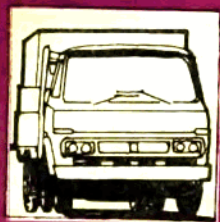


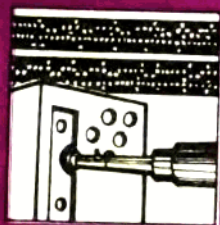
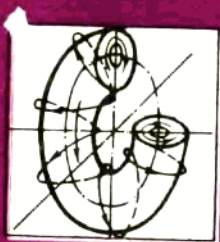
高等学校试用教材



制冷及低温技术

中 册

西安交通大学张祉祐 主编
华中工学院石秉三



机械工业出版社

制 冷 及 低 温 技 术

中 册

西安交通大学 张祉祐 主编
华中工学院 石秉三

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可登记证字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $20 \frac{1}{2}$ · 字数 495 千字

1981 年 5 月北京第一版 · 1981 年 5 月北京第一次印刷

印数 0,001—9,000 · 定价 2.10 元

*

统一书号: 15033 · 5030

前 言

本书是根据第一机械工业部1978年4月在天津召开的高等学校对口专业座谈会所制定的“制冷及低温技术”专业教学计划及同年7月在江西庐山召开的“制冷及低温技术”专业教材大纲编写会议的有关文件和精神编写的。它的内容包括制冷及低温技术的热力学原理、主要设备及装置。本书是作为高等工业学校“制冷及低温技术”专业的基本教材,也可供有一定基础的技术人员自学或参考之用。

本书主要阐明制冷及低温技术的基本原理、主要设备及装置的特性及设计计算方法,以便使读者能从理论同实践的结合上掌握这门技术。本书取材立足于国内,但同时也介绍了国外在新近时期的成就。在叙述方法是力图将制冷技术与低温技术从理论上综合在一起,而不是截然分开;但各章均有所侧重,在教学中可以根据专业侧重点的不同而予以取舍。

本书共计二十章,分为上、中、下三册。上册讲述制冷及低温技术的热力学原理,中册讲述几种主要设备的工作原理及计算,下册讲述几种常用的制冷及低温装置。

本书是西安交通大学低温技术教研室和华中工学院制冷教研室部分同志的集体劳动成果,全书由张祉祐同志任主编,石秉三任副主编,郑德馨、陈长青和谢鸿济三同志参加了中、下册的统稿工作。

本书中册由西安交通大学的郑德馨(十章,其中§10-6由刘芙蓉同志写,§10-12与陈芹元同志合写)、陈芹元(十一章)、张祉祐(§12-1至§12-7及十四、十五章)、陈长青(§12-8至§12-12及十三章)等同志编写,插图由刘淑琴同志描绘。

本书由上海机械学院制冷教研室顾景贤同志任主审,参加审稿的有上海机械学院的韩鸿兴、蒋能照、周启瑾及杭州制氧机研究所的李永康、陈允恺、陈锡顺、严寿鹏等同志。

本书在编写及审查过程中得到江西制氧机厂、西安交大印刷厂以及钱鸿章、郭方中、茅以惠、边绍雄、李天瑞、杨杰辉、华泽钊、郑贤德、万威武、李桂阳、袁秀玲、祝汉慧、唐明净、夏仕琨等同志的协助,特此予以致谢。

本书内容涉及面较广,又尝试采用了综合讲述的方法,更限于编写人员的水平,错误和缺点势所难免,恳切欢迎读者批评指正。

中册通用符号

符 号	意 义	单 位		备 注
		中 文	代 号	
1	2	3	4	5
A	横断面积	米 ²	m ²	
A_f	自由流通面积	米 ²	m ²	
a	比表面积	米 ² /米 ³	m ² /m ³	
b	宽度	米	m	
C	1. 换热流体的水当量 2. 摩尔比热	瓦/开 千焦/千摩尔·开	W/K kJ/kmol·K	$C = Gc$
C_0	黑体辐射常数	瓦/米 ² ·开 ⁴	W/m ² ·K ⁴	$C_0 = 5.77$
c	比热	千焦/千克·开	kJ/kg·K	
D	直径	米	m	
d	1. 直径 2. 含湿量	米 克/千克(干空气)	m g/kg(d, a)	
d_b	翅片根部直径	米	m	
d_c	当量直径	米	m	
d_t	翅片顶部直径	米	m	
E	有效辐射系数			
e	辐射系数			
F	换热器的传热面积	米 ²	m ²	
F_b	一次传热面面积	米 ²	m ²	
F_f	二次传热面面积	米 ²	m ²	
f	1. 填充率 2. 逸度 3. 每米管长的表面积	千帕 米 ² /米 米 ² /米	kPa m ² /m m ² /m	
f_b	每米长翅片管的一次传热面积	米 ² /米	m ² /m	
f_f	每米长翅片管的二次传热面积	米 ² /米	m ² /m	
G	质量流量	千克/秒	kg/s	
G_u	伽利略准则数			
g	1. 流量密度(质量流速) 2. 重力加速度	千克/米 ² ·秒 米/秒 ²	kg/m ² ·s m/s ²	
g_f	基于自由流通截面的质量流速	千克/米 ² ·秒	kg/m ² ·s	
H	1. 高度 2. 焓	米 千焦/千摩尔	m kJ/kmol	
h	1. 高度 2. 焓	米 千焦/千克	m kJ/kg	
J	湿空气的焓值	千焦/千克(干空气)	kJ/kg(d, a)	
j	传热因子			$j = St \cdot Pr^{1/3}$
K	1. 吸收系数 2. 汽液平衡常数 3. 相变准则数	摩尔/时·米 ² ·帕	mol/h·m ² ·Pa	或 mol/h·m ² ·%
K_n	克努德森准则数			$K_n = l/\delta$
k	1. 传热系数 2. 绝热指数	瓦/米 ² ·开	W/m ² ·K	$k = c_p/c_v$
L	1. 长度 2. 液体流量	米 标米 ³ /时	m Nm ³ /h	

