

高等学校试用教材

低温技术原理与装置

上册

西安交通大学 张祉祐
华中工学院 石秉三 主编



机械工业出版社

低温技术原理与装置

上 册

西安交通大学 张祉祐 华中工学院 石秉三 主编

责任编辑 王存新

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南里一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

中国农业机械出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $22^{1/2}$ ·字数546千字

1987年6月北京第一版·1987年6月北京第一次印刷

印数0,001—2,600·定价:3.75元

统一书号:15033·6763

上册通用符号

符号	意义	单位		备注	符号	意义	单位		备注
		名称	符号				名称	符号	
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
A	横截面积	米 ²	m ²		C _b	一次表面传热量	瓦	W	
A _f	自由流通面积	米 ²	m ²		Q _f	二次表面传热量	瓦	W	
B	吸附容量变劣率				R	气体常数	千焦/(千克·开)	kJ/(kg·K)	
C	1. 换热流体的水当量 2. 摩尔比热 3. 常数	瓦/开 千焦/(千摩尔·开)	W/K kJ/(kmol·K)	C = $\frac{1000}{Gc}$	Re	雷诺准则数			Re = $\frac{\rho u d}{\mu}$ R _M = 8.3143
D	1. 直径 2. 有效能损失	米 千焦	m kJ		R _M	摩尔气体常数	千焦/(千摩尔·开)	kJ/(kmol·K)	
E _Q	热量的有效能	千焦	kJ		R _m	最小回流比			
E _r	物流的焓烟	千焦	kJ		S	焓	千焦/开	kJ/K	
E _{zo}	化学烟	千焦	kJ		T	1. 周期 2. 热力学温度	秒 开	s K	
F	1. 换热器的传热面积 2. 自由能	米 ² 千焦	m ² kJ		T _{om}	混合物的假临界温度	开	K	
F _b	一次传热面积	米 ²	m ²		T _{ov}	转化温度	开	K	T _r = T / T _{cr}
E _f	二次传热面积	米 ²	m ²		T _r	对比温度			
G	1. 质量流量 2. 自由焓	千克/秒 千焦	kg/s kJ		U	1. 内能 2. 周界长 3. 喷淋密度	千焦 米 米 ³ /(米 ² ·秒)	kJ m m ³ /(m ² ·s)	
G _a	伽利略准则数				V	1. 容积、体积 2. 气体流量 3. 容积流量	米 ³ 标米 ³ /时 米 ³ /秒	m ³ Nm ³ /h m ³ /s	
H	1. 高度 2. 焓 3. 磁场强度	米 千焦 千安/米	m kJ kA/m		W	功	千焦	kJ	
I	湿空气的焓	千焦/千克(干空气)	kJ/kg(d. a.)		Z	液化系数	千克/千克	kg/kg	
J	居里常数			K = $\frac{y}{x}$	a	1. 导温系数 2. 比表面积 3. 活度 4. 塔板液封高度	米 ² /秒 米 ² /米 ³ 米	m ² /s m ² /m ³ m	a = f ₁ /f ₂
K	1. 相平衡常数 2. 传质速率				b	宽度	米	m	
L	1. 长度 2. 液体流量	米 米 ³ /时	m m ³ /h		c	比热	千焦/(千克·开)	kJ/(kg·K)	
M	1. 分子量 2. 磁极化强度				d	1. 直径 2. 含水量	米 克/千克(干空气)	m g/kg(d. a.)	
N	1. 功率 2. 换热器流程数 3. 塔板数 4. 凝液量	千瓦 千摩尔	kW kmol		d _b	翅片的根部直径	米	m	
N _A	单位时间吸收的组分量	千摩尔/时	kmol/h		d _e	当量直径	米	m	
N _o	组分数				d _t	翅片的顶部直径	米	m	
N _f	自由度				e _s	单位质量焓烟	千焦/千克	kJ/kg	
N _p	相数				f	1. 填充率 2. 自由能 3. 逸度 4. 每米管长的表面积	千焦/千克 千帕 米 ² /米	kJ/kg kPa m ² /m	亦称逸压
N _{tu}	传热单元数			N _{tu} = $\frac{KF}{C_{min}}$	f _b	每米长翅片管的一次传热面积	米 ² /米	m ² /m	
N _u	努谢尔特准则数			N _u = $\frac{ad}{\lambda}$	f _f	每米长翅片管的二次传热面积	米 ² /米	m ² /m	
P	气体通过薄膜的渗透系数	千克·厘米/(米 ² ·秒·千帕)	kg·cm/(m ² ·s·kPa)	Fr = $\frac{\mu C_p}{\lambda}$	g	1. 流量密度 2. 重力加速度 3. 化学势	千克/(米 ² ·秒) 米/秒 ² 千焦/千克	kg/(m ² ·s) m/s ² kJ/kg	
Pr	普朗特准则数								
Q	1. 传热量 2. 热量	瓦 千焦	W kJ						

(续)

