

制冷设备系列

辛长平
编著

溴化锂

吸收式制冷机

实用教程

节约能源制冷强

保护环境噪声低



电子工业出版社

PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY

<http://www.phei.com.cn>

制冷设备系列

溴化锂吸收式制冷机 实用教程

辛长平 编著

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书以专业教材的结构形式,从溴化锂水吸收的基础理论开始,介绍了制冷机的工作原理、工作流程、机组结构、组成部件、机构控制和安装调试方法,以及机组的使用、维修、保养方法和常见故障的排除方法。本书以介绍国产(合资)机组为主,力求反映出国内外机组的现今水平。

本书通俗易懂、图文并茂、实用性强,可作为专业院校的教材及参考资料,也是从事空调制冷专业人员必备的参考书。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

溴化锂吸收式制冷机实用教程/辛长平编著. —北京:电子工业出版社,2004.1
(制冷设备系列)

ISBN 7-5053-9170-4

I. 溴... II. 辛... III. 吸收式制冷机—教材 IV. TB651

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 084124 号

责任编辑:张 榕 李 玮(zr@phei.com.cn)

印 刷:北京人卫印刷厂

出版发行:电子工业出版社 <http://www.phei.com.cn>

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

经 销:各地新华书店

开 本:787×1092 1/16 印张:16 字数:409.6 千字 黑插:1

版 次:2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月第 1 次印刷

印 数:4000 册 定价:26.00 元

凡购买电子工业出版社的图书,如有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系。联系电话:(010)68279077。质量投诉请发邮件至 zltz@phei.com.cn,盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

前 言

随着现代科学技术的飞速发展,以及人类保护生态环境意识的增强,多年来被压缩式制冷机广为采用的制冷剂氟利昂由于对大气臭氧层具有一定的破坏作用,各国环保组织已于2000年发出了禁止生产令。新型制冷剂的待开发及压缩式制冷机能源消耗大的矛盾也就显得更加突出。而溴化锂吸收式制冷机以其节省能源、不污染环境及一机多用等优点被推到了市场前沿,近几年已被广泛采用。

由于溴化锂吸收式制冷机机型多、应用范围广、自动化程度高,给广大用户及空调制冷专业人员带来了不少技术难题。而这方面的专业知识,除从事本专业的人员在院校能接受到此部分的专业知识外,对于广大的用户及从事空调制冷专业管理和维修的工作人员来说,是一个技术空白点。为了能把溴化锂吸收式制冷机系统地介绍给广大读者,我们编写了此书。

本书在编写过程中,采用了教材结构的写作方式,力求系统性强且重点突出。本书以通俗易懂的语言、图文并茂的表达方式,循序渐进地将知识由浅入深介绍给读者。本书中各重点章节的内容已作为专业教材应用于教学之中。通过多年的教学实践表明,达到了理想的教学效果。本书在编写工作中,得到了赵续仁教授、宋续武教授的亲切指导,并亲自完成了基础理论及工作原理等主要章节的修改和审核;冯建国、杨大为、刘春等同志提供了大量的教学实践资料;焦传运等同志提供了大量的实际运行工作资料和数据。在此表示诚挚的谢意!如果由于本人疏忽,没有把在本书的编写过程中给予很大帮助和提供大量参考资料的朋友在此予以致谢,那么我会感到由衷的歉意。

由于水平所限,书中难免会出现错误和不足之处,诚望广大读者和朋友提出宝贵意见。

编 者
2003年5月

目 录

第 1 章 溴化锂吸收式制冷机的基础理论	1
1.1 溶液的热力学性质	2
1.1.1 基本概念	2
1.1.2 溶液的分压与总压	5
1.1.3 相律	7
1.1.4 溶液的相平衡及状态变化过程	8
1.2 吸收式制冷机的工质	11
1.3 溴化锂溶液的性质	12
1.3.1 溴化锂溶液的物理性质	14
1.3.2 溴化锂溶液的腐蚀性	18
1.4 溴化锂溶液的热力状态图	21
1.4.1 蒸汽分压与溶液质量分数关系曲线($p-t$ 图)	21
1.4.2 比焓与溶液质量分数的关系曲线($h-\omega$ 图)	22
1.4.3 比熵与溶液质量分数的关系曲线($s-\omega$ 图)	25
1.5 直燃溴化锂吸收式机组的燃料	27
1.5.1 液体燃料的特性	27
1.5.2 国内直燃式溴化锂吸收式机组使用燃料油的性质	28
1.5.3 气体燃料的种类与性质	30
第 2 章 溴化锂吸收式制冷机的工作原理	32
2.1 基本原理	32
2.2 理论循环	34
2.2.1 比焓与溶液质量分数关系图上的理论循环($h-\omega$)	35
2.2.2 各主要设备的热负荷	36
2.2.3 热力系数及热力完善度	39
2.3 实际循环	40
2.3.1 浓溶液的预冷过程	41
2.3.2 吸收过程	41
2.3.3 稀溶液的预热过程	42
2.3.4 发生过程	42
2.3.5 发生不足与吸收不足	42
2.3.6 小结	42
2.4 溴化锂吸收式制冷机组的工作循环流程	43
2.4.1 单效蒸汽型溴化锂吸收式制冷机组	43
2.4.2 双效蒸汽型溴化锂吸收式制冷机组	45
2.4.3 热水型溴化锂吸收式制冷机组	52