(续)

符 号	意 义	单 位		备 注
		中 文	代 号	
1	2	3	4	5
l	长度	米	m	
M	分子量			
Ma	马赫数			
m	1. 质量	千克	kg	
	2. 翅片参数	1/米	1/m	
N	功率	千瓦	kW	
N_e	有效功率	千瓦	kW	
N_i	指示功率	千瓦	kW	
N_{tu}	传热单元数			$N_{tu} = \frac{kF}{C_{min}}$
Nu	努谢尔特准则数			$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$
n	1. 物质的量(分子数)	千摩尔	kmol	
	2. 转速	1/秒	1/s	
n_f	每米长翅片管的翅片数			
P	气体通过薄膜的渗透系数	$\frac{\text{千克} \cdot \text{厘米}}{\text{米}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{千帕}}$	$\frac{\text{kg} \cdot \text{cm}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}}$	
Pr	普朗特准则数			$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$
p	压力	千帕	kPa	
p_k	冷凝压力	千帕	kPa	
p_0	蒸发压力	千帕	kPa	
Q	1. 吸附容量	千克/千克	kg/kg	
	2. 传热量	瓦	W	
Q_b	一次传热面的传热量	瓦	W	
Q_f	二次传热面的传热量	瓦	W	
Q_k	冷凝放热量	千瓦	kW	
Q_0	制冷量	千瓦	kW	
q	单位面积热流量(热流密度)	瓦/米 ²	W/m ²	
R	1. 半径	米	m	
	2. 气体常数	千焦/千克·开	kJ/kg·K	
Re	雷诺准则数			$Re = \frac{g/d_e}{\mu}$
R_M	摩尔气体常数	千焦/千摩尔·开	kJ/kmol·K	$R_M = 8.3143$
r	1. 半径	米	m	
	2. 汽化潜热	千焦/千克	kJ/kg	
	3. 热阻	米 ² ·开/瓦	m ² ·K/W	
r_b	翅片的根部半径	米	m	
r_h	水力半径	米	m	
r_t	翅片的顶部半径	米	m	
S	气体在薄膜中的溶解系数			
s	1. 距离, 位移	米	m	
	2. 嫡	千焦/千克·开	kJ/kg·K	
s_1	横向管子中心距或管层间的中心距	米	m	
s_2	纵向管子中心距	米	m	
T	1. 周期	秒	s	
	2. 热力学温度	开	K	

(续)

符 号	意 义	单 位		备 注
		中 文	代 号	
1	2	3	4	5
T_k	冷凝温度	开	K	
T_0	蒸发温度	开	K	
T_s	标准蒸发温度(标准沸点)	开	K	
t	摄氏温度		°C	
t_k	冷凝温度		°C	
t_0	蒸发温度		°C	
t_w	壁面温度		°C	
U	1. 周界长	米	m	
	2. 喷淋密度	米 ³ /米 ² ·秒	m ³ /m ² ·s	
V	1. 容积, 体积	米 ³	m ³	
	2. 蒸汽流量	标米 ³ /时	Nm ³ /h	
V_s	介质的容积流量	米 ³ /秒	m ³ /s	
v	流体的比容	米 ³ /千克	m ³ /kg	
w	流体的流速	米/秒	m/s	
w_f	1. 基于自由流通截面的流速	米/秒	m/s	
	2. 液泛速度	米/秒	m/s	
X	吸附质在吸附剂中的浓度	千克/千克	kg/kg	
x	1. 液相摩尔浓度		%	
	2. 湿蒸汽的干度		%	
Y	吸附质在气相中的浓度	千克/千克	kg/kg	
y	气相摩尔浓度		%	
Z	每流程的管数			
α	1. 放热系数	瓦/米 ² ·开	W/m ² ·K	
	2. 分离系数			
	3. 汽化率		%	
α_i	活度		%	
β	提取率		%	
δ	厚度	米	m	
δ/b	翅片根部厚度	米	m	
ε	1. 空隙率			
	2. 制冷系数			
ε_m	填料最小润湿率	米 ² /时	m ² /h	
ε_n	管排的校正系数			
ζ_e	水当量比			$\zeta_e = \frac{C_{mia}}{C_{max}}$
η	效率			
η_s	带翅表面的表面效率			
θ	传热温差	开	K	
θ_f	二次表面对流换热过程的传热温差	开	K	
θ_m	平均传热温差	开	K	
θ_0	一次表面对流换热过程的传热温差 或管外对流换热过程的传热温差	开	K	
λ	导热系数	瓦/米·开	W/m·K	
μ	动力粘度	牛·秒/米 ²	N·s/m ²	
ν	运动粘度	米 ² /秒	m ² /s	

(续)

符 号	意 义	单 位		备 注
		中 文	代 号	
1	2	3	4	5
ξ	1. 沿程阻力系数			
	2. 质量浓度	千克/千克	kg/kg	
ξ_r	析湿系数			
ρ	密度	千克/米 ³	kg/m ³	
σ	表面张力	牛/米	N/m	
τ	时间	秒	s	
φ	相对湿度		%	
Φ	年运转费用	元/年	¥/year	

下角标

A_r	氮的	s	等焓的
c	冷的	T	等温的
CN	纯氮的	th	理论的
C_r	临界的	tr	三相点的
f	翅片的、翅片管的	V	蒸汽的
h	热的、加热的、高压的、高的	v	等容的
i	内部的、进口的、等焓的	WN	污氮的
kj	空气节流后的		
L	液体的	上角标	
l	低压的、低的	A	氮中的
m	平均的	CN	纯氮中的
max	最大的	K	空气中的
min	最小的	N	氮中的
N_2	氮的	O	氧中的
o	外部的	WN	污氮中的
opt	最佳的	'	液相的
O_2	氧的	"	汽相的
PK	膨胀空气的		
p	等压的		
pr	实际的		