符号	意义	单位		备注	符号	意义	单位		备注
		名称	符号				名称	符号	
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
g_f	基于自由流通截面的流量密度	千克/(米 ² ·秒)	kg/(m ² ·s)		w_f	1. 基于自由流通截面的流速 2. 液泛速度	米/秒	m/s	
h	1. 高度 2. 焓	米 千焦/千克	m kJ/kg		w_o	空塔速度	米/秒	m/s	
$-\Delta h_f$	等温节流效应	千焦/千克	kJ/kg		x	1. 干度 2. 溶液液相的摩尔成分	米/秒	m/s	
i	溢流斗数				y	溶液的气相摩尔成分		%	
j	传热因子			$j = \frac{h}{StPr^{1/3}}$	a	1. 换热系数 2. 相对挥发度 3. 气化率		%	
k	1. 传热系数 2. 绝热指数 3. 亨利常数	瓦/(米 ² ·开)	W/(m ² ·K)		a_h	微分节流效应	瓦/(米 ² ·开)	W/(m ² ·K)	$a = K_i/K_j$
l	长度	米	m		a_o	微分等焓效应		%	
m	1. 质量 2. 翅片参数	千克 1/米	kg 1/m		β	提取率	开/千帕	K/kPa	
n	1. 物质的量 2. 多变指数 3. 转速	千摩尔 转/每秒	kmol r/s	$n = \frac{m}{M}$ 或 r/min	γ	活度系数	开/千帕	K/kPa	$\gamma = a/x$
n_f	每米长翅片管的翅片数				δ	厚度		%	
p	压力	千帕	kPa		δ_{fs}	翅片根部厚度	米	m	
p_{om}	混合物的假临界压力	千帕	kPa		e	1. 制冷系数 2. 空隙率	米	m	
p_r	对比压力			$p_r = p/p_{or}$	e_o	卡诺循环的制冷系数			
q	1. 单位面积的热流量(热流密度) 2. 单位质量的热量 3. 吸附容量	瓦/米 ² 千焦/千克	W/m ² kJ/kg		ζ	局部阻力系数			
q_o	单位制冷量	千焦/千克	kJ/kg		ζ_o	水当量比			$\zeta_o = \frac{C_{min}}{C_{max}}$
q_a	吸收热	千焦/千克	kJ/kg		η	效率、塔板效率			
q_i	熔化热	千焦/千克	kJ/kg		η_o	有效能效率			
r	1. 半径 2. 气化潜热 3. 热阻	米 千焦/千克 米 ² ·开/瓦	m kJ/kg m ² ·K/W		η_{ho}	换热器效率			
r_b	翅片根部半径	米	m		η_m	机械效率			
r_h	水力半径	米	m		η_o	1. 带翅表面的表面效率 2. 绝热效率			
r_{sub}	升华潜热	千焦/千克	kJ/kg		θ	传热温差	开	K	
s	1. 熵 2. 间距、距离	千焦/(千克·开)	kJ/(kg·K)		θ_f	二次表面换热过程的温差	开	K	
s_1	管子横向中心距	米	m		θ_m	平均传热温差	开	K	
s_2	管子纵向中心距	米	m		θ_o	一次表面换热过程的温差或管外换热过程的温差	开	K	
t	1. 摄氏温度 2. 筛孔间距	米	m		λ	导热系数	瓦/(米·开)	W/(m·K)	
t_a	共沸温度		℃		μ	动力粘度	牛·秒/米 ²	N·s/m ²	
t_B	共晶温度		℃		ν	运动粘度	米 ² /秒	m ² /s	
u	内能	千焦/千克	kJ/kg		ξ	1. 溶液的质量成分 2. 气体在膜中溶解的浓度 3. 压缩性系数 4. 沿程阻力系数	千克/千克	kg/kg	
v	流体的比容	米 ³ /千克	m ³ /kg	$v = 1/\rho$	ξ_B	共晶浓度			
v_r	对比容积			$v_r = v/v_{or}$	ρ	1. 密度 2. 阿马格数	千克/米 ³	kg/m ³	$\rho = pv/p_o v_o$
w	1. 单位功 2. 流速	千焦/千克 米/秒	kJ/kg m/s						

(续)

符号	意 义	单 位		备注	符号	意 义	单 位		备注
		名 称	符 号				名 称	符 号	
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
σ	表面张力	牛/米	N/m			2. 逸度系数 3. 回收率			$\phi = f/p$
τ	时间	秒	s		ω	偏心因子			
ϕ	1. 相对湿度		%						

上 角 标

'	饱和液体的	"	饱和蒸气(汽)的
0	纯态的		
•	与溶液气相(或液相)平衡的		
A	氨中的	CN	纯氮中的
K	空气中的	L	液相的
N	氮中的	O	氧中的
V	气相的	WN	污氮中的

下 角 标

<i>a</i>	环境的, 吸收的	<i>b</i>	翅片根部的, 泡点的
<i>c</i>	冷的	CN	纯氮的
<i>cr</i>	临界的	<i>d</i>	干的, 露点的
<i>f</i>	翅片的, 翅片管的	<i>h</i>	热的, 加热的
<i>i</i>	内部的, 进口的	K	空气的
<i>l</i>	低压的	L	液体的
<i>m</i>	平均的, 折合的	max	最大的
min	最小的	<i>o</i>	外部的
<i>opt</i>	最佳的	<i>p</i>	等压的
PK	膨胀空气的	<i>pr</i>	实际的
<i>s</i>	等熵的	<i>T</i>	等温的
<i>th</i>	理论的	<i>tr</i>	三相点的
<i>v</i>	等容的	V	气体的
WN	污氮的	λ	λ 点的

