如此,可采用介科学的新视角审视传统问题。

本文以物质的气液固三相转变为实例,指出目前普遍采用的基于平衡态假设的理论模型和研究方法的局限性。自然界和工程领域中很少存在真正的平衡态和孤立系统,因此,亟需发展符合物理问题实质的新理论和新模型。一个可能的解决思路是以实际的真实系统为对象来推导这些概念,如“熵增”相应于能量输入,“熵的极大值”相应于“密

表2 气-固流态化和单组分物质系统的对比

Table 2 Comparison of gas-solid fluidization and single component material system

Item	Transition parameter	Energy to drive state evolution	State		
			1	2	3
gas-solid particle mixing system	minimum fluidization velocity U_{mf} , critical velocity U_{pt} at which choking occurs	kinetic energy	fixed bed	fluidization	dilute conveying
single component material	melting point of solid-liquid phase transition, boiling point of liquid-gas phase transition	thermal energy	solid	liquid	gas
comment	A→A-B in Fig. 6, A-B→B in Fig. 6	—	dominated by mechanism A	A-B compromise in competition	dominated by mechanism B

度最小”,不仅直观真实,而且易于量化。如此,从实际的真实系统出发,重新考虑其物理模型和基于控制机制分析的多目标变分问题的求解方案,可能为理解复杂系统中的时空不均匀结构另辟蹊径。

致谢:感谢中国科学院过程工程研究所多相复杂系统实验室介尺度研究部关于流态化及介科学的讨论及研究。

参考文献

- [1] Chandler D. From 50 years ago, the birth of modern liquid-state science[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2017, **68**: 19–38.
- [2] Stanley H E. Introduction to phase transitions and critical phenomena[J]. Physics Today, 1973, **26**(1): 71–72.
- [3] Visintin A. Models of Phase Transitions[M]. Basel: Birkhauser, 1996: 59–70.
- [4] 于渌, 郝柏林, 陈晓松. 边缘奇迹: 相变和临界现象[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 168–200.
Yu L, Hao B L, Chen X S. Phase Transitions and Critical Phenomena[M]. Beijing: Science Press, 2005: 168–200.
- [5] Schinckus C. Ising model, econophysics and analogies[J]. Physica A-Statistical Mechanics and Its Applications, 2018, **508**: 95–103.
- [6] Ostman E, Arnalds U B, Kapaklis V, et al. Ising-like behaviour of mesoscopic magnetic chains[J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 2018, **30**(36): 365301–365304.
- [7] Hadjiagapiou I A, Velonakis I N. The random field Ising model in a shifted bimodal probability distribution[J]. Physica A-Statistical Mechanics and Its Applications, 2018, **505**: 965–972.
- [8] Francesco P D, Mathieu P, Chald S N. The two-dimensional Ising model[J]. Physics Today, 1975, **28**(1): 89–91.
- [9] Ruutu V M H, Parts U, Koivuniemi J H, et al. Intrinsic and extrinsic mechanisms of vortex formation in superfluid He-3-B [J]. Journal of Low Temperature Physics, 1997, **107**(1/2): 93–164.
- [10] Balibar S, Caupin F. Supersolidity and disorder[J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 2008, **20**(17): 173201–173220.
- [11] Galli D E, Reatto L. Solid He-4 and the supersolid phase: from theoretical speculation to the discovery of a new state of matter? – a review of the past and present status of research[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2008, **77**(11): 111010–111026.
- [12] Kong W, Pei L, Zhang J. Linear dichroism spectroscopy of gas phase biological molecules embedded in superfluid helium droplets[J]. International Reviews in Physical Chemistry, 2009, **28** (1): 33–52.
- [13] Varma C M. Considerations on the mechanisms and transition temperatures of superconductivity induced by electronic fluctuations[J]. Reports on Progress in Physics, 2012, **75**(5): 052501–052521.
- [14] Bulgac A. Time-dependent density functional theory and the real-time dynamics of fermi superfluids[J]. Annual Review of Nuclear and Particle Science, 2013, **63**: 97–121.
- [15] Tsymbalenko V L. Amazing growth of helium crystal facets[J]. Physics-Uspekhi, 2015, **58**(11): 1059–1073.
- [16] Yu Y. The second law of thermodynamics and entropy-decreasing processes with He-4 superflows[J]. Modern Physics Letters B, 2016, **30**(29): 1630008–1630014.
- [17] Green A G, Conduit G, Kruger F. Quantum order-by-disorder in strongly correlated metals[J]. Annual Review of Condensed Matter Physics, 2018, **9**: 59–77.
- [18] Kosterlitz J M. Topological defects and phase transitions[J]. International Journal of Modern Physics B, 2018, **32**(13): 1830005–1830020.
- [19] Dewhughes D. Superconducting: a 15 compounds review[J]. Cryogenics, 1975, **15**(8): 435–454.
- [20] Izyumov Y A, Proshin Y N, Khusainov M G. Competition between superconductivity and magnetism in ferromagnet/superconductor heterostructures[J]. Physics-Uspekhi, 2002, **45**(2): 109–148.
- [21] Pfeleiderer C. Superconducting phases of f-electron compounds[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, **81**(4): 1551–1624.
- [22] Gabovich A M, Voitenko A I, Ekino T, et al. Competition of superconductivity and charge density waves in cuprates: recent evidence and interpretation[J]. Advances in Condensed Matter Physics, 2010, **2010**: 681070–681110.
- [23] Kirtley J R. Fundamental studies of superconductors using scanning magnetic imaging[J]. Reports on Progress in Physics, 2010, **73**(12): 126501–126537.
- [24] Wilson J A. A perspective on the Fe-based superconductors[J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 2010, **22**(20): 203201–