附注：在本书中册中，凡物理量符号不另作说明时，其意义及单位均同此表。

目 录

第三篇 气体的分离及净化

第十章 气体分离的理论及设备..... 1

§ 10-1 空气的组成及其主要成分间的汽液

平衡 2

一、空气的组成 2

二、氧-氮二元系汽液平衡 3

三、氧-氮-氮三元系汽液平衡 6

§ 10-2 空气的精馏 8

一、液空的蒸发和空气的冷凝过程 8

二、空气的精馏过程 10

三、精馏塔 11

四、双级精馏塔的物料和热量的衡算 13

§ 10-3 二元系精馏过程的计算 17

一、精馏塔板上的工作过程 17

二、求取理论塔板数的途径和方法 18

三、用 $y-x$ 图解法求双级精馏塔的理论

塔板数 18

§ 10-4 三元系精馏过程的计算 24

一、用逐板计算法求理论塔板数 24

二、有关精馏计算的几个具体问题 27

三、双级精馏塔理论塔板数计算举例 29

§ 10-5 精馏塔的塔板效率 32

一、塔板效率的表示方法 33

二、点效率、板效率与全塔效率的关系 34

三、塔板效率的计算和经验值 36

§ 10-6 用电子计算机计算精馏过程 37

一、几个基本概念 37

二、数学模型的建立 39

三、MESH 方程组的解法 43

四、计算步骤与框图 45

§ 10-7 填料塔精馏计算 45

一、填料塔中的传质过程 46

二、填料层高度的计算 46

三、填料塔中的流动工况 48

四、填料层的阻力 50

§ 10-8 塔设备的分类及结构 51

一、塔设备的一般要求和分类 51

二、筛板塔的结构 51

三、其他类型的塔设备 54

§ 10-9 筛板塔的结构设计 58

一、筛板塔的流体动力工况 58

二、结构设计 60

§ 10-10 分凝法 65

一、分凝法在气体分离中的应用 65

二、分凝法的分类 67

三、多组分混合气分凝过程的计算 68

§ 10-11 吸收法 70

一、吸收法的特点和应用 70

二、吸收法的基本原理 70

三、吸收过程的计算 72

四、吸收剂的选择 74

§ 10-12 吸附法 75

一、吸附过程的基本原理 75

二、吸附过程的计算 78

三、固定床吸附剂的再生 80

四、变压吸附制取富氧空气 82

§ 10-13 薄膜渗透法 83

一、薄膜渗透分离气体的原理 83

二、有机聚合膜的性能 84

三、分离气体的设备 85

参考文献 86

第十一章 气体的净化..... 87

§ 11-1 概述 87

§ 11-2 除尘 87

一、除尘装置的种类 88

二、过滤除尘装置 88

§ 11-3 空气的干燥 92

一、化学法干燥空气 92

二、吸附法干燥空气 92

三、冻结法干燥空气 97

§ 11-4 空气中 CO_2 的净除 98

一、化学法净除 CO_2 100

二、吸附法净除 CO_2 101

三、冻结法净除 CO_2 103

四、分子筛吸附器计算	103	一、板式换热器中放热系数及流体	
§ 11-5 空气中乙炔的净除	106	阻力的准则关系	178
一、硅胶吸附净除乙炔	107	二、翅片效率与表面效率	179
二、分子筛吸附净除乙炔	107	三、关于翅片形式、翅片结构尺寸的	
参考文献	109	选择	181
第四篇 制冷及低温工质的传热和贮运		四、关于气流均匀分配问题	181
第十二章 间壁式换热器	110	§ 12-11 多股流板式换热器的设计计算	183
§ 12-1 概述	110	一、多股流板式换热器计算的简化	
§ 12-2 带翅表面的传热	111	处理	183
一、带翅表面的型式	111	二、多股流板式换热器的数学模型	184
二、带翅表面传热过程的分析	113	§ 12-12 板式换热器计算例题	187
§ 12-3 管式换热器的种类及结构	115	参考文献	192
一、列管式换热器	115	第十三章 其它型式换热器	194
二、绕管式换热器	123	§ 13-1 蓄冷器的工作原理及结构	194
三、蛇管式换热器	129	一、概述	194
§ 12-4 管式换热器中的某些对流换热		二、蓄冷器的工作过程	195
过程	133	三、蓄冷器的结构	196
一、管外无相变的对流换热	133	四、蓄冷器的填料	199
二、液体沸腾时的对流换热	135	§ 13-2 蓄冷器的传热与流体动力工况	204
三、蒸汽冷凝时的对流换热	137	一、温度场、温度滞后回线及蓄冷器的	
§ 12-5 管式换热器的计算方法	139	工作特点	204
一、管式换热器的传热计算	139	二、基本传热微分方程组	208
二、管式换热器的流体动力计算	145	三、蓄冷器填料的放热与流体阻力	
§ 12-6 管式换热器计算举例	149	关系式	210
一、卧式壳管式换热器	149	§ 13-3 蓄冷器的设计计算	216
二、干式蒸发器	152	一、豪森解	216
三、冷风机的蒸发器	157	二、考培奇-伦敦解	218
四、空气分离装置的绕管式换热器	162	三、雷-史密斯解	220
§ 12-7 管式换热器的设计	165	四、蓄冷器的损失分析	224
一、型式及设计参数的确定	165	§ 13-4 蓄冷器的计算举例	227
二、最佳设计问题	167	一、气体制冷机蓄冷器计算举例	227
§ 12-8 板式换热器概述	168	二、空气分离设备蓄冷器的计算举例	230
一、板式换热器的发展	168	§ 13-5 蓄冷器的不冻结性	235
二、板式换热器在制冷及低温技术中		一、基本概念	235
的应用	169	二、蓄冷器的不冻结性	238
三、板式换热器的特点	170	三、蓄冷器不冻结性的保证方法	239
§ 12-9 板式换热器的结构	171	§ 13-6 网格式换热器	241
一、翅片的结构参数	171	一、概述	241
二、整体结构	173	二、结构	242
三、空气分离设备中所采用的板式		三、网格式换热器的传热与流体阻力	244
换热器	175	§ 13-7 氨水预冷器	253
§ 12-10 板式换热器的设计计算	178	一、氨水预冷器的工作原理	254

