

# 课程讲课教案

## 1 绪论

### 1.1 制冷的定义

要点:

- (1) 人工方法
- (2) 被冷却对象温度
- (3) 过程

实现制冷需要有补偿过程即有能量输入。  
用热力学第二定律说明内在本质原因。

制冷温度范围划分:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{普冷: } > 120K \\ \text{深冷 (低温): } > 120 \text{ --- } 0.3K \\ \text{超低温: } < 0.3K \end{array} \right.$

掌握术语: 制冷剂、制冷量  
制冷循环  
制冷机、制冷设备  
制冷装置

### 1.2 研究内容、应用和发展

- 内容: (1) 方法——机理——循环: 热物理过程  
(2) 制冷剂: 热物理性质、物理化学性质  
(3) 制冷机械与设备: 原理——性能——设计

要点: 研究目的意义

课外学习  
应用: 生活、生产、科研  
发展历史

## 2 制冷方法

### 2.1 物质相变制冷

要点: 基本概念: (1) 物质集态:

- (2) 相变
- (3) 潜热

相变制冷:  $\left. \begin{array}{l} \text{液体蒸发} \\ \text{固体融化升华} \end{array} \right\} \text{吸热效应——制冷}$

#### 2.1.1 固体相变冷却

- (1) 冰冷却: 熔点:  $0^{\circ}C$ 、潜热  $335kJ/kg$

- (2) 冰盐冷却:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{冰融化吸热} \\ \text{盐溶液吸热} \end{array} \right.$

冰盐种类  $\rightarrow$  制冷温度  $\leftarrow$  冰盐浓度

- (3) 干冰冷却:

固态  $\text{CO}_2$ : 三相点:  $-56.6^\circ\text{C}$ ,  $0.52\text{MPa}$

三相点上吸热融化, 下吸热升华, 常压升华温度  $-78.5^\circ\text{C}$ 。

### 2.1.2 液体蒸发制冷

汽化吸热  $\rightarrow$  制冷

要点: 循环的基本原理:

- ① 气液平衡  $\rightarrow$  饱和状态

$p \leftrightarrow t$  对应

- ②  $\left. \begin{array}{l} \text{保持低温低压下蒸发 (汽化)} \\ \text{保持高温高压下冷凝 (凝法)} \end{array} \right\} \text{四个过程}$

- ③ 增压、降压

实现循环方式多样

- (1) 蒸气压缩式制冷:

要点 ① 系统基本组成: 四个部件+冷剂

- ② 工作过程

③ 压缩机作用: 增压, 循环动力

④ 膨胀阀作用: 降压, 控制流量

⑤ 耗能: 机械能, 电能

- (2) 蒸气吸收式

要点: ① 系统组成  $\left\{ \begin{array}{l} \text{设备、工质对} \\ \text{工作回路} \left\{ \begin{array}{l} \text{冷剂回路} \\ \text{溶液回路} \end{array} \right. \end{array} \right.$

- ② 工作过程

③ 热压缩概念

④ 耗能: 热能

- (3) 蒸气喷射式制冷:

要点: ① 系统组成: 喷射器, 工质泵

② 工作过程: 循环 T—S 图

③ 循环的热力分析:

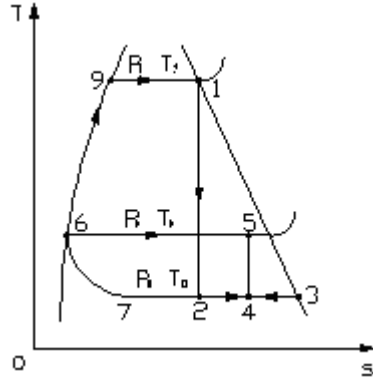
④ 制冷剂:  $\text{H}_2\text{O}$ 、R 等

⑤ 能耗: 热能

描述循环性能的指标: 制冷量, 锅炉热负荷

冷凝器热负荷，泵功  
喷射系数，循环热平衡

详解 T-S 图



(4) 吸附制冷

要点: 1) 制冷原理: a、固体吸附剂吸附冷剂蒸汽作用, b、吸附能力  $\propto t \uparrow$ , c、周期冷却与加热吸附剂形成吸附和解吸 (脱附)

2) 吸附机理  $\left\{ \begin{array}{l} \text{物理吸附} \\ \text{化学吸附} \end{array} \right.$

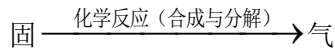
3) 工质对

①物理吸附制冷:

- 1) 沸石 (铝硅酸盐矿物) + 水
- 2) 系汽组成: 吸附床 + Con + Eva
- 3) 间歇式制冷
- 4) 连续制冷: 多吸附器连续作用  
循环制冷速率  $\propto$  吸附床传热传质特性 (改善措施)

②固—气热化学制冷 (反应法)

1) 固气化学吸附: 氯化物与氨的反应热现象



2) 单效液体蒸发吸附循环: 见参考教材 P20

3) 工质对: 氯化钡 ( $\text{BaCl}_2$ ) + 氨 ( $\text{NH}_3$ )

系气组成与工作过程:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{分解/冷凝过程} \\ \text{合成/蒸发过程} \end{array} \right.$

固—气相平衡图: (见参考教材 P20)

## 2.2 电磁声制冷

2.2.1 热电制冷:

要点: 西贝克效应

温差电制冷（半导体），热电效应（帕尔帖效应）：
 

}	两种材料	}	冷热节点
	电回路		
	直流电		

**注意：**热电效应强度  $\propto$  材料的热电势

热电制冷元件（热电偶）：P 型+N 型半导体，连接铜线式铜片  
 热电堆：并联式串联多个热电偶

### 2.2.2 磁制冷

**要点：**磁热效应的物理意义

**补充知识：**

磁感应强度：表示磁场强弱和方向的物理量：

$$B = \frac{F}{Il} \quad F \text{——受力, } l \text{——导线长度, } I \text{——电流强度}$$

磁场强度：H

磁导率  $\mu$ ：B=  $\mu$  H

磁矩：

磁熵：

课外自习：

1. 低温磁制冷
2. 高温磁制冷

### 2.2.3 声制冷

**要点：**

热声效应：热能与声能之间相互转换现象

声波传播时会产生压力波动，位移波动，温度波动，当其与固体边界相遇，相互作用而有能量之转换。

课外自习：

## 2.3 气体涡流制冷

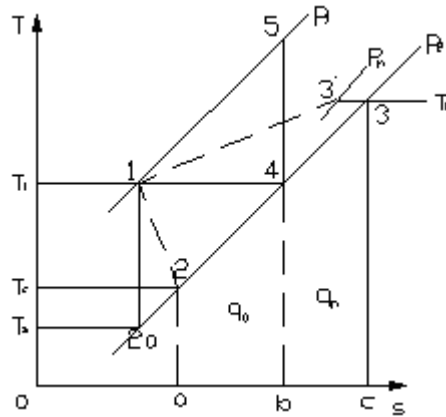
2.3.1 原理：1.2 方法，使压缩气体产生涡流运动并分离成冷、热两部分，冷气流去制冷。

工作介质：空气、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>

涡旋（流）管：构成

2.3.2 工作过程：高压室温气体  $\xrightarrow[\text{(压力能} \rightarrow \text{速度能)}]{\text{等熵膨胀}}$  ..... 冷热气流分离

**详解**工作过程的 T—S 图：



### 2.3.3 制冷计算

涡流管的冷却效应:  $\Delta T_C = T_1 - T_C$

等熵膨胀强度效应:  $\Delta T_S = T_1 - T_S$

冷却效率:  $\eta_C = \frac{\Delta T_C}{\Delta T_S}$

涡流管加热效应:  $\Delta T_h = T_h - T_1$

制冷量:  $q_o = c_p \Delta T_c$                        $Q_o = q_{mc} \cdot q_o$

制热量:  $q_h = c_p \Delta T_h$                        $Q_h = q_{mh} \cdot q_h$

质量平衡、能量平衡可应用于过程, 则:  $Q_o = Q_h$

## 3 单级蒸气压缩式制冷

### 3.1 可逆制冷循环

#### 3.1.1 制冷的热力学原理

**要点:** ① 逆向循环  $\rightarrow$  制冷循环

① 热源、热汇概念

② 制冷循环的热力学本质: 能量补偿实现热量转移: 低温热源至高温热汇

③ 逆向循环  $\left\{ \begin{array}{l} \text{制冷} \\ \text{制热} \end{array} \right\}$  能量转换关系 见图 3-1

描述循环性能的参数 (指标): 热泵、制冷机、热泵型制冷机

$$COP = \frac{\text{收益能量}}{\text{补偿能量}}$$

$$COP_R = \frac{Q_o}{E} \qquad COP_H = \frac{Q_h}{E}$$

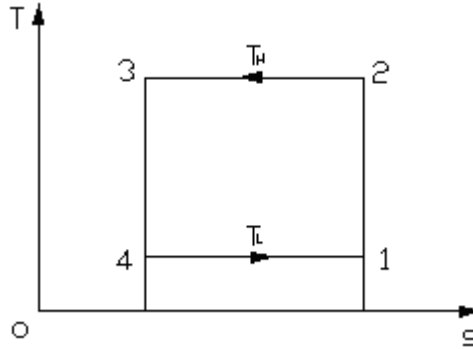
**重点理解**

关系式:  $COP_H = COP_R + 1$  (有条件才成立)

制冷系数, 供热系数 (热泵系数)

循环效率 (热力完善度):  $\eta = COP / COP_C$

**3.1.2 逆卡诺制冷循环:**



循环构成及工作过程:

循环中的能量转换关系:

热力学第一定律应用

循环的性能系数:  $COP_C = \frac{Q_0}{W} = \frac{T_C}{T_H - T_L} = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1}$

分析其特性: ①, ②, ③, 注意应用:  $\frac{\partial COP_C}{\partial T_L}$  的讨论

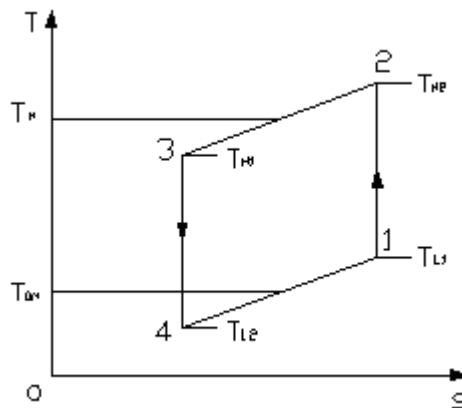
**要点:** COP,  $\eta$  的特点、区别与联系

**3.1.3 劳伦茨循环**

**要点:** 条件是热源热汇是变温的

制冷剂吸、放过程也是变温的

循环构成:



条件: 任何过程无传热温差  
等熵压缩与膨胀过程。

可逆劳化茨循环的性能系数:

$$\text{放热量: } q = \int_3^2 T ds = T_m (S_2 - S_3)$$

$$\text{吸热量: } q_0 = \int_4^1 T ds = T_{om} (S_1 - S_4)$$

$T_m$ 、 $T_{om}$  平均变量温差

输入功:  $w = q - q_0$

$$COP = \frac{q_0}{w} = \frac{T_{om}}{T_m - T_{om}}$$

### 3.2 单级蒸汽压缩式制冷理论循环

要点:

3.2.1 循环系统组成与工作过程

- 1、系统: 四部件+Pipe+R
- 2、工作过程:

单级蒸汽压缩: 一次性压缩  $p_0 \rightarrow p_k$

3.2.2 制冷剂的状态图

热力状态参数:  $p$ 、 $T$ 、 $v$ 、 $s$ 、 $h$

(1) 压—焓图:

图的结构特性: 一点、两线、三区、五态

等值线族: 等  $t$ 、 $p$ 、 $v$ 、 $s$ 、 $h$ 、 $x$

临界点: 在临界温度以上, 物态只能以汽相存在

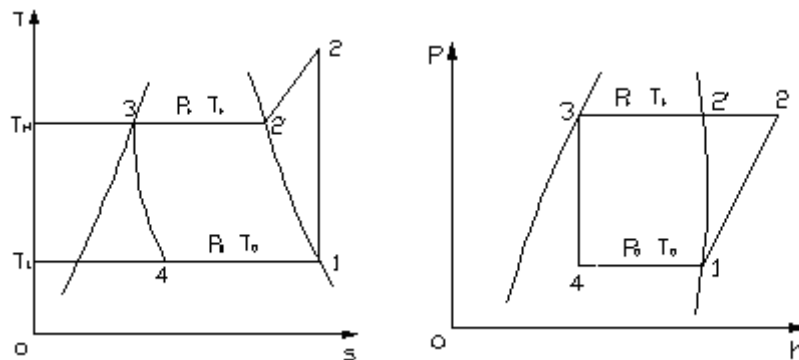
(2) 温—焓图:

3.2.3 理论循环: (饱和循环)

1、理论循环的假定: (见参考教材 P69) 五条

2、理论循环在状态图上的描述:

(见参考教材 P70)



3、循环特性:

循环各过程包括: 功、热转换与交换

应用热力学第一定律（开口系）

循环特性指标：

**要点：** 单位质量概念

- (1):  $q_0$
- (2):  $q_{zv}$ : 压缩机吸气
- (3):  $w$      **单位: kJ/kg, kJ/m<sup>3</sup>**
- (4):  $w_v$
- (5)  $q_k$
- (6) 压比:  $\pi$  (压机)
- (7) 排气温度:  $T_2$
- (8) COP
- (9)  $\eta$

**注意点：**

对于某一制冷剂采用理论循环分析可知：

- ①系统压力水平   ②压机工作条件   ③制冷能力   ④经济性

制冷机性能指标：

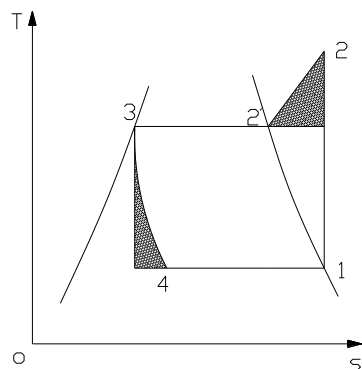
$\Phi_0$  (kw)     $P(w)$     COP     $q_{vh}(m^3/s)$  压缩机理论输气量

(1) 制冷循环量:  $q_m = \frac{q_{vh}}{v_1}$      kg/s

(2)  $\Phi_0 = q_0 \cdot q_m = q_{vh} \cdot q_{zv}$      kw

(3)  $P = q_m \cdot w = q_{vh} \cdot w_v$      kw

(4)  $COP = \frac{\Phi_0}{P} = \frac{q_0}{w}$



4、理论循环的意义：（见参考教材 P73 表 3—1）

- (1) 不可逆性：不可逆损失
- (2) 循环指标与温度及制冷剂物性有关

- ①实际循环的基准与参照，   ②用于评价制冷剂

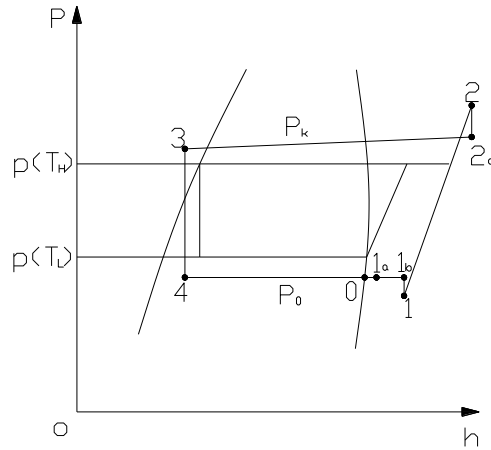
### 3.3 单级蒸汽压缩式制冷的实际循环

### 3.3.1 实际循环：

#### 1、实际工作存在的影响因素：

- ① 有传热温差 （外部条件）
- ② 非饱和态 （内部条件）
- ③ 流动阻力，及散热损失
- ④ 非等熵压缩

#### 2、实际循环的状态图



#### 3、实际循环的工作过程：

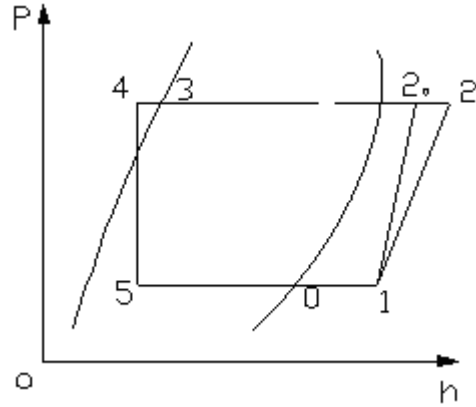
- ① 蒸发过程：4——0——1a
- ② 吸气过程：1a——1b——1：过热
- ③ 压缩过程：吸热压缩（熵增），放热压缩（熵减）
- ④ 排气过程：2——2a
- ⑤ 冷却凝结过程：2a——3：过冷
- ⑥ 节流过程：3——4：绝热

#### 4、实际循环的简化

为工程设计方便，做如下简化

- (1) 忽略冷凝器蒸发器中压降，以压缩机排气压力作冷凝压力（或排气压力减去压降后），以压缩机吸气压力作蒸发压力（或吸气压力加上吸气压降），认为  $T_0$ ， $T_k$  为定植。
- (2) 压缩过程简化为有损失的简单压缩过程。
- (3) 节流为等焓过程