注: 在本教材上册中, 凡物理量符号不另作说明时, 其意义和单位均同此表。

目 录

前言

上册通用符号

绪论.....1

第一篇 低温技术的理论基础

第一章 低温技术的热力学基础.....3

第一节 引言.....3

第二节 实际气体的性质.....4

一、范德瓦耳方程.....4

二、范德瓦耳方程的分析及临界参数.....5

三、实际气体的其它状态方程.....7

四、压缩性系数及阿马格数.....8

第三节 对比态定律及其应用.....10

一、范德瓦耳对比态方程及对比态定律.....10

二、其它对比态方程.....11

三、用对比态参数确定压缩性系数.....13

第四节 实际气体热量参数的计算.....21

一、临界压缩性系数法.....21

二、偏心因子法.....25

第五节 实际混合气体的热力性质.....29

第六节 一元物系的相平衡.....31

一、物系相平衡的条件.....31

二、一元物系的两相平衡.....32

三、一元物系的三相平衡.....34

第七节 变质量系统热力学的基础知识.....35

一、基本概念.....35

二、不稳定流动过程.....35

第八节 有效能及有效能分析法.....39

一、有效能的基本概念.....39

二、焓-熵图.....42

三、有效能分析法.....42

参考文献.....43

第二章 溶液热力学基础.....45

第一节 概述.....45

一、溶液、溶液的成分、溶解度.....45

二、溶解热、溶液的焓.....47

第二节 溶液的基本定律.....47

一、理想溶液及拉乌尔定律.....47

二、亨利定律.....48

三、康诺瓦罗夫定律及共沸溶液.....49

第三节 自由能、自由焓、化学势.....50

一、自由能与自由焓.....50

二、化学势.....51

第四节 溶液相平衡的条件、相律.....52

一、相及相变过程的概念.....52

二、溶液相平衡的条件.....52

三、吉布斯相律.....53

第五节 二元溶液的相平衡图.....54

一、气液相平衡图.....54

二、液固相平衡、共晶点.....56

第六节 多组分气体的相平衡.....57

一、逸度与活度.....57

二、气液平衡体系的分类.....60

三、气液相平衡表示方法.....61

四、气液相平衡计算.....62

第七节 溶液的基本热力过程.....67

一、混合.....67

二、蒸发与冷凝.....68

三、节流.....69

四、吸收.....70

参考文献.....72

第三章 低温工质的性质.....73

第一节 低温工质的种类及其热力性质.....73

第二节 空气及其组成气体的性质.....73

一、空气.....73

二、氮和氧.....75

三、氩、氖、氦和氙.....76

第三节 氢的性质.....76

一、氢的构成及热物理性质.....76

二、氢的正仲态转化.....77

第四节 氮的性质.....79

参考文献.....81

第四章 获得低温的方法.....83

第一节 概述.....83

第二节 相变制冷.....83

一、液体气化制冷.....83

二、固体升华制冷.....83

三、液体抽气冷却	84
第三节 气体绝热节流	85
一、实际气体的节流	85
二、转化温度与转化曲线	87
三、积分节流效应的计算及等温节流效应	89
四、节流过程的有效能分析	91
第四节 气体等熵膨胀	91
一、气体等熵膨胀制冷	91
二、膨胀机内气体膨胀过程的有效能分析	93
三、节流与等熵膨胀的比较	93
第五节 绝热放气	94
第六节 绝热退磁	96
一、绝热退磁制冷原理	96
二、绝热退磁制冷过程的热力学分析	97
三、磁制冷机	99
参考文献	100

第二篇 气体的液化与分离

第五章 气体液化循环	101
第一节 概述	101
一、气体液化的理论最小功	101
二、气体液化循环的性能指标	103
第二节 空气、氧和氮的节流液化循环	104
一、一次节流液化循环	104
二、有预冷的一次节流液化循环	108
三、二次节流液化循环	113
第三节 带膨胀机的空气液化循环	114
一、克劳特液化循环	114
二、海兰德液化循环及卡皮查液化循环	121
三、空气、氧和氮主要液化循环的比较	122
第四节 氮液化循环	123
一、节流氮液化循环	124
二、带膨胀机的氮液化循环	125
三、其它类型的氮液化循环	134
第五节 氢液化循环	139
一、节流氢液化循环	140
二、带膨胀机的氢液化循环	141
三、氮制冷氢液化循环	143
四、各种氢液化循环的比较	143

第六节 甲烷及天然气液化循环	145
一、复叠式制冷的液化循环	145
二、用混合制冷剂制冷的液化循环	146
三、带膨胀机的液化循环	148
参考文献	149
第六章 气体精馏原理及设备	150
第一节 空气的组成及其主要成分间的气液平衡	151
一、空气的组成	151
二、氧-氮二元系气液平衡	151
三、氧-氮-氮三元系气相平衡	153
第二节 空气的精馏	154
一、液空的部分蒸发和空气的部分冷凝	154
二、空气的精馏过程	155
三、精馏塔	156
四、双级精馏塔的物料和热量衡算	158
第三节 二元系精馏过程的计算	161
一、精馏塔板上的工作过程	161
二、理论塔板数的确定	162
第四节 三元系精馏过程的计算	166
一、用逐板计算法求理论塔板数	166
二、精馏计算中的几个具体问题	168
第五节 精馏塔的塔板效率	170
一、塔板效率的表示方法	171
二、点效率、板效率与全塔效率的关系	172
三、塔板效率的计算和经验值	172
第六节 填料塔精馏过程的计算	173
一、填料塔中的传质过程	173
二、填料层高度的计算	174
三、填料塔中的流动工况	175
四、填料层的阻力	177
第七节 多组分气体的精馏	178
一、多组分气体的种类	178
二、多组分气体精馏的特点	179
三、多组分精馏塔的工艺计算	180
第八节 用电子计算机计算精馏过程	189
一、相平衡常数的计算	189

二、相平衡常数在精馏计算中的应用	192
三、复杂精馏塔简捷计算法	193
四、用“三对角矩阵法”计算精馏过程	195
第九节 气体分离过程的能耗及节能措施	201
一、气体分离过程所需的理论最小功	201
二、空气分离为气态氧、氮所消耗的功	207
三、降低精馏过程能耗的措施	203
第十节 塔设备的结构	203
一、塔设备的一般要求和分类	203
二、筛板塔的结构	203
三、其它类型的塔设备	205
四、精馏过程的强化	208
第十一节 筛板塔的结构设计	209
一、筛板塔的流体动力工况	209
二、结构设计	211
参考文献	216
第七章 分离气体的其它方法	218
第一节 分凝法	218
一、分凝法在气体分离中的应用	218
二、分凝法的分类	219
三、多组分混合气分凝过程的计算	219
第二节 吸附法	222
一、吸附过程的基本原理	222
二、吸附过程的计算	226
三、固定床吸附剂的再生	227
第三节 吸收法	229
一、吸收法的特点和应用	229
二、吸收法的基本原理	230
三、吸收过程的计算	231
第四节 薄膜渗透法	233
一、薄膜渗透分离气体的原理	233
二、有机聚合膜的性能	234
三、分离气体的设备	235
第五节 多组分气体分离方法的选择	236
参考文献	236