2.4.4	直燃型溴化锂吸收式冷热水机组	57
2.5	机组能量输入/输出的主要工作系统	60
2.5.1	冷、温水系统	62
2.5.2	冷却水系统	62
2.5.3	卫生热水系统	62
2.5.4	燃料系统(燃油、燃气)	62
2.5.5	排气系统	62
第3章	溴化锂吸收式制冷机的形式与结构	63
3.1	溴化锂吸收式制冷机的分类	63
3.2	溴化锂吸收式制冷机的类型	64
3.2.1	单效蒸汽型机组	64
3.2.2	双效蒸汽型机组	65
3.2.3	直燃型吸收式冷热水机组	66
3.3	机组主要组成部件的结构	70
3.3.1	发生器	70
3.3.2	冷凝器	74
3.3.3	蒸发器	75
3.3.4	吸收器	76
3.3.5	溶液换热器和凝水换热器	77
3.3.6	机组的自动抽气装置	78
3.3.7	机械真空泵的抽气装置	79
3.4	机组主要附属部件的结构	80
3.4.1	屏蔽泵	80
3.4.2	真空泵	84
3.4.3	真空蝶阀	85
3.4.4	真空隔膜阀	86
3.4.5	真空管道阀	87
3.4.6	真空球阀	88
3.4.7	真空角阀	89
3.4.8	燃烧器	89
第4章	溴化锂吸收式制冷机组的性能特点	93
4.1	适用机组的主要技术参数	93
4.1.1	单效机组的技术参数	93
4.1.2	双效机组的技术参数	94
4.1.3	热水型单效机组的技术参数	97
4.1.4	直燃型机组的技术参数	102
4.2	外部条件变化与机组性能的关系	105
4.2.1	冷媒水出口温度	105
4.2.2	加热蒸汽压力	107
4.2.3	冷却水进口温度	109

4.2.4	冷却水和冷媒水的流量	110
4.2.5	水侧污垢系数	110
4.3	影响机组性能的其他因素	111
4.3.1	溶液的浓度(质量分数)	111
4.3.2	溶液循环量	113
4.3.3	非凝性气体的产生	113
4.3.4	能量增强剂	115
4.3.5	冷剂水中溴化锂的含量	116
第5章	溴化锂吸收式制冷机组的自动控制	118
5.1	机组制冷量的自动调节方法	118
5.1.1	加热蒸汽量调节法	119
5.1.2	加热蒸汽凝结水量调节法	119
5.1.3	冷却水量调节法	120
5.1.4	溶液循环量调节法	120
5.1.5	组合式调节法	121
5.1.6	直燃型机组能量的调节方法	123
5.2	机组运行中的安全保护系统	123
5.2.1	机组安全保护系统的设定范围	123
5.2.2	机组运行安全保护系统的工作程序	127
5.3	控制机构和安全保护中的常用元器件	132
5.3.1	调节机构	132
5.3.2	执行机构	133
5.3.3	液位控制装置	136
5.3.4	安全保护系统中的主要元器件	138
5.4	PLC 自动控制系统的应用	141
5.4.1	PLC 自动控制系统	141
5.4.2	PLC 控制系统的操作程序	147
第6章	溴化锂吸收式制冷机组的性能试验及试运行	149
6.1	机组试运行前的准备工作	149
6.1.1	机组外部配套设施的检查	149
6.1.2	机组的检查	151
6.1.3	机组电气设备和自控元器件的检查	157
6.1.4	溴化锂溶液的充注	159
6.1.5	冷剂水的充注	161
6.2	机组的性能试验	162
6.2.1	在设计工况下对机组性能的试验	162
6.2.2	变工况下对机组性能的试验	163
6.2.3	机组自动控制性能的试验	164
6.3	机组的试运行	164
6.3.1	单效蒸汽型溴化锂吸收式制冷机组的试运行	164

