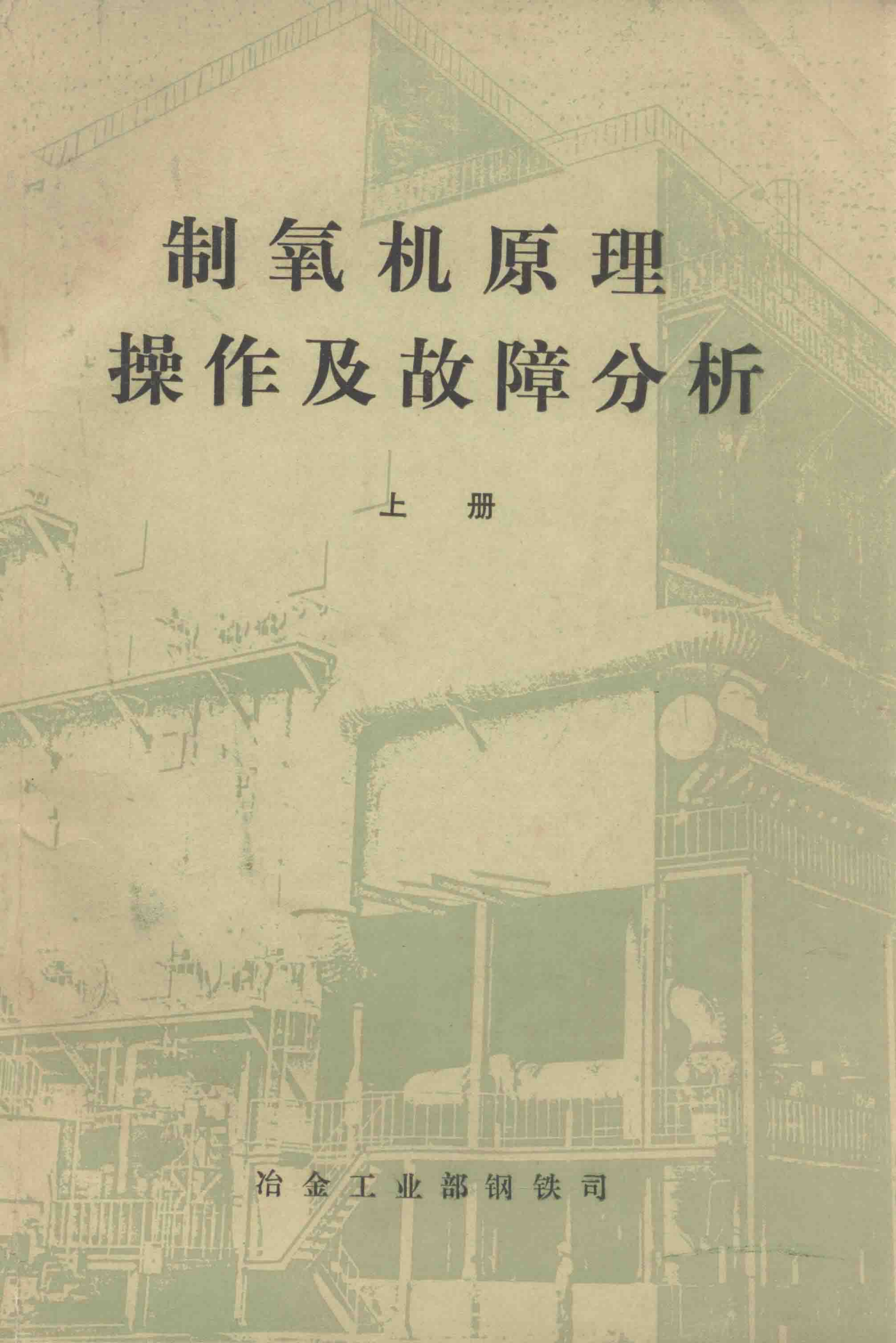




制氧机原理 操作及故障分析

上 册

冶金工业部钢铁司

制氧机原理 操作及故障分析

上册

薛裕根 刘杨程

李化治 王玉林

江苏工业学院图书馆
藏书章

冶金工业部钢铁司

一九八七年十二月 北京

前 言

本书系统地论述了制氧机的原理、操作及故障分析。既注重基础知识，又联系生产实践，並论述了制氧工艺及设备的有关专业知识。可供从事制氧专业设计、研究及现场工程技术人员参考，也可作为制氧工人、技术人员的培训教材及管理干部和大专院校有关专业师生的参考书。

本书由冶金部钢铁司组织有关人员编写，李桂田、包达时、徐志强、张和平同志参加了编审工作。书中第一、二、三、十章由薛裕根高级工程师编写，第四、九、章由李化治编写，第五、六、七、八章由刘扬程副教授编写。第十一章由李化治、王玉林高级工程师编写，可仲龄参加了审校，韩宝荣、钱红校对。

为方便读者，书中采用两种单位制，即工程单位制和国际单位制。

本书编写过程中得到了许多同行的帮助，並引用了许多专家的论著，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限、加之时间仓促，书中错误之处，望读者批评指正。

编者 1987.12.