简化后的实际循环 P—h 图：



循环性能指标:

$$q_0 = h_1 - h_2 \quad q_2 = \frac{q_0}{v_1} \quad w_0 = h_{2a} - h_1$$

$$q_k = h_2 - h_4 \quad w_i = \frac{w_0}{\eta_i}$$

指示比功: 因非等焓及阻力损失  
 $\eta_i$ : 压缩机指示效率

### 3.3.2 各种实际因素对循环的影响

#### 1、液体过冷:

概念: 过冷

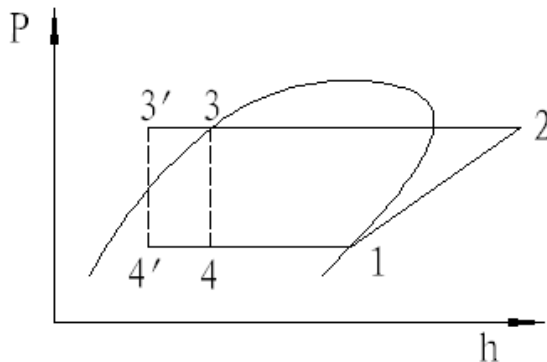
$$\text{过冷度: } \Delta T_g = T_3 - T_{3'}$$

过冷循环:

$$\Delta T_g = T_3 - T_{3'} \quad , \quad \Delta h = h_3 - h_{3'} = c' \Delta T_g$$

过冷循环与饱和循环对比: 见 P75, 表 3-2。

$$\Delta T \uparrow \rightarrow q_0, q_{zv}, COP \uparrow$$



**难点：**思考书上过冷度对不同冷剂的影响情况

实现过冷的方法：

- (1) 利用冷凝器
- (2) 利用增加过冷器
- (3) 利用回热

过冷状态 3' 点比焓的确定：

$$h_{3'} = h_3 - c' \Delta T g$$

or :  $h_{3'} = h_s(T_{3'})$

2、吸气过热：

**概念：**过热，

过热循环的 P-h 图

过热度：  $\Delta T_r = T_{1'} - T_1$

有用过热：

无用（有害）过热：

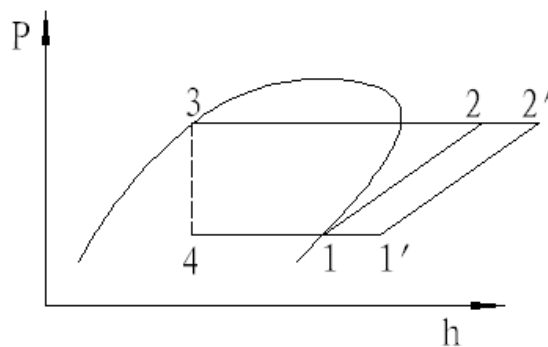
(1) 无用过热时的循环对比：

见表 3-3， 结论：有害

(2) 有用过热对比：

见表 3-4， 结论：  $q_0 \uparrow, w_0 \uparrow$   
 $q_{zv}, COP$  不确定

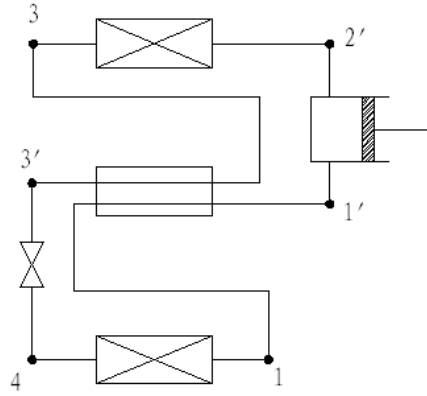
有用过热是否使  $q_{zv}$ ，  $COP$  增加取决于制冷剂性质，



增加幅度与过热度大小有关。

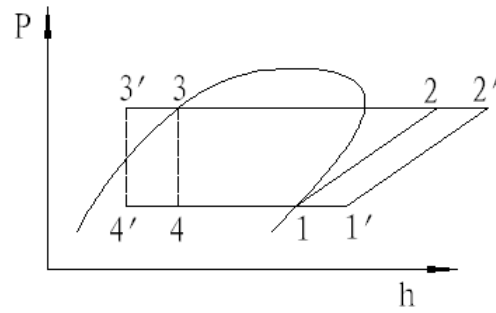
见图 3-14, 3-15。

3、回热（循环）：



系统组成及工作过程。

回热器，气—液热交换器



回热循环的性能指标：

① 回热器热平衡

$$h_3 - h_{3'} = h_{1'} - h_1 = h_{4'} - h_4$$

②  $q_0 = h_1 - h_{4'} = h_{1'} - h_4$

与理论循环对比，其等价于用有用过热循环与理论循环对比，前者的结论适用。

蒸发温度低的制冷机适合采用回热。

4、管管压力损失及热交换

(1) 吸气管：  $\left\{ \begin{array}{l} \text{吸热：有害（保温）} \\ \text{阻力：降低吸气压力} \end{array} \right.$

(2) 排气管：  $\left\{ \begin{array}{l} \text{放热：有利（不保温）} \\ \text{阻力：提高排气压力} \end{array} \right.$

(1) 高压液管：  $\left\{ \begin{array}{l} \text{吸或放热} \\ \text{阻力：降低阀前压力} \end{array} \right.$

(2) 低压液管：  $\left\{ \begin{array}{l} \text{吸热} \\ \text{阻力：提高出口压力} \end{array} \right.$

5、压缩机不可逆过程

压缩机损失:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{功率损失} \rightarrow \text{耗功} \uparrow \\ \text{容积损失} \rightarrow \text{输气量} \downarrow \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} Q \downarrow \\ COP \downarrow \end{array} \right.$

**概念:**

(1) 指示功:  $w_i$  直接用于气体压缩

指示功率:  $\eta_i = w_0 / w_i'$

轴功:  $w_s$  输入到主轴上的比功

机械功率:  $\eta_m = w_i / w_s$

输入电功:  $w_e$  电机输入功

电机功率:  $\eta_{m0} = w_s / w_e$

压缩机容积功率:  $\lambda = q_{vs} / q_{vh}$  实际输气量  $\text{m}^3/\text{s}$ , 理论输气量

(输气系数)