第三篇 低温装置的换热设备

第八章 管式换热器	239
第一节 低温装置用管式换热器的种类及结构	239
一、列管式换热器	239
二、绕管式换热器	244
第二节 管式换热器中的某些传热问题	247
一、翅片管表面传热过程的分析	247
二、管外无相变的对流换热	248
三、低温液体相变时的对流换热	250
第三节 管式换热器传的热计算	252
一、按传热方程计算	252
二、按效率-传热单元数法计算	254
三、两种计算方法的比较	257
第四节 管式换热器的流体动力计算	257
一、计算流体流动阻力的一般方法	257
二、计算流体流动阻力的经验公式	258
第五节 管式换热器计算举例	260
一、卧式壳管式换热器	260
二、空气分离装置的绕管式换热器	263
参考文献	266
第九章 板翅式换热器	268
第一节 板翅式换热器概述	268
一、板翅式换热器的发展	268
二、板翅式换热器在低温技术中的应用	268
三、板翅式换热器的特点	269
第二节 板翅式换热器的结构	269
一、翅片的结构参数	269
二、板翅式换热器的基本元件	270
三、流道布置	273
四、单元组合	274
五、空气分离设备中的板翅式换热器	274
第三节 板翅式换热器的设计计算	277
一、板翅式换热器中换热系数及流体阻力的准则关系	277
二、翅片效率与表面效率	278
三、单迭布置与复迭布置	278

四、关于翅片形式、翅片结构尺寸的选择.....	280	第三节 蓄冷器的设计计算.....	312
五、关于气流均匀分配问题.....	280	一、豪森解.....	312
第四节 多股流板翅式换热器的设计计算.....	282	二、考培奇-伦敦解.....	315
一、多股流板翅式换热器.....	282	三、雷-史密斯解.....	317
二、通道分配与通道排列.....	282	四、蓄冷器的损失分析.....	320
三、多股流板翅式换热器的设计方法.....	283	第四节 空分设备蓄冷器计算举例.....	322
第五节 板翅式换热器计算例题.....	285	第五节 蓄冷器的不冻结性.....	326
参考文献.....	293	一、基本概念.....	326
第十章 其它型式的换热器.....	295	二、蓄冷器的不冻结性.....	328
第一节 蓄冷器的工作原理及结构.....	295	三、保证蓄冷器不冻结性的方法.....	330
一、概述.....	295	第六节 小型低温换热器.....	332
二、蓄冷器的结构.....	296	一、概述.....	332
三、蓄冷器的填料.....	299	二、网格式换热器.....	332
第二节 蓄冷器的传热与流体动力工况.....	303	三、孔板式换热器.....	335
一、温度场、温度滞后回线及蓄冷器的工作特点.....	303	四、多孔表面换热器.....	340
二、基本传热微分方程组.....	306	第七节 氨水预冷器.....	341
三、蓄冷器填料的换热与流体阻力关系式.....	307	一、氨水预冷器的工作原理.....	341
		二、氨水预冷器的结构.....	342
		三、氨水预冷器的设计计算.....	343
		参考文献.....	346
		法定计量单位及其与工程制单位的换算.....	348

绪 论

低温技术是指用各种获得低温的方法使气体液化，或者使某一物体或空间达到并保持所需要的低温。低温技术广泛用于工农业生产、国防建设、生物医学及科学研究等方面。低温技术所涉及的温度领域一般定为120K以下，而0.3K以下也称为超低温领域。

为了获得低温，就得使用一定的方法。因此，对于获得低温的方法及其基础理论的研究，以及如何按这些方法来组成各种低温循环，乃是低温技术中的首要问题。其次，任何一种获得低温的方法都必须依靠工质的状态变化来实现，所以研究各种工质的热力性质及热物理性质，也是低温技术的主要问题。以上二者构成了低温技术的理论基础。为了获得低温，需要有相应的装置，它们是由压缩机、膨胀机或节流机构及各种换热设备、分离设备、净化设备、贮运设备、自控设备等组成。因此，各种装置的流程组织和计算，各种机械设备的的工作原理与计算，以及各种装置和设备的绝热问题、安全运转问题和自动化问题，都是低温技术的重要内容。

低温技术在国民经济中的应用

低温技术的应用有三种方式：一种方式是使空气和其它混合气体通过低温液化及分离获得一定的产品。如分离空气以得到氧、氮和几种稀有气体；分离油田气及石油裂解气以获得乙烯、丙烯；分离天然气以得到甲烷、乙烷等气体。另一种方式是生产液化气体，如液化天然气、液化石油气、液氧、液氮、液氦等。第三种方式是通过低温制冷机或低温液体的气化来提供低温环境，以满足空间技术、红外技术、超导技术等需要。以上三种方式有时综合应用，以满足不同的需要。

从空气分离中提取氧、氮与稀有气体是低温技术的一个重要应用方面。氧主要用于炼钢和冶炼有色金属，也用于气焊与气割。为了强化高炉炼铁过程，使用富氧空气（含30~40%的 O_2 ）可提高产量。在煤的地下气化、合成燃料的生产、磁流体发电、气焰开采岩石等方面都需要大量富氧空气。氮的主要用户是化肥工业。此外，液氮在火箭技术中用来吹洗各种系统，压送氧化剂。在液化氦、氢、氖时需要液氮作冷却剂。液氢、液氦容器有时需用液氮作保护介质。冷却真空套以及低温吸附氮、氢、氖都需要液氮。在医学和畜牧业方面，为了保存和运输血浆、骨髓、肝脏、精液，也需要用液氮。利用液氮喷雾速冻食品为食品工业新技术之一。

为了发展火箭技术，必须生产大量的液氢、液氧和液氮。目前大部分火箭的燃料推进剂都是用液氢与液氧。研制中的核动力火箭也是用液氢作推进剂。用液-固氢混合物作宇宙飞船的燃料，有便于携带、体积小和延长保存时间等优点。液氢为热值高的干净能源，使用液氢贮能，是解决贮能问题的重要措施之一。在大型火箭的发射准备中要用几万升液氮作预冷与冲洗之用。在高能物理研究设备（气泡室、超导直线加速器等）、核聚变研究设备、电子显微镜超导聚焦磁体、电子计算机记忆电路用的超导元件等方面都需要液氮。在20~27K范围利用液氮作冷却剂日益受到重视。

