

陈允恺 等 编著

小型空气 分离设备 基本知识

机械工业出版社

(京)新登字054号

本书是根据作者多年来从事空分设备的实际工作和操作体会编写而成,比较通俗、全面、系统地介绍了制氧过程的基本知识和原理。内容包括低温热力学基础、获得低温的方法、气体液化循环、空气分离原理及设备、传热原理及设备、原料气净化原理及设备、活塞式压缩机、膨胀机、往复式低温液体泵、小型空分设备的流程与操作、检修、产品输送系统、空分生产过程检测和安全技术等。

本书主要作为小型制氧站的工人专业培训教材,也可供从事空分设备工作的技术人员参考。

小型空气分离设备基本知识

陈允恺 等 编著

责任编辑: 蒋有彩 责任校对: 黄 薇
封面设计: 郭景云 版式设计: 胡金瑛
责任印制: 王国光

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

邮政编码: 100037

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械工业出版社京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 787×1092¹/₁₆ 印张24³/₄·字数 602 千字

1993年4月北京第1版·1993年4月北京第1次印刷

印数 0 001—3 400·定价: 20.00 元

ISBN 7-111-03335-3/TQ·55

序

作为一名制氧操作人员，掌握小型空气分离设备原理和操作的有关知识是必不可少的；同时还要不断提高操作水平，进一步掌握制氧生产的规律，力争高产、优质、安全、低耗。为此，我们在各省市小型制氧站的急切要求下，根据多年来的实际工作和操作体会，编写了《小型空气分离设备基本知识》一书，奉献给小型制氧站的工人同志们！

本书比较通俗地介绍了制氧过程的基本知识和原理，内容包括空气在低温时的热力性质、液化循环以及流体流动、传热与传质这三种传递过程的物理基础。在提供基本原理的同时，对这些原理的具体应用——流体输送（压缩机和低温泵）和获得低温的机械（膨胀机）、换热器、精馏塔、吸附器的结构及其成套设备流程的运行、操作、操作中的影响因素及调节、开停车的操作经验和体会，还有设备和机器的修理、制氧生产和修理中的安全技术等问题，作了详细论述。本书力求全面、系统和新颖，供从事小型制氧站操作的工人学习，也可供有关工程技术人员参考。

初稿自从1984年作为小型制氧机培训教材以来，受到学员和有关方面的好评。这次正式出版，是在初稿基础上进行了修订。参加编写的有杭州制氧机研究所陈允恺、薄达、卢明章、嵇训达、王波；杭州制氧机厂王惠强、余松林、谢贵发、郭铁生、叶必楠；浙江兰溪化肥厂王佐霞；浙江绍兴化肥厂吴兆兰等。全书的统稿工作由陈允恺担任。并请上海城市建设学院周子成教授审稿，在此表示感谢。由于编者水平有限，在使用中若发现错误，敬请读者批评指正。

陈允恺

1991年6月

目 录

序	
结论	1
第1章 低温热力学基础	3
1.1 气体与蒸汽的热力性质	3
1.1.1 基本状态参数	3
1.1.2 理想气体的基本定理 及其状态方程	4
1.1.3 混合气体的性质	5
1.1.4 实际气体在低温时的基本 热力性质	6
1.1.5 饱和蒸汽与其液体平衡 时的性质	8
1.1.6 湿空气	10
1.2 热力学基本定律	11
1.2.1 基本知识	11
1.2.2 热力学第一定律	13
1.2.3 热力学第二定律	14
1.3 气体的热力性质图	15
1.4 获得低温的方法	17
1.4.1 节流膨胀效应	17
1.4.2 气体的等熵膨胀	19
1.4.3 节流与等熵膨胀的比较	19
1.5 气体液化循环	20
1.5.1 气体液化的理想循环 和理论最小功	20
1.5.2 利用节流效应为基础的循环	21
1.5.3 以等熵膨胀为基础的循环	23
第2章 空气分离原理及精馏塔	28
2.1 空气的组成及溶液的基本知识	28
2.1.1 空气的组成	28
2.1.2 溶液的基本知识	28
2.1.3 溶液的基本定律	30
2.1.4 氧、氮混合物的汽液平衡及 平衡图的应用	32
2.2 空气的精馏过程及设备	37
2.2.1 空气分离的基本原理	37
2.2.2 空气的蒸发与冷凝过程	37
2.2.3 空气的精馏	40
2.2.4 单级精馏塔和双级精馏塔	42
2.2.5 精馏设备	45
2.3 精馏过程的基本知识	53
2.3.1 双级精馏塔的理论塔板数图解 (二元系)	53
2.3.2 氧-氩-氮三元系精馏过程计算	56
2.3.3 精馏塔板效率	60
2.4 氩的提取	62
2.4.1 稀有气体在精馏塔内的分布	62
2.4.2 氩的提取	63
第3章 传热原理及设备	65
3.1 概述	65
3.1.1 热传递及换热器在空气分离 设备中的应用	65
3.1.2 空分设备中换热器的类型	65
3.2 传热基本原理	66
3.2.1 热量传递的三种基本方式	66
3.2.2 传热方程	69
3.3 流体流动与对流放热	76
3.3.1 流体流动状态	76
3.3.2 影响对流放热的因素	77
3.3.3 管内受迫对流放热准则方程式	77
3.3.4 流体横掠管束受迫流动时 的放热系数	79
3.3.5 换热器的流动阻力	80
3.4 盘管式换热器	81
3.4.1 管式换热器的特点	81
3.4.2 盘管式换热器的结构	81
3.4.3 间壁式换热器热力设计原理	82
3.5 列管式换热器	86
3.5.1 冷凝蒸发器典型结构	86
3.5.2 液氧在管内沸腾特征	87
3.5.3 气氮在管外冷凝放热	88
3.5.4 管外液氧蒸发与管内气氮冷凝	89
3.6 板翅式换热器	92
3.6.1 板翅式换热器的特点	92