6、相变传热不可逆的影响:

存在传热  $\Delta t$ , 使:  $T_k, P_k \uparrow, T_0, P_0 \downarrow$

$\rightarrow \pi \uparrow, q_0 \downarrow, q_{zv} \downarrow, \lambda \downarrow \rightarrow w_0 \uparrow \rightarrow COP \downarrow, Q \downarrow$

3.3.3 单级蒸汽压缩式制冷机的热力计算

热力计算目的: 为了系统部件设计或选型提供依据

计算内容 : ① 确定计算工况  
② 计算实际循环特性  
③ 计算制冷机性能和换热的各负荷

计算方法与步骤:

- ① 确定制冷系统, 工质
- ② 确定制冷温度、冷却介质温度, 制冷量  $Q$  或压缩机理论输气量
- ③ 确定循环工况: 确定P-h图 循环

$$T_k = T_H + \Delta T_K, T_0 = T_L - \Delta T_0$$

$$T_{1'} = T_k + \Delta T_r, T_{3'} = T_3 - \Delta T_L$$

**注意点:** 吸气温度  $T_1$  是否考虑无用过热视情况而定。

换热温差的选取: 水冷冷凝器:  $\Delta T_k = 4 \sim 6 \text{ K}$

风冷冷凝器:  $\Delta T_k = 10 \sim 14 \text{ K}$

冷却液体的蒸发器:  $\Delta T_0 = 3 \sim 5 \text{ K}$

冷却空气的蒸发器： $\Delta T_0 = 8 \sim 10 \text{ K}$

④ 计算实际循环特性：

确定进出口各设备制冷剂热力状态参数

(由图、表、物性计算程序)

计算各项性能指标

注意点：各效率的确定

⑤ 制冷机性能及设备热负荷计算

$$q_{vs} = \lambda \cdot q_{vh}$$

$$q_m = q_{vs} / v_1$$

$$\phi_0 = q_m \cdot q_0 = q_{vs} \cdot q_{zv}$$

$$p_i = q_m \cdot w_i$$

$$p_k = q_m \cdot w_k$$

$$p_e = q_m \cdot w_e$$

$$COP = \phi_0 / p_e \text{ (封)}$$

$$COP = \phi_0 / p_k \text{ (开)}$$

$$\phi_K = q_m \cdot q_K$$

$$\phi_G = q_m \cdot q_G$$

$$\phi_H = q_m \cdot q_H$$

计算示例见 P86~88。

**习题：**

- 1、一台制冷量为 50KW 的活塞式制冷机（开启式）冷却介质温度为 32℃，被冷却物温度为 -10℃，制冷剂为 R22，采用回热循环，吸气温度为 0℃，试进行制冷机的热力计算。（取  $\eta_i = 0.8$ ， $\eta_m = 0.92$ ， $\lambda = 0.75$ ）
- 2、一房间空调器 KC-25（Q=2500W）制冷循环工况为：蒸发温度  $t_0 = 7.2^\circ\text{C}$ ，冷凝温度  $t_k = 54.4^\circ\text{C}$ ，过冷温度：46℃；蒸发器出口温度：15℃，压缩机吸气温度：35℃，试进行热力计算。（R22， $\eta_i = 0.9$ ， $\eta_m = 0.95$ ， $\eta_e = 0.95$ ， $\lambda = 0.85$ ）

**3. 4 制冷机变工况特性**

**重点：**

- 1、工况变化对制冷剂性能的影响

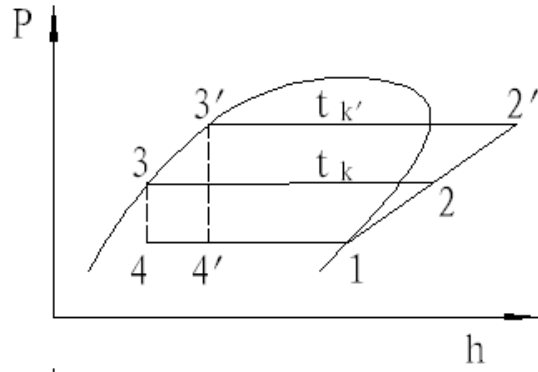
要点：工况参数： $T_0$ ， $T_k$ ， $T_1$ ， $T_3$ ， $\phi_0$ ， $p$ ， $COP \propto$  工况参数。

外部参数：热源、热汇即冷却介质，被冷却物温度参数，流量参数。

外部参数 → 内部参数（工况）

- (1)  $T_k$  变化的影响：

以饱和循环为例，由 p-h 图说明



当  $t_k \uparrow \rightarrow t_{k'}$ :

循环:  $12341 \rightarrow 1'2'3'4'1$

循环特性变化:

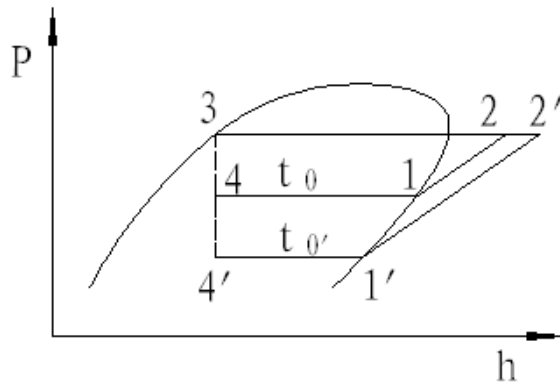
$$t_k \uparrow \rightarrow w_0 \uparrow, q_0 \downarrow, \pi \uparrow, t_2 \uparrow, COP \downarrow$$

制冷机性能变化:

$$t_k \uparrow \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \pi \uparrow \rightarrow \lambda \downarrow \rightarrow q_{vs} \downarrow (= \lambda \cdot q_{vn}) \rightarrow q_m \downarrow \rightarrow \\ q_0 \downarrow \rightarrow \\ q_m \downarrow, w \uparrow \rightarrow p = q_m \cdot w \text{ 不定} \\ COP \downarrow \end{array} \right\} \phi_0 \downarrow$$