稀有气体用途很广，如用于特种金属的冶炼、焊接、电子电气工业、加速器、新型电光源、医用麻醉、激光、潜水、仪器仪表等方面。

低温技术的发展推动了超导技术的发展。利用超导材料可制成高效能的电机、电器、电

缆、贮能线圈等。超导技术在高能物理、受控热核反应、磁流体发电、超导磁分离、宇航、船舶推进、磁浮列车、无线电微波技术等方面也得到一定的应用。

低温技术发展简况

低温技术的发展始于十九世纪末。1877年卡里捷及皮克捷用压缩与预冷一次绝热膨胀使氧液化，温度为 -183°C 。虽然液氧只保留了几秒钟，但打破了“永久性气体”的秘密。1883~1885年奥利雪夫斯基及伏洛布列夫斯基用在真空下沸腾的乙烯预冷及一次绝热膨胀得到液空、液氧及液氮，后来他们又经过五年的努力，用真空法得到液空及液氧，最低温度达到 -218°C 。1895年林德设计了第一台高压空分设备。1898年杜瓦用节流效应、换热器及在真空下沸腾的液空预冷，使氢液化，温度为 -252.6°C 。1908年卡麦林·昂奈斯等用液氢预冷及一次绝热膨胀，得到液氮，温度为 4.22K 。在以后的十一年中，他们不断用抽真空法，使液氮产量由 0.28L/h 增至 1.7L/h ，温度从 1.72K 降至 1K 。从此最难液化的“永久性气体”也被液化了。1915年林德掌握了从空气中提氙的新技术。1921~1925年，“黄金气体”氦及氙也可以从空气中提取出来了。

自从1932年林德公司在空分设备中使用透平膨胀机和1937~1939年卡皮查发明了高效率的透平膨胀机以来，空分设备及液化装置都向大容量方向发展。同时，由于采用了回热原理，使得打入冷宫多年的空气制冷机又登上了低温技术的舞台。在本世纪的五、六十年代低温气体制冷机发展很快，已有数种型式的机器和数十种型号的产品。可用于空气、氮氢、氦等气体的液化。

各个领域的科学研究的开展，要求不断寻求新的制冷方法，如顺磁盐绝热退磁制冷、核绝热退磁制冷、氦稀释制冷、 3He 绝热压缩制冷、固体升华制冷、混合工质节流制冷、介电质绝热退极化制冷、吸附制冷、被动式辐射制冷等相继被应用。应用这些方法，或者可以满足某些特殊的要求，或者可以达到更低的温度。1933年乔克及马克·杜卡尔用顺磁盐绝热退磁制冷达到了 $0.25\sim 0.27\text{K}$ 的低温。1956年库尔提等利用铜核绝热退磁制冷，达到了 20mK 的低温。1965年伦敦等利用氦稀释制冷达到 25mK （目前已达 2mK ）。同年，阿努弗里耶夫等利用 3He 绝热压缩制冷，达到 18mK ，目前已达 1mK 。

当前，最低温度可达 $1\mu\text{K}$ ，是用核旋转的核绝热退磁法取得的。为了得到极低的温度，可以采用联合制冷法，如用氦稀释制冷与顺磁盐绝热退磁制冷联合工作、 3He 绝热压缩与核绝热退磁制冷联合工作等。

为了满足红外技术、电子计算机、航天飞行器等的需要，自从1955~1958年创制首批节流式微型制冷器以来，各种型式的微型制冷机发展迅速，已能满足制冷量 $0.5\sim 50\text{W}$ 、温度 $80\sim 45\text{K}$ 的广泛需要。

我国低温技术的发展始于解放后，已先后建立了七个专业厂和两个研究所，在四所高等院校内建立了有关专业。许多技术物理所也在从事低温技术方面的工作。自1953年生产第一台小型空分设备以来，已形成了 $20\sim 10000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的空分设备的产品系列，同时有关稀有气体、天然气、石油气、焦炉气、合成氨尾气等的利用与研究也得到迅速发展。已生产了部分品种的小、中型的氮、氢、氦、氩液化器、气体制冷机、微型制冷机与低温液体贮运设备。低温绝热、超导技术的应用也取得一定成果。磁制冷机、氦稀释制冷机等正在研制之中。在我国已形成了一支较强的低温技术科研队伍。这支队伍在与低温物理工作者的配合下将为祖国的四化作出新的贡献。

第一篇 低温技术的理论基础

第一章 低温技术的热力学基础

第一节 引言

制冷及低温技术是为了获得并保持比环境低的温度，以服务于工农业生产、人民生活、国防建设及科学研究工作。其所能达到的温度范围很广，从稍低于环境介质的温度直至接近绝对零度。为了达到并保持这样的低温条件，就得用人工制冷的办法，即通过适当的能量转换方式，将被冷却物体的热量转移到环境介质中去。能量的相互转换规律是热力学的主要研究对象，所以制冷及低温技术是建立在热力学基础之上的。

热力学与低温技术的关系，可概括为如下几个方面：

1. 对基本制冷方法的研究必须运用热力学的知识。可用来制冷的基本过程需具备两个条件：一是通过适当的状态变化来达到比较低的温度，二是复原时有吸热效应。物质怎样才能实现制冷过程？在怎样的条件下制冷过程才进行得比较有效？这些问题必须用热力学的知识进行分析和判断。例如用热力学方法分析出，气态工质达到转化温度之后，才最后地解决了氢、氮的节流降温 and 液化问题。再如绝热退磁可以制冷的现象必须用磁场热力学的知识来解释和分析。

2. 对工质热物理性质的研究是低温技术的重要方面，而无论从理论上或者通过实验来研究工质的热物理性质，都是与热力学（包括溶液热力学）的知识和方法分不开的。

3. 利用基本制冷方法来构思技术上可以实现的工作循环时，必须以热力学的理论为指导。同时只有用热力学的理论和方法分析这些循环，才能确定理论上的最高标准和所能达到的最佳情况，并进一步指明所存在的问题及改进的方向。

4. 需利用热力学第一定律和第二定律，即应用能量平衡法及有效能分析法进行循环及低温装置的热力计算，以确定装置的容量、性能和经济性。

由此可知，热力学同低温技术的关系是非常密切的。低温技术是以热力学的理论和方法为基础而发展起来的，而低温技术的发展又丰富了热力学的内容：开拓了热力学的低温领域，开展了对制冷方法及逆向循环的分析，促进了对低温工质特性的研究，并发现了物质在低温下的某些奇异特性。现在可以这样认为，低温技术热力学已经成为热力学的一个重要分支。