二、氨水预冷器的结构	258	第十五章 制冷及低温工质的贮运	294
三、氨水预冷器的设计计算	260	§ 15-1 概述	294
参考文献	269	§ 15-2 气瓶贮运	294
第十四章 低温下设备及管道的绝热	272	§ 15-3 低温液体的贮运容器	295
§ 14-1 绝热的目的及方法	272	一、低温容器的种类	295
§ 14-2 绝热材料	274	二、低温容器典型结构介绍	296
一、绝热材料的种类及一般特性	274	三、低温容器设计要点	300
二、绝热材料的热物理性质	276	§ 15-4 低温液体贮运容器的特性及计算	302
三、绝热材料的选择	278	一、跑冷损失及汽化损失	302
§ 14-3 普通绝热	279	二、预冷及加热	302
一、绝热结构	279	三、高压容器的某些特性	306
二、绝热结构性能的计算	281	§ 15-5 低温液体的管道输送	307
三、绝热层厚度的确定	283	一、低温液体管道输送的方法	307
§ 14-4 真空绝热	287	二、低温液体输送管道	309
一、高真空绝热	287	三、低温液体的输送泵	311
二、真空粉末及真空纤维绝热	289	§ 15-6 低温液体贮运中的安全问题	314
三、真空多层绝热	291	参考文献	315
四、真空绝热的选择	292	国际单位制(SI)与工程制的换算	315
参考文献	293	外国人名对照表	317

第三篇 气体的分离及净化

第十章 气体分离的理论及设备

自然界存在着多种气体混合物。例如空气是由氧、氮和少量氩以及微量氦、氟、氖、氙等组成，天然气是由甲烷、乙烷、氮、二氧化碳、氧、氢等组成。某些工业部门的中间产品或废气也多为气体混合物。例如合成氨工厂的弛放气中含有氢、氮、氩、甲烷等成分。炼焦厂的焦炉气中含有氢、二氧化碳、甲烷、氮、乙烷、乙烯、一氧化碳、丙烯等成分。为了满足工业生产、国防建设及科学研究对纯气体的需要，就得设法将这些混合气体予以分离，这就是气体分离技术。

气体分离技术大体上是从本世纪初开始发展的，目前已广泛应用。如空气分离以制取氧、氮、氩及稀有气体；合成氨弛放气分离回收氢、氩及其他稀有气体；天然气分离提取氮气；焦炉气及水煤气分离制取氢或氢氮混合气；液氢的精馏提取重氢等。随着科学技术的迅速发展，对气体分离技术不断提出新的要求，如经济合理地提供各种纯度的气体，综合利用工业废气以及进一步提纯中间产品等。所以气体分离技术仍在发展之中。

气体分离技术开始发展时，就与气体液化技术互相交融在一起，而且现在低温下分离气体仍然是气体分离技术的主要方法。所以气体分离技术与低温技术密切相关，它是低温技术的一个重要应用方面。

现在所使用的气体分离方法大体上有以下几种：

1. 低温精馏 是一种低温分离方法。先将气体混合物冷凝为液体，然后再按各组分离温度的不同将它们予以分离。精馏方法适用于被分离组分沸点相近的情况，如氧和氮的分离，氢和重氢的分离，合成氨弛放气中氢和氮的分离等。

2. 分凝^[15] 是另一种低温分离方法。它也是利用各组分沸点的差异进行分离，但和精馏不同的是不将全部组分冷凝，而是令某一组分或某几个组分冷凝，其他组分仍保持气态。分凝方法适用于被分离组分沸点相距较远的情况，如从焦炉气及水煤气中分离氢，从天然气中分离氮等。

3. 吸收法^[1] 用某种液态吸收剂在适当的温度、压力条件下吸收气体混合物中的某些组分，以达到分离的目的。吸收过程根据其吸收机理的不同可分为物理吸收及化学吸收。例如在焦炉气分离中用液氮洗涤氢气以脱除其中一氧化碳，此时不伴随有显著的化学反应，可以当做单纯的物理过程，称为物理吸收。但用碱液吸收空气中的二氧化碳，则在吸收的过程中还伴随有化学反应，称为化学吸收。

4. 吸附法^[1] 用多孔性的固体吸附剂处理气体混合物，使其中所含的一种或数种组分被吸附于固体表面以达到分离的目的。吸附方法在气体分离装置中有着广泛的用途，可用于原料气的净化，例如在空气分离装置中用分子筛除去空气中的水分及二氧化碳；也可用于气体组分的分离，如分离空气中的氧和氮；或者氮氢混合气的分离；还可用于气体产品的纯化，如氦、氖等稀有气体的纯化等。吸附分离过程有的需在低温下进行，有的可在常温下完成。

5. 薄膜渗透法^[20] 是利用高分子聚合物薄膜的渗透选择性从气体混合物中将某种组分分离出来的一种方法。这种分离过程不需要发生相态变化，不需低温，并且有设备简单、

操作方便等特点。目前对渗透膜的渗透性、选择性及物理、机械性能还在研究之中,尚未在气体分离工业装置中普遍采用。

气体分离的工业装置一般是综合利用以上分离方法,组织最经济最合理的工艺流程,有效地分离各种复杂的气体混合物。例如,在小型空分装置中,首先将空气中的水份、二氧化碳、乙炔等杂质用分子筛吸附(在较早的小型空分装置中用碱液吸收二氧化碳),然后用低温精馏的方法将氧、氮和粗氩进行分离;最后再用吸附方法(也有用化学方法除氧)将粗氩中的氧、氮除去,而获得纯氩。

