

深冷手册

下 册

化学工业部第四设计院主编

化学工业出版社

内 容 提 要

下册从第三篇开始,分五篇介绍深冷工程中液化、分离气体的基本原理,装置、设备,阀门、仪表、绝热,以及常用材料。

第三篇介绍深冷法液化、分离气体的基本原理,和换热、气体分离等主要设备的设计计算及例题。

第四篇介绍气体分离的工业装置,包括空气分离、提取稀有气体、焦炉气分离、水煤气分离、石油气分离、重氢分离等装置,以及气体的贮存和运输设备。

第五篇除介绍气体的液化装置,诸如氢液化、氖液化、氦液化、天然气液化等装置,以及液化气体的贮存、运输和气化设备外,还介绍几种极低温制冷设备。

第六篇介绍深冷工程中所应用的压缩机、膨胀机、低温液体泵、真空泵等机器设备,管道阀门,各类测试仪表,以及低温绝热。

第七篇介绍深冷工程中常用的金属材料,绝热材料,填料,吸附、过滤材料,润滑、密封材料的性能及规格。

手册可供从事深冷设计工作的工人,工程技术人员使用,亦可供从事深冷研究、生产和教学工作的同志参考。

下册编写单位:化学工业部第四设计院、浙江大学、华中工学院、西安交通大学、上海化工研究院、光明化工研究所、兰州化学工业公司设计院、化学工业部第六设计院。

上、下册由化学工业部第四设计院张均生、沈其勇等同志统一汇总整理。

深 冷 手 册

下 册

化学工业部第四设计院主编

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

一 二 〇 一 工 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $35\frac{1}{2}$ 字数 874 千字印数 1—~~60000~~ 10150

1979年7月北京第1版1979年7月北京第1次印刷

书号 15063·3014 定价4.15元

限国内发行

目 录

第三篇 深冷法液化分离气体的基本原理及主要设备设计

第一章 制冷原理	1	五、板翅式换热器设计顺序	83
第一节 获得低温和 冷量的主要方法	1	六、可逆式换热器及 其切换时间计算	86
一、气体节流	1	第四节 蓄冷器设计	89
二、气体作外功的绝热膨胀	6	一、蓄冷器概述	89
第二节 深度冷冻循环	9	二、蓄冷器传热计算	95
一、气体液化的理想循环	9	三、蓄冷器阻力计算	96
二、实用的深度冷冻循环	12	四、蓄冷器的自清除	97
三、气体回热式制冷机的循环	29	五、蓄冷器切换时间计算	100
四、深冷循环的热力学分析	36	参考文献	111
第三节 冷量损失	39	第三章 气体分离设备设计	113
一、正常冷量损失	40	第一节 分凝过程计算	113
二、启动冷量损失	41	一、混合物的露点、泡点方程	113
参考文献	41	二、液体混合物的节流计算	114
第二章 换热器设计	43	三、顺流冷凝与逆流冷凝	115
第一节 换热器传热设计基础	43	四、冷凝蒸发塔计算	119
一、常用传热准数	43	第二节 精馏塔设计	122
二、传热计算基本公式	45	一、理论塔板数计算	122
第二节 管式换热器设计	50	二、实际塔板数——精馏塔 的效率	168
一、管式换热器概述	50	三、塔及其零件尺寸的计算	168
二、管式换热器传热计算	52	第三节 洗涤塔设计	187
三、管式换热器阻力计算	60	一、概述	187
四、管式换热器结构计算	62	二、液氮洗涤塔计算	188
第三节 板翅式换热器设计	71	第四节 吸附器设计	196
一、板翅式换热器概述	71	一、气体混合物吸附分离法概述	196
二、板翅式换热器结构计算	78	二、吸附器设计计算	200
三、板翅式换热器传热计算	79	参考文献	213
四、板翅式换热器阻力计算	82		

第四篇 气体分离的工业装置

第一章 空气分离装置	215	一、空气的组成	215
第一节 概述	215	二、氧气标准	215

三、氧、氮的应用	215	三、氢的清除	288
四、装置分类	216	四、高纯及超纯稀有气体的制备	289
五、发展简况	216	第六节 稀有气体稳定同位素的	
第二节 空气的净化	217	低温分离	292
一、机械杂质的脱除	217	一、同位素的组成	292
二、水分、二氧化碳、		二、同位素的低温分离	292
乙炔的脱除	219	参考文献	294
第三节 典型装置流程	222	第三章 焦炉气、水煤气分离装置	297
一、高压装置	222	第一节 概述	297
二、中压装置	222	一、气体的组成	297
三、低压装置	224	二、合成氨对氢氮混合气的要求	298
第四节 主要设备	228	三、发展简况	298
一、换热器	228	第二节 原料气的预净化	299
二、精馏塔	239	一、二氧化碳的脱除	299
第五节 技术规格	243	二、一氧化氮的脱除	301
一、制取氧气和氮气的空分装置	243	第三节 焦炉气、水煤气分离的	
二、制取液氧、液氮的空分装置	246	工业装置	303
参考文献	247	一、节流型焦炉气分离装置	303
第二章 提取稀有气体的装置	248	二、JFS-8500 型焦炉气	
第一节 概述	248	分离装置	306
一、稀有气体产品规格	248	三、KFDX- $\frac{29300}{11500}$ 型空分氮洗	
二、稀有气体的用途	249	联合装置	310
第二节 氩的提取	249	四、深冷净化装置	313
一、空气中提氩	250	参考文献	315
二、合成氨尾气中提氩	257	第四章 石油气分离装置	316
第三节 氮和氦的提取	261	第一节 概述	316
一、空气中提取氮和氦	261	一、原料气的组成	316
二、合成氨尾气中提取氮	266	二、产品用途及规格	316
三、天然气中提取氮	270	三、流程分类	317
四、其他气源中提取氮	276	四、发展简况	321
第四节 氦和氙的提取	277	第二节 原料气的净化	321
一、空气中提取氮和氙	277	一、酸性气体的脱除	321
二、合成氨尾气中提取氮和氙	283	二、水分的脱除	322
三、核反应堆的裂变气中		三、乙炔的脱除	322
提取氮和氙	284	第三节 石油气分离装置流程	323
第五节 高纯及超纯稀有气体		一、 3.5×10^4 [吨乙烯/年] 石油	
的制备	287	气分离装置	323
一、氮的清除	287	二、 11.5×10^4 [吨乙烯/年] 石油	
二、氧的清除	288		