3.6.2 板翅式换热器基本结构	92	5.3.6 精馏塔的热量平衡	144
3.6.3 板翅式换热器的制造	94	5.3.7 克劳特循环中空气压力、膨胀机 进气温度、膨胀量间的关系	145
3.6.4 板翅式换热器传热	95	第6章 活塞式压缩机	147
3.7 强化传热研究和工程上应用	97	6.1 活塞式压缩机的工作原理	147
3.7.1 无相变对流传热强化	98	6.1.1 活塞式压缩机的工作过程	147
3.7.2 相变对流传热强化	98	6.1.2 活塞式压缩机的理想循环	148
3.7.3 热管	99	6.1.3 活塞式压缩机的实际工作循环	149
第4章 原料气净化原理及设备	101	6.1.4 实际循环进气量	150
4.1 概述	101	6.2 多级压缩	150
4.2 固体杂质的净除	101	6.2.1 多级压缩的依据	150
4.3 吸附法净化空气	104	6.2.2 压力比分配	152
4.3.1 吸附的基本原理	104	6.3 活塞式压缩机的热力性能参数	153
4.3.2 吸附剂	107	6.3.1 排气量	153
4.3.3 吸附剂用于原料气净化	109	6.3.2 排气压力	155
4.4 吸附设备	112	6.3.3 排气温度	155
4.4.1 常温空气纯化设备——吸附器	112	6.3.4 功率和效率	156
4.4.2 干燥器	113	6.4 活塞式压缩机变工况工作 及排气量调节	157
4.4.3 低温乙炔吸附器	113	6.4.1 压缩机变工况工作	157
4.5 吸附器的设计和运行	114	6.4.2 压缩机排气量的调节	159
4.5.1 吸附器的设计实例	114	6.5 压缩机的基本部件及辅助设备	160
4.5.2 空气净化设备流程及运行操作	116	6.5.1 活塞式压缩机的总体结构 及其特点	160
4.6 变压吸附法在空气分离中的应用	117	6.5.2 压缩机的主要零部件	161
第5章 空气分离设备的流程	119	6.5.3 压缩机构的主要零部件	165
5.1 空气分离流程的特点	119	6.5.4 压缩机辅助设备	170
5.1.1 冷量损失	119	6.5.5 压缩机的润滑系统	171
5.1.2 冷量的生产	120	6.5.6 无油润滑压缩机结构特点	172
5.1.3 空气的净化	120	6.6 提高压缩机运转可靠性措施	174
5.1.4 空气的预冷	121	6.6.1 提高压缩机活塞环、导向环运转 寿命的措施	174
5.1.5 精馏系统的组织	122	6.6.2 改善压缩机的运转条件	176
5.2 空分流程简介	123	第7章 膨胀机	178
5.2.1 基本工艺过程和系统	123	7.1 概论	178
5.2.2 一次节流的高压流程	125	7.1.1 膨胀机的用途和特点	178
5.2.3 带膨胀机的高压流程	125	7.1.2 膨胀机的分类	179
5.2.4 中压流程	126	7.2 透平膨胀机基本概念和基本方程式	180
5.2.5 制氮流程	132	7.2.1 膨胀过程和反击度	180
5.2.6 带外冷源的流程	134	7.2.2 连续性方程式	181
5.2.7 新系列小型空分设备流程	136	7.2.3 膨胀过程能量方程式	181
5.3 流程基本参数的确定	140	7.2.4 动量矩方程式	182
5.3.1 膨胀机产冷量的确定	141	7.5 透平膨胀机通流部分的工作原理	183
5.3.2 跑冷损失的确定	141		
5.3.3 主冷凝蒸发器温差的确定	141		
5.3.4 空分设备的物料及组分平衡	142		
5.3.5 热交换器的热量平衡及 $\Delta h-T$ 图	143		

7.3.1 蜗壳中气体的流动	183	7.11.2 活塞膨胀机总体结构	222
7.3.2 气体在导流器中的流动	184	7.11.3 主要零部件的结构	225
7.3.3 无叶导流器的工作原理	185	7.12 活塞膨胀机的配气机构	227
7.3.4 气体在叶轮中的流动	186	7.12.1 膨胀机的气阀机构	228
7.3.5 气体在径向间隙中的流动	186	7.12.2 气阀传动机构	231
7.3.6 气体在扩压管中的流动	187	7.12.3 活塞膨胀机的冷量调节机构	232
7.4 透平膨胀机的损失和效率	187	7.13 活塞膨胀机的安全机构	234
7.4.1 在焓-熵图上的膨胀过程	187	第8章 往复式低温液体泵	236
7.4.2 透平膨胀机的损失	187	8.1 往复式低温液体泵工作原理	236
7.4.3 透平膨胀机的效率	188	8.1.1 低温往复泵的工作原理	236
7.4.4 透平膨胀机的性能与参数	189	8.1.2 工作特点	237
7.5 透平膨胀机的结构	190	8.2 往复式低温液体泵的主要性能参数	238
7.5.1 透平膨胀机的结构特点	190	8.2.1 流量	238
7.5.2 主要元件的结构	190	8.2.2 排出压力	241
7.5.3 透平膨胀机机组	196	8.2.3 吸入压力	241
7.5.4 透平膨胀机的典型结构	197	8.2.4 功率和效率	242
7.6 中、高压透平膨胀机	198	8.3 低温往复泵的结构	242
7.6.1 中、高压透平膨胀机的工作特点	198	8.3.1 液力端的典型结构	242
7.6.2 中、高压透平膨胀机结构型式	198	8.3.2 液体阻尼器	245
7.7 透平膨胀机的特性和调节	203	8.3.3 吸入阀和排出阀	246
7.7.1 透平膨胀机的特性	203	8.4 安装、操作及故障	249
7.7.2 调节方法	204	8.4.1 安装注意事项	249
7.7.3 调节方法的比较	207	8.4.2 操作	249
7.8 透平膨胀机的试验、操作及故障处理	208	8.4.3 故障及其处理	250
7.8.1 透平膨胀机的装配	208	第9章 空气分离产品输送系统	251
7.8.2 透平膨胀机的试验	208	9.1 空气分离产品及其输送系统	251
7.8.3 透平膨胀机的操作要点	209	9.1.1 空气分离产品及其质量标准	251
7.8.4 透平膨胀机的正常维护和检修	210	9.1.2 用氧分类及用氧条件	253
7.8.5 透平膨胀机的常见故障及消除方法	211	9.1.3 氧气站(厂)空气分离设备选型	254
7.9 活塞膨胀机的工作原理及过程	212	9.1.4 供氧系统	257
7.9.1 工作原理	212	9.1.5 氮气的主要用户和供氮系统	263
7.9.2 工作过程	212	9.2 输送系统设备的选用	264
7.10 活塞膨胀机的效率与冷量损失	215	9.2.1 贮气器和缓冲罐的选用	264
7.10.1 在T-s图上的膨胀过程	215	9.2.2 充气台及钢瓶	267
7.10.2 活塞膨胀机的冷量损失	216	9.2.3 液氧贮存系统设备	267
7.10.3 活塞膨胀机的效率和总制冷量	218	第10章 空分生产过程的检测	271
7.10.4 主要参数对活塞膨胀机性能指标的影响	220	10.1 压力测量仪表	271
7.11 活塞膨胀机结构	222	10.1.1 弹簧管压力表	271
7.11.1 活塞膨胀机结构特点	222	10.1.2 液柱式压力计	274
		10.2 气体流量的测量	275
		10.2.1 充瓶计量方法	275
		10.2.2 孔板流量计	275
		10.2.3 转子流量计	277