冶金工业出版社

北京、县二十个十八武一

目 录

上 册

第一章 深度冷冻的热力学基础	(1)
第一节 气体的热力性质.....	(1)
第二节 热力学基本定律.....	(8)
第三节 空气的液化.....	(17)
第四节 空气的分离.....	(21)
第五节 深冷循环.....	(23)
第六节 空分流程的组织.....	(33)
第七节 全低压空分流程计算.....	(37)
第二章 传热基本原理及换热设备	(56)
第一节 传热基本原理.....	(56)
第二节 换热设备.....	(65)
第三章 空气净化原理	(104)
第一节 空气过滤器.....	(104)
第二节 化学法净除空气中的二氧化碳.....	(106)
第三节 切换式换热器中水份和 CO_2 自清除原理.....	(109)
第四节 吸附法清除水份、二氧化碳和乙炔.....	(130)
第四章 液态空气的精馏原理及设备	(144)
第一节 气液平衡.....	(144)
第二节 液态空气的精馏.....	(156)
第三节 单级精馏塔与双级精馏塔.....	(163)
第四节 双级精馏塔物料平衡和能量平衡.....	(168)
第五节 氧—氮二元混合物精馏过程的计算.....	(172)
第六节 精馏塔结构.....	(185)
第七节 全低压空分装置精馏组织.....	(192)
第五章 透平膨胀机	(197)
第一节 透平膨胀机在空分装置中的作用.....	(197)
第二节 透平膨胀机的工作原理及主要原件.....	(203)
第三节 透平膨胀机的损失和效率.....	(216)

第四节	透平膨胀机的调节方法、制动方法及其性能	(227)
第五节	透平膨胀机的结构	(233)
第六节	透平膨胀机在操作中要主意的几个问题	(238)
第七节	透平膨胀机的常见故障分析	(239)
第六章	活塞压缩机	(252)
第一节	活塞压缩机概论	(252)
第二节	单级活塞式压气机的组成及工作过程	(255)
第三节	活塞压缩机的排气温度、排汽量、功率及效率	(259)
第四节	多级压缩机及中间冷却器	(268)
第五节	无润滑压缩机	(271)
第六节	氧压机常见故障及防火	(285)
第七章	离心压缩机	(291)
第一节	离心压缩机工作原理及主要元件	(291)
第二节	离心压缩机工作轮叶片对气体做功	(292)
第三节	级的几个截面气体状态参数的变化	(301)
第四节	级内气体流动的能量损失	(306)
第五节	离心压缩机的性能曲线	(308)
第六节	离心压缩机组	(311)
第七节	离心压缩机的调节	(328)
第八节	空气压缩机的常见故障	(333)
第八章	液氧泵	(342)
第一节	液氧泵在制氧装置中的作用及分类	(342)
第二节	离心式液氧泵的基本工作原理与基本方程式	(343)
第三节	离心式液氧泵的结构及另件分析	(344)
第四节	液氧泵的密封	(346)
第五节	液氧泵的性能参数	(347)
第六节	液氧泵的操作中应注意的几个问题	(348)
第七节	液氧泵的常见故障及处理	(348)

第一章 深度冷冻的热力学基础

第一节 气体的热力性质

一、气体的基本状态参数

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，描写气体的状态的基本参数是温度，压力和比容。

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，温度越高，分子的热运动平均动能就越大。为了具体地确定分子热运动的数值，在工程上常用测温标尺有摄氏温标和热力学温标。

摄氏温标以 t [$^{\circ}\text{C}$] 表示，热力学温标以 T [$^{\circ}\text{K}$] 表示。

摄氏温标 t [$^{\circ}\text{C}$] 是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。低于冰点的温度，用负值表示，例如，在6大气压下，空气液化温度为 -173°C 。

实践证明， -273.16°C 是实际能够接近而不可能达到的最低温度。如果以 -273.16°C 为温度的起算点，就不会出现负温度，把 -273.16°C 叫作绝对零度。从绝对零度起算，温标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。

二种温标的关系是：

$$T = 273.16 + t \text{ [K]} \quad \text{通常简写为 } T = 273 + t \text{ K}$$
$$t = T - 273.16 \text{ [}^{\circ}\text{C]} \quad \text{或} \quad t = T - 273^{\circ}\text{C}$$

定量地测量温度的仪器有水银温度计，电阻温度计，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 氏温标，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，在计算温差时，不论是采用摄氏温标还是绝对温标，它们的数值是相同的。因此，不必进行换算。

例如，切换式换热器冷端空气出口温度为 -172°C ，返流污氮温度为 -175°C ，求冷端温差？

解： $\Delta t = -172 - (-175) = 3^{\circ}\text{C}$ ，即可代入有关工程计算中去。

2. 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。

单位面积上的作用力称为压力，压力的方向总是垂直于容器的内壁。

压力的单位采用帕斯卡；简写为 Pa 。

在工程上采用工程大气压，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。

除特别指明外，工程计算上用的大气压就是指工程大气压。

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的换算：

$$1 \text{ 物理大气压} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ 工程大气压} = 9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$$

测量压力的仪表所指示的压力往往是被测压力的绝对值与大气压力之差。

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高于当时大气压力值称为表压力。

容器内气体的实际压力比大气压力低时，其差值称为真空度。

$$\text{三者关系：} P_{\text{绝}} = P_{\text{表}} + P_{\text{大气}}$$

$$P_{\text{绝}} = P_{\text{大气}} - P_{\text{真空度}}$$

由于用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。

例：已知上塔底部压力为 $0.46 \times 10^5 \text{ Pa}$ [表]；上塔下部阻力为 $1.96 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，中部阻力为 $5.88 \times 10^3 \text{ Pa}$ ，上部阻力为 $4.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ ，求上塔顶部压力为多少？已知主冷中液氧高度为 1.8 米，液氧重度为 $\gamma = 1123 \text{ kg/m}^3$ ，则液氧底部压力为多少？如果用四溴乙烷液面计来测液氧面高度，已知四溴乙烷的重度 $\gamma_{\text{四}} = 2960 \text{ kg/m}^3$ ，则液面计的读数为多少？

$$\text{解：上塔顶部压力应是：} P_{\text{顶}} = P_{\text{底}} - (P_{\text{下阻}} + P_{\text{中阻}} + P_{\text{上阻}}) = 0.46 \times 10^5 \text{ Pa} - 0.304 \times 10^5 \text{ Pa} = 0.156 \times 10^5 \text{ Pa} \quad [\text{表}]$$

$$\text{液氧底部压力应为：} P = P_{\text{底}} + \gamma \cdot h$$

$$= 0.658 \times 10^5 \text{ Pa} \quad [\text{表}]$$

$$\text{四溴乙烷液面计测液氧面时，四溴乙烷液面计高度 } h_{\text{四}}:$$

$$h_{\text{四}} = \frac{\gamma}{\gamma_{\text{四}}} \cdot h = \frac{1123}{2960} \cdot 1.8 = 0.69 \text{ (米)}$$