与低温技术有关的热力学问题是比较多的，在这一章中只讨论较一般的问题，作为“工程热力学”课程内容的补充。

第二节 实际气体的性质

气态工质处于平衡状态时, 其基本状态参数压力 p 、比容 v 与温度 T 之间有一定的关系。这一关系若用数学式表示一般可写成

$$f(p, v, T) = 0 \quad (1-1)$$

称为气体的状态方程或特性方程。

克拉贝隆方程是最简单的状态方程, 其形式如下,

$$pv = RT \quad (1-2)$$

式中, R 为气体常数, 其值随气体种类而变。在国际单位制中, 当压力及比容的单位分别用 kPa 及 m^3/kg 时, R 的单位为 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。式(1-2)是根据早期的由实验建立的波义尔定律(1662年)及查理定律(1787年)导出的, 它与气体动力论提出的理想气体的物理模型所得的结论完全一致, 所以也称为理想气体状态方程。

理想气体状态方程由于没有考虑气体分子间的相互作用力和气体分子本身的体积, 因而不能准确地表示实际气体的状态特性。实验证明, 当压力较低时(例如在大气压力附近及以下), 实际气体的性质同按式(1-2)的计算结果还比较接近, 而当压力升高时, 却表现出了明显的偏离。这种偏离可用比值 pv/RT 来说明。对于理想气体, 由式(1-2)可知, 比值 $pv/RT = 1$ 。但对于实际气体, 比值 pv/RT 是一个变值, 它随气体的种类及压力和温度而变, 如图1-1所示^[1]。

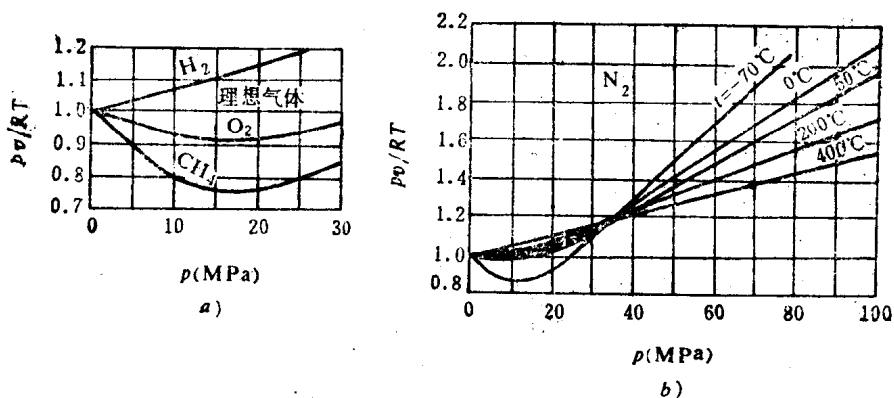


图1-1 实际气体的比值 pv/RT
a) 几种气体在 0°C 时 b) 氮在不同温度时

由图1-1b可知, 随着温度的降低, 实际气体的 pv/RT 同理想气体的偏离越来越大。在低温技术领域内, 温度比较低, 压力又比较高(同常压相比), 因而所研究的工质一般都不能当作理想气体来进行计算。因此, 必须对实际气体的性质进行分析和讨论。

一、范德瓦尔方程

为了较准确地描述实际气体的特性, 自上世纪以来, 很多学者根据不同的观点和论据, 提出了多种形式的状态方程。其中最有理论价值的是范德瓦尔方程。

范德瓦尔方程是在1873年提出的, 它具有如下的形式:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1-3)$$

式中, a 及 b 为范德瓦尔常数, 对于一些常见气体, 其值列于表1-1中。表1-1中的数值是对 1kmol 而言, 在检用时应予注意。

表1-1 范德瓦尔常数²⁾

气 体	分子式	$a\left(\frac{\text{kPa}\cdot\text{m}^6}{\text{kmol}^2}\right)$	$b(\text{m}^3/\text{kmol})$	气 体	分子式	$a\left(\frac{\text{kPa}\cdot\text{m}^6}{\text{kmol}^2}\right)$	$b(\text{m}^3/\text{kmol})$
氧	O ₂	137.80	0.0318	乙烯	C ₂ H ₄	449.92	0.0571
氮	N ₂	140.84	0.03913	甲烷	CH ₄	228.28	0.0428
空气		135.57	0.03634	乙烷	C ₂ H ₆	556.17	0.0638
氢	H ₂	24.723	0.0266	水蒸汽	H ₂ O	553.64	0.0305
氩	Ar	136.28	0.0322	二氧化氮	NO ₂	535.40	0.0443
氖	Ne	21.380	0.0171	一氧化氮	NO	135.78	0.0278
氦	He	34.572	0.0237	二氧化硫	SO ₂	680.29	0.0563
氪	Kr	233.87	0.0398	硫化氢	H ₂ S	448.97	0.0428
氙	Xe	424.96	0.0510	乙炔	C ₂ H ₂	444.82	0.05136
二氧化碳	CO ₂	363.96	0.0427	氯	Cl ₂	657.90	0.0562
一氧化碳	CO	150.47	0.0399	R12	CCl ₂ F ₂	1076.07	0.0996
氨	NH ₃	422.63	0.0371				

范德瓦尔方程所依据的气体的物理模型同理想气体模型是相似的, 只是它考虑了气体分子本身的体积的影响和气体分子间相互作用力的影响, 因而在方程中引入了两个修正项 a/v^2 及 b 。其中修正项 b 考虑了分子体积的影响, 因而用 $(v - b)$ 来表示分子运动的自由空间。从理论上可以证明, b 的数值等于气体分子本身体积的四倍^[3]。修正项 a/v^2 是考虑了靠近容器内壁的气体分子受内侧分子的吸引而产生的不平衡力所带来的影响。这一引力同单位时间内碰撞容器壁的分子数目成正比, 又同容器中吸引它的分子数成正比, 因而同气体的分子浓度的平方成正比, 即与 v^2 成反比。作用在靠近容器内壁的气体分子上的吸引力同外界的压力方向一致, 一同压缩着气体, 因而 a/v^2 也称为内压力。