10.3 温度测量仪表.....	278	11.4.4 高压空气截止阀和冷角式 弯阻阀.....	318
10.3.1 测温元件.....	278	11.5 正常运转的维护及变工况操作.....	319
10.3.2 温度显示仪表.....	280	11.5.1 空压机的正常维护.....	319
10.3.3 多点切换开关.....	281	11.5.2 空分塔的正常运转要领.....	319
10.4 液面测量仪表.....	281	11.5.3 膨胀机的维护.....	320
10.4.1 低温玻璃液面计.....	281	11.5.4 氧压机正常运转的维护.....	321
10.4.2 翻板液面计.....	282	11.5.5 充氧台操作注意事项.....	321
10.4.3 差压式液面计.....	283	11.6 变工况操作.....	322
10.5 转速记录仪.....	284	11.6.1 间断制氧.....	322
10.6 物流成分分析仪.....	284	11.6.2 生产部分液氧时的操作.....	323
10.6.1 化学吸收式气体分析仪.....	284	11.6.3 生产部分液氮时的操作.....	323
10.6.2 磁导式氧分析仪.....	285	11.6.4 暂停膨胀机的操作.....	324
10.6.3 热导式氩分析仪.....	286	11.6.5 临时停车、紧急停车及恢复 生产.....	324
10.6.4 氧化锆氧分析仪.....	287	11.7 空分设备的停车及加温吹除.....	325
10.6.5 电导式成分分析仪.....	287	11.7.1 成套空分设备的正常停车.....	325
10.7 气体分析检验.....	288	11.7.2 空分塔的加温吹除.....	326
10.7.1 氧气分析.....	288	11.7.3 空分塔的吹除.....	326
10.7.2 氮气分析(氮中氧分析).....	290	11.8 空分设备运转时的故障及其排除.....	327
10.7.3 二氧化碳分析.....	294	11.8.1 空分塔常见故障及其排除 方法.....	327
10.7.4 乙炔的分析.....	295	11.8.2 活塞膨胀机的故障及其 排除方法.....	330
10.7.5 油的分析.....	297	11.8.3 活塞式压缩机的故障及其 排除方法.....	330
10.7.6 水分的分析.....	299	11.8.4 电动机故障.....	335
10.7.7 气相色谱法.....	301	第12章 空分设备的检修.....	336
10.8 能量测量仪表.....	302	12.1 制氧设备的脱脂.....	336
第11章 小型空分设备的操作方法.....	304	12.1.1 脱脂物料.....	336
11.1 启动前的准备工作.....	304	12.1.2 脱脂工艺和规定.....	338
11.1.1 活塞式空压机的启动准备.....	304	12.1.3 空分设备脱脂周期.....	340
11.1.2 活塞式膨胀机的启动准备.....	304	12.1.4 与氧接触的设备、机器 和管道的脱脂.....	340
11.1.3 空分塔及辅助设备的启动准备.....	305	12.2 制氧设备的修理.....	343
11.2 成套空分设备的启动步骤.....	306	12.2.1 空分塔的修理.....	343
11.2.1 空压机的启动.....	306	12.2.2 阀门的修理.....	347
11.2.2 空分塔和膨胀机的启动.....	306	12.2.3 空分塔的计划预防性检修.....	348
11.2.3 氧压机的开车准备及启动.....	308	12.3 机器的修理.....	349
11.3 空分设备启动过程的调整方法.....	309	12.3.1 活塞式压缩机检修.....	349
11.3.1 压力的调节.....	310	12.3.2 活塞膨胀机的检修.....	354
11.3.2 温度及温差的调节.....	311	12.4 封存和启封.....	356
11.3.3 液面的控制.....	311	12.4.1 封存和启封的一般要求.....	357
11.3.4 流量的调节.....	312		
11.3.5 纯度的调节.....	313		
11.4 主要控制机构的作用及操作方法.....	314		
11.4.1 节流阀.....	314		
11.4.2 膨胀机凸轮(气量调节器).....	317		
11.4.3 氧氮排出阀.....	318		

12.4.2 机器的封存和启封.....	357	13.4.1 运用液化气体通则.....	371
12.4.3 设备的封存和启封.....	358	13.4.2 发生深冷冻伤时的急救措施.....	372
第13章 安全技术	359	13.4.3 液态氧使用特性.....	372
13.1 空分设备的防爆.....	359	13.4.4 液态氮使用特性.....	373
13.1.1 空分设备的爆炸事故.....	359	13.4.5 含氧量低的大气对人体的 生理作用.....	374
13.1.2 发生爆炸的原因.....	360	13.5 钢瓶充装和输送时的安全技术.....	374
13.1.3 防爆措施.....	361	13.6 脱脂时的安全技术.....	377
13.1.4 高压氧气管道的燃烧事故及 防止措施.....	364	附录	380
13.2 空分设备运转时的安全技术.....	365	附表1 常用气体的基本物理、化学常数.....	380
13.2.1 总则.....	365	附表2 空气内一些杂质气体的特性数据.....	381
13.2.2 活塞式空气压缩机的安全技术.....	365	附表3 爆炸可燃气体的性质.....	381
13.2.3 活塞式氧压机的安全技术.....	367	附图1 空气的 $T-s$ 图	382
13.2.4 膨胀机的安全技术.....	367	附图2 空气的 $h-T$ 图	383
13.3 空分设备检修时的安全技术.....	368	附图3 空气的 $h-s$ 图	384
13.4 运用液化气体时的安全技术.....	371	参考文献.....	385

绪 论

空气分离设备(俗称制氧机)是在低温下工作的一种设备。它是应用低温技术,使空气液化、分离而获得纯净产品氧和氮。为了获得低温,需要有相应的一套设备,它们由压缩机、膨胀机或节流机构及各种换热设备,精馏设备、净化设备、贮运设备、检测和自控设备等组成。

一、气体分离及液体设备的发展概况

1880年,德国人卡尔·林德教授利用气体的焦耳-汤姆逊节流效应发明了气体液化技术。1885年设计出第一台空气液化器,液化空气成功,达到 -190°C 的低温。随后,又实现了氮气的液化。1903年,经过改进制成第一台工业性的 $10\text{m}^3/\text{h}$ 空分设备;1905年,又制成了效率更高的具有膨胀机的克劳特型空分设备;以后又相继出现了两级压缩的林德型、两台膨胀机的克劳特型、林德-弗兰克型以及卡皮查型全低压型空分设备。近一个世纪以来,采用低温技术分离气体,用大气中的空气作为原料制取氧和氮,是目前获取氧的最经济的方法。