3. 比容

单位重量气体所具有的容积称为比容，用符号 v 表示，单位为 m^3/kg ，如 G 公斤气体占 V 米³的容积，则该气体比容为 $v = V/G \text{ m}^3/\text{kg}$ ，反之单位容积中气体的重量，称为气体的重度，以 γ 表示，则 $\gamma = G/V \text{ kg/m}^3$ ，比容和重度互为倒数，即 $v = 1/\gamma$ 或 $\gamma = 1/v$ 。

在说明气体的比容或重度时，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重度。在标准状态下（压力为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，温度为 0°C 时）气体的比容与重度分别以 v_0 与 γ_0 表示。

除温度压力、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，尤其焓和熵在空分设备计算中经常用到，这在后面陆续予以介绍。

二、理想气体的基本定律——气体状态方程

气体的基本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. 在一定温度下，气体在各状态下的压力 P 与比容 v 成反比，即：

$$Pv = \text{常数，或 } P_1 v_1 = P_2 v_2 = \dots$$

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。

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

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, 即:

$P/T = \text{常数}$, $P_1/T_1 = P_2/T_2 = \dots\dots\dots$

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, 其分子不具有体积, 可以完全作弹性质点, 分子间无作用力。

实际上, 自然界不存在理想气体, 但是当气体的压力不太高 (与大气压相比), 温度不太低 (与该气体的液化温度比) 时, 可近似看作理想气体, 为此氧气, 氮气, 空气等在压力不太高, 温度不太低时可作理想气体看待。

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。

设图中某种气体由状态 1 (P_1, v_1, T_1) 变化到状态 2 (P_2, v_2, T_2) 求二状态下各参数间关系。

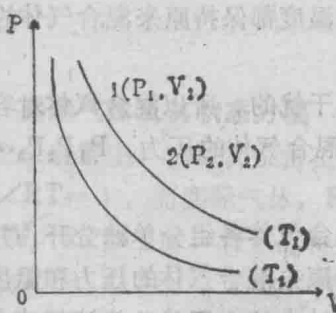


图 1-1 等温线

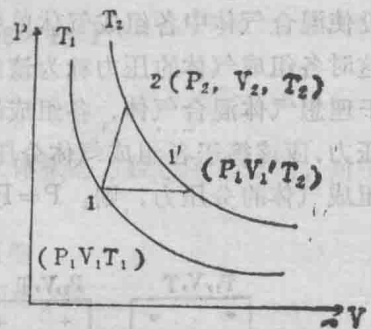


图 1-2

设先由状态 1 等压变化到状态 1' (P_1, v_1', T_2) 则有:

$$v_1/T_1 = v_1'/T_2$$

然后由 1' 等温变化到状态 2 (P_2, v_2, T_2) 则有

$$P_1 v_1' = P_2 v_2$$

消去 v_1' 得: $P_1 v_1/T_1 = P_2 v_2/T_2$ 或 $Pv/T = \text{常数}$

如用 R 表示这个常数, 则理想气体状态方程为 $Pv = RT$

式中: P —气体的绝对压力 Pa

v —气体的比容 m^3/kg

T —气体的绝对温度 $[\text{K}]$

R —气体常数 $[\text{kgm}/\text{kg} \cdot \text{C}]$

因为 $v = V/G$, 则 $PV = GRT$, 式中 G 为气体的重量, V 为体积。

对于一种气体, 不论在何种状态下 R 值是不变的, 但不同的气体, 具有不同的 R 值, 如空气 $R = 29.3 \text{ kgm}/\text{kg} \cdot \text{C}$, 氧气的 R 值为 $26.5 \text{ kgm}/\text{kg} \cdot \text{C}$, 氮气的 R 为 $30.3 \text{ kgm}/\text{kg} \cdot \text{C}$, 各种气体的 R 值可查图表。

三、混合气体的性质

干空气的组成(容积百分数)如表1—1:

表1—1

组 分	体 积 %	组 分	体 积 %
氧O ₂	20.93	二氧化碳CO ₂	0.03
氮N ₂	78.03	其 它	0.078
氩Ar	0.932		

混合气体的性质,取决于组成混合气体的各组份的含量。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处理,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。应当注意,在蓄冷器和板式冷端;空气不能按理想气体处理。

1. 分压力和分容积

假设使混合气体中各组成气体单独分开,并使容积和温度都保持原来混合气体的容积和温度,这时各组成气体的压力称为该组成气体的分压力。

对于理想气体混合气体,各组成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,应该等于各组成气体分压力的总和。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: $P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$ 。