气分离装置	324	三、从合成氨原料气中	
三、 30×10^4 [吨乙烯/年]石油气		分离 D_2 装置	336
分离装置	324	第四节 液氢精馏塔	338
第四节 主要设备	325	一、型式	338
一、脱甲烷塔	325	二、设计参数	338
二、冷箱	328	第五节 安全技术	340
参考文献	329	一、导出静电	340
第五章 重氢分离装置	330	二、消除固态氧	340
第一节 概述	330	三、置换、加温	341
一、氢同位素简介	330	参考文献	341
二、原料气的组成	330	第六章 气体的贮存和运输设备	342
三、重氢分离及分类	331	第一节 灌充器和钢瓶	342
四、发展简况	331	一、灌充器	342
第二节 原料气的净化	332	二、钢瓶	342
一、净化方法简介	332	第二节 贮气囊、柜和球形容器	345
二、低温净化法的应用	333	一、贮气囊	345
第三节 重氢分离的典型装置	333	二、贮气柜	345
一、从电解氢中分离 HD 装置	333	三、球形容器	346
二、从合成氨原料气中		参考文献	346
分离 HD 装置	334		

第五篇 气体的液化装置及极低温制冷设备

第一章 氢液化装置	347	第三节 氮液化装置	359
第一节 概述	347	一、小型氮液化装置	359
一、液氢的特性及应用	347	二、大型氮液化装置	360
二、发展简况	348	参考文献	361
第二节 氢的液化	348	第三章 氦液化装置	362
一、冷冻循环	348	第一节 概述	362
二、正-仲氢的转化	349	一、液氦的特性及应用	362
第三节 氢液化装置	351	二、发展简况	362
一、小型氢液化装置	351	第二节 氦的液化	363
二、中、大型氢液化装置	353	一、冷冻循环	363
三、氢液化的安全防护	355	二、装置参数的选取	367
参考文献	357	三、改善节流级的措施	369
第二章 氦液化装置	358	第三节 氦液化装置	371
第一节 概述	358	一、氦气的净化	371
一、液氦的特性及应用	358	二、微型氦液化装置	372
二、发展简况	358	三、小型氦液化装置	373
第二节 氦的液化	358	四、中、大型氦液化装置	376

五、液氮的贮运	379	贮运设备	398
六、液化装置的绝热	379	三、液氢、液氮的贮运设备	403
七、装置的通用性	379	四、液化天然气的贮运设备	409
参考文献	381	五、特殊容器	411
第四章 天然气液化装置	383	六、液化气体的输送管道	413
第一节 概述	383	第二节 液化气体的气化设备	417
一、天然气的组成	383	一、高压气化器	417
二、液化天然气的特性及应用	383	二、低压气化器	418
三、发展简况	383	参考文献	419
第二节 天然气的液化	384	第六章 极低温制冷设备	421
第三节 天然气液化装置	385	第一节 概述	421
一、基本负荷型天然气液化装置	385	一、制冷方法	421
二、高峰负荷型天然气液化装置	387	二、发展简况	421
第四节 液化天然气加热使用时的		第二节 液体 He^3 减压蒸发制冷器	421
冷量回收	388	一、制冷原理	421
一、基本负荷型液化装置液化天		二、设备简介	422
然气加热使用时的冷量回收	388	第三节 He^3 - He^4 稀释制冷器	422
二、高峰负荷型液化装置液化天		一、制冷原理	422
然气加热使用时的冷量回收	389	二、设备简介	423
第五节 液化天然气贮槽因外热渗		第四节 He^3 液体压缩相变制冷器	424
入而气化的气体的处理	389	一、制冷原理	424
一、直接输出使用或再液化	389	二、设备简介	424
二、采用外冷循环再液化	389	第五节 氮涡流制冷器	425
参考文献	390	一、制冷原理	425
第五章 液化气体的贮存、运输和		二、设备简介	425
气化设备	391	第六节 顺磁性盐绝热去磁制冷器	426
第一节 液化气体的贮存、		一、制冷原理	426
运输设备	391	二、设备简介	427
一、概述	391	参考文献	428
二、液氧、液氮和液氩的			

第六篇 机器设备、管道阀门、测试仪表、低温绝热

第一章 机器设备	429	第三节 低温液体泵	439
第一节 压缩机	429	一、概述	439
一、概述	429	二、技术规格	440
二、技术规格	430	第四节 真空泵	440
第二节 膨胀机	432	一、概述	440
一、概述	432	二、技术规格	441
二、技术规格	438	参考文献	442

第二章 管道、阀门	444	二、电离真空计	484
第一节 管道	444	三、复合真空计	485
一、管径、壁厚	444	四、超高真空计	485
二、管道阻力	449	第五节 分析仪器	486
三、管道补偿	460	一、氧分析器	486
第二节 阀门、防爆膜	462	二、稀有气体分析器	486
一、低温阀	462	三、氢氖分析器	486
二、真空阀	465	四、甲烷、乙炔、一氧化碳、	
三、气瓶阀	466	二氧化碳分析器	487
四、防爆膜	467	五、微量杂质分析器	487
参考文献	468	参考文献	488
第三章 测试仪表	470	第四章 低温绝热	489
第一节 温度计	470	第一节 概述	489
一、热电偶温度计	470	一、低温绝热及分类	489
二、电阻温度计	474	二、低温绝热发展简况	489
三、压力表式温度计	477	第二节 绝热型式	490
第二节 流量计	478	一、堆积绝热	490
一、节流式流量计	479	二、高真空绝热	492
二、涡轮流量计	481	三、真空粉末绝热	495
第三节 液面计	481	四、真空多层绝热	499
一、汉普逊液面计	481	第三节 热桥	503
二、差压计液面指示仪	483	一、热桥	503
三、电容液面计	483	二、减少热桥导热的一些措施	503
第四节 真空计	484	参考文献	504
一、热偶真空计	484		