随着科学技术的不断发展和新技术的不断涌现,气体分离及液化设备不仅在品种、等级、性能和设计、制造技术等方面,得到了很大的发展,而且在国民经济中应用范围也愈来愈广泛。在从空气中制取氧和氮外,其他组分——氩、氖、氦、氪、氙等五种稀有气体,也可以从空气中提取出来,得到综合利用。

贫穷落后的旧中国,不仅没有空气分离设备制造业,就连这类设备的应用也寥寥无几。我国解放前夕,仅在上海、青岛等沿海城市拥有小型空分设备约100套,制氧能力不到 $3500\text{m}^3/\text{h}$ 。

新中国成立以后,气体分离及液化设备制造业得到了发展。1953年试制成功 $30\text{m}^3/\text{h}$ 的空分设备,从而结束了我国不能制造空分设备的空白历史。1956年,杭州制氧机厂开始成批生产空分设备。从此,我国气体分离及液化设备制造工业开始建立,1960年,经发展形成了新兴行业。现在已拥有9个专业制造厂、2个研究所。目前,已能生产空气分离设备、气体液化设备、稀有气体提取设备、天然气(油田气)分离设备、低温贮运设备、溶解乙炔设备、制氢设备等门类比较齐全,有相当规模和一定成套技术水平的产品,形成了比较完整的工业气体分离及液化设备的制造体系。32年来,空分设备的发展是快的,已能生产万等级的大型空分设备及空分设备产品系列,至今为国民经济各部门提供了3323套的技术装备,制氧装机容量达 $120\text{万m}^3/\text{h}$,产品遍及全国各地,并已出口到10多个国家和地区。

空分设备在研究、设计、制造技术上,从第一个五年计划开始,就采取一面引进、仿制,一面自行设计的方针,造就了一支强大的科研设计技术人员和技术工人队伍。科技人员开展了设计研究工作,研制成功近百种品种组成的产品系列。1978年以来,通过合作生产和消化吸收引进技术,目前国内生产的空分设备最大制氧能力为 $1\text{万m}^3/\text{h}$;同国外厂商合作生产的空分设备为 $3\text{万m}^3/\text{h}$ 等级;并具备了设计、制造能同时制取氧、氮、氩、氖、氦、氪、氙7种空分产品的“全提取”设备的能力。空分设备的技术水平有了很大的提高,产量、纯度、电耗和运转周期四大技术经济性能指标,已达到国外70年代末的水平。近几年,新研制成的超高纯度的空分设备,氧气纯度最高可达99.995%,氮气纯度最高可达99.9995%以上。

展望气体分离及液化设备振兴目标，到本世纪末，多数产品的技术水平同国际先进水平的差距，将从现在的20年缩到10年左右，达到80年代末的水平。

二、空分产品的性能及其在国民经济中的应用

氧在高温时很活泼，能与多种元素直接化合，是一种强烈的氧化、助燃剂。氧与可燃气体（乙炔、氢、甲烷等）按一定比例混合后，易引起爆炸。氧在加压和管道输送过程中，如有油脂、氧化铁屑或小粒可燃物（煤粉、炭粒或有机纤维）存在，由于在气流运动时与管壁或机体发生摩擦、撞击，会产生大量摩擦热，当温度超过燃点时，会导致管道、机器着火燃烧；或者由于管路中阀门急骤打开，阀后气体产生接近于绝热压缩的温度，使管道或阀门燃烧。被氧饱和的衣物及其他纺织物与火种接触时，会立即着火。当液氧浸渍的多孔有机物被引火或给以一定力量的撞击时，会产生强烈爆炸。

氧是动物呼吸和可燃物燃烧所必需的气体。氧最初主要用于医疗上的氧气疗法，输氧抢救病人，以及机械工业上金属焊接和切割。以后随着新技术、新工艺的不断涌现，逐步应用于冶金、石油化工、环境保护等部门。在冶金工业中，氧气被广泛用于氧吹转炉、电炉和高炉的强化冶炼；钢坯表面火焰处理等。在石油化工工业中，氧气用来裂解重油，生产烯烃气或用来气化重油、煤粉，制备合成氨原料气。在环保方面，氧可用于空气净化、城市污水和废水处理等。

氧在自然界中分布很广，在空气、水、矿石中的氧，约占地壳总重量一半。氧可通过电解水或分离空气而得。

氮的化学性质不活泼，在一定浓度下会使人窒息。氮在冶金、化工、轻工、电子等部门，作为原料气、保护气、置换气和密封气。液氮产品还广泛用于食品工业，如食品速冻，蔬菜水果防腐保鲜。在农牧业中也有广泛应用，如杀虫储粮、良种牲畜的精液冷冻保存等。氮约占空气的五分之四。它是组成动植物体内蛋白质的成分，可从空分设备中获得纯氮。

氩不能燃烧也不助燃，是惰性气体。氩用作金属冶炼的保护气，以及不锈钢、铝和其他合金焊接的保护气。此外，还用于充填电子管和照明灯等。可从空气分离中或从合成氨弛放气中提取氩气。

氦、氖、氦、氙等稀有气体，主要应用于电光源和激光技术。除氦以外，都是从空气中提取的。这些由空气分离得到的纯气体，在国民经济中的应用领域愈来愈广，几乎涉及工农业、医疗卫生、国防科研，乃至人民生活的各个领域。在医疗方面有高压氧舱、液氮冷刀、氩气麻醉、氩气手术止血喷枪、氦氖激光手术刀等，为治疗高血压、冠心病、脑缺氧、煤气中毒、肿瘤及癌症等几十种疑难病症发挥了一定的作用。现代科学技术的发展，为空分产品开辟了更加广阔的应用领域。在今天，无论“上天入地”、“下海探宝”，都离不开这些气体产品。在航天方面，运载火箭采用液氧加液氢作为燃料。在建筑和能源开发领域中，用于液氮冻土掘矿、地下铁道施工、固氮强化采油、煤矿安全充氮以及海洋石油注氮开采等。空分设备已成为冶金工业、煤化工、化肥、乙烯、炼油等工业部门的技术装备。

第1章 低温热力学基础

1.1 气体与蒸汽的热力性质

1.1.1 基本状态参数

描写物质每一聚集状态下的特性的物理量，称为物质的状态参数。物质的每一状态都有确定数值的状态参数与其对应，只要有一个状态参数的值发生变化，就表示物质的状态在改变。描写气体状态的基本参数是温度、压强和比容。