6.3.2	双效蒸汽型溴化锂吸收式制冷机组的试运行	165
6.3.3	直燃型溴化锂吸收式冷热水机组的试运行	166
6.4	机组运行参数的调整	167
6.4.1	液面的调整	168
6.4.2	溶液的加入和取出	170
6.4.3	冷剂水的加入和取出	170
6.4.4	质量分数的测定	171
6.4.5	辛醇的加入	172
6.5	机组正常运行中的管理	172
6.5.1	机组正常运行中的观察工作的注意事项	172
6.5.2	机组的节能运行	174
6.5.3	抽气系统的管理	177
6.5.4	机组气密性的管理	180
6.5.5	冷剂水的管理	183
6.5.6	溴化锂溶液的管理	184
6.5.7	机组部分负荷运行时的管理	189
6.5.8	直燃机组燃烧的管理	191
6.5.9	自动控制系统的管理	193
第7章	溴化锂吸收式制冷机组常见故障的排除及保养方法	195
7.1	常见故障的排除方法	195
7.1.1	机组常见故障的排除方法	195
7.1.2	常用设备和组成部件故障的排除方法	204
7.1.3	机组的故障原因及排除方法汇总表	218
7.1.4	安全保护装置动作的处理	223
7.2	机组的正确保养方法	224
7.2.1	保养工作的相关要求	224
7.2.2	机组的定期检查	226
附录 A	饱和水与饱和水蒸气	232
附录 B	水的物理性质	241
附录 C	制冷系统常用单位换算	242
附录 D	溴化锂溶液比焓与质量分数关系	插页
	参考资料	245

第 1 章 溴化锂吸收式制冷机的基础理论

引 言

冷和热的概念是相对的,是在人类生活中将某物体的温度与人体温度相互比较而得出的结果。在一般的制冷技术中,所谓冷是指低于周围环境介质(空气或水)温度的状态。

“制冷”的意义,就是使某一物体或某一空间的温度低于周围环境的温度。为了达到这个目的,可以使用两种方法。一种方法是利用天然“冷源”,例如天然冰或地下水。天然冰可在冬季取得,将它保存起来,待夏季使用;在夏季,地下水(包括冬天灌入深井中的水)的温度要比空气的温度低得多,也可用于某些场合的降温。但是,天然冰和地下水都受到地区及自然条件等原因的限制,具有很大的局限性,远不能满足某些生产工艺中对制冷的要求。因此,在有制冷需求的生产过程中,必须采用另外一种方法,人为地把热量不断地从某一物体或某一空间排放到周围环境中去,以维持所需的低温。这就是机械制冷的办法。

根据热力学第二定律,热量由低温物体(或空间)向高温物体(或空间)的转移是一个非自发的过程。实现这个过程,必须消耗一定的能量,即必须同时实现一个消耗能量的补偿过程。用于补偿过程的能量,可以是电能、机械能,也可以是热能。通常,压缩式(活塞式、离心式及螺杆式等)制冷机是以消耗电能作为能量的补偿过程,而吸收式和蒸汽喷射式制冷机,则以消耗热能作为能量的补偿过程。

压缩式和吸收式制冷机的原理示意图分别如图 1-1 和图 1-2 所示。图中,O 为蒸发器,它的作用是从制冷对象中吸收热量;K 为冷凝器,它将热量传给周围的环境介质;V 为节流阀,因为冷凝器中的压力比蒸发器中的压力高,工质由冷凝器进入蒸发器时,需经节流阀节流,以降低压力温度;E 表示能量的补偿部分,是实现制冷过程的关键部分。对于压缩式制冷机,E 就是压缩机和带动它的原动机。

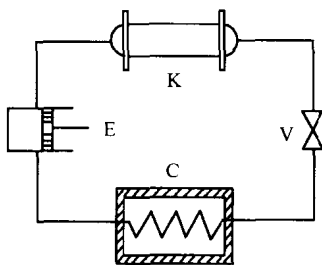


图 1-1 压缩式制冷机原理示意图

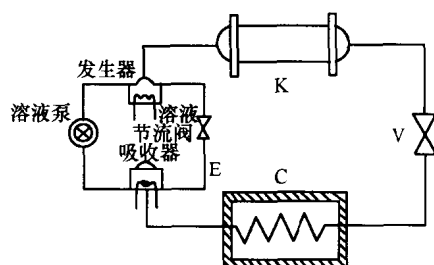


图 1-2 吸收式制冷机原理示意图

压缩式制冷机的工作过程是,气态工质在压缩机中被压缩(能量补偿过程)后,进入冷凝器凝结成液体,然后经节流阀进入蒸发器吸热蒸发,产生冷效应;又从液态变为气态,再进入压缩机,如此循环往复。

在吸收式制冷机中,冷凝器、蒸发器和节流阀的作用与压缩式制冷机基本相同,只是能量

补偿部分的设备改变了。在吸收式制冷机中,能量补偿部分的设备包括发生器、吸收器、溶液节流阀和溶液泵。工质在发生器中被加热,分离出冷剂蒸气,在冷凝器中凝结成液体,经节流后进入蒸发器吸热蒸发并进行制冷。在吸收器中,冷剂蒸气被来自发生器的另一部分工质——吸收剂所吸收,然后由溶液泵输送,重新进入发生器。如果在压缩式制冷机中把能量的补偿部分称为“机械式”压缩,那么在吸收式制冷机中,能量的补偿部分就可称为“热化学”压缩了,因为它的制冷工质是利用溶液的热力性能来实现“化学”压缩的。

由此可见,为了更好地了解吸收式制冷机,除了必须了解有关的热工学与传热学方面知识外,还必须了解有关溶液的知识。就溴化锂吸收式制冷机而言,就是要了解溴化锂水溶液的性质。