第七篇 深冷工程常用材料

第一章 金属材料	506	三、不锈钢	514
第一节 低温下金属材料性能概述	506	四、铜及铜合金	517
一、铁素体钢	506	五、铝及铝合金	529
二、奥氏体钢	507	六、焊接材料	534
三、铜、铝及其合金	507	第四节 常用金属材料国内外	
第二节 金属材料在深冷装置中		牌号对照	539
的应用	508	一、不锈钢	539
一、对金属材料的要求	508	二、铜及铜合金	540
二、常用金属材料应用举例	508	三、铝及铝合金	540
第三节 常用金属材料	509	参考文献	541
一、碳素钢	509	第二章 绝热材料	543
二、低温钢	512	第一节 绝热材料的种类和要求	543

一、低温绝热材料的种类	543	一、石头	550
二、对绝热材料的要求	543	二、瓷环	551
第二节 常用绝热材料	543	三、钢环	551
一、珠光砂	543	第二节 吸附、过滤材料	551
二、碳酸镁	544	一、分子筛	551
三、气凝胶	544	二、硅胶	552
四、软木	544	三、活性氧化铝	553
五、膨胀蛭石	544	四、活性炭	553
六、硅藻土	545	五、素瓷管	553
七、矿渣棉	545	六、过滤网	554
八、玻璃棉	545	第三节 润滑、密封材料	555
九、石棉	545	一、润滑油	555
十、泡沫塑料	545	二、真空封泥、蜡	555
十一、泡沫玻璃	547	三、聚四氟乙烯	555
十二、泡沫混凝土	547	四、石棉板	557
第三节 真空多层绝热材料	547	参考文献	558
一、铝箔	547	附录：常用气体的着火温度、爆炸	
二、涤纶薄膜	548	范围及工业卫生极限	559
三、玻璃纤维布	548	1. 常用气体的着火温度及	
参考文献	549	爆炸范围	559
第三章 其它材料	550	2. 常用气体的工业卫生极限	560
第一节 填料	550		

第三篇 深冷法液化分离气体的基本 原理及主要设备设计

第一章 制 冷 原 理

第一节 获得低温和冷量的主要方法

将物质的温度降低到低于环境温度的操作，称为冷冻或制冷。通常，将温度范围在 -100°C 以上者，称为普通冷冻或普冷； -100°C 至 4.2°K 之间者，称为深度冷冻或深冷； 4.2°K 以下者，称为极低温。

在深冷和极低温技术中，用于获得低温和冷量的方法甚多，见表3-1。其中，在深冷工业中应用的主要方法是气体节流和气体作外功的绝热膨胀。

表 3-1 深冷和极低温技术中获得低温和冷量的某些方法

序号	方法名称	应 用 场 合	可达温度 [$^{\circ}\text{K}$]	参 考 文 献	序号	方法名称	应 用 场 合	可达温度 [$^{\circ}\text{K}$]	参 考 文 献
1	半导体制冷	一 般	~ 150	[1][2]	5	气体部分绝 热 膨 胀	三级G-M制冷机	6.5	[3]
		三 级 级 联	77	—			西蒙氢液化器	~ 4.2	[8]
2	气 体 节 流	—	~ 4.2	—	6	液 体 减 压 蒸 发	逐 级 冷 冻	~ 63	[9]
3	气体作外功 的绝热膨胀	一 般	~ 10	—			He ⁴ 减压蒸发	$4.2\sim 0.7$	[10]
		带氢两相膨胀机	4.2	[3][4]			He ³ 减压蒸发	$3.2\sim 0.3$	[11]
4	菲 利 浦 制 冷 机	二 级	12	[5]	7	涡 流 制 冷	氢 涡 流 制 冷	$1.3\sim 0.6$	[1][11]
		三 级	7.8	[5]	8	绝热压缩相 变 制 冷	He ³ 绝热压缩相 变 制 冷	0.002	[1][11]
5	气体部分绝 热 膨 胀	三级脉管制冷机	80.0	[6]	9	稀 释 制 冷	He ³ -He ⁴ 稀 释 制 冷	$1\sim 0.001$	[1][11]
		六级脉管制冷机	20.0	[7]	10	绝 热 去 磁	—	$1\sim 10^{-6}$	[10][12][13]
		二级沙尔凡 制 冷 机	12	[6][7]			—		

一、气体节流

连续流动的高压流体，在绝热且不对外做功的情况下通过节流阀急剧膨胀到低压的过程，称为节流。

根据热力学第一定律，节流的最终结果是等焓的，即流体节流前的焓值(I_1)和节流后的焓值(I_2)相等^[14]：

$$I_1 = I_2 \quad (3-1)$$

由于节流过程中摩擦和涡流所产生的热量不可能完全地转变为其它形式的能，因此，节流过程是不可逆过程，过程进行时，熵随之增加。

(一)节流效应

流体节流时, 由于压力变化所引起的温度变化, 称为节流效应(即焦耳-汤姆逊效应)。

1. 微分节流效应

微分节流效应: 节流时, 微小压力变化所引起的温度变化, 一般定义 α_i 为微分节流效应系数:

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_i \quad (3-2)$$

由热力学基本关系式, 可导出表示微分节流效应系数(α_i)与节流前气体状态参数(P 、 V 、 T)之间关系的通用方程式⁽¹⁴⁾:

$$\alpha_i = \frac{A}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (3-3)$$

式中: A —— 功的热当量;

C_p —— 气体的定压比热。

对于理想气体, 由于 $PV = RT$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P} = \frac{V}{T}$, 由公式(3-3)得 $\alpha_i = 0$, 即理想气体节流温度不变。