1. 温度 温度表示物体冷热的程度。从分子运动论观点看，温度是分子热运动平均动能的量度，温度愈高，分子的热运动平均动能就愈大，为了具体地确定分子运动的数值，在工程上常用的测温标尺有摄氏温标和热力学温标。

摄氏温标规定，在一标准大气压下，冰的熔点为0度，水的沸点为100度，将它分成100等分，每一等分1度。用摄氏温标表示的温度叫做摄氏温度，量的符号 t ，单位名称摄氏度，单位符号 $^{\circ}\text{C}$ 。低于冰点的温度，用负值表示，例如，在6at下，空气液化温度为 -173°C 。

实践证明， -273.15°C 是实际能够接近而不可能达到的最低温度。如果 -273.15°C 作为温度的起算点，就不会出现负温度，把 -273.15°C 叫作绝对零度。从绝对零度起算，温度刻度与摄氏温度相同，这种计算温度的标尺叫热力学温标，也称绝对温标。热力学温度量的符号 T ，单位名称开尔文，单位符号 K 。

两种温标的关系是：

$$T = 273.15 + t \quad (\text{K}), \text{通常简化为 } T = 273 + t (\text{K})$$

$$t = T - 273.15 (^{\circ}\text{C}), \text{通常简化为 } t = T - 273 (^{\circ}\text{C})$$

例如，在大气压下，冰的熔点为 0°C 即 273K ，水的沸点为 100°C 即 373K 。

测量温度的仪器有水银温度计、铂阻温度计、热电偶温度计等。仪表指示温度常用 $^{\circ}\text{C}$ ，而工程计算中又常用 K ，为此应熟悉这二种温标的换算。由于摄氏温标和绝对温标的每一个刻度值大小一样，不论是采用摄氏温标还是绝对温标，它们的数值是相同的。

2. 压强(压力) 分子运动论把气体的压力看作是气体分子撞击容器内壁的宏观表现。物体单位面积上所受的垂直作用力称为压强。工厂里习惯上叫做“压力”。

在法定单位制中，压力的符号 p ，单位名称“帕斯卡”，单位符号 Pa 。 1Pa 就是 1m^2 的面积上均匀地作用 1N 的垂直力所产生的压强，即 $1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2$ 。

在物理学上把 0°C 时纬度 45° 海平面上大气的平均压力称为标准大气压或物理大气压，单位符号 atm ， $1\text{atm} = 101325\text{Pa}$ 。

除特别指明外，以前工程计算上用的大气压是指工程大气压，单位符号 at ， $1\text{at} = 98066.5\text{Pa}$ 。

气体的压力也可用液柱的高度来表示，也就是用液柱对底面上的压力表示气体压力。

常用的有毫米汞柱和毫米水柱。 $1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$ ， $1\text{mmH}_2\text{O} = 9.80665\text{Pa}$ 。

测量压力的仪表所指示的压力,是被测压力的绝对值与大气压之差。

容器内气体对容器壁的实际压力称绝对压力。

容器内气体的实际压力与当地大气压力之差称为表压力。

容器内气体的实际压力小于当地大气压力的数值称为真空度。

三者关系:

$$P_{\text{绝}} = P_{\text{大气}} + P_{\text{表}}$$

$$P_{\text{绝}} = P_{\text{大气}} - P_{\text{真}}$$

由于压力表测出的只能是表压力和真空度,而实际计算时都用绝对压力,因为只有绝对压力才说明气体的真实状态。

4. 比容 单位质量气体所占有的容积称为比容,量的符号 v ,单位符号 m^3/kg 。反之单位容积中气体的质量,称为气体的密度,量的符号 ρ ,单位符号 kg/m^3 。比容和密度互为倒数。

在说明气体的比容或密度时,必须说明气体所处的状态,因为同一气体在不同的温度和压力条件下,有不同数值的比容和密度。在标准状态下(压力为 101.325kPa ,温度为 0°C 时)气体的标准比容与密度分别以 v_0 和 ρ_0 表示。

除温度、压强、比容三个基本状态参数外,内能、焓和熵也是气体的状态参数,尤其焓和熵的概念使用中经常用到,这将在后面予以介绍。

1.1.2 理想气体的基本定理及其状态方程

气体定律是表示在气体状态发生变化时,气体的基本状态参数 p 、 v 、 T 三者之间的关系。

在压力不太高(与大气压相比)、温度不太低(与该气体的液化温度比)时,做了一系列气体性能实验,发现:

1) 温度不变时,气体在各状态下的压力 p 与比容 v 成反比(玻意耳—马略特定律)。即

$$pv = \text{常数, 或 } p_1v_1 = p_2v_2 = \dots$$

2) 在压力不变的条件下,气体在各状态下的比容与绝对温度成正比(盖·吕萨克定律);

$$v/T = \text{常数, 或 } v_1/T_1 = v_2/T_2 = \dots$$

3) 在体积不变的条件下,气体温度越高,压力也越大,气体在各状态下的绝对温度与压力成正比(查理定律):

$$p/T = \text{常数, 或 } p_1/T_1 = p_2/T_2 = \dots$$

实验表明,不同气体遵守上述三个公式的范围是不同的,可以假设一种在任何情况下完全符合上述三个公式的气体存在,这种气体称为理想气体。

根据分子运动论分析,所谓理想气体,就是指这样一种假想的气体,其分子本身占有体积,分子之间没有相互作用力。

实际上,理想气体是不存在的,它只是实际气体的近似描写,其近似程度与气体的状态及种类有关。如氧气、氮气、空气等,在压力不太高,温度不太低时,它们的性质近似于理想气体的性质,可作理想气体看待。

根据上述三个关系式,可得到理想气体在状态变化时,压力 p 、温度 T 、比容 v 之间的关系,即理想气体状态方程为:

$$pv = RT \quad (1-1)$$

式中 R ——气体常数 $[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ 。

气体常数 R 的物理意义是在恒压下,受热上升 1K 时, 1mol 理想气体所作膨胀功。在标

准状态下, 1mol的任何气体的体积都是 $V_0=22.4\text{L}$ 。所以对1mol的任何气体来说, $p_0 v_0/T_0$ 是一个普遍适用于任何气体的常数, 叫通用气体常数, 用 R 来表示。 R 的数值和 p 、 v 、 T 的单位有关。法定单位制中, $R=8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

1.1.3 混合气体的性质

混合气体的性质, 取决于组成混合气体的各组分的含量。空气中主要是氮和氧, 它们的含量基本不变, 因此, 在一般情况下, 可以把空气看作单一气体, 当混合气体的各组成气体为理想气体, 则混合气体也适用于理想气体各有关定律。