(2)  $t_0$  变化的影响:  $t_0 \rightarrow t_0'$

循环:  $12341 \rightarrow 1'2'3'4'1$



循环特性变化:

$$t_0 \downarrow \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} v_1 \uparrow, \pi \uparrow, T_2 \uparrow \rightarrow w_0 \uparrow, q_0 \downarrow, q_{sv} \downarrow \\ v_1 \uparrow, w_0 \uparrow \rightarrow w_v = w_0 / v_1 \text{ (由此式不确定)} \end{array} \right.$$

对此, 用理想气体压缩过程分析, 有:

$$w_0 = \frac{K}{K-1} p_0 \cdot v_1 \left[ \left( \frac{p_K}{p_0} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right]$$

$$w_v = \frac{w_0}{v_1} = \frac{K}{K-1} p_0 \left[ \left( \frac{p_K}{p_0} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right]$$

当  $p_K$  一定, 对于某一制冷剂,  $K$  一定

$$\therefore w_v = f(p_0)$$

对该式求导, 且:  $\left( \frac{dw_v}{dp_0} \right)_{p_k} = 0$ ,  $w_v$  取得极值

条件是:  $\pi^* = (p_K / p_0)_{w_p} = \max = K^{\frac{K}{K-1}}$

当  $t_k(p_k)$  一定,  $T_0 \downarrow \rightarrow p_0 \downarrow \rightarrow \pi \uparrow$ ,

当  $\pi < \pi^*$  时,  $w_v \uparrow$

当  $\pi = \pi^*$  时,  $w_v = w_v \max$

当  $\pi > \pi^*$  时,  $w_v \downarrow$

对于大多数制冷剂:  $\pi^* \approx 3$

制冷机性能变化:  $t_0 \downarrow \rightarrow \phi_0 \downarrow, COP \downarrow, p$  同上  $w_v$

### 3.4 采用混和制冷剂的单级蒸气压缩式制冷循环

#### 3.4.1 理论循环:

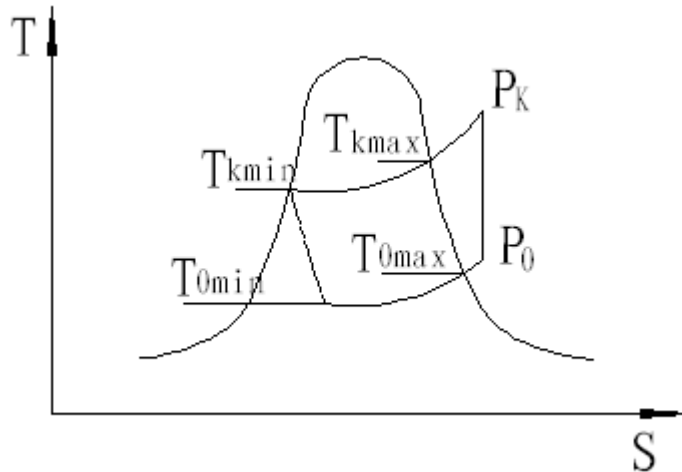
循环假设: ① 忽略流阻损失, 和成分变化

② 吸、放热过程为定压, 节流等焓压缩, 等熵

对于共沸混合物, 其循环情况与纯质相同;

对于非共沸混合物, 由相变变温特点, 可用劳伦茨循环作为理想化的基准循环。

对二元混合物的制冷循环, 可表示为 T-S 图上,



### 3.4.2 实际循环

与纯质循环类似要考虑实际因素。

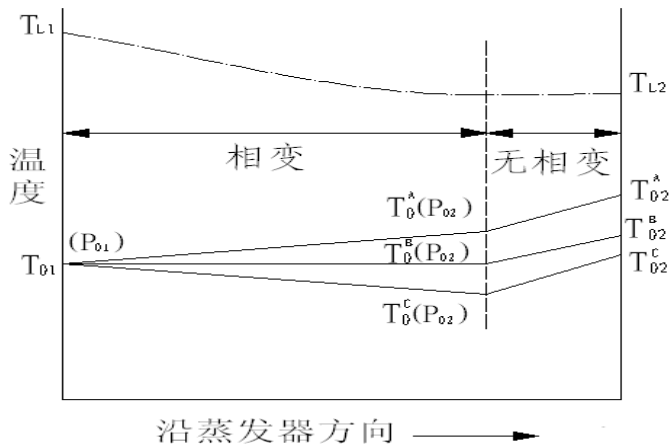
特别考虑 { 相变温度滑移  
两器中温度分布  
分流中成分改变

1、蒸发器中制冷剂温度的实际分布 设定压蒸发时的温度滑移  $\Delta T_G$ ，使得

蒸发器入口处： $T_{01}$

蒸发器出口处： $T_{02}$

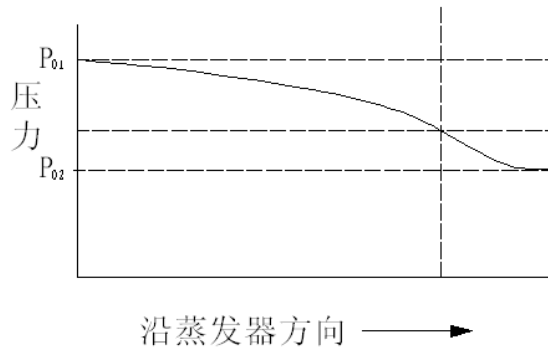
制冷剂沿程压降， $\Delta P \rightarrow$  出口蒸发温度改变  $\Delta T$ ，两种效应是综合影响的，相叠加的结果，造成蒸发器中制冷剂温度的实际分布三种可能的情况：