对于真实气体, 由公式(3-3)知有三种情况:

$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > V$ 时, $\alpha_i > 0$, 节流后温度降低, 称为冷效应;

$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V$ 时, $\alpha_i = 0$, 节流后温度不变, 称为零效应;

$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p < V$ 时, $\alpha_i < 0$, 节流后温度升高, 称为热效应。

如已知气体的状态方程, 即可利用公式(3-3)近似算出微分节流效应系数(α_i)之值⁽¹⁵⁾。

准确的微分节流效应系数值由实验测定。如由实验得到的经验公式(3-4), 适用于空气和氧气在温度为 10[°C]和压力最高为 150 [绝对大气压]下, 进行节流时作近似计算⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

$$\alpha_i = (a - bP) \left(\frac{273}{T} \right)^2 \quad (3-4)$$

式中: P —— 气体节流前压力, [绝对大气压];

T —— 气体节流前温度, [°K];

a —— 气体系数, 对于空气 $a = 0.268$, 对于氧气 $a = 0.313$;

b —— 气体系数, 对于空气 $b = 0.00086$, 对于氧气 $b = 0.00085$ 。

2. 积分节流效应

积分节流效应(ΔT_i): 实际节流时, 压力变化为一有限值所引起的温度变化。

$$\Delta T_i = T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_i dP = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_i dP \quad (3-5)$$

式中: T_1 、 T_2 —— 气体节流前、后的温度, [°K];

P_1 、 P_2 —— 气体节流前、后的压力, [绝对大气压]。

由于 α_i 不仅是压力(P)的函数, 而且还是温度(T)的函数, 因此, 公式(3-5)不能积分。但 ΔT_i 可按公式(3-6)进行近似计算⁽¹⁴⁾。

$$\Delta T_i = \sum_{P_1}^{P_2} \bar{\alpha}_i \cdot \Delta P \quad (3-6)$$

式中: $\bar{\alpha}_i$ ——较小压力改变 ΔP 范围内 α_i 的平均值。

工程计算中, 求取积分节流效应(ΔT_i)值, 以利用气体热力性质图最为方便。在气体热力性质图诸如 $T-S$, $I-S$...等图上(参见图 3-1), 根据节流前状态(P_1 , T_1)找出点 1, 由点 1 作等焓线交节流后压力 P_2 的等压线得点 2, 点 2 的温度 T_2 即为节流后温度, $\Delta T_i = T_2 - T_1$ 即为所求的积分节流效应值。

3. 等温节流效应

气体等温压缩前与等温压缩后的焓差, 称为等温节流效应(ΔI_T)。它表示节流后气体沿低压 P_2 等压线加热至节流前温度时, 需从外界吸收的热量。如图 3-1 示, $\Delta I_T = I_3 - I_1 = I_3 - I_2$ 。

等温节流效应(ΔI_T)与积分节流效应(ΔT_i)的关系⁽¹⁵⁾:

$$\Delta T_i = \frac{-\Delta I_T}{C_p} \quad (3-7)$$

式中: C_p ——节流前后温度范围内, 节流后压力下的平均比热, 即图 3-1 中点 2 至点 3 之间的平均比热。

4. 气体混合物的节流效应

准确的气体混合物节流效应值由实验测定。

当缺乏实验数据时, 如已知气体混合物的状态方程式, 即可按公式(3-3)进行计算。对于组份性质相近的气体混合物, 亦可根据纯组份的节流效应值及其组成, 用相加性原理作近似计算⁽¹⁸⁾。

有关气体混合物节流效应的理论探讨和实验研究, 见文献[19][20]等。

5. 节流效应的物理实质

根据焓和微分节流效应的定义, 由热力学关系可导出⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾:

$$\alpha_i = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T - \frac{A}{C_p} \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T \quad (3-8)$$

公式(3-8)说明节流效应主要由内能和流动功两部分能量变化组成。

内能变化为 $\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T$ 。由于气体在绝热膨胀过程中, 压力降低, 比容增大, 分子间的平均距离也增大, 此时必须消耗功克服分子间的吸引力, 分子间的位能就增加。但由于外界无能量供给气体, 分子间位能的增加只能来自分子动能的减少。因此, 产生使气体温度降低的效应。

$$\text{故} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T < 0 \text{ 或 } -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T > 0$$

即说明气体绝热膨胀后内能变化的结果, 对节流效应而言总是产生降温的作用。由公式(3-8)可见, α_i 为正, 为负或为零, 即取决于 $-\frac{A}{C_p} \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T$ 值。

$$-\frac{A}{C_p} \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T \text{ 为流动功的变化。}$$

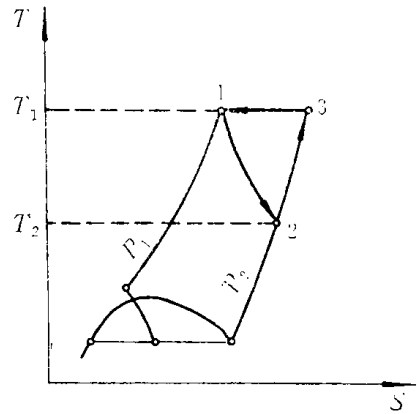


图 3-1 节流过程在 $T-S$ 图上的表示

当 $\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T < 0$ 时, $-\frac{A}{C_p}\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T > 0$, 则 $\alpha_i > 0$, 即产生的节流效应为冷效应;

当 $\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T > 0$ 时, $-\frac{A}{C_p}\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T < 0$, α_i 视内能变化和流动功变化的绝对值大小

而异, 有三种情况:

若 $\left|\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T\right| > A\left|\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T\right|$, 则 $\alpha_i > 0$, 即产生冷效应;

若 $\left|\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T\right| = A\left|\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T\right|$, 则 $\alpha_i = 0$, 即产生零效应;

若 $\left|\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T\right| < A\left|\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T\right|$, 则 $\alpha_i < 0$, 即产生热效应。