1. 分压力和分容积 分压是分析和处理混合气体性质有关问题的一个基本概念。凡牵涉到混合气体(或溶液系统的汽相部分)的地方, 经常遇到分压的应用。

一个由多种气体组成的混合物, 假设使混合气体中各组分气体单独分开, 并使容积和温度都保持原来混合气体的容积和温度, 这时各组分气体的压力称为该组分气体的分压力。

对于理想气体的混合气体, 各组成气体的分子运动是互相不干扰的, 所以混合气体对容器壁所显示的压力, 应该等于各组分气体分压力之和。设 p 为混合气体的压力, $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ 分别为各组成气体的分压力, 则 $p=p_1+p_2+\dots+p_n$ 。这就是道尔顿定律。

假设把混合气体各组分单独分开, 并使压力和温度都保持原来混合气体的压力和温度, 这时各组成气体应该有的容积, 称为该组成气体的分容积。设 V 为混合气体总容积, $V_1, V_2, \dots, V_n$ 为各组分气体分容积, 则 $V=V_1+V_2+\dots+V_n$ 。

对理想气体的混合气体, 根据道尔顿定律, 可以推出一个很重要的结论, 在温度不变下, 可写出如下关系式:

$$p_i V = p V_i, \quad p_i = (V_i/V)p = y_i p \quad (1-2)$$

$$\text{或} \quad y_i = V_i/V = p_i/p$$

式中 y_i ——各组成气体的容积百分数。

混合气体的总压乘以每种组分的容积百分数, 就是该组分在混合气体中的分压。当混合气体总压力一定时, 组成气体的分压力和其体积成分成正比, 或者说, 各组成气体的体积成分等于它的分压力与总压力之比。

2. 质量百分数与容积百分数 混合气体的组成一般用质量百分数与容积百分数来表示。

质量百分数——混合气体中某一组成气体的质量占混合气体总质量的百分比。

设各组成气体的质量分别为 m_1, m_2, m_3 , 则混合气体的总质量为, $m=m_1+m_2+m_3$, 即 $m_1/m+m_2/m+m_3/m=1$, $m_1/m, m_2/m, m_3/m$ 就是各组成气体的质量百分数。

容积百分数——各组成气体的分容积占混合气体总容积的百分数。

设各组成气体的分容积分别为 V_1, V_2, V_3 , 则混合气体的总容积为: $V=V_1+V_2+V_3$

若 $V_1/V=y_1, V_2/V=y_2, V_3/V=y_3$, 则 $y_1+y_2+y_3=1$, y_1, y_2, y_3 就是各组成气体的容积百分数。

【例1-1】 空气的压力为0.1MPa, 其中 CO_2 的容积百分数是0.03%, 求空气中 CO_2 的分压力?

解: 用 p 表示空气压力, T 表示空气温度, m_1 表示空气中 CO_2 的质量, p_1 表示空气中 CO_2 分压力, V_1 表示空气中 CO_2 的分容积, R_1 表示 CO_2 的气体常数, 则有: $p_1 V = m_1 R_1 T, p V_1 = m_1 R_1 T$

$$\therefore p_1 v = p v_1, \text{ 即 } p_1 = \frac{p v_1}{v}$$

v_1/v 即为空气中 CO_2 的容积百分数, 所以 $p_1=0.03\% \times 1 \times 10^5=30\text{Pa}$

1.1.4 实际气体在低温时的基本热力性质

1. 实际气体的压缩性 在空分设备中, 机器、设备在低温下工作, 理想气体状态方程已不再适用。通常采用一种简便的方法, 即引入压缩性系数 Z 来表示实际气体的状态方程:

$$pv = ZRT \quad (1-3)$$

$Z = \frac{pv}{RT}$ 。Z值的大小表示相同状态(p 、 T)下, 实际气体比容同理想气体比容的偏差。

Z值与温度和压力有关, 而且通常不等于1。在很低压力下, 与理想气体定律发生偏差的主要原因, 是分子间的吸引力, Z的数值小于1, 表示这种气体比理想气体容易压缩。在较高压力下发生偏差的主要原因, 是不可压缩的分子体积与气体的总体积相比较变为相当的大。

图1-1中所示几种气体, 当温度为288K时, 在不同压力下的 pv/RT 值。由图可见, 各种气体随压力的增高, 会或多或少的偏离理想气体, 其中 CO_2 偏离最大。

实验指出, 温度愈低, 实际气体对理想气体的偏离也愈大, 例如, 氮在 0°C 和10MPa时, 与理想气体的偏差还不显著, 但在 -100°C 和10MPa时, 偏差很大。

当气体压力相对较高, 温度相对较低, 从而分子相对比较密集时, 与理想气体偏离就比较明显。把理想气体的两条假设进行校正, 考虑到实际气体的分子本身占有体积, 因此要从气体的体积中扣除掉一部分($V-b$), 才是分子活动的体积范围; 考虑到实际气体分子之间存在有一定的作用力, 因此气体对

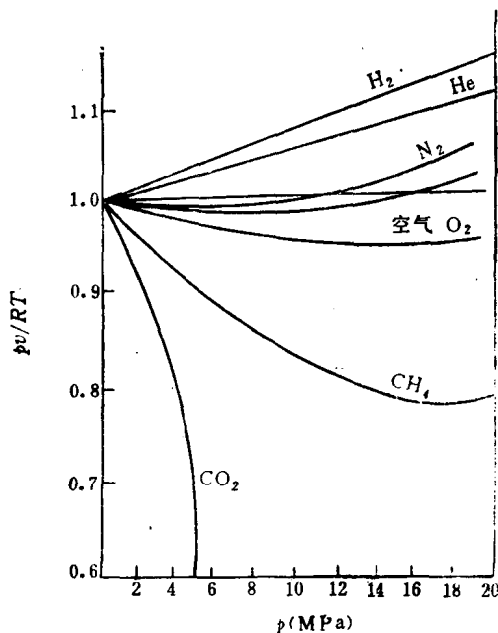


图1-1 气体在不同压力下的 pv/RT

外的压力要再加上 $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)$, 才是气体本来应该具有的压力。经过这样的校正, $pV = RT$ 的基本关系, 就可用许多方程式来表示实际气体各种性质间的近似关系。最简单、最常用的就是范德华方程式:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad (1-4)$$

其中常数只有 a 和 b , 其数值也是依物质不同而异。可以看出, 当 p 接近于零, V 接近于无限大时, 上式就变为理想气体状态方程。范德华方程对理论分析具有一定的意义。它可以较简单地导出对比态定律的关系。如果气体行为遵从范德华方程, 其临界参数与 a 、 b 值间的关系:

$$p_c = \frac{a}{27b^2}; \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}; \quad v_c = 3b$$