由以上的分析可知, 气体的压力越高, 温度越低, 则气体的比容越小, 修正项 a/v^2 及 b 所起的作用就越大。反之, 当压力很低及温度较高时, 气体的比容很大, 修正项 a/v^2 及 b 的值都相对较小, 可以略去不计, 则式 (1-3) 即转变为理想气体的状态方程。这也证明了范德瓦尔方程同理想气体方程在物理模型方面的相似性。

范德瓦尔方程是从气体分子结构的简单物理模型出发经推理分析而得出的, 所以原则上对各种气体都适用。但因它考虑的因素较少, 当用于物性计算时仍然会带来较大的误差。特别是当压力比较高及接近液体状态时, 这种误差就更显著。例如对于二氧化碳, 在 5MPa 压力时, 误差约为4%; 而在 100MPa 压力时误差可达35%以上。由此可见, 范德瓦尔方程虽比理想气体状态方程有了显著的改进, 但尚不能用于物性计算。

二、范德瓦尔方程的分析及临界参数

范德瓦尔方程尽管用于物性计算时显得准确性差, 但却具有较高的理论价值, 利用对它的分析可以导出气态物质状态 (包括集态) 变化时的一些重要结论。这里首先研究气液相变过程的临界状态。

范德瓦尔方程可以改写成如下的形式

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1-4)$$

它是关于 v 的一个三次代数方程, 因此当 p 及 T 给定时, 它将给出三个 v 值或者一个 v 值(此时方程的另两个根为虚数)。在式(1-4)中保持 T 为不同的恒值, 求解后可在 pv 坐标图上绘出一组等温曲线, 如图1-2所示。由图可以看出, 当温度高时, v 随 p 单调地变化, 这同按理想气体状态方程所得的等温线很相似。但在较低温度时, 等温线在一定的比容范围内出现了波形部分, 且在这个范围内, 对应于每一压力值一般有三个 v 值。

在图1-2中, 如果将等温线的波形部分用一水平等压线段代替, 其值恰等于与温度 T 对应的饱和蒸气压力, 则所得曲线与实验等温线完全一致。这种实验等温线, 安德鲁在1869年就曾得出过^[4]。他当时用二氧化碳为工质, 其实对各种工质都是一样的, 只是参数值不相同而已。由此可见, 范德瓦尔方程不但能较好地说明气体的特性, 而且也能说明气体到液体的转变过程。范德瓦尔等温线的波形部分虽然同实验等温线不同, 但其中一些状态仍然是有物理意义的, 而且在一定条件下是能够由实验得到的。图1-2中线段 Ma 表示过热液体, 我们令液体在无扰动的情况下缓慢地等温膨胀, 就可看到液体的延迟蒸发, 得到过热液体(因其温度高于与其压力相对应的饱和温度, 故名)。同样, 在无扰动的情况下对气体缓慢地等温压缩, 就可得到用线段 Nb 表示的状态, 即出现气体延迟凝结的现象。线段 Nb 表示的状态称为过冷蒸气(因其温度低于与其压力相对应的饱和温度), 或称过饱和蒸气。过饱和蒸气也可出现在气体在拉伐尔喷嘴中的快速膨胀过程中。过热液体及过冷蒸气在热力学中称为亚稳态, 它们是在一定的条件下可以存在的, 但是处于不很稳定的平衡状态。至于线段 ab 所表示的状态, 是不稳定状态, 实际上是不可能出现的。

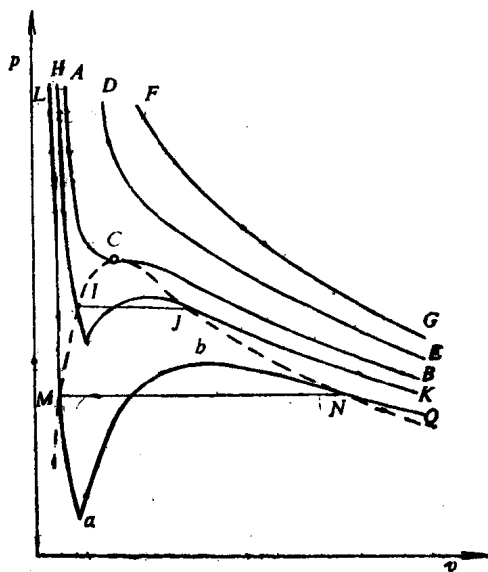


图1-2 范德瓦尔等温线与实验等温线

如图1-2所示, 随着温度的降低, 范德瓦尔等温线由单调的变化逐渐变为具有波形部分。两种形状的曲线之间有一条将两者分开的等温线, 这就是临界等温线。临界等温线也是单调地变化, 但却出现一个拐点, 即液化过程的临界点。临界点也就是饱和液体线同饱和蒸气线的交点, 该点的参数称为临界压力 p_{cr} 、临界温度 T_{cr} 及临界比容 v_{cr} 。分析图1-2可以看出, 当温度高于临界温度 T_{cr} 时, 物质仅能以气态存在, 不能用压缩的方法使之液化。如果温度低于 T_{cr} , 则物质能以气态、液态及气液两相混合态存在。

根据 pv 图上临界点的特性, 我们可以求出临界参数同范德瓦尔常数 a 及 b 之间的关系。因临界点是饱和曲线上的极值点, 同时又是临界等温线的拐点, 必然满足下述关系

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_{cr}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_{cr}} = 0 \quad (1-5)$$

将式(1-3)用于临界状态, 即可求得

$$p_{cr} = \frac{RT_{cr}}{v_{cr} - b} - \frac{a}{v_{cr}^2}$$

对上式连续两次求导, 并令导数等于零, 可得出

$$-\frac{RT_{cr}}{(v_{cr} - b)^2} + \frac{2a}{v_{cr}^3} = 0$$

$$\frac{2RT_{cr}}{(v_{cr} - b)^3} - \frac{6a}{v_{cr}^4} = 0$$

对这三个方程联立求解, 即可得到关系式

$$v_{cr} = 3b, \quad T_{cr} = \frac{8a}{27bR}, \quad p_{cr} = \frac{a}{27b^2} \quad (1-6)$$