- 203228.
- [25] Carbotte J P, Timusk T, Hwang J. Bosons in high-temperature superconductors: an experimental survey[J]. Reports on Progress in Physics, 2011, **74**(6): 066501–066544.
- [26] Raveau B. Strongly correlated electron systems: from chemistry to physics[J]. Comptes Rendus Chimie, 2011, **14**(9): 856–864.
- [27] 王少华, 叶自强, 罗盛. 高温超导输电电缆的发展现状[J]. 高压电器, 2011, **47**(7): 80–85.
- Wang S H, Ye Z Q, Luo S. Development status of high temperature superconducting cable[J]. High Voltage Apparatus, 2011, **47**(7): 80–85.
- [28] Ramakrishnan T V. Ginzburg–Landau like theory of high temperature superconductivity in the cuprates: emergent d-wave order[J]. International Journal of Modern Physics B, 2012, **26**(10): 1230005–1230032.
- [29] Kato M, Sato O. Magnetic flux structures of finite superconducting networks[J]. Superconductor Science & Technology, 2013, **26**(3): 033001–033027.
- [30] Tkachov G, Hankiewicz E M. Spin-helical transport in normal and superconducting topological insulators[J]. Physica Status Solidi B–Basic Solid State Physics, 2013, **250**(2): 215–232.
- [31] Suderow H, Guillamon I, Rodrigo J G, et al. Imaging superconducting vortex cores and lattices with a scanning tunneling microscope[J]. Superconductor Science & Technology, 2014, **27**(6): 063001–063033.
- [32] Hosono H, Tanabe K, Takayama–Muromachi E, et al. Exploration of new superconductors and functional materials, and fabrication of superconducting tapes and wires of iron pnictides[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2015, **16**(3): 033503–033590.
- [33] Li C, Wang X, Wang J, et al. The high temperature superconducting filters and its application progress[J]. Chinese Science Bulletin, 2017, **62**(34): 4010–4024.
- [34] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, et al. 2D transition metal dichalcogenides[J]. Nature Reviews Materials, 2017, **2**(8): 17033–17048.
- [35] Wang H, Li X, Gao G, et al. Hydrogen-rich superconductors at high pressures[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews–Computational Molecular Science, 2018, **8**(1): 1330–1343.
- [36] 刘新华, 高士秋, 李静海. 循环流化床中颗粒团聚物性质的 PDPA 测量[J]. 化工学报, 2004, **55**(4): 555–562.
- Liu X H, Gao S Q, Li J H. Characteristics of particle clusters in gas–solids circulating fluidized beds by using PDPA[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2004, **55**(4): 555–562.
- [37] 王利民, 邱小平, 李静海. 气固两相流介尺度 LBM–DEM 模型[J]. 计算力学学报, 2015, **32**(5): 685–692.
- Wang L M, Qiu X P, Li J H. Mesoscale LBM–DEM model for gas–solid two-phase flow[J]. Chinese Journal of Computational Mechanics, 2015, **32**(5): 685–692.
- [38] Li J. Mesoscales: the path to transdisciplinarity[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **277**: 112–115.
- [39] 杨宁, 李静海. 化学工程中的介尺度科学与虚拟过程工程: 分析与展望[J]. 化工学报, 2014, **65**(7): 2403–2409.
- Yang N, Li J H. Mesoscience in chemical engineering and virtual process engineering: analysis and perspective[J]. CIESC Journal, 2014, **65**(7): 2403–2409.
- [40] 欧阳洁, 李静海, 孙国刚, 等. 气固流态化动态特征的模拟[J]. 应用基础与工程科学学报, 2002, **10**(4): 338–346.
- Ouyang J, Li J H, Sun G G, et al. Simulation of dynamic characteristics for gas–solid fluidization[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2002, **10**(4): 338–346.
- [41] Li J. Exploring the logic and landscape of the knowledge system: multilevel structures, each multiscaled with complexity at the mesoscale[J]. Engineering, 2016, **2**(3): 276–285.
- [42] 郭慕孙. 化学工程的多层次结构[J]. 化学工程, 2007, **35**(10): 75–78.
- Guo M S. Hierarchical structure of chemical engineering[J]. Chemical Engineering(China), 2007, **35**(10): 75–78.
- [43] 李洪钟, 郭慕孙. 回眸与展望流态化科学与技术[J]. 化工学报, 2013, **64**(1): 52–62.
- Li H Z, Kwauk M. Review and prospect of fluidization science and technology[J]. CIESC Journal, 2013, **64**(1): 52–62.
- [44] Schgerl K. Biofluidization: application of the fluidization technique in biotechnology[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2010, **67**(2): 178–184.
- [45] 徐骥, 卢利强, 葛蔚, 等. 基于 EMMS 范式的离散模拟及其化工应用[J]. 化工学报, 2016, **67**(1): 14–26.
- Xu J, Lu L Q, Ge W, et al. Discrete simulation based on EMMS paradigm and its applications in chemical engineering[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(1): 14–26.
- [46] 刘雅宁, 鲁波娜, 卢利强, 等. 基于 EMMS 模型的大型催化裂化装置再生器气固分布数值模拟[J]. 化工学报, 2015, **66**(8): 2911–2919.
- Liu Y N, Lu B N, Lu L Q, et al. EMMS-based numerical simulation on gas and solids distribution in large-scale FCC regenerators[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(8): 2911–2919.
- [47] Li J, Ge W, Wang W, et al. From Multiscale Modeling to Meso–Science[M]. New York: Springer, 2013.
- [48] Sawada H, Okada M, Nakagawa S. Measurement of latent heat of melting of thermal storage materials for dynamic type ice thermal storage[J]. Transactions of the Japan Society of Refrigerating & Air Conditioning Engineers, 2011, **20**(2): 205–214.
- [49] Gesari S, Irigoyen B, Juan A. An experiment on the liquid–vapor equilibrium for water[J]. American Journal of Physics, 1996, **64**(64): 1165–1168.
- [50] Andrews T. The Bakerian lecture: on the continuity of the gaseous and liquid states of matter[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1869, **159**: 575–590.
- [51] Li J. Particle–fluid Two-phase Flow—the Energy–Minimization Multi-scale Method[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 1–200.
- [52] Balescu R. Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics

- [M]. New York: Wiley, 1975: 570–574.
- [53] Mayer J E, Mayer M G. Statistical Mechanics[M]. New York: Wiley, 1977: 29–49.
- [54] Pathria R K. Statistical Mechanics[M]. 2 ed. New York: Academic Press, 1996: 57–69.
- [55] Sethna J P, Coppersmith S. Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters[M]. Oxford: Oxford University Press, 2006: 429–430.
- [56] Li J, Ge W, Wang W, et al. Meso-scale Modeling: the EMMS Model for Gas-solid Systems[M]. New York: Springer, 2013: 47–89.
- [57] Li J, Huang W. Towards Mesoscience: the Principle of Compromise in Competition[M]. New York: Springer, 2014: 1–76.
- [58] Li J, Ge W, Wang W, et al. Focusing on mesoscales: from the energy-minimization multiscale model to mesoscience[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2016, **13**(S1): 10–23.
- [59] Li J, Ge W, Wang W, et al. Focusing on the meso-scales of multi-scale phenomena—in search for a new paradigm in chemical engineering[J]. Particuology, 2010, **8**(6): 634–639.
- [60] Li J, Huang W, Ge W. Multilevel and multiscale PSE: challenges and opportunities at mesoscales[C]//Eden M R, Ierapetritou M G, Towler G P. Computer Aided Chemical Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2018: 11–19.
- [61] 赵凯华, 罗蔚茵. 新概念物理教程: 热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 69.
- Zhao K H, Luo W Y. New Concept Physics Course: Thermodynamics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005: 69.
- [62] Paolantoni M, Lago N F, Albert M, et al. Tetrahedral ordering in water: Raman profiles and their temperature dependence[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2009, **113**(52): 15100.
- [63] Tokushima T, Harada Y, Takahashi O, et al. High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: the observation of two structural motifs[J]. Chemical Physics Letters, 2008, **460**(4): 387–400.
- [64] Tokushima T, Harada Y, Horikawa Y, et al. High resolution X-ray emission spectroscopy of water and its assignment based on two structural motifs[J]. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 2010, **177**(2): 192–205.
- [65] Wikfeldt K T. Structure, dynamics and thermodynamics of liquid water: insights from molecular simulations [D]. Stockholm: Stockholm University, 2011.
- [66] Wikfeldt K T, Nilsson A, Pettersson L G. Spatially inhomogeneous bimodal inherent structure of simulated liquid water[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, **13**(44): 19918–19924.
- [67] Frenkel D, Smit B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications[M]. 2 ed. New York: Academic Press, 1996: 63–105.
- [68] Patashinski A Z, Mitus A C, Ratner M A. Towards understanding the local structure of liquids[J]. Physics Reports, 1997, **288**(1–6): 409–434.
- [69] Müller I. Entropy and energy—a universal competition[J]. Entropy, 2008, **10**(4): 462–476.
- [70] Li J H, Huang W L, Chen J H, et al. Mesoscience based on the EMMS principle of compromise in competition[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **333**: 327–335.