1.1 溶液的热力学性质

在一般的化学书籍中,都有关于溶液基础知识的论述,这里着重介绍它的热力学性质。溶液是由溶质和溶剂所组成的均匀体系。溶质可以是固体(例如食盐、溴化锂),也可以是液体(例如酒精),或者是气体(例如二氧化碳、氨)。溶剂一般是液体,最常用的是水。通常,不指明溶剂的溶液就是水溶液。

当两种液体彼此溶解成溶液时,则溶质和溶剂是相对的。例如酒精与水互溶时,可以把酒精看成溶质,水看成溶剂;也可以把水看成溶质,酒精看成溶剂。它们之间并没有绝对的界限。在吸收式制冷机中,具有重要意义的是由固体溶质溴化锂和水组成的溴化锂水溶液。

1.1.1 基本概念

在介绍溶液的热力学性质之前,先简单地说明几个基本概念。

1. 体系和平衡状态

我们把被某些边界包围着的,由一个或几个物体所构成并彼此能进行热量和质量交换的系统称为热力学体系,简称体系。所谓边界,可能是实际的,也可能是假想的;可以是固定的,也可以是能胀缩或运动着的。譬如,对于盛放于容器中的溴化锂溶液来说,可以把溴化锂溶液看成是一个热力学体系,而容器就是这个体系的边界。

体系以外一切物体的总称为外界。体系与外界之间可能有质量和能量的交换。其中,能量的交换有两种方式:传质和做功。

不与外界发生任何作用,即不传热、不传质、不对外做功的体系,叫做孤立体系。

体系的所有物理性质和化学性质的总和,就是体系状态的特性。体系特性(可能是部分特性)的改变就意味着状态的改变。体系的状态可以用表示体系特性的参数——状态参数来表示。温度、压力、质量及体积等都是表示体系状态的参数。

当体系的状态不随时间而发生变化时,这个体系就处于平衡状态,简称平衡。应当指出的是,体系处于平衡状态时,不仅体系中任意一点的状态参数保持恒定,而且体系中所有点的状态参数都应该是不变的。

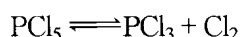
从动力学的观点来看,体系的平衡并不意味着静止,而是体系中在进行着两个方向相反,其结果相互抵消的过程。例如,当外界传给体系的热量与体系传给外界的热量相等时,体系的温度不发生变化,而处于热平衡状态。又例如溶解与结晶过程,当两者的速度相等时,溶液的

浓度不发生变化,这是一种动平衡。因此,在实际过程中,应把体系的平衡状态看成是动平衡状态。

2. 相、组分和自由度

体系中性质完全均匀的部分称为相。相与相之间有明显的界面,越过此界面,其性质将发生根本的变化。例如冰与水共存时,虽然它们的成分都是 H_2O ,但因彼此的物理性质完全不同,所以是两种不同的相,即固相和液相。而空气虽然是由几种不同成分($\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2$ 等)所组成的混合物,但因各种成分相互混合在一起,内部已达到完全均匀,所以只是一种相。在体系中,相的数目用符号 Φ 表示。因此,对于均匀体系,其相数 $\Phi = 1$ 。

组分是体系中能独立存在的物质。组分的数目称为组分数,用 K 表示。例如,冰和水的二相平衡体系中只含有一种独立物质 H_2O ,故其组分数 $K = 1$ 。在食盐和水构成的体系中,因为有两种独立的物质 NaCl 和 H_2O ,所以其组分数 $K = 2$ 。应当指出的是,体系中的组分数和体系中的物种数是两个不同的概念。体系中有几种物质,则物种数就是几种,而组分数则不一定和物种数相同。例如,由五氯化磷(PCl_5)、三氯化磷(PCl_3)和氯气(Cl_2)所构成的体系,因为可能进行如下的反应



这三个物种中只有两种可看成是独立的,因而体系的组分数 $K = 2$ 。可见,只有不发生化学反应的体系,组分数才等于物种数。

在不改变体系原有平衡相数的条件下,确定体系平衡状态所需的独立参数的数目,称为该体系的自由度,用符号 f 表示。例如冰和水所构成的二相平衡体系,要保持原来的相数不变,只能有一个状态参数可任意改变,因此只有一个自由度,即 $f = 1$ 。这就是说。在这种体系中,只要有一个状态参数(温度或压力)确定后,其余的状态参数也就跟着确定了。

3. 溶解和结晶

当把固体溶质(例如氯化锂)放到溶剂(例如水)中时,溶质表面的一些粒子(分子或离子)由于本身的运动或受水分子的吸引,就离开了溶质表面而进入水中,并均匀地扩散到水的各个部分而形成溶液,这个过程叫做溶解。在溶解过程中,往往伴随有热量的放出或吸收,此热量称为溶解热。产生溶解热的原因,是由于物质溶解于水中时,同时发生两个过程:一个是溶质粒子在水中扩散时的吸热过程,这是一个物理过程;另一个是溶质分子和水分子之间相互结合成水合物的放热过程,这是一个化学过程。如果前一段过程所吸收的热量大于后一段过程所放出的热量,则溶解过程为吸热过程,溶液体系的温度降低;反之,则为放热过程,溶液体系的温度升高。