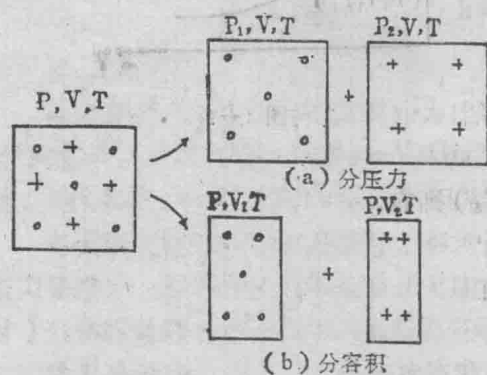


图 1—3

假设把混合气体各组份单独分开,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就称为该组成气体的分容积。

设V为混合气体总容积, $V_1 V_2 \dots V_n$ 为各组成气体分容积。则上述条件下, $V = V_1 + V_2 + \dots + V_n$ 。

分压力与分容积的图示:对理想气体,在温度不变下,可写出如下关系式: $P_i V = P V_i$,

$$P_i = (V_i / V) P = Y_i P$$

$$\text{或 } Y_i = V_i / V = P_i / P$$

当混合气体总压力一定时,组成气体的分压力与其体积成份成正比,或者说,各组成气体的体积成份等于它的分压力与总压力之比。

2. 重量百分数与容积百分数

混合气体的组成一般用重量百分数与容积百分数来表示。

重量百分数—混合气体中某一组成气体的重量占混合气体总重量的百分比。

设各组成气体的重量分别为 G_1, G_2, G_3 ,则混合气体的总重量为:

$$G = G_1 + G_2 + G_3 \text{ 即 } G_1 / G + G_2 / G + G_3 / G = 1$$

$G_1 / G, G_2 / G, G_3 / G$ 就是各组成气体的重量百分数。

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: $V = V_1 + V_2 + V_3$, 即 $(V_1/V = Y_1, V_2/V = Y_2, V_3/V = Y_3)$, $Y_1 + Y_2 + Y_3 = 1$, Y_1, Y_2, Y_3 就是各组成气体的容积百分数。

例 1, 湿空气中水份含量一般为 $(0.5 \sim 4)\%$, 若湿空气的总压力为 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$, 则蒸气的分压力为多少?

解: 蒸气分压力 $P_{\text{水蒸气}} = Y_{\text{水蒸气}} \cdot P$

$$= (0.5 \sim 4)\% \cdot 1.01 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$= (0.505 \sim 4.04) \times 10^3 \text{Pa}$$

例 2, 空气的压力为 $0.98 \times 10^5 \text{Pa}$, 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, G_1 表示空气中 CO_2 的重量, 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: $P_1 V = G_1 R_1 T$
 $P V_1 = G_1 R_1 T$

$$\therefore P_1 V = P V_1 \quad \text{即 } P_1 = V_1 / V \cdot P$$

V_1 / V 即为空气中 CO_2 的容积百分数, 所以

$$P_1 = 0.03\% \times 0.98 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$= 29.4 \text{Pa}$$

四、实际气体及其状态方程

在空分装置中, 机器、设备在低温下工作, 理想气体状态方程已不再适用。对于理想气体, $P_0 / RT = 1$, 而实际气体, $P_0 / RT \neq 1$ 。

当 $P_0 / RT > 1$ 时, 表示这种气体比理想气体难压缩。

$P_0 / RT < 1$ 时, 表示这种气体比理想气体容易压缩。

图中所示几种气体, 当温度为 288°K 时, 在不同压力下的 P_0 / RT 值。

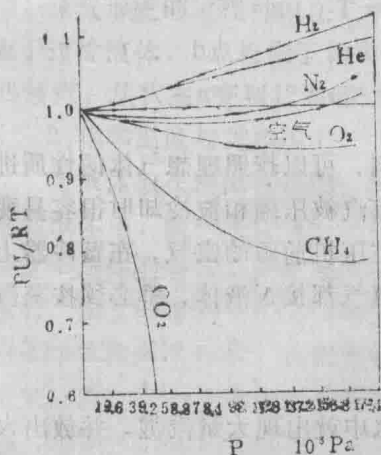


图 1—4 真实气体情况

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愈大, 例如, 氮在 0°C 和压力为 $98 \times 10^5 \text{Pa}$ 时, 与理想气体的偏差还不显著, 但在 -100°C 和压力为 $98 \times 10^5 \text{Pa}$ 时, $P_0 / RT \approx 0.7$ 偏差很大。

经大量实验, 实际气体在压力不太高, 温度比液化温度高得多时, 它的比容很大, 分子本身体积和相互间分子吸引力均可忽略, 这实际气体可看作理想气体, 并符合理想气体状态方程, 当气体压力相当高时, 由于气体分子本身的体积与气体的容积相比已不能忽略, 当温度相当低 (接近液化温度), 压力相当高时, 由于分子间距离缩小, 分子之间相互作用力相应增大。此时气体容积的大小, 不仅与外部压力有关, 而且与内部分子力的作用有关, 如果分子间的作用力为引力, 则实际气体比理想气体易于压

缩, 如果分子间的作用力为斥力, 则实际气体比理想气体难于压缩。

压力和温度的变化还伴随着气体分子的聚合和分解, 所谓聚合就是几个气体分子组成一个复合分子, 分解就是将复合分子分成单个分子, 当温度不变, 压力增加或压力不变温度降低时, 分子发生分解, 表现为气体较理想气体难压缩。

当压力和温度同时变化时, 气体分子是聚合还是分解, 要看这种气体离液化温度的远近, 并看此时是压力起主要作用还是温度起主要作用。一般说来, 当压力比较低, 温度比较高时, 分子的聚合分解作用都很微弱, 所以实际气体接近理想气体。