(二) 转化点、转化曲线

同一气体在不同状态下节流, 具有不同的微分节流效应值: 或为正值; 或为负值; 或为零。微分节流效应为零即 $\alpha_i = 0$ 的点, 称为转化点。相应于转化点的温度, 称为转化温度。

气体处于转化点时:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = 0 \quad (3-9)$$

$$\text{或} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} \quad (3-10)$$

气体在不同压力下有不同的转化点, 相应有不同的转化温度。同一压力下都有两个转化点, 相应有两个转化温度: 一为气相转化点, 相应为气相转化温度, 或称上转化温度 ($T_{R,1}$); 一为液相转化点, 相应为液相转化温度, 或称下转化温度 ($T_{R,2}$)。气体在上、下两转化温度之间节流时, 产生冷效应, 即 $\alpha_i > 0$; 高于上转化温度, 或低于下转化温度时节流, 均产生热效应, 即 $\alpha_i < 0$ 。

由范德华方程式可导出⁽¹⁶⁾:

$$T_R = 6.75T_c \quad (3-11)$$

式中: T_R ——由范德华方程式求得的气体转化温度, $[^{\circ}\text{K}]$;

T_c ——气体的临界温度, $[^{\circ}\text{K}]$, 见表 1-1。

尽管真实气体不完全符合范德华方程式, 但公式(3-11)说明了气体转化温度与临界温度的关系: 气体临界温度愈低, 则转化温度亦愈低。

转化点的最高压力亦是有限的, 不同的气体有不同的最高压力。由范德华对比方程导出⁽¹⁶⁾: 最高压力为临界压力的 9 倍, 即气体节流前压力高于 9 倍临界压力时, 节流不能产生冷效应。最高压力下只有一个转化点, 相应只有一个转化温度, 该转化温度为临界温度的 3 倍。

压力趋近于零时的气相转化温度, 称为最高转化温度 (T_R^0)。气体节流前温度高于最高转化温度时, 节流不能产生冷效应。最高转化温度由实验测定。一些气体的最高转化温度见表 3-2。

大多数气体的转化温度都很高, 它们在室温下节流都产生冷效应。少数气体如氖、氦、氢等的转化温度低于室温, 欲使其节流后产生冷效应, 必须在节流前进行预冷。

表 3-2 一些气体的最高转化温度(T_R^0)⁽²¹⁾

名称	化学式	$T_R^0, [^{\circ}\text{K}]$	名称	化学式	$T_R^0, [^{\circ}\text{K}]$	名称	化学式	$T_R^0, [^{\circ}\text{K}]$	名称	化学式	$T_R^0, [^{\circ}\text{K}]$
空气	—	650	氖	Ne	230	氙	Xe	1476	一氧化碳	CO	644
氮	N ₂	604	氦	He ³	~39	氢	H ₂	204	化碳		
氧	O ₂	771		He ⁴	~46	氘	D ₂	209~220			
氩	Ar	765	氪	Kr	1079	甲烷	CH ₄	953			

转化点组成的曲线，称为转化曲线。

T - S 图上等焓线的最高点即是转化点。各等焓线最高点的连线，即是转化曲线。该曲线右下方所示各状态 $\alpha_i > 0$ ，即节流产生冷效应；该曲线左上方所示各状态 $\alpha_i < 0$ ，即节流产生热效应。