实验表明,固体溶质在水中并不是可以无限地溶解的。在一定的温度下,如果把固体溶质不断地加入到一定量的水中,那就会发现随着溶解过程的进行,溶液中溶质的量不断增加。当增加到某一定量时,加入的溶质就不再继续溶解了,此时的溶液称为饱和溶液。在一定温度下,饱和溶液中所含的溶质的质量叫做溶解度,通常是以 100g 溶剂(例如水)中所能溶解的溶质克数来表示。例如,在 20°C 的 100g 水里,食盐和氯化锂溶解至饱和时的量分别为 35.9g 和 111.2g,因而 20°C 时食盐的溶解度为 35.9g,氯化锂的溶解度为 111.2g。

各种不同的物质在水中的溶解度是不同的。通常,把室温下溶解度大于 10g 的物质叫做

易溶物质;溶解度在 1g 到 10g 之间的叫做可溶物质;溶解度在 0.01g 到 1g 之间的叫做微溶物质;溶解度小于 0.01g 的叫做难溶物质。绝对不溶的物质是没有的,只不过是它的溶解度极小而已。

溶解度的大小是相对的,必须在一定的条件下才有确定的数值。当条件变化时,溶解度也跟着变化。

溶解度的大小一方面是与溶质和溶剂的特性有关,例如大理石(CaCO_3)和食盐在水中的溶解度相差很大;另一方面,同一溶质在不同的溶剂中,其溶解度也不相同,例如油污在汽油中的溶解度要比在水中的大。各种物质的溶解度还与温度有关。实验表明,大多数固体物质的溶解度随着温度的升高而增大,而气体的溶解度则随温度的升高而减小。

一定温度下的饱和溶液(例如溴化锂水溶液),当温度降低时,由于溶解度减小,溶液中就有固体溶质的晶体析出,这种现象称为结晶。

溶解和结晶是溶液中的两个结果相反的过程。实际上,饱和溶液就是这两个过程恰好相互抵消的结果,即单位时间内溶质溶解的质量等于溶质结晶的质量,此时溶液的浓度不变,且处于平衡状态。显然,这种平衡是一种动态平衡。

4. 浓度及其表示方法

为了确切地说明溶液中所含溶质的量,常引用浓度这个概念。浓度的意义是指溶质在溶液中所占的比例。与温度及压力等状态参数一样,浓度也是表示溶液特性的一个状态参数。

浓度的表示方法很多,有质量分数、摩尔分数及当量浓度等。在吸收式制冷机中,最常采用的是质量分数。其意义就是在一定质量的溶液中,溶质所占的百分比,用符号 ω 表示。

由两个组分组成的二元溶液,若溶剂 A 的质量为 m_A ,溶质 B 的质量为 m_B ,则质量分数

$$\omega = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{m_B}{m} \quad (1-1)$$

式中 m ——溶液的质量, $m = m_A + m_B$ 。

在这里,还要介绍一下摩尔分数的概念。溶液中溶质的摩尔数与整个溶液的摩尔数的比值,称为摩尔分数,用符号 x 表示。

对于二元溶液,如果溶剂的摩尔数为 n_A ,溶质的摩尔数为 n_B ,则

$$x = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n} \quad (1-2)$$

式中 n ——溶液中总的摩尔数, $n = n_A + n_B$ 。

由于摩尔数等于质量(g)除以它的分子量,即

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}, n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

式中 M_A ——溶剂的分子量;

M_B ——溶质的分子量。

因此,质量分数与摩尔分数之间有如下关系

$$\omega = \frac{M_B x}{M_B x + M_A(1-x)} \quad (1-3)$$

另外,在研究溶液的热力性质时,还经常运用成分这一概念。体系中某一组分的成分,就是它在整个体系中所占的比例。例如对于上述二元溶液,溶质的摩尔成分为 $x_B = n_B/n$, 溶剂的摩尔成分为 $x_A = n_A/n = 1 - x_B$ 。因此,溶液中溶质的成分实际上就是溶液的质量分数。

1.1.2 溶液的分压与总压

水是我们所熟悉的物质。在一定的温度下,它的饱和蒸汽压是一个定值,即饱和蒸汽压与温度成一一对应的关系。实际上,任何一种纯物质都具有这种特性。但是对于溶液,情况就不同了。固体溶质(不挥发性溶质)溶解于溶剂中时,它的蒸汽压总量小于同一温度下纯溶剂的饱和压力。这就是说,溶剂因加入固体溶质而使它的压力差低了,而且溶入的溶质越多(浓度越大),蒸汽压就越低。这样,溶液中气-液两相平衡时的压力不仅与温度有关,而且与浓度有关。