A:  $\Delta T(\Delta P) \gg \Delta T_G$

B:  $\Delta T(\Delta P) = \Delta T_G$

C:  $\Delta T(\Delta P) \ll \Delta T_G$



2、成分偏移

定压相变时，气、液相成分在变，不等于充注时的成分。

实际中造成成分偏移的原因：P114

## 4 制冷剂

### 4.1 概述

制冷剂分类  $\left\{ \begin{array}{l} \text{纯质} \\ \text{混合物} \end{array} \right.$  ,  $\left\{ \begin{array}{l} \text{无机物} \\ \text{氯化物} \\ \text{碳氢化合物} \end{array} \right.$  ,  $\left\{ \begin{array}{l} \text{天然} \\ \text{合成} \end{array} \right.$

1、命名：据 IS00817 制冷剂编号规定

R 数字或字母

① 无机物：R7 ( ) ( )

② 氟利昂和烷烃：

其分子式： $C_m H_n F_x Cl_y Br_z$

$C_m H_{2m+2}$

R(m-1)(n+1)(x)B(z)

③ 共沸混合物：R5 ( ) ( ) （按命名先后顺序）

④ 非共沸混合物：R4 ( ) ( ) （按命名先后顺序）

2、制冷剂的选用

考虑因素：① 制冷性能

② 实用性

③ 环境可接受性

### 4.2 制冷剂的性质

3、热力性质：

$p, t, v, h, s, c_p, c_v, k, a$

① 饱和蒸气压与温度关系

② 临界温度

③ 粘性，导热性和比热容

4、环境影响指数

(1) 臭氧衰减指数 ODP: 物质气体逸散到大气中对臭氧破坏的潜在影响程度。以 R11 的臭氧平衡影响做基准（为 1），其他则相比于 R11。

(2) 温室影响指数 (GWP): 对大气变暖的直接潜在影响程度；以 CO<sub>2</sub> 的温室影响做基准（为 1）。

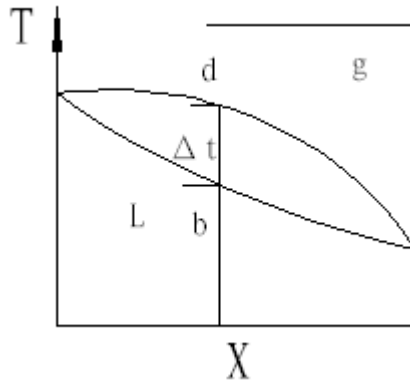
5、物理化学性质（见参考教材 P93）

### 4.3 混和制冷剂

要点：

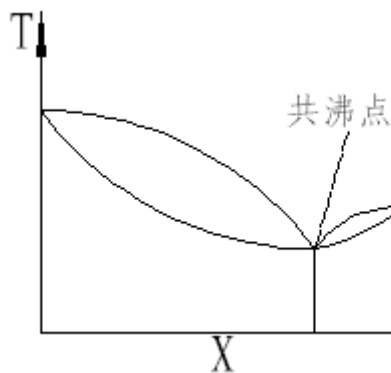
混合物的 T-x 相图，定压下相变时的热力特征：

(1) 非共沸混合物：相变温度滑移： $\Delta T = t_d - t_b$



定压下，蒸发与冷凝要变温。

(2) 共沸混合物：



定压下，蒸发与冷凝不变温

(3) 近共沸混合物

$\Delta T$  很小

概念：分馏，精馏

混合物制冷剂的特点

#### 4.4 实用的制冷剂

**要点：**※ 近年由于涉及臭氧层的损耗情况，为了能显示制冷剂元素的组成，知道是否含有氯 (Cl) 或溴 (Br) 等消耗臭氧的元素，因此制冷剂命名符号中，用组成元素符号代替字母 R，方法是：C-碳，F-氟

B-溴，

C-氯，H-氢

则符号有：CFC-含氯，氟，碳的完全卤代烃

HCFC-含氯，氟，碳的不完全卤代烃

HFC-含氯，氟，碳的天然卤代烃

HC -碳氢化合物

臭氧层：位于地球表面上空 10-50Km 的区域内，为平流层占 80% (和位于 10Km 以下，为对流层，占 15%)

前者吸收大部分太阳辐射紫外线，可避免其危害地表生物。

制冷剂扩散到平流层中，在紫外线照射下，分解出氯原子，其促成臭氧 ( $O_3$ ) 分解成氧原子 ( $O_2$ )，造成臭氧层衰减。

温室效应：地球周围的  $CO_2$  和水蒸气可使太阳短波辐射穿过，而加热地球，但拦截地球发射的长波热辐射，会使地表气温达到平衡温差 (入射能量与反射能量处于平衡时)

大气的这种保温作用称之为~  
 $\text{CO}_2$ —称为温室气体，还包括，甲烷， $\text{NO}_2$ ，制冷剂，温室气体过度排放后，增强地球温室效应，导致全球变暖。

$$A: \Delta T(\Delta P) \pi \Delta T_G$$

$$B: \Delta T(\Delta P) = \Delta T_G$$

$$C: \Delta T(\Delta P) \phi \Delta T_G$$

## 5 多级蒸气压缩制冷循环

单级压缩在常温冷却条件下，能获得的低温程度有限，受压比和排气温度制约。

当  $T_H$  ( $T_K$ ) 一定， $T_L$  ( $T_0$ ) 下降就会使得  $\pi \uparrow$ ， $t_2 \uparrow$ 。

对于往复式压缩机有如下影响：

1、因有余隙容积，当  $\pi \uparrow$  时，会使  $\lambda \downarrow \rightarrow 0$

2、 $\eta_i \downarrow \rightarrow \phi_0, COP \downarrow$

3、 $T_2 \uparrow \rightarrow$  超过允许值

一般基于经济性和可靠性考虑，对氟机  $\pi \leq 10$ ，氨机  $\leq 8$ ，对于回转式容积压缩机，主要影响是  $t_2$ ；对于离心式，单级压比  $\leq 3-4$