T - P 图中所示转化曲线以内各状态 $\alpha_i > 0$ ，即节流产生冷效应；曲线以外各状态 $\alpha_i < 0$ ，即节流产生热效应。

转化曲线系由实验测定。氮、氩、标准氢和仲氢的转化曲线见图 3-2、图 3-3、图 3-4 和图 3-5。

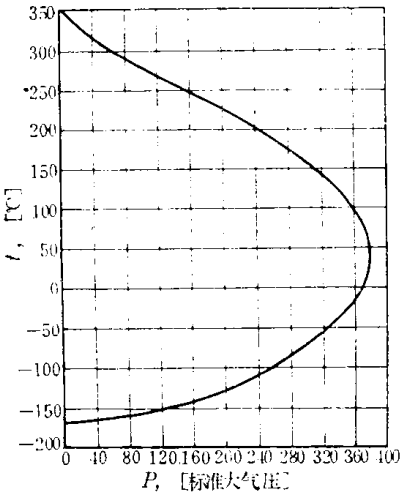


图 3-2 氮的转化曲线⁽¹⁾

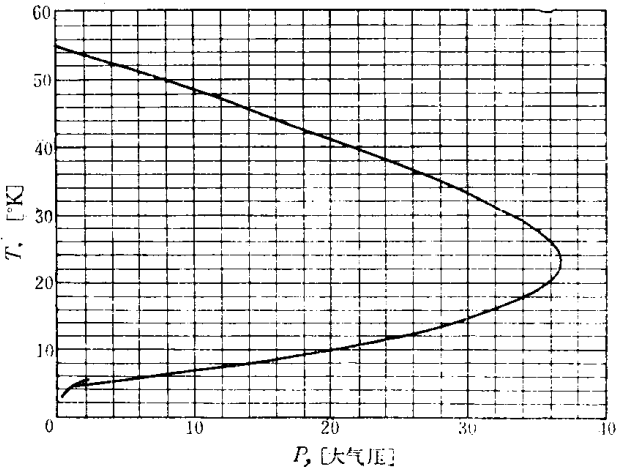


图 3-3 氩的转化曲线⁽²²⁾

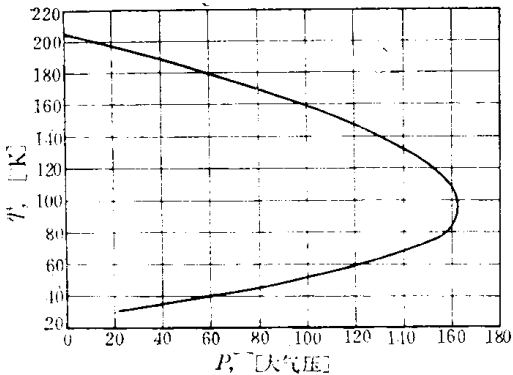


图 3-4 标准氢的转化曲线⁽²³⁾

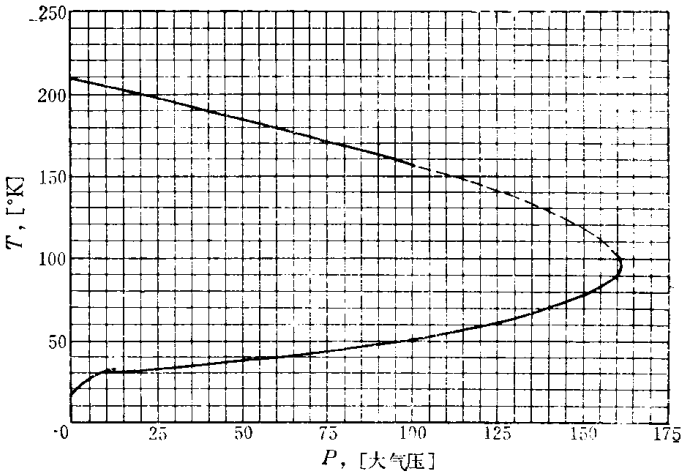


图 3-5 仲氢(p-H₂)的转化曲线⁽²⁴⁾

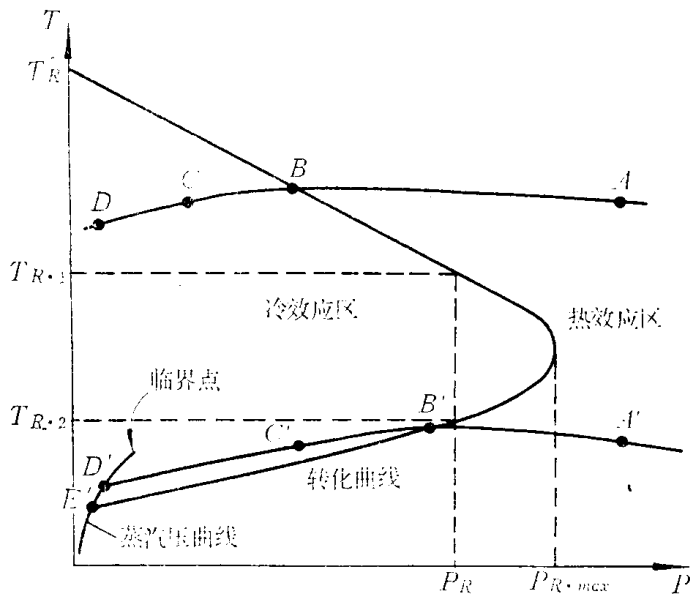


图 3-6 T-P 图示节流过程

转化曲线用于选取节流前后状态。如图 3-6 示一从热效应区 A 点开始, 沿等焓线 ABCD 到达冷效应区 D 点的节流过程, A 至 B 温度升高, B 至 C 温度降到初始状态, 即 $T_A = T_C$, 唯有 C 至 D 得到净温降。对于节流降温而言, A 至 D 和 C 至 D 效果是相同的。但 A 至 D 所消耗的气体压缩功较 C 至 D 要大得多。

二、气体作外功的绝热膨胀

(一) 气体作外功的等熵膨胀过程

压缩气体通过膨胀机进行绝热膨胀, 同时作外功的过程如果是可逆的, 则必然是等熵过程。该过程的特点是气体膨胀对外作功而其熵值不变, 膨胀后

气体温度降低, 且同时产生冷量。

1. 等熵膨胀效应

气体进行等熵膨胀时, 由于压力变化所引起的温度变化, 称为等熵膨胀效应。

微分等熵膨胀效应: 气体等熵膨胀时, 微小压力变化所引起的温度变化。一般定义 α_s 为微分等熵膨胀效应系数:

$$\alpha_s = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s \quad (3-12)$$

积分等熵膨胀效应 (ΔT_s): 气体实际等熵膨胀时, 压力变化为一有限值所引起的温度变化。

$$\Delta T_s = T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_s dP = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s dP \quad (3-13)$$

式中: T_1 、 T_2 ——气体等熵膨胀前、后的温度, $[\text{°K}]$;

P_1 、 P_2 ——气体等熵膨胀前、后的压力, $[\text{绝对大气压}]$ 。

由热力学基本关系式, 可导出表示微分等熵膨胀效应系数 (α_s) 与膨胀前气体状态参数 (P 、 V 、 T) 之间关系的通用方程式⁽¹⁴⁾:

$$\alpha_s = -\frac{AT}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3-14)$$

式中: A —— 功的热当量;

C_p —— 气体的定压比热。

公式(3-14)中, $C_p > 0$, $T > 0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0$, 因此, $\alpha_s > 0$, 即等熵膨胀过程总是产生冷效应, 膨胀结果气体的温度总是降低。

如已知气体的状态方程, 即可利用公式(3-14)求取微分等熵效应系数 (α_s) 之值。

由于 α_s 不仅是压力 (P) 的函数, 而且还是温度 (T) 的函数, 因此, 不能通过公式(3-13)积分求取积分等熵膨胀效应 (ΔT_s) 值。工程计算中, 求取积分等熵膨胀效应 (ΔT_s) 值, 以利

用气体热力性质图最为方便。在气体热力性质图诸如 $I-S$, $T-S$... 等图上(参见图 3-7), 根据膨胀前状态(P_1, T_1)找出点 1, 由点 1 作等熵线交膨胀后压力 P_2 的等压线得点 2, 点 2 的温度 T_2 即为膨胀后温度, $\Delta T_s = T_2 - T_1$ 即为所求的积分等熵膨胀效应值。