拉乌尔定律说明,在一定的温度下,溶液中任一组分的蒸汽分压等于该纯组分的蒸汽压乘以该组分在溶液中的摩尔分数。公式表示为

$$p_A = p_A^\circ x_A \quad (1-4)$$

式中 p_A° ——代表纯溶剂 A 的蒸汽压;

x_A ——代表溶液中 A 的摩尔分数。

若溶液中仅有溶剂 A 和溶质 B 两个组分,则 $x_A + x_B = 1$ 。式(1-4)又可写成

$$p_A = p_A^\circ (1 - x_B)$$

或

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = x_B \quad (1-5)$$

式(1-5)表示组分 A 蒸汽压降低的百分数,是拉乌尔定律的另一种表示法。

而亨利定律则说明,在平衡状态下,一种气体在液体里的溶解度摩尔分数和该气体的平衡压力成正比。用公式可表示为

$$p = Kx \quad (1-6)$$

式中 x ——挥发性溶质(气体)的摩尔分数,即所溶解的气体在溶液中的摩尔分数;

p ——液面上该气体的平衡分压;

K ——一个常数,取决于温度、溶质和溶剂的性质。

亨利定律也可表示成如下形式

$$p = \frac{x}{H} \quad (1-7)$$

式中 H ——溶解度系数。

H 可视为溶质气体的分压为 0.1MPa 时,与之平衡的溶解度(摩尔分数)。 H 值随温度的升高而减小。

对于二元溶液,如果组分 A 和组分 B 都服从拉乌尔定律,则其蒸汽分压可以表示为

$$p_A = p_A^\circ x_A, p_B = p_B^\circ x_B \quad (1-8)$$

式中 p_A° ——纯组分 A 的饱和蒸汽压;

p_B° ——纯组分 B 的饱和蒸汽压。

溶液的总压可通过如下公式得到

$$p = p_A + p_B = p_A^\circ x_A + p_B^\circ x_B \quad (1-9)$$

把 $x_A + x_B = 1$ 代入式(1-9) 得

$$p = p_B^\circ + (p_A^\circ - p_B^\circ)x_A \quad (1-10)$$

式(1-10) 说明,溶液的总压和摩尔分数成直线关系。式(1-10) 的条件是溶液中的两个组分都要服从拉乌尔定律。把任一个组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律的溶液称为理想溶液。严格说来,理想溶液是极少的。但因理想溶液所服从的规律比较简单,且实际上许多溶液在一定的浓度范围内(稀溶液) 都表现得很接近理想溶液,因此,引用理想溶液的概念,还是很有意义的。

由式(1-8) 和式(1-10) 可知,在温度不变的条件下,理想溶液的蒸汽压与其摩尔分数成直线关系,如图 1-3 所示。

图中,直线 ab 是溶液的总压线 $p = p_A + p_B = p_A^\circ x_A + p_B^\circ x_B$ 。当 $x_B = 0$ 时, $x_A = 1$, $p = p_A^\circ$; 当 $x_A = 0$ 时, $x_B = 1$, $p = p_B^\circ$ 。

由于 A 和 B 两个组分的蒸汽压不同,所以与溶液平衡共存的气相成分和液相成分也不相同。根据道尔顿的分压定律,气相中的组分 A 与 B 的分压 p_A 和 p_B 可用下式表示

$$p_A = px''_A, p_B = px''_B \quad (1-11)$$

式中 p ——总压;

x''_A ——A 的摩尔成分;

x''_B ——B 的摩尔成分。

由拉乌尔定律,即式(1-8) 代入式(1-11) 得

$$x''_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^\circ x'_A}{p}, x''_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^\circ x'_B}{p}$$

式中 x'_A ——A 组分的摩尔成分;

x'_B ——B 组分的摩尔成分。

两式相除,得

$$\frac{x''_A}{x''_B} = \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} \cdot \frac{x'_A}{x'_B}$$

因为 $x''_A + x''_B = 1$, $x'_A + x'_B = 1$, 代入上式并经整理得

$$\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{x'_B - x''_B x'_B}{x''_B - x''_B x'_B}$$

可见,若 $p_A^\circ < p_B^\circ$, 则 $x'_B < x''_B$ 。

这个结果说明,蒸汽压力较大(即沸点较低) 的组分在气相中的成分大于与它平衡共存的液相中的成分,如图 1-4 所示。图中虚线为气相线。

在 $p-x$ 图中,气相线总是在液相线的下面。溶液的蒸汽压越高,则沸点越低。

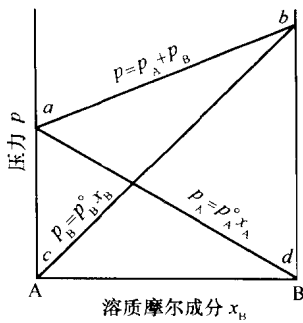


图 1-3 二元理想溶液的分压与总压图

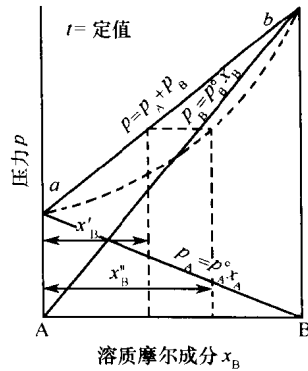


图 1-4 二元理想溶液的 $p-x$ 图

1.1.3 相律

对于溶液的热力状态参数,有多种表示方法,例如压力、温度及浓度等。然而,相对于某一状态,并不是所有的状态参数都是独立可变的。如前面所述,当温度确定时,水的饱和蒸汽压也就跟着确定了。这里只有一个独立可变的参数,就是说,在水-气平衡体系中,只有一个自由度。