本章 § 10-1~§ 10-9 主要介绍以精馏法分离空气, § 10-10~§ 10-13 介绍其它的气体分离方法。

§ 10-1 空气的组成及其主要成分间的汽液平衡

一、空气的组成

空气是一种均匀的多组分混合气体,它的主要成分是氧、氮和氩,此外还含有微量的氢及氦、氖、氦、氙等稀有气体。根据地区条件的不同,空气中含有不定量的二氧化碳、水蒸汽以及乙炔等碳氢化合物,空气的组成及各成分的沸点示于表 10-1。

表10-1 干燥空气的组成及各成分的沸点〔7〕

组 分	氮	氧	氩	氦	氖	氦	氙	氢	氙	氦	二氧化碳
分子式	N ₂	O ₂	Ar	Ne	He	Kr	Xe	H ₂	O ₃		CO ₂
分子量	28.016	32.00	39.944	20.183	4.003	83.80	131.3	2.016	48.00		44.010
容积%	78.09	20.95	0.93	1.8×10^{-3}	5.24×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.0×10^{-6}	5.0×10^{-5}	约 1.0×10^{-8}		0.03①
沸点, K (101.3kPa)	77.35	90.18	87.29	27.09	4.215	119.79	165.02	20.27	78.9~81.7②		194.75 (升华)

① 工业区大气中的二氧化碳含量一般大于0.03%。

② 78.9K为液态空气的起始蒸发温度, 81.7K为空气的起始冷凝温度。

由表10-1知,空气主要由氧和氮组成,占99%以上;其次是氩,占0.93%。氧、氮、氩和其他物质一样,具有气、液、固三态。在常温常压下它们呈气态,在标准大气压下,氧被冷却到 90.18 K,氮被冷却到 77.35 K,氩被冷却到 87.29 K,它们分别都变为液态。如果遇热又可变为气态。氧和氮的沸点相差约13 K,氩和氮的沸点相差约10 K,这就是能够用低温精馏法将空气分离为氧、氮和氩的基础。

空气中除氧、氮、氩外,还有氦、氖、氦、氙等气体,其含量甚微,在自然界中不易得到,故称为稀有气体。又因这些气体化学性质十分稳定,故又有惰性气体之称。它们在国防、科研、工业生产中都有着广泛的用途。根据综合利用的原则,空分装置在制取氧、氮的同时,应注意氩及其他稀有气体的制取。

空气中的机械杂质、水蒸汽、二氧化碳、乙炔和其他碳氢化合物,影响空分装置的正常、安全运行。因此必须设法净除这些有害气体和杂质,以保障空分装置的正常运转。

为了研究用精馏法分离空气，需先了解空气各组分之间的汽液平衡特性。

二、氧-氮二元系汽液平衡

空气中氧和氮占到 99.04%，因此，在一般计算中，可近似地将空气当作氧和氮二元混合物。将氩归并到氮中去，其他气体忽略不计，即认为空气中含氧 20.9%，含氮 79.1%（按容积）。

（一）汽液平衡及氧、氮、氩饱和压力和温度的关系

自然界一切液态物质由液相转变为汽相的汽化过程可以在不同温度下进行。这是因为液体内部分子动能分布不均匀，有一部分分子动能较大，它们能够克服分子间的引力而逸出液面，形成蒸汽。如果这种汽化过程是在一个密闭容器里进行，液相中物质的分子会经常自发地通过相的分界面转移到汽相空间。

这些离开液面的蒸汽分子在液面上方空间作无规则的运动，互相碰撞，其中有一部分蒸汽分子接近液面，被液体分子吸引而重新回到液体中。在一定的温度下，经过一段时间，可以达到：同一时间内逸出液面进入蒸汽的分子数等于由蒸汽回到液体的分子数。从宏观上来看即蒸汽和液体的数量分别保持不变，这种状态称为汽液平衡状态。在汽液平衡条件下，各相的状态参数保持不变，它们的温度、压力都分别相等，这时的温度称饱和温度，压力称饱和蒸汽压力。纯物质在一定的压力下对应着唯一的饱和温度，或在一定的温度下对应着唯一的饱和压力。图10-1示出氧、氮、氩纯物质在汽液平衡时，饱和压力与温度之间的关系。

由图10-1知，氧、氮、氩在同一温度下具有不同的饱和蒸汽压力，这是由于它们的分子结构和分子间的引力不同所致。在同一温度下，饱和蒸汽压的大小，表明了液体汽化的难易程度。

饱和蒸汽压大的物质容易由液体变为蒸汽，反之，饱和蒸汽压小的物质不易由液体变为蒸汽。在相同的温度下，氮的饱和蒸汽压高于氧的饱和蒸汽压，而在相同的压力下，氮的饱和温度低于氧。氩则介于氧、氮之间。

（二）氧-氮二元系的汽液平衡

由氧和氮组成的均匀混合物，称为氧-氮二元系。当二元混合物为液态时，叫二元溶液。氧、氮可以任意比例均匀混合，构成各种不同浓度的气体混合物及溶液。当把氧-氮溶液置于一