只要利用这样三个临界参数来表达对比参数 $\left(p_r = \frac{p}{p_c}, T_r = \frac{T}{T_c}, v_r = \frac{v}{v_c}\right)$ 经整理后, 可得出用对比参数表达的状态方程:

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r \quad (1-5)$$

式中已不再出现特性常数 a 和 b 值, 从而表明, 它对不同的气体均能适用。只要三个对比参数中的两个(p_r 、 T_r)相同, 第三个(v_r)也就相同。

各种气体的压缩性系数不同, 其值可由图表查得。对于同一气体, 其值取决于相应的压力及温度。对于不同气体, 如它的对比压力、对比温度相同, 则其压缩性系数可近似地看成相同, 可由图1-2查得。

根据上述对比态定律, 可求得实际气体的压缩性系数 Z 为:

$$Z = \frac{pv}{RT} = Z_c \frac{p_r v_r}{T_r} \quad (1-6)$$

图中采用对比坐标, 即对比温度 $T_r = \left(\frac{T}{T_c}\right)$ 、对比压力 $p_r = \frac{p}{p_c}$ 、对比容积 $v_r = \left(\frac{v}{v_c}\right)$ 。

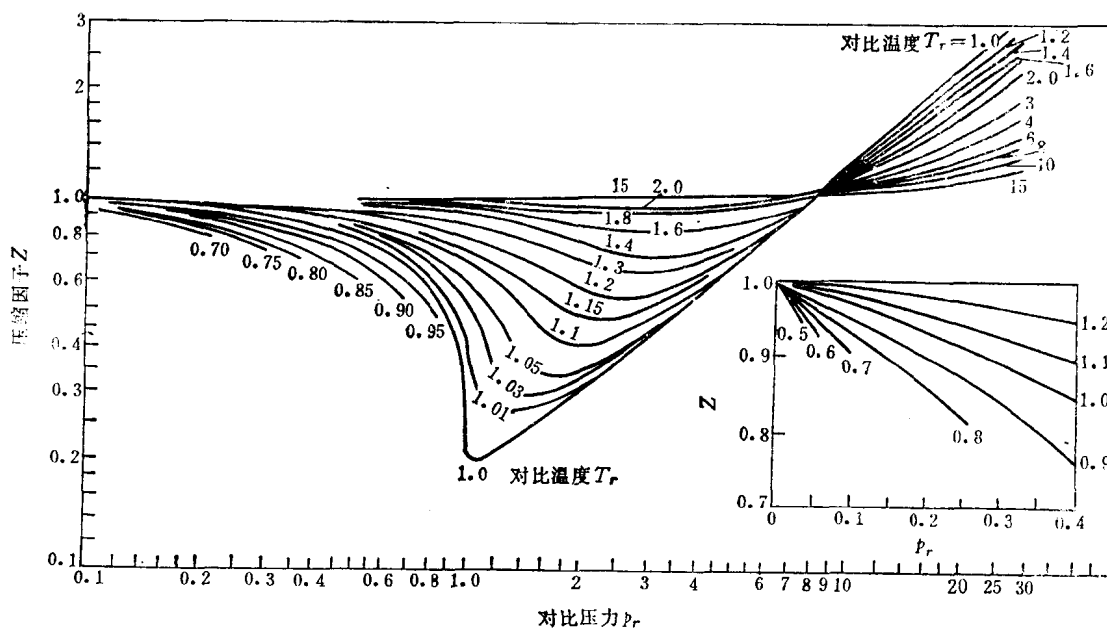


图1-2 气体和蒸汽的压缩因子

【例1-2】 已知膨胀机喷嘴出口处空气压力 $p_1 = 0.277 \text{ MPa}$ 温度 $T_1 = 101.4 \text{ K}$, 求密度。

解: 密度 $\rho = 1/v$, $v = \frac{ZRT}{p}$

由 p_1 , T_1 查得 $Z = 0.941$, 空气 $R = 29.3 \text{ kgf} \cdot \text{m}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$

$$\therefore \rho = p/ZRT = 2.77 \times 10^4 / 0.941 \times 29.3 \times 101.4 = 9.92 \text{ kg/m}^3$$

若按理想气体计算, 则

$$\rho_0 = p/RT = 2.77 \times 10^4 / 29.3 \times 101.4 = 9.33 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{误差 } \Delta\rho = \frac{\rho - \rho_0}{\rho} = \frac{0.59}{9.92} = 6\%$$

2. 临界参数 气态物质如果维持其压力不变而降低温度(进行冷却), 或在温度不超过一定程度时, 维持其温度不变而提高压力(进行压缩), 都迟早可以发生液化现象(同时加压

降温也可)。但当温度高到一定程度以后,就会出现单靠加压无法使气体液化的情况。这一温度界限,就叫做“临界温度”。实际气体只有冷却到 c 点温度以下,才能使它液化(图1-3)。在临界温度这一特定温度下,使气体液化的最小压力(饱和压力)就叫做“临界压力”。当气体的压力超过临界压力时,单靠降温也无法使它发生液化现象。在临界温度、临界压力下,气体物质所具有的比容,叫做“临界比容”。这三项参数分别用符号 T_c , p_c , v_c 表示,统称它为临界参数。常用临界参数见附表1。临界参数所代表的特定状态,就叫做临界状态。

1.1.5 饱和蒸汽与其液体平衡时的性质

蒸汽和气体都属于气态物质,而工程上习惯于把远离液相,可以按照理想气体的性质进行分析计算的气体称为气体;把接近液相的气体称为蒸汽,当蒸汽被压缩和被冷却时,很容易变成液体,它与理想气体的性质差别很大。在空气分离中,只有在空压机前后的空气,换热器上部的氧、氮气可作为理想气体处理,进出精馏塔的空气、氧、氮都接近液体,都必须按蒸汽性质来处理。

1. 蒸汽的形成 在1at下,当水的温度升高到100℃时,水中就出现大量气泡,并放出大量蒸汽,这时水上下翻腾,这种现象称为沸腾。如继续加热,水温不会再升高,但有更多的蒸汽蒸发出来,一直把水蒸发干。在一定压力下,任何一种液体只有在一定温度时,才能沸腾。压力增加,沸腾温度升高。液体沸腾时的温度叫沸点或称饱和温度。例如在大气压下,水的沸点是100℃(373K),液氧的沸点是90K,液氮的沸点是77K。常用气体的正常沸点见附表1。