体系处于平衡状态时,它的自由度与相数和组分之间存在着一定的关系。这个关系称为相律,又称吉布斯方程式,可如下表示

$$f = K - \Phi + 2 \quad (1-12)$$

式中 f ——自由度;
 K ——组分数;
 Φ ——相数。

相律用来确定平衡体系中的自由度。由式(1-12)可知,体系的自由度随组分的增加而增加,随相数的增加而减少。

下面以水为例说明相律的应用。

单组分的水, $K = 1$, 则式(1-12)可写成

$$f = 3 - \Phi \quad (1-12a)$$

式(1-12a)表明,在单组分体系中,独立参数的数目最多不能超过两个,因为体系的相数 Φ 不能少于 1。同样,由于自由度不可能是负数,因此处于平衡状态的相数最多不超过三个,所以按照相数的多少,可把体系分成三类,单相体系、双相体系和三相体系。

在压力不大的情况下水的相图如图 1-5 所示。图中,曲线 OA , OB , OC 分别表示水-气、气-冰、水-冰两相处于平衡状态的条件。也就是说,要使体系中水蒸汽和水平衡共存,就必须使体系的温度和压力的数据符合曲线 OA 所表示的关系,曲线 OB , OC 亦然。曲线 OA 称为水的饱和蒸汽压线或蒸发线;曲线 OB 称为冰的饱和蒸汽压线或称为升华线;曲线 OC 称为溶化线。

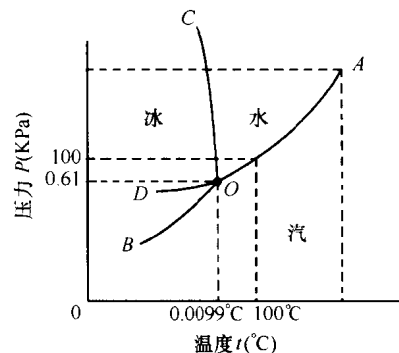


图 1-5 水的相图

对于单相体系, $\Phi = 1$, 由式(1-12a)可知 $f = 2$, 就是说有两个自由度。因此, 无论是液态的水, 或者是气态的蒸汽和固态的冰, 都可以在很大的范围内改变它们的温度和压力, 而不发生相的变化。那些由两条曲线所包围的区域如图 1-5 所示。

二相体系, 就是图 1-5 中曲线 OA , OB 和 OC 上所代表的状态。由于 $\Phi = 2$, 所以 $f = 1$ 。这种情况已是人们所熟悉的, 例如在 100°C 时, 水的饱和蒸汽压是一个大气压; 反之, 在一个大气压下, 水的沸腾温度一定是 100°C 。说明水的饱和蒸汽压与温度成一一对应关系。

对于三相体系, 由式(1-12a)可知, $f = 0$, 即没有自由度。它表示在这种体系中, 没有独立可变的参数。因此, 在图 1-5 中只有一个点, 这个点的状态是固定的, 称为三相点, 即点 O 。在三相体系中, 温度或压力的微小变化, 都会导致一相或二相的消失。

在吸收式制冷机中, 通常遇到的是二元溶液, 因此自由度

$$f = 4 - \Phi \quad (1-12b)$$

当二元溶液处于气-液二相平衡状态时, 相数 $\Phi = 2$, 因此它的自由度 $f = 2$, 说明有两个独立的参数, 或者说, 要确定处于气-液二相平衡的二元溶液的状态, 就必须知道两个独立的状态参数。这两个独立的参数, 一般是浓度与温度或浓度与压力, 当然, 也可以是温度和压力。

1.1.4 溶液的相平衡及状态变化过程

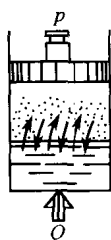


图 1-6 溶液的相平衡过程示意图

盛放在密闭容器中的溶液如图 1-6 所示。液相中的分子会自发地通过相的分界面转移到气相, 因而造成了蒸汽压。同时, 气相中的分子也会转移到液相。这样, 在物相之间就产生了质量的交换。最后必然会出现这样的状态, 就是从一相转移到另一相的速度恰好与相反方向的转移速度相等, 这时体系中各部分的浓度保持不变。这种状态称为相平衡状态, 简称相平衡。显然, 相平衡也是一种动态平衡。

在相平衡条件下, 与液态溶液中的浓度相对应, 在蒸汽中也有一个浓度, 称为液相的平衡浓度。

对于二元溶液, 由式(1-10)可得

$$x'_A = \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} \quad (1-13)$$

另一方面, 由式(1-11)可得

$$x''_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^\circ}{p} x'_A \quad (1-14)$$