及

$$\left. \begin{aligned} a &= 3p_{cr}v_{cr}^2 = \frac{27R^2T_{cr}^2}{64p_{cr}} \\ b &= \frac{1}{3}v_{cr} = \frac{RT_{cr}}{8p_{cr}}, \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_{cr}v_{cr}}{T_{cr}} \end{aligned} \right\} \quad (1-7)$$

关系式 (1-6) 及 (1-7) 说明, 对于任一种工质, 临界参数可以同范德瓦尔常数互相换算; 只要用实验方法确定出其中任一组数值, 就可计算出其余的数值。通常 R 为已知, T_{cr} 及 p_{cr} 较易测准, 故常用它们来计算 a 、 b 及 v_{cr} 。

三、实际气体的其它状态方程

范德瓦尔方程虽具有理论价值, 但用于物性数据的计算时却存在较大的误差。因此, 人们不以此为满足, 而不断地通过理论探讨和实验研究来建立实际气体的状态方程。这些状态方程以往主要用于物性数据的计算, 用来编制工质的热物理性质的表和图。现在, 随着计算机技术的发展, 这些方程也可用于过程的模拟计算。

陆续发表的实际气体状态方程很多, 数以百计。这些方程一般说来, 具有如下的特点: 多系根据实验研究建立起来, 因而不能用于理论分析; 一般只适用于某些特定的工质, 且在一定的参数范围内具有较高的准确度; 包括的实验常数较多, 显得比较复杂。下面介绍几个比较典型且较为精确的状态方程。

1. 比迪-布里吉曼方程 (1928年) 形式如下^[6]

$$pv^2 = RT \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right) \quad (1-8)$$

式中, A_0 、 B_0 、 a 、 b 、 c 为由实验确定的常数, 随工质种类而异。在表 1-2 中给出几种气体的这些常数值, 其中气体量是以 kmol 为单位。在表中指明的范围内, 方程的计算结果同实验数值的偏差平均不大于 0.18%。

表 1-2 比迪-布里吉曼方程的常数值^[6]

气 体	A_0 ($\text{kPa} \cdot \text{m}^6 / \text{kmol}^2$)	B_0 (m^3 / kmol)	a (m^3 / kmol)	b (m^3 / kmol)	c ($\text{m}^3 \cdot \text{K}^3 / \text{kmol}$)	温度范围 ($^{\circ}\text{C}$)
氮	0.0216×101.325	0.01400	0.05984	0.0	0.0040×10^4	400 ~ -252
氢	0.1975×101.325	0.02096	-0.00506	-0.04359	0.0504×10^4	200 ~ -252
氮	1.3445×101.325	0.05046	0.02617	-0.00691	4.20×10^4	400 ~ -149
氧	1.4911×101.325	0.04624	0.02562	+0.004208	4.80×10^4	100 ~ -117
空气	1.3012×101.325	0.04611	0.01931	-0.01101	4.34×10^4	200 ~ -145
二氧化碳	7.0065×101.325	0.10476	0.07132	+0.07235	66×10^4	100 ~ 0
甲烷	2.2769×101.325	0.05587	0.01855	-0.01587	12.83×10^4	200 ~ 0

2. 比奈狄特-韦勃-鲁宾方程 (1940年) 简称BWR方程, 其形式如下^[7]

$$p = RT\rho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a\rho^6 - \frac{c\rho^8}{T^2} (1 + r\rho^2) \exp(-r\rho^2) \quad (1-9)$$

式中, ρ 为密度, A_0 、 B_0 、 C_0 、 a 、 b 、 c 、 r 为实验常数。BWR 方程实际上可看作是比迪-布里吉曼方程的改进形式, 它具有八个实验常数, 因而用来计算高密度压缩流体的物性数据时具有更高的准确度^[8]。BWR 方程特别适于计算轻烃及其混合物的液体和蒸气的物性数据。各种轻烃的BWR方程的常数可查阅文献^[7]。

3. 雷德里奇-匡方程 (1949年) 的形式如下

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (1-10)$$

式中, a 及 b 为实验常数。雷德里奇-匡方程比较简单, 只有两个常数; 在所有的二常数状态方程中它的精确度最高, 是最成功的一个方程^[7]。雷德里奇-匡方程的形式同范德瓦尔方程很相似, 同样我们用该方程运用式 (1-5) 所表示的关系, 即可求得 a 、 b 同临界参数之间的关系

$$a = \frac{R^2 T_{cr}^{2.5}}{9(2^{1/3} - 1)p_{cr}} = 0.42748 \frac{R^2 T_{cr}^{2.5}}{p_{cr}}$$

$$b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \frac{RT_{cr}}{p_{cr}} = 0.08664 \frac{RT_{cr}}{p_{cr}}$$

所以在已知某种工质的临界参数时即可计算出该工质的雷德里奇-匡方程的常数。

4. 维里方程 根据统计力学的理论, 可以推导出用维里系数表示的实际气体的状态方程^[9]

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \dots \quad (1-11)$$

其中 B 、 C 、 D 、 E ... 等都是温度的函数, 且分别称为第一、第二、第三、第四... 维里系数。维里方程也可表示成如下的形式

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (1-12)$$

式 (1-12) 同式 (1-11) 是等效的, 但它们的系数是不相同的。

维里方程虽由统计力学导出, 但从气体分子间的能量交换出发, 通过理论分析来确定维里系数则是不可能的。事实上也可用 p - v - T 的实验数据来确定维里系数, 例如按比迪-布里吉曼方程, 若其常数已由实验确定之后, 可换算得维里方程的维里系数如下:

$$B = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C}{T^3}$$

$$C = \frac{aA_0}{RT} - B_0 \left(b + \frac{c}{T^3} \right)$$

$$D = bcB_0/T^3$$

四、压缩性系数及阿马格数

应用压缩性系数是进行实际气体物性计算的另一种方法。按照这种方法, 实际气体的状态方程可表示为