相反,水蒸气冷却时,在100℃时凝结成水,氧气在90K凝结成液氧,氮气在77K凝结成液氮,对于纯净物质的沸点,也即冷凝点或称冷凝温度。

现以液氧为例,讨论蒸汽的形成,在 $T-s$ 图(图1-4)上的表示。如有1kg液氧,在1at压力下,开始温度为88K(图中的点 a)。在通常情况下,液态纯净物质在定压条件下受热汽化时,经历三个阶段:当温度尚未达到此压力下的饱和温度(低于沸点)时,称为过冷液体(或未饱和液体),在此阶段,液氧受热只引起温度的升高,而不会发生汽化;当过冷液氧等压加热,温度上升到饱和温度90K(即沸点如图中的点 b)时,这时的液氧称

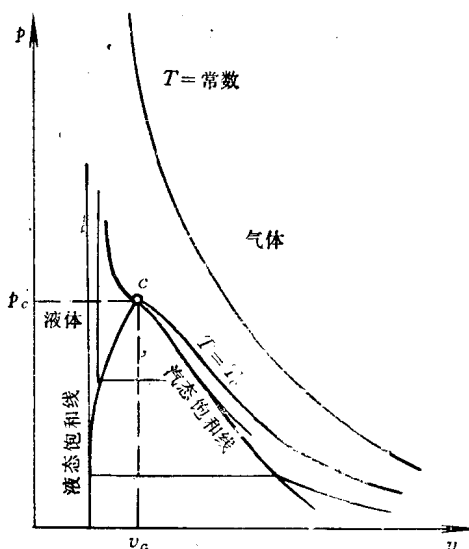


图1-3 实际气体 $p-v$ 图

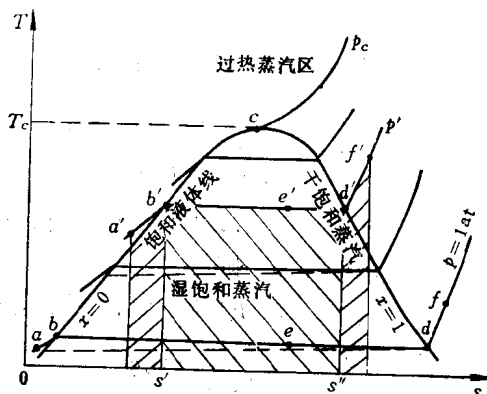


图1-4 蒸汽形成在 $T-s$ 图上的表示

为饱和液体；继续对饱和液氧加热，液氧开始沸腾，则将发生汽化。汽化时温度不变，维持在饱和温度（图中 bed 线为一个平行的水平直线）；所生成的气体为饱和蒸汽。它以同一温度（即饱和温度）与饱和液体同时共存（图中的 e 点）。气相和液相平衡共存（汽液平衡）的状态称为湿蒸汽；当最后一滴液氧也已化为蒸汽时的蒸汽（ $x=1$ ）称为干饱和蒸汽（图中的点 d ）；再受热，则已全部成为气态氧的温度将又开始升高，高出饱和温度的数值，而成为过热蒸汽（图中的 f 点）。

蒸汽形成过程可以在 T 为纵坐标， s （熵）为横坐标的 $T-s$ 图上清楚地表示出来，压力增加，沸腾温度升高。图中 a' 点相应于过冷液体， b' 点相应于饱和液体， e' 点相应于湿蒸汽， d' 点相应于干饱和蒸汽， f' 点相应于过热蒸汽。从状态 a' 变到状态 f' 所吸收的热量可以用 $a'b'e'd'f'$ 曲线下的面积表示。

2. 饱和温度与饱和压力 当液体放置在密闭容器中，随时均有液体分子通过液面进入上面空间，同时也有气态分子返回液体中，前一现象称为液体的汽化或蒸发，后一现象称为蒸汽的液化或凝结。汽化速度决定于液体的温度，液化速度决定于空间中蒸汽分子的密度，即决定于空间中这种蒸汽之分压力。如空间中无其他气体，则此种蒸汽的分压力也即液面上的总压力。到某一状态时，汽化与液化速率相等，达到动态平衡。此时两种过程仍在不断进行，但总的结果使状态不再改变。此时空间中的蒸汽密度不再增加，与液体处于平衡状态时的蒸汽称为饱和蒸汽，蒸汽的压力称为饱和压力，温度称为饱和温度。因而在氧的 $T-s$ 图中，汽液两相共存时（湿饱和蒸汽区）的定压线同时就是定温线。

如果温度升高，则汽化速度加快，空间中蒸汽密度也将增加，当达到某一完全确定的数值时，将重新建立动态平衡。此时的蒸汽压力亦为对应于新温度下的饱和压力。

可见物质的某一饱和温度，必对应于某一饱和压力，这由物质性质而定。在冷凝蒸发器中，其氧的压力 0.05MPa ，可看作纯氧，其沸点温度为 94K 。氧蒸发时必需吸收氮冷凝时放出的热量。因而氮必须在高于 94K 温度冷凝。在大气压下，氮的冷凝温度是 77K ，为了使它的冷凝温度提高到 96K ，氮的压力应提高到 0.59MPa 。冷凝蒸发器传热温差决定了下塔压力。

在有关汽液平衡的问题中，饱和压力和饱和温度之间的依赖关系，也就是通常所说沸点和蒸汽压的关系。实验表明，各种物质的沸点都是随着压力的提高而提高，相应地，蒸汽压也是随着温度的提高而提高的。这一规律就是基于热力学第一定律和热力学第二定律。

3. 汽化潜热 在恒定温度下，把汽化单位物量的饱和液体完全变成干饱和蒸汽所吸收的热量（由外界提供一定的热量），称为该物量的汽化潜热。用符号 r 表示，单位是 J/g 。

汽化潜热随着饱和温度 T_s （饱和压力 p_s ）的提高而减少。当温度趋于临界温度时，汽化潜热趋于零。这表明，饱和蒸汽和饱和液体在物性上的差异，随着压力的提高而逐渐缩小。按这样的趋势，当压力提高到一定程度时，这一差异将消失，就是说，饱和蒸汽和饱和液体在物性上变得没有差别，成为相同的东西。这一压力的界限，就是临界压力。相应的饱和温度，以及物质的比容，就分别是临界温度和临界比容。这就是达到了临界状态。在临界状态时，汽化潜热等于零。

混合物的潜热除和组分的性质有关外，还和各组分的含量有关。

汽化潜热的数值可以利用 $T-s$ 图等气体热力性质图来确定。由于汽化是一个定压的过程，也可按比熵（或比焓）的定义求出，汽化潜热的数值就等于饱和蒸汽的焓与饱和液体的焓的