2. 等熵膨胀产冷量

等熵膨胀单位产冷量, 即绝热焓降(ΔI_0): 气体等熵膨胀开始状态的焓(I_1)与膨胀终了状态的焓(I_2)之差, 它相当于最大单位外功(L_0)的数值, 即

$$\Delta I_0 = I_1 - I_2 = AL_0 \quad (3-15)$$

工程计算中, 求取等熵膨胀单位产冷量, 亦以利用气体热力性质图最为方便。相应于求积分等熵膨胀效应值时在图中(参见图 3-7)得到的点 1、点 2 的焓 I_1 、 I_2 之差, 即为所求的等熵膨胀单位产冷量, 即绝热焓降(ΔI_0)值。

3. 等熵膨胀的物理实质

等熵膨胀时, 压缩气体一方面要在绝热情况下对外做功, 大量消耗内能; 一方面要克服分子间的吸引力, 增加分子位能, 使分子动能减少, 这两方面原因均导致气体温度大幅度下降。而这时流动功的变化对气体温度的影响相比之下很小, 因此等熵膨胀的结果总是使气体温度降低, 且同时产生冷量。

(二) 实际绝热膨胀过程和膨胀机绝热效率

实际上, 压缩气体通过膨胀机进行绝热膨胀, 同时作外功的过程存在摩擦、泄漏和冷损等各种损失⁽²⁵⁾。因此, 气体在膨胀机中实际绝热膨胀过程不是等熵过程, 而是熵增大的不可逆过程, 即图 3-7 所示的点 1 至点 2' 过程。

实际膨胀温度降($-\Delta T'_s$): 气体实际绝热膨胀过程开始时温度(T_1)与终了时温度(T'_2)之差, 即

$$-\Delta T'_s = T_1 - T'_2 \quad (3-16)$$

实际膨胀单位产冷量, 即实际焓降(ΔI): 气体实际绝热膨胀开始状态的焓(I_1)与膨胀终了状态的焓(I'_2)之差, 它相当于单位外功(L)的数值, 即

$$\Delta I = I_1 - I'_2 = AL \quad (3-17)$$

气体在膨胀机中进行实际绝热膨胀过程产生的温度降($-\Delta T'_s$)与实际焓降(ΔI), 均比在等熵膨胀过程产生的温度降($-\Delta T_s$)与绝热焓降(ΔI_0)小。衡量气体在膨胀机中实际绝热膨胀过程偏离等熵膨胀过程的尺度, 称为膨胀机的绝热效率。

膨胀机绝热效率(η_s): 膨胀机中膨胀气体实际焓降(ΔI)与绝热焓降(ΔI_0)之比, 即

$$\eta_s = \frac{\Delta I}{\Delta I_0} = \frac{I_1 - I'_2}{I_1 - I_2} \quad (3-18)$$

深冷装置设计时, 膨胀机绝热效率往往是预先选定的。膨胀机绝热效率值见表 6-5, 和表 6-6。

如已知气体进膨胀机状态(T_1, P_1)和膨胀后压力(P_2), 并选定了膨胀机绝热效率(η_s), 即可利用气体热力性质图方便地求出膨胀机单位产冷量(ΔI), 以及膨胀后气体温度(T'_2)等。在气体热力性质图诸如 $I-S$ 、 $T-S$... 等图上(参见图 3-7): 根据膨胀前状态(T_1, P_1)和膨胀后压力(P_2), 按前述方法确定点 1、点 2, 依公式 (3-15) 算出绝热焓降(ΔI_0); 依绝热效率

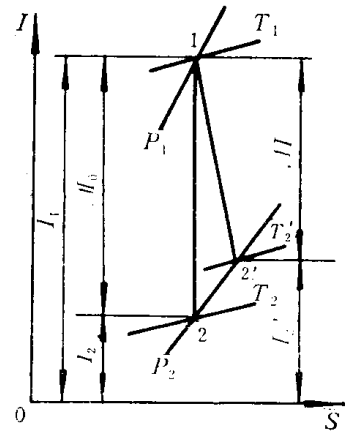


图 3-7 膨胀机 $I-S$ 图

(η_s)、绝热焓降(ΔI_0)，由公式(3-18)及公式(3-17)即可求出膨胀机单位产冷量，即 $\Delta I = \Delta I_0 \cdot \eta_s$ ，及膨胀后焓值，即 $I'_2 = I_1 - \Delta I$ ；由 I'_2 等焓线与 P_2 等压线相交得点 2'，相应于点 2' 的温度(T'_2)，即为所求的膨胀后气体温度。

(三) 气体节流与气体作外功的绝热膨胀的比较及应用

由公式(3-3)和公式(3-14)可导出：

$$\alpha_s = \alpha_i + \frac{AV}{C_p} \quad (3-19)$$

式中 $\frac{V}{C_p}$ 为对外作功引起的温度降。由于 $V > 0$ ， $C_p > 0$ ，则 $\frac{AV}{C_p} > 0$ ，故 $\alpha_s > \alpha_i$ 。即从同一状态开始膨胀到相同的终压，与气体节流相比较，采用气体作外功的绝热膨胀不仅温度降大、产冷量大，而且还能回收一部分膨胀功。因此，一般地说，在制冷过程中采用气体作外功的绝热膨胀比采用气体节流为好。

由公式(3-3)和公式(3-14)还可导出：

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_s} = 1 - \frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \quad (3-20)$$

公式(3-19)和公式(3-20)均表明 α_s 和 α_i 的比例与温度(T)、压力(P)有关：当压力(P)较低而温度(T)较高时， V 很大， C_p 很小，因此 α_s 比 α_i 大得多；随着压力(P)增高、温度(T)降低， V 将变小， C_p 变大， α_s 将趋近于 α_i ；在临界点时， C_p 趋近于无穷大， α_s 则近似等于 α_i 。空气的 $\frac{\alpha_i}{\alpha_s}$ 与初始状态参数(T 、 P)的关系见图 3-8。

此外， α_i 与 α_s 的比例还与气体的种类有关：如在 60 [标准大气压]、293[°K] 左右时，甲烷的 $\frac{\alpha_i}{\alpha_s}$ 为 0.5215，而空气的 $\frac{\alpha_i}{\alpha_s}$ 仅为 0.1835⁽²⁶⁾。