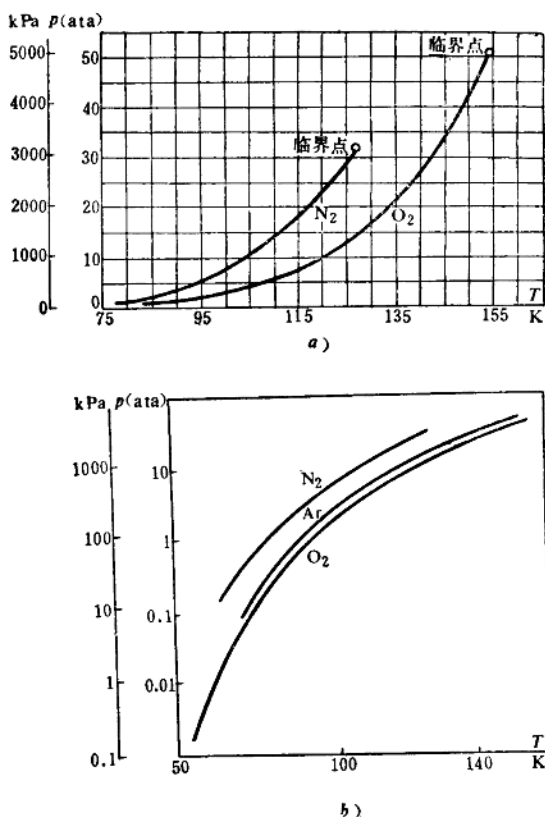


图10-1 氧、氮、氩饱和压力与温度的关系

封闭容器中时, 在溶液的上方也和纯物质一样会产生蒸汽, 只是此时的蒸汽并非单一物质, 而是由氧蒸汽和氮蒸汽组成的气态均匀混合物。对于氧-氮二元溶液当达到汽液平衡状态时, 它的饱和温度不但和压力有关, 而且和氧、氮的浓度有关。即一定的压力未必对应一定的饱和温度, 它还受溶液组成的制约。不同组成的溶液在相同压力下必然有不同的饱和温度。由表 10-2 的试验数据可知, 当压力为 98.06kPa 时, 含氮为 0%, 2%, 10% 的三种不同组成的溶液的沸点不同, 而且随着溶液中低沸点组分(氮)的增加, 溶液的饱和温度降低, 这是氧-氮二元溶液的一个重要特性。

对于氧-氮二元系汽液平衡时汽相浓度与液相浓度的关系, 可应用溶液热力学(上册, 第三章)的知识进行分析。

当压力不很高时, 氧-氮二元系可以看作理想溶液。因之, 根据道尔顿定律, 蒸汽中某一组分的分压等于该组分的摩尔浓度与总压力的乘积, 即

$$p_{O_2} = p y_{O_2}, \quad p_{N_2} = p y_{N_2} \quad (10-1)$$

又根据拉乌尔定律, 在一定温度下, 蒸汽中任一组分的分压等于该纯组分在相同温度下的饱和蒸汽压与它在溶液中的摩尔浓度的乘积。即

$$p_{O_2} = p_{O_2}^0 x_{O_2}, \quad p_{N_2} = p_{N_2}^0 x_{N_2} \quad (10-2)$$

式中 $p_{O_2}^0, p_{N_2}^0$ ——纯氧、纯氮在相同温度下的饱和蒸汽压。而汽相中的总压又等于各组分的分压之和

$$p = p_{O_2} + p_{N_2} \quad (10-3)$$

由 (10-1), (10-2), (10-3) 可得

$$y_{O_2} = \frac{p_{O_2}^0 x_{O_2}}{p_{O_2}^0 x_{O_2} + p_{N_2}^0 x_{N_2}} \quad (10-4)$$

∴

$$x_{O_2} + x_{N_2} = 1, \quad x_{O_2} = 1 - x_{N_2}$$

代入上式得

$$y_{O_2} = \frac{p_{O_2}^0 x_{O_2}}{p_{O_2}^0 (1 - x_{N_2}) + p_{N_2}^0 x_{N_2}} = \frac{p_{O_2}^0 x_{O_2}}{p_{O_2}^0 - p_{O_2}^0 x_{N_2} + p_{N_2}^0 x_{N_2}} = \frac{p_{O_2}^0}{p_{O_2}^0 + (p_{N_2}^0 - p_{O_2}^0) x_{N_2}} x_{O_2} \quad (10-5)$$

式 (10-5) 表明了汽相氧浓度与液相氧浓度, 氧、氮的饱和蒸汽压及液相氮浓度的关系。

由于 $p_{N_2}^0$ 总是大于 $p_{O_2}^0$, 故 $(p_{N_2}^0 - p_{O_2}^0) x_{N_2} > 0$, 因此 $\frac{p_{O_2}^0}{p_{O_2}^0 + (p_{N_2}^0 - p_{O_2}^0) x_{N_2}}$ 总是小于 1, 因之汽相中氧浓度 y_{O_2} 总是小于液相中氧浓度 x_{O_2} , 即: $y_{O_2} < x_{O_2}$ 。同样可以证明: 汽相中氮的浓度 y_{N_2} 总是大于液相中氮的浓度 x_{N_2} , 即: $y_{N_2} > x_{N_2}$ 。

这种情况存在的原因是: 在氧-氮二元溶液中, 氮是易挥发组分, 较易从液相进入汽相中; 氧是难挥发组分, 不易从液相进入汽相。

氧-氮二元系汽液平衡关系可用相平衡图表示。相平衡图是按用实验方法求得的温度 (T), 压力 (p), 焓 (h) 及浓度 (x, y) 之间的关系绘制。常用的几种相平衡图如下:

1. $T-x-y$ 图

如图10-2所示, 图中的每组曲线是在等压下作出的, 纵座标表示温度, 横座标表示氧的

表10-2 溶液组成与沸点的关系〔7〕

溶液组成		沸点, K (压力 $p = 98.06 \text{ kPa}$)
氧, %	氮, %	
100	0	89.88
98	2	89.32
90	10	87.37