实际气体与理想气体既然不同, 对理想气体状态方程应予修正。工程上一个简便修正法是通过实验求出修正系数 z , 即:

$$PV = ZRT$$

式中: Z ——称压缩性系数, 根据气体所处不同状态, Z 可能等于1, 大于1, 或小于1, 其值可由图表查得。

例: 已知膨胀机喷咀出口处空气压力 $P_1 = 2.715 \times 10^5 \text{ Pa}$

温度 $T_1 = 101.4^\circ \text{K}$, 求重度?

$$\text{解: 重度 } \gamma = 1/V, V = \frac{ZRT}{P}$$

由 P_1, T_1 查得 $Z = 0.941$, 空气 $R = 29.3 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ \text{C}$

$$\therefore \gamma_1 = P/ZRT = 2.715 \times 10^5 / 9.8 \times 0.941 \times 29.3 \times 101.4 = 9.92 \text{ kg/m}^3$$

若按理想气体计算, 则

$$\gamma_0 = P/RT = 2.715 \times 10^5 / 9.8 \times 29.3 \times 1.014 = 9.33 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{误差 } \Delta P = \frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma} = \frac{0.59}{9.92} = 6\%$$

五、蒸气

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, 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, 在空分中, 只有在空压机前后的空气, 在蓄冷器上部的氧、氮气可作为理想气体处理, 进出空分塔的空气、氧氮气都接近液体, 都必须按蒸汽性质来处理。

1. 蒸气的形成

在 $0.98 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下, 当水的温度升高到 100°C 时, 水中就出现大量汽泡, 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, 水温不会再高, 但有更多的蒸气蒸发出来, 一直把水蒸发干, 任何液体只有在一定温度时, 才能沸腾。

液体沸腾时的温度叫沸点或称饱和温度。

在1大气压下, 水的沸点是 100°C (373K), 液氧的沸点是 90K , 液氮沸点是 77K , 液氢沸点是 20.4K 。

相反，水蒸气冷却时，在 100°C 时凝结成水，氧气在 90K 凝结成液氧，氮气在 77K 凝结成液氮，因此沸点也即冷凝温度。

现以液氧为例介绍蒸汽的形成，图示有 1kg 液氧，压力为 $0.98 \times 10^5 \text{Pa}$ ，开始温度为 83K ，低于沸点，称之为过冷液体，比沸点低的温度值称为过冷度。

对过冷液氧等压加热，液氧温度上升，到 90K （即沸点），这时的液氧称饱和和液氧。

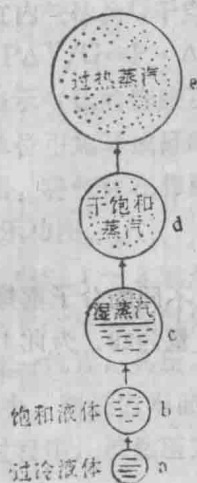


图 1—5 蒸汽形成简图

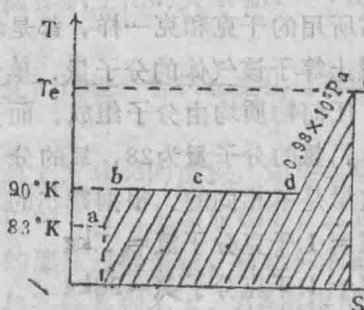


图 1—6 蒸汽形成的 $T-S$ 图

继续对饱和液体加热，液氧开始沸腾，产生氧蒸汽——称为饱和蒸汽。这时液氧温度不变，所加热量全部转变为液体分子逸出液相所需的能量，这种饱和液体和饱和蒸汽共存的状态为湿蒸汽。继续加热到全部液体变为蒸汽时的蒸汽称为干饱和蒸汽。再加热蒸汽温度上升，成过热蒸汽比干饱和蒸汽温度高出的数值称过热度。

蒸汽形成的过程可以在 T 为纵座标， S 为横座标的 $T-S$ 图上清楚地表示出来，图中 a 点相应于过冷液体， b 点相应于饱和液体， c 点相应于湿蒸汽， d 点相应于干饱和蒸汽， e 点相应于过热蒸汽，从状态 a 变到状态 e 所吸收的热量可以用 a 、 b 、 c 、 d 、 e 曲线下的面积表示。

2. 饱和温度与饱和压力

当液体放在密闭容器中，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气化或蒸发，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，液化速度决于空间中蒸汽分子的密度，亦即决定于空间中这种蒸汽之分压力。如空间中别无其它气体，则这种蒸汽的分压力也即液面上的总压力。到某一状态时，汽化与液化速度相等，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，这种蒸汽称为饱和蒸汽，蒸汽的压力称为饱和压力，温度称为饱和温度。

如果温度升高，则汽化速度加快，空间中蒸汽密度亦将增加，当增达某一完全确定的数值时，将重新建立动态平衡。此时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，另一较高之饱和温度亦必对应于另一较高的饱和压力，这由物质的性质决定。

在冷凝蒸发器中, 就3200空分为例, 其氧侧压力 $1.47 \times 10^5 \text{ Pa}$, 若作为纯氧, 其沸点温度为 94 K 。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 94 K 温度冷凝。我们知道在 $0.98 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 氮的冷凝温度是 77 K , 为使它的冷凝温度提高到 96 K , 氮侧压力应提高到 $5.78 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