这样, 在一定的总压 p 下, 如果给定某一个温度 t 值, 就可以得出相应的 p_A° 和 p_B° , 再按照式(1-13)和式(1-14)便可求得相应的 x'_A 和 x''_A 。如果给定一系列的溫度 t 值, 就可以得出相应的一系列 x'_A 和 x''_A 。由此便可绘制出等压情况下的平衡曲线, 如图 1-7 所示, 称为 $t-x$ 图。因为在纯组分时, 即 $x_A = 1$ 或 $x_A = 0$, 气相成分与液相成分是一致的, 所以曲线的两端分别相交于一点。图中, $t-x'_A$ 称为液相平衡曲线(饱和液体线); $t-x''_A$ 称为气相平衡曲线(饱和蒸汽线)。

如前面所述,沸点较低的组分在气相中的成分必然比与之共存的液相高,因此在 $t-x$ 图中,气相线总是在液相线的上面。显然,在图 1-7 中,鱼腹形部分的下面为液态区,上面为气态区,而中间鱼腹形则为气液共存的两相区。

如图 1-7 所示的平衡曲线是对某一个给定压力 p 而言的。改变给定压力的数值 (p', p'', \dots) 便可得到一系列的平衡曲线。将它们绘制在一起便构成了溶液的 $t-x$ 图。对于互溶的二元溶液来说,在不同压力下平衡曲线的形状基本上是一样的,但随着压力的提高,液相平衡曲线与气相平衡曲线趋于接近,而且两相的成分差 $x'' - x'$ 也越来越小。

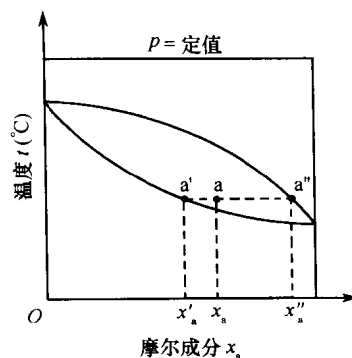


图 1-7 二元溶液的等压平衡曲线 $t-x$ 图

溶液的 $t-x$ 图确定了二元溶液压力、温度与成分之间的关系,可以用来确定溶液的状态。例如在图 1-7 中,压力为给定值 p 。当状态点在液态区时为过冷液体,在气态区时为过热蒸汽。在两相区时为气-液平衡的两相状态。在两相区内,溶液分为饱和液体及饱和蒸汽两个部分。例如对于状态 a ,其低沸点组分的成分为 x_a ,它是由成分为 x'_a 的饱和液体和成分为 x''_a 的饱和蒸汽组成的。

设溶液的摩尔数为 n ,液相部分的摩尔数为 n' ,气相部分的摩尔数为 n'' ,则低沸点组分的质量平衡式为

$$n'x'_a + n''x''_a = nx_a = (n' + n'')x_a$$

经移项整理后,可得

$$\frac{n''}{n'} = \frac{x_a - x'_a}{x''_a - x_a}$$

所以就可以根据成分差之比来确定气-液两相中摩尔数的比值。同理,如果应用溶液的 $t-\omega$ 图,即可利用浓度差之比来确定气-液两相的重量比。

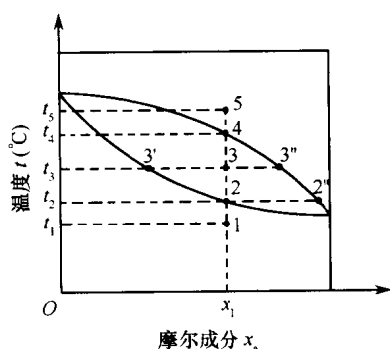


图 1-8 $t-x$ 图上的溶液状态变化过程图

$t-x$ 图还可用来研究溶液的状态变化过程。在工程上,常见的过程是定压下的蒸发过程和冷凝过程。设有一定量的二元溶液如图 1-8 所示,两种组分均具有挥发性,低沸点组分为溶质,其浓度为 x_1 ,处于过冷状态,在图中用点 1 表示。然后在保持压力 p 为定值的情况下,对溶液加热,如图 1-6 所示。在这种情况下,溶液的状态变化过程可以分成三个阶段。第一个阶段为液体加热阶段(在液体区内),溶液的温度不断升高,但始终保持单相且浓度不变,加入的热量仅用来消除溶液的过冷度。这个阶段温度达到 t_2 时结束。当温度到达 t_2 时溶液即成为饱和液体(状态 2),开始产生蒸汽,故 t_2 称为起始蒸发温度。从状态 2 开始进入第二阶段(在两相区内),溶液开始汽化,最初产生的

蒸汽,其成分为 x''_2 ,而剩余的饱和液体成分为 x'_2 。随着加热的继续,溶液中的蒸汽量不断增加,液相中的溶质浓度也不断增加,直到温度达到 t_3 时,溶液完全汽化,成为过热蒸汽(状态 5)。