实际制冷过程中，采用气体节流还是采用气体作外功的绝热膨胀，需根据技术、经济各方面具体情况而定：

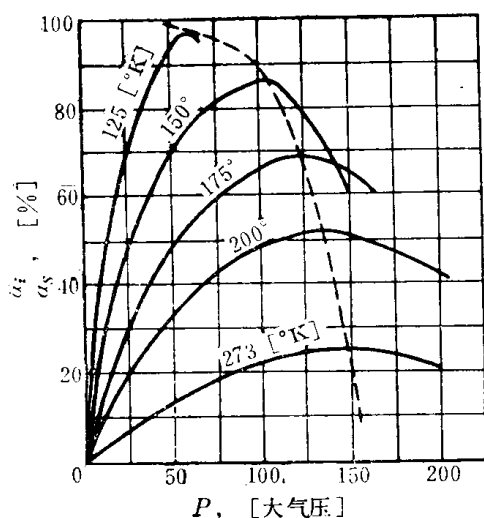


图 3-8 空气的 $\frac{\alpha_i}{\alpha_s}$ 与 T 、 P 的关系⁽²¹⁾

在温度较高的过热区，采用气体节流效果较差，而且对转化温度低的气体，在节流前还需进行预冷。因此，原则上以采用气体作外功的绝热膨胀为宜。但是，气体节流只需通过节流阀即可实现，结构简单，无需转动机械，故在一些小型气体分离、液化装置如小型空分装置中采用气体节流亦是合适的；

在温度较低的区域，尤其是在两相区中， α_s 与 α_i 相差甚小，而且空气、氮、氢等气体在两相区采用膨胀机效率很低，膨胀机的结构及运转尚存在一定问题，因此在分离、液化这些气体的装置中，常采用气体节流作为最低一级的降温措施。但是，对氮而言，在两相区工作的氮膨胀机的结构及运转已较为成熟，故在大型氮液化装置中，即有采用两相膨胀机膨胀氮来代替氮节流提高液化率的⁽⁴⁾。

第二节 深度冷冻循环

深度冷冻循环由一系列必要的热力过程组成，其目的在于将物质冷却到所需要的低温，并补偿系统的冷量损失，以保持所达到的低温。

深度冷冻循环有四种基本类型：以减压蒸发为基础的循环，即逐级冷冻循环；以气体节流为基础的循环，即节流循环；以等熵膨胀和气体节流为基础的循环，即带膨胀机的循环；以气体绝热膨胀输出外功(此功为机器本身的其它过程或损失所消耗)以及一些回热过程获得低温的循环。其中前三类循环多用于液化、分离气体的工业装置，统称实用的深度冷冻循环。后一类循环用于气体制冷机，通常称为气体回热式制冷机的循环。

一、气体液化的理想循环

(一) 气体液化的理论最小功

任何深冷循环，热量都是由低温物体传递到高温物体中的。根据热力学第二定律，这种过程不能自发进行，必需消耗外功。

如图 3-9 示气体液化时，气体由周围介质温度 T_1 降到 T_0 ，焓值由 I_1 降到 I_0 ，其焓差为气体在液化时被取出的热量，亦即液化所需要的冷量，即

$$Q_2 = I_1 - I_0 \quad (3-21)$$

气体液化时所需要的冷量(Q_2)包括：将气体从温度 T_1 冷却到冷凝温度 T_2 所需要的冷量 $Q_{2,V} = I_1 - I_2$ 和将饱和气体冷凝成液体所需要的冷量 $Q_{2,L} = I_2 - I_0$ 两部分。 $Q_{2,L}$ 值等于气体在该压力下的汽化热。不同沸点的气体，这两部分冷量的相对比例不同，见表 3-3。沸点低的气体如氢，用于冷却的冷量比用于冷凝的冷量大得多。

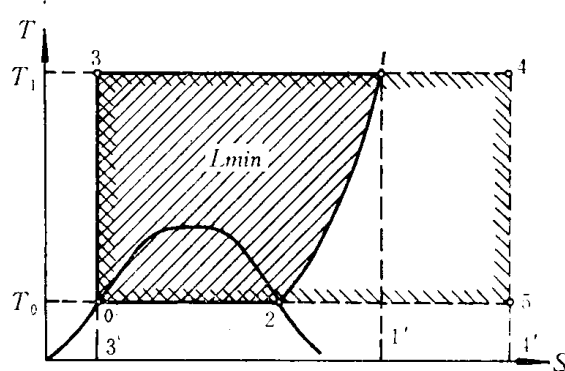


图 3-9 气体液化的理论最小功在 T - S 图上的表示

表 3-3 几种气体液化时所需的冷量^{〔12〕〔21〕}

$T_1 = 300[^\circ\text{K}]$

名称	液化需要的总冷量 Q_2 〔千卡/公斤〕	冷却所需冷量 $Q_{2,V}$ 〔千卡/公斤〕	冷凝所需冷量 $Q_{2,L}$ 〔千卡/公斤〕	相对比例 $\frac{Q_{2,V}}{Q_{2,L}}, [\%]$	名称	液化需要的总冷量 Q_2 〔千卡/公斤〕	冷却所需冷量 $Q_{2,V}$ 〔千卡/公斤〕	冷凝所需冷量 $Q_{2,L}$ 〔千卡/公斤〕	相对比例 $\frac{Q_{2,V}}{Q_{2,L}}, [\%]$
氧	97	46.1	50.9	47.4	标准氢	950.5	845	105.5	88.8
氮	104.1	56.5	47.6	54.3	氢	372.9	368	4.9	98.8

根据热力学第一定律，被取出的热量($I_1 - I_0$)、消耗功(AL)和传给热源(周围介质)的热量(Q_1)之间存在以下关系：

$$I_1 - I_0 = Q_1 - AL \quad (3-22)$$

根据热力学第二定律，参与循环过程的物体(气体和周围介质)熵的变化，应大于或等于零(在可逆过程中)。

周围介质熵的变化：

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} \quad (3-23)$$