冷凝蒸发器传热温差决定了下塔压力。

第二节 热力学基本定律

一、摩尔与热功当量

1. 摩尔

摩尔与日常所用的千克和克一样, 都是表示气体重量的单位。

摩尔在数量上等于该气体的分子量, 单位为克。

我们知道, 任何物质均由分子组成, 而分子有一定重量, 并且不同的分子重量也不同。氢的分子量为2, 氮的分子量为28, 氧的分子量为32, 空气的分子量为29。为此1摩尔的不同物质, 它的重量是不相同的, 根据摩尔的定义可知:

$$1 \text{ 千摩尔氢} = 1 \text{ 千克分子氢} = 2 \text{ kg}$$

$$1 \text{ 千摩尔氮} = 1 \text{ 千克分子氮} = 28 \text{ kg}$$

$$1 \text{ 千摩尔氧} = 1 \text{ 千克分子氧} = 32 \text{ kg}$$

$$1 \text{ 千摩尔空气} = 1 \text{ 千克分子空气} = 29 \text{ kg}$$

$$1 \text{ 摩尔氢} = 2 \text{ g}$$

$$1 \text{ 摩尔氮} = 28 \text{ g}$$

$$1 \text{ 摩尔氧} = 32 \text{ g}$$

$$1 \text{ 摩尔空气} = 29 \text{ g}$$

实验发现, 1克分子的任何气体, 在相同的温度和压力下, 它们所占的体积都相等。在 0°C 和 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 1摩尔的任何气体所占的体积均等于 22.4 升 。用摩尔作气体重量单位后, 要换算成体积(标准米³)就很方便。

摩尔容积, 类似升, 米³一样, 也是气体的体积单位。

1摩尔重的气体所占的容积称为摩尔容积。

设1千克重的气体所占容积是 $U (\text{ m}^3/\text{kg})$, 而1千摩尔气体的重量是 u 千克, 那么1千摩尔气体所占容积为 $u \cdot U (\text{ m}^3/\text{kmol})$ 。

一切理想气体, 在标准状态下(0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)的千摩尔容积为 22.4 标米^3 , 即 $uU_0 = 22.4 \text{ m}^3/\text{kmol}$ (注脚, 表示标准状态)。

例如标准状态下氧的比容 $U_0 = 0.7 \text{ m}^3/\text{kg}$

$$\text{标准状态下氧的千摩尔容积 } uU_0 = 32 \times 0.7 = 22.4 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$\text{标准状态下氮的比容 } U_0 = 0.8 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{标准状态下氮的千摩尔容积 } uU_0 = 28 \times 0.8 = 22.4 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$\text{标准状态下氩的比容 } U_0 = 0.561 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{标准状态下氩的千摩尔容积 } uU_0 = 39.94 \times 0.561 = 22.4 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

可见, 不同气体在标准状态下的摩尔容积都相同。

2. 功

功是能量变化的一种度量。其数学式为功=力×距离。

压缩气体推动活塞作功 ΔL 等于气体对活塞的作用力 F 与活塞移动的距离的乘积 ($\Delta X \cdot F$)。即 $\Delta L = F \cdot \Delta X$

若活塞上压力为 P ，活塞面积为 A ，则

$$\Delta L = F \Delta X = P \cdot A \cdot \Delta X = P \cdot \Delta V$$

ΔV 为气体膨胀增加的体积。

若气缸内气体为 G 千克，则每千克气体作的功为

$$\Delta L = P \Delta V / G = P \cdot \Delta U$$

上式表示气体的膨胀功可按压力与比容变化的乘积来计算。

功的单位用焦耳或瓦时。1 KWh = 3.6 MJ

示功图：将气体在膨胀或压缩过程中，压力随体积变化的关系用 $P-V$ 座标图示，称 $P-V$ 图为示功图。

图中，曲线1~2就是表示了压力随体积的变化过程。称状态变化过程曲线，它表示活塞在不同位置所对应的气体压力。

在任意位置，其压力 P ， P 与 ΔV 的乘积在图上为 $abcd$ 的面积，如果 ΔX 取得很小，即 ΔV 变化很小，则长方形面积与过程曲线下面积 ab 、 cd 可近似地看成相等，这说明，在整个膨胀和压缩过程中，虽然压力在变化，但对一微小的膨胀过程来说，可近似看成压力不变，它所得的结果与实际差别不大， ΔX 取得越小，越接近实际，如将整个膨胀过程分成若干个小过程，对每个小过程而言，近似地看成压力不变，按上述 $\Delta L = P \Delta V$ 计算每一小过程的膨胀功，然后再加起来，则可求得总的膨胀功。在示功图上，就是用若干个长方形面积代替过程曲线下的面积，小过程分得越细，求得的总功越接近实际，这在数学上叫积分法。采用积分法求得的膨胀功就是过程曲线下的面积，如果气体的体积不变（或比容不变）即使气体的压力变化，示功图上该过程为一垂直线，过程曲线下的面积为0，则表示气体没有作功。

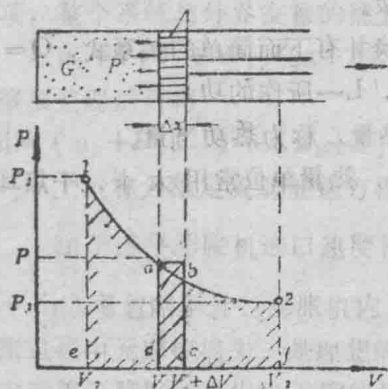


图 1—7

3. 热量与冷量

热量是物体内部分子所具有能量变化的一种度量，

如果分子运动的动能增加，反映出温度升高。

工程上用焦耳或瓦时作为度量热量的单位。

1 千克水温度升高 1℃ 所吸收热的热量为 4.18 千焦耳。

1 克水温度升高 1℃ 所需的热量为 4.18 焦耳。对 1 千克其它物质，温度升高 1 度所需的热量与水不相等，如一千克空气在一定压力下，温度升高 1℃ 约需 1.003 千焦耳的热量。不同物质温度升高 1℃ 所需的热量不同，工程上常用比热来说明物质的这一特性。

1 千克物质温度升高 1℃ 所需的热量叫该物质的重量比热，用字母 C 表示，其单位为 $\text{KJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ 。