浓度(x 及 y), 对应于每一个压力都有一组汽液相平衡曲线(称鱼形曲线, 曲线中的压力数值单位是标准大气压)。以任一组曲线为例, 上面的一条线称冷凝等压线, 它表示在给定的压力下, 与液相平衡的汽相组成与温度的关系, 所以又称汽相线; 下面的一条线称沸腾等压线, 它表示在给定的压力下, 与汽相平衡的液相组成与温度的关系, 所以又称液相线。在汽相线与液相线之间的区域称湿蒸汽区。曲线的两端点的纵坐标分别表示纯氧和纯氮在该压力下的饱和温度。由 $T-x-y$ 图我们可看出氧-氮二元溶液有以下特点: (1) 汽相中氧的浓度为30~40%时, 相平衡的汽液的浓度差最大, 增加或减少汽相中的含氧量时, 汽液浓度差都减小, 这表明当汽相(或液相)中的含氧(或含氮)量愈少时愈难分离。(2) 压力越低, 液相线与汽相线的间距越大, 即汽液相间的浓度差越大, 这说明在低压下分离空气较在高压下分离容易。(3) 汽液平衡时, 液相中的氧浓度大于汽相中的氧浓度, 汽相中的氮浓度大于液相中的氮浓度。(4) 当压力一定时, 溶液中低沸点组分的浓度愈大, 它的蒸发温度和冷凝温度愈低。

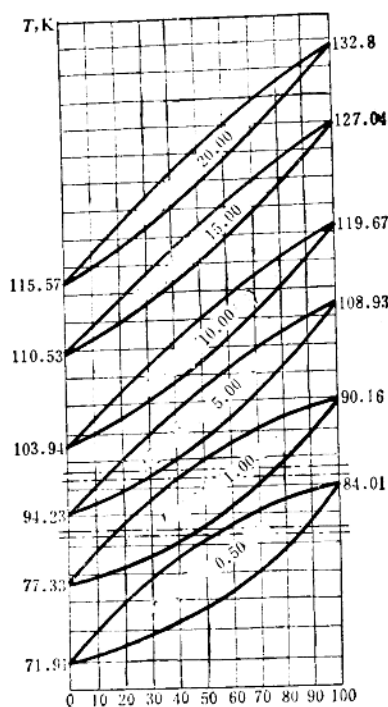


图10-2 氧-氮汽液平衡的 $T-x-y$ 图

2. $y-x$ 图

图10-3所示为氧-氮二元系在不同压力下的 $y-x$ 图, 它的横坐标为溶液中氮的浓度, 用 x 表示, 纵坐标为与液体相平衡的汽相中氮的浓度, 用 y 表示。图中每一条曲线表示图示压力下的 $y-x$ 关系。在不同的压力下有不同的平衡曲线。由此图可以看出在不同压力下氮在汽相及液相中的浓度之间的关系。

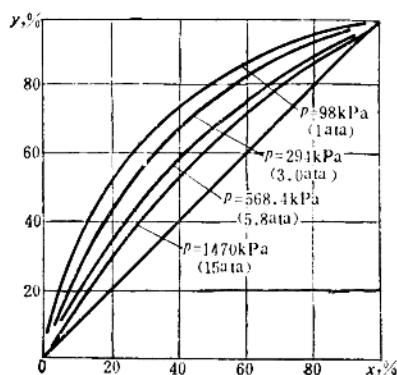
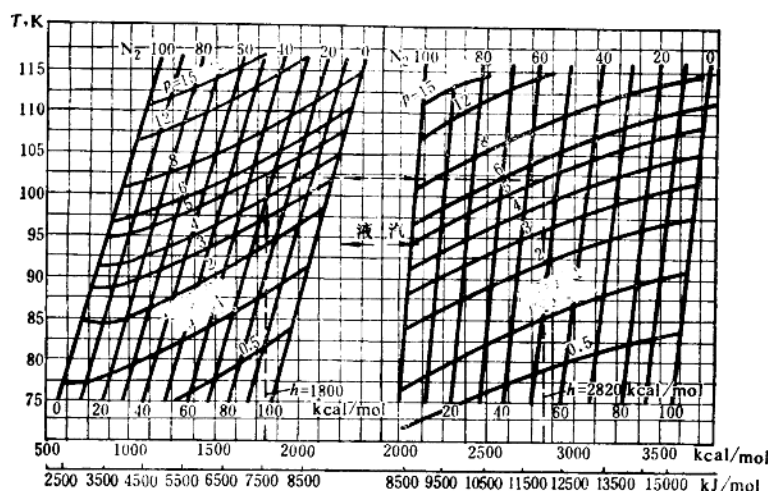


图10-3 氧-氮二元系的 $y-x$ 图

3. $T-p-h-x-y$ 图

图10-4所示为氧-氮溶液在不同压力下处于汽液平衡状态时的 $T-p-h-x-y$ 图, 它表示出氧-氮二元系汽液平衡时的综合特性。图中横坐标为焓 h , 纵坐标为温度 T , 左、右两组曲线分别表示处于相平衡状态下的液相和汽相的状态参数。在液相区和汽相区皆有等压线和等浓度线。计算中经常用到此图。其用法是: (1) 如果已知液相 T 、 p 、 h 、 x 中的任意两个参数, 可确定液相状态点, 求出其他参数, 并进而可确定与其相平衡的汽相状态点,

图10-4 氧-氮二元系的 $T-p-h-x-y$ 图

求出汽相的参数, 反之, 亦可由已知汽相参数求得与其平衡的液相参数。(2) 可求取不同组成的氧-氮二元系的汽化潜热。

4. $h-x$ 图

如图10-5所示。横座标表示蒸汽和液体的浓度, 纵座标表示焓值。图上有两条曲线: 上面一条 ab 线是冷凝等压线, 又称汽相线; 下面一条 cd 线是沸腾等压线, 又称液相线。两条线之间的区域, 是湿蒸汽区, 汽相线以上是过热蒸汽区, 液相线以下是过冷液体区。汽液平衡状态可由等温线和等压线的交点来确定。 $h-x$ 图上的等温线可借助与它对应的 $T-x-y$ 图而求得。如在图10-5上方的 $T-x-y$ 图中, 已知温度为 T 的等温线用 AB 表示, 过 A 及 B 点分别作垂线, 与 ab 及 cd 线交于 A_1 , B_1 点。联 A_1B_1 得 $h-x$ 图上温度为 T 的等温线。 A_1 , B_1 表示汽液平衡状态。 C 及 C_1 点表示对应的湿蒸汽状态, 其干度 α_c 和湿度 β_c 可用下式表示