解决单机压缩的问题即采用分级压缩，中间冷却：即多级压缩后可完成总压的要求，在每一级压缩可使压比减小，并在压缩后进行排气冷却，可使在一级压缩的排气温度降低。

见表 3-13

### 5.1 两级压缩制冷的循环形式

过程：压缩两个阶段。  $P_0 \rightarrow P_m, P_m \rightarrow P_k$

中间冷却  $\begin{cases} \text{完全冷却} \\ \text{不完全冷却} \end{cases}$

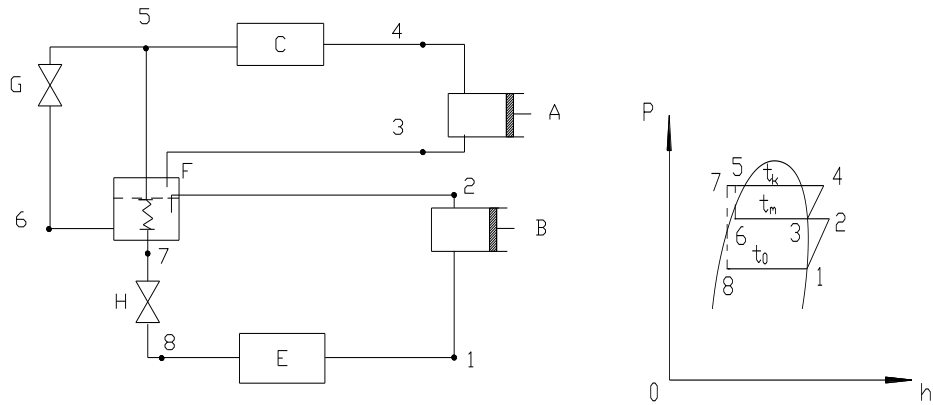
节流过程  $\begin{cases} \text{一次节流: } P_k \rightarrow P_0 (T_k \rightarrow T_0) \\ \text{二次节流: } P_k \rightarrow P_m, P_m \rightarrow P_0 (T_k \rightarrow T_m, T_m \rightarrow T_0) \end{cases}$

有四种基本循环形式：见表 3-14，F3-34

### 5.2 两级压缩制冷的系统流程与循环分析

1、一次节流中间完全冷却的两级压缩制冷循环

(1) 系统流程及循环的  $p-h$  图，见 F3-35



(2) 工作过程:

**要点:** 中间冷却器的作用 高压级吸由三部分

中间冷却器端差:  $\Delta t_F = t_7 - t_m = 3 - 5^\circ C$

(3) 热力计算: 假定已知制冷量  $\phi_0$

单位制冷量  $q_0 = h_1 - h_7$

比功  $w_0 = h_2 - h_1$

低压级制冷剂流量:  $q_{m,D} = \phi_0 / q_0$

低压级制冷剂耗功率:  $P_{k,D} = q_{m,D} \cdot w_D / \eta_{kD}$

低压级输气量: 实际:  $q_{vs,D} = q_{m,D} \cdot v_1$

理论:  $q_{vh,D} = q_{vs,D} / \lambda_D$

高压级比功:  $w_G = h_4 - h_3$

高压级流量: 可由中间冷却器热平衡确定

质量平衡:  $q_{m,G} = q_{m,D} + q_{m6} = q_{m6} + q_{m7}$

$q_{m7} = q_{m,D}$

热平衡:  $q_{m,D} \cdot h_2 + q_{m,D} h_5 + (q_{m,G} - q_{m,D}) \cdot h_6 = q_{m,G} h_3 + q_{m,D} h_7$

所以  $q_{m,G} = q_{m,D} (h_2 - h_7) / (h_3 - h_6)$

高压级耗功率:  $P_{k,G} = q_{m,G} W_G / \eta_{k,G}$

高压级输气量: 实际:  $q_{vs,G} = q_{m,G} v_3$

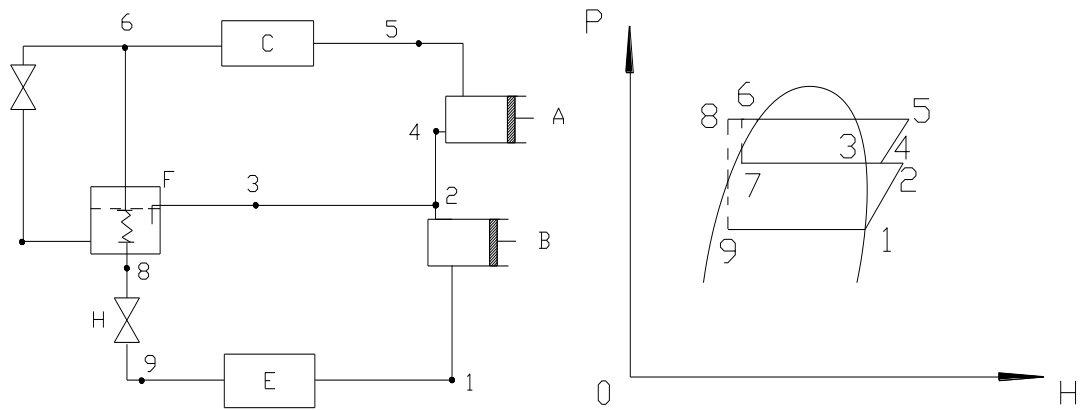
理论:  $q_{vh,G} = q_{vs,G} / \lambda_G$

性能系数:

冷凝器热负荷: 见 P120, 实测见 F3-37

2、一次节流中间不完全冷却的两级压缩制冷循环

(1) 系统流程及 p-h 图



(2) 工作流程

(3) 热力计算：基本同前一样，只是高压级流量的计算有所不同，其吸气为过热

对中间冷却器热平衡有：

$$(q_{m,G} - q_{m,D}) \cdot (h_3 - h_7) = q_{m,D} (h_6 - h_8)$$

$$h_7 = h_6$$

$$\text{所以 } q_{m,G} = q_{m,D} (h_3 - h_8) / (h_3 - h_6)$$

对于混合点 4，有：

$$(q_{m,G} - q_{m,D}