用比热来计算某一过程的吸热量或放热量较为方便，如，对 G 千克物质，比热为 C ，温度由 t_1 升到 t_2 ，其吸热量为：

$$Q = G \cdot C(t_2 - t_1) \text{ 千焦耳}$$

应当指出，气体的比热并非常数，而与温度、压力有关，例如空气在 $0.98 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， -100°C 时比热为 $0.936 \text{ KJ/kg}^\circ\text{C}$ ；在 $11.76 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， -160°C 时的比热为 $1.271 \text{ KJ/kg}^\circ\text{C}$ ；即在压力高，温度低时比热值有所增加。

可逆式换热器中，空气从 30°C 降到 -172°C ，比热已不再是常数，应求出其平均值。

热容量：重量与比热的乘积 ($G \cdot C$) 称为热容量。热容量越大，温度变化一度所吸收或放出的热量越多，在选择蓄冷器填料时，希望它的热容量尽可能大，以缩小装置尺寸。

热量与功从能量观点上讲有相同的性质，既然功可用示功图表示，那末热量与工质状态变化的关系是否可以用同样的座标图来说明呢？以 T 为纵座标，以 S 为横座标画出工质状态变化过程曲线，曲线 T 的面积代表过程状态变化中的吸热量(或放热量)，为此类似于示功图的示热图确实存在。见图 1—8：

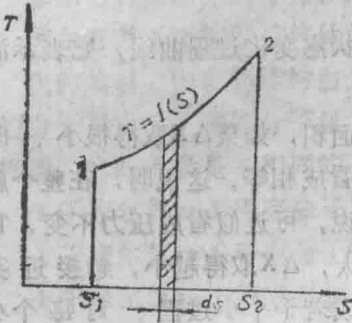


图 1—8

制冷量，为了获得并维持低温，将热量自低温排至外界，这部分热量，习惯上称为冷量。在理想情况下，透平膨胀机绝热膨胀做功是依靠工质内部减少的能量。工质内部减少的能量就等于膨胀机对外的制冷做功，其值我们称为膨胀机的制冷量。若每千克气体通过膨胀机对外做功为 L_0 千焦耳/千克，则制冷量即为 L_0 千焦耳/千克。

热量与功都是与工质状态变化的过程有关的物理量，两者都不是工质的状态参数。

热量和功可以相互转换并有下面简单的关系式： $Q = AL$ ，式中 Q —消耗的热量， L —所作的功， A —与单位功相当的热量，称为热功当量。

在工程计算中，功的单位常用公斤·米、马力·时和 瓩 时，热量单位常用大卡，千焦耳等则有：

$$1 \text{ 马力} = 75 \text{ 公斤} \cdot \text{米} / \text{秒}$$

$$1 \text{ 瓩} = 102 \text{ 公斤} \cdot \text{米} / \text{秒} = 1.39 \text{ 马力}$$

$$1 \text{ 马力} \cdot \text{时} = 270000 \text{ 公斤} \cdot \text{米}$$

$$1 \text{ 瓩} \cdot \text{时} = 367200 \text{ 公斤} \cdot \text{米}$$

$$1 \text{ 马力} \cdot \text{时} = 632 \text{ 大卡}$$

$$1 \text{ 瓩} \cdot \text{时} = 860 \text{ 大卡}$$

又有：

$$1 \text{ 大卡} = 427 \text{ 公斤} \cdot \text{米}$$

$$1 \text{ 瓩} \cdot \text{时} = 860 \text{ 大卡}$$

$$1 \text{ 大卡} = 4.18 \text{ 千焦耳}$$

$$1 \text{ 瓩} \cdot \text{时} = 3.6 \text{ 兆焦耳}$$

二、热力学第一定律、内能与焓

人类经长期实践总结，发现“功和热能相互转化，热可以变成功，功也可以变成热。一定量的热消失时，必定产生一定量的功，消耗一定量的功时，必定出现与之对应的一定量的热，这就是热力学第一定律。

实际上，热和功的相互转化总是要通过某种工质，即热和功的转化过程中，工质的能量

也是改变的，只是热和功转换时数量上一定守恒。

功和热互相转化时，伴随着工质状态的变化，而工质由分子组成，其内部分子的不停运动而具有动能，工质分子间有作用力存在而具有位能。工质内部的动能和位能之和称为工质的内能。

因为分子的动能取决于工质的绝对温度，分子的位能取决于分子间平均距离，即工质的比容。为此，工质的内能与工质的温度及比容有关，当工质状态变化时，内能也发生变化，所以内能也是状态参数。通常用符号 u 表示内能，用 Δu 表示内能的变化。

下面以膨胀机为例说明功与热的能量转换及守恒。

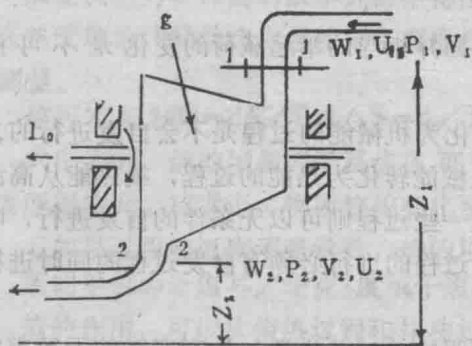


图 1-9

设图示透平膨胀机处于稳定流动情况，当 1 kg 状态为 P_1, U_1, T_1 的工质以速度 W_1 流入膨胀机的进口截面 1—1 时，带入系统的能量有工质的动能 $\frac{W_1^2}{2g}$ 千焦耳/千克。工质位能 Z_1 千焦耳/千克，工质内能 u_1 千焦耳/千克，以及从后面工质获得的推动功 $P_1 U_1$ 千焦耳/千克，当工质以速度 W_2 流出膨胀机时，状态变为 P_2, U_2, T_2 带出膨胀机的能量为 $W_2^2/2g, Z_2, u_2, P_2, U_2$ 等