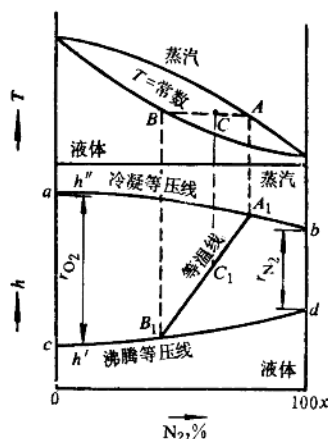
$$\alpha_c = \frac{BC}{AB} = \frac{B_1C_1}{A_1B_1} = \frac{x_c - x}{y - x}$$

$$\beta_c = \frac{CA}{AB} = \frac{C_1A_1}{A_1B_1} = \frac{y - x_c}{y - x}$$

关于 $h-x$ 图的特性及用法, 见第三章。

三、氧-氮-氩三元系汽液平衡

空气中氩的容积百分数为 0.93%, 氩的沸点又介于氧、氮之间 (压力为 101.3 kPa 时, $T_{O_2} = 90.18 \text{ K}$, $T_{Ar} = 87.29 \text{ K}$, $T_{N_2} = 77.35 \text{ K}$) 故氩对精馏过程的影响较大, 特别在制取高纯度氧、氮产品时, 必须考虑氩的影响。一般在较精确的计算中, 将空气看作氧-氮-氩三元

图10-5 氧-氮二元系 $h-x$ 图

混合物，其摩尔浓度为氧20.95%，氩0.93%，氮78.12%。

在按三元系计算时，必须了解氧-氩-氮三元混合物的汽液平衡关系。根据相律可知，由三种互相溶解的组分所组成的溶液，在两相状态时具有三个自由度，所以确定三元系的汽液平衡状态时必须给定三个独立参数。在二元系中，当温度压力已知时，汽液平衡浓度即能确定；而在三元系统中，如仅给出温度、压力，则有无穷多的平衡组成存在，只有除给定温度、压力外，再给出一个组分浓度（汽相或液相）平衡状态才能确定。

三元系的汽液平衡关系，可根据实验数据表示在相平衡图上。相平衡图一般有两种表示方法：三角形浓度和直角坐标浓度表示法。在三元系中分别以 $y_1, y_2, y_3, x_1, x_2, x_3$ 代表氧、氩、氮汽相及液相浓度。

图 10-6 为氧-氩-氮三元系的平衡图^[7]，该图是在定压下作出的，纵座标为汽相中的氩浓度，横座标为汽相中氧浓度，图中有 x_1, x_2 和 T 的三组等值曲线。在这个图上按已知液相组成可求出与之平衡的汽相组成，反之按已知汽相组成也可求得液相组成，并能确定平衡温度，由于三角形图使用不方便，不准确，故目前设计中多使用直角坐标汽液平衡图。

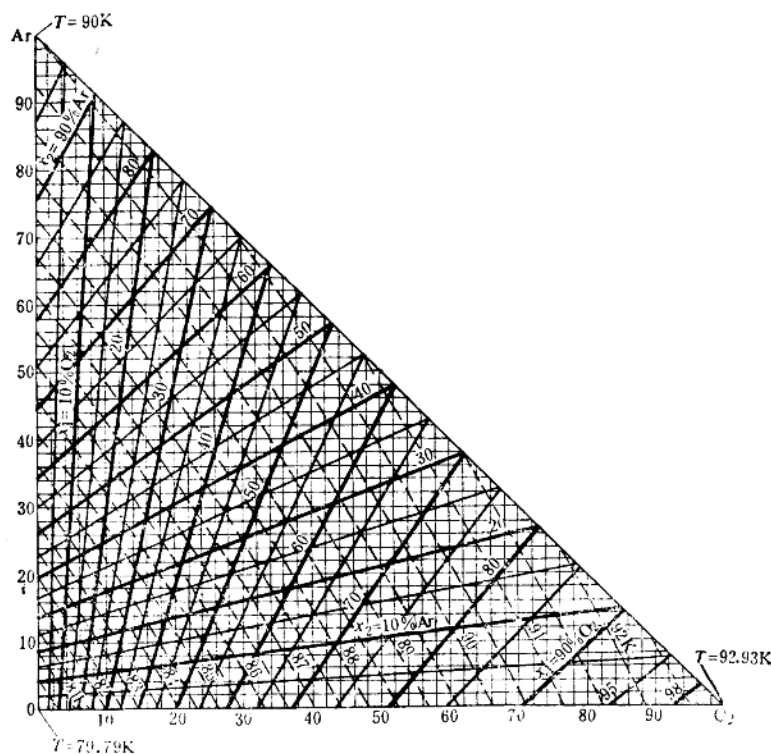


图10-6 氧-氩-氮三元系平衡图 $P = 133.3 \text{ kPa}$

直角坐标图如图10-7所示^[7]。图的左边为带有等氩浓度线的氧的 $x-y$ 图，右边为带有等氧浓度线的氩的 $x-y$ 图。通过该图可由已知液相浓度查得平衡汽相浓度，或者根据汽相浓度查得平衡液相浓度。

例如已知汽相浓度 $y_1 = y_1^*$, $y_2 = y_2^*$ ，压力为 133.3 kPa，则在图 10-7 横座标上找到 $y_1 =$