项，整个系统与外界交换的热量为 q ，对外作功 L_0 则根据能量转化与守恒定律得：

$$u_1 + P_1 U_1 + W_1^2/2g + \Delta Z_1 + q = u_2 + P_2 U_2 + W_2^2/2g + Z_2 + L_0$$

移项整理后可得

$$q = (u_2 + P_2 U_2) - (u_1 + P_1 U_1) + \frac{1}{2g} (W_2^2 - W_1^2) + (Z_2 - Z_1) + L_0$$

上式称为稳定流动能量方程式的一般形式。

由于透平膨胀机进口速度相差不多，所以 $(\frac{W_2^2}{2g} - \frac{W_1^2}{2g}) \approx 0$ ；进出口位能差 $(Z_2 - Z_1)$ 可忽略不计。膨胀机内过程进行很快，可认为膨胀机与外界来不及热交换，假定膨胀过程中无摩擦损失。是理想的绝热过程，所以 $q=0$ ，为此，在绝热条件下，膨胀机对外作功等于膨胀机进出口工质能量的减少。

当 1 千克工质流入膨胀机时。它的内部的能量以及从后面工质获得的流动功 $P U$ 都带进了膨胀机，而 $u, P U$ 都是工质的状态参数，为工程实际计算方便，我们引入一个新的状态参数，用符号 i 表示，令 $i = u + P U$ 。

i 表示 1 千克工质流进或流出系统时所带的总能量。

稳定流动能量方程式的一般形式可改写成

$$q = (i_2 - i_1) + \frac{1}{2g} (W_2^2 - W_1^2) + (Z_2 - Z_1) + L_0$$

理想绝热条件下，透平膨胀机对外作功等于进出口的焓差，即：

$$L_0 = i_1 - i_2$$

三、热力学第二定律、熵

1. 热力学第二定律

热力学第一定律说明了能量的传递和转化时的数量关系，两个温度不同的物体间有

热量传递时，第一定律说明了某一物体所失去的热量必定等于另一物体所得到的热量。但并未说明究竟谁传给谁，在什么条件下方能传递以及过程将进行到何时为止。

当热能和机械能互相转换时，第一定律也只说明了两者之间在数量上的当量关系，而并未说明转化的方向、条件及深度。

克劳修斯于1850年提出了完整的热力学第二定律：

“热不可能自发的、不付代价的从一个低温物体传给另一个高温物体。”

浦朗克对热力学第二定律是这样描述的：

“只冷却一个热源而举起载荷的循环发动机是造不成的”。也即，“不可能制成第二类永恒永动机”。

达尔文这样说：“自然界，全部的效果是冷却热源并相当的举起载荷的变化是不可能的”。

综上所述、热能从低温传向高温的过程或热能转化为机械能的过程是不会自发进行的。要使它们成为可能，必须同时有其它一些过程，如机械能转化为热能的过程，或热能从高温传向低温的过程，或工质膨胀的过程同时进行。后面一些过程则可以无条件的自发进行，叫做自发过程。前面一些过程叫作非自发过程，非自发过程的进行必须有自发过程的同时进行为其条件。

上述第二定律的各种说法都是用热力学方法即宏观方法，从生活和生产实践的无数事实中得出的。它的正确性由它本身以及从它得出的无数推论都与实际相符而得以论证，究其原因，至今尚不能用宏观方法加以说明，随着科学发展，用统计热力学方法即微观的方法分析分子热运动规律，可以阐明自发过程的不可逆性的物理本质。

2. 熵

前面已讲到五个物质的状态参数，即温度、压力、比容、内能、焓，熵也是一个状态参数。

自然界许多现象都有方向性，即向某一个方向可以自发地进行，反之则不能。热量只能自发地从高温物体传给低温物体，高压气体会自发地向低压方向膨胀，不同性质的气体会自发地均匀混合，一块赤热的铁会自然冷却，水会自发地从高处流向低处，……它们的逆过程则均不能自发进行。这种有方向性的过程，我们称之为“不可逆过程”。

不可逆过程前后的两个状态是不等价的，但用什么量能说明它们的不等价性呢？

理论和实践证明，熵可以用来度量不可逆过程前后两个状态的不等价性。

现以节流过程和膨胀过程为例加以说明

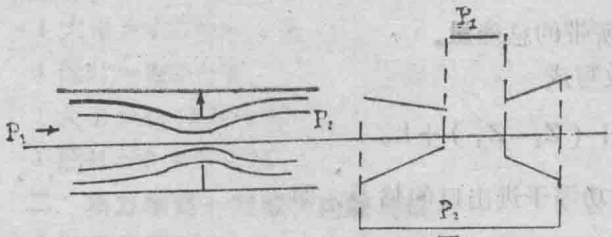


图1—10

图1—11

图示，如果空气通过节流阀和膨胀机时，压力均从 P_1 降到 P_2 ，在理想情况下，两个过程均可看成是绝热过程，但是，由于节流过程没有对外作机械功，压力降完全消耗在节流阀的摩擦，涡流及气流撞击损失上，要使气流自发的从压力低处（ P_2 ）反向流至压力高处（ P_1 ）是不可能的，因此它

是一个不可逆过程。对膨胀机而言，膨胀机叶轮对外作功，使气体的压力降低，内部能量减少，在理论情况下，如果将所作出的功用压缩机加以收回，则仍可以将气体由 P_2 压缩至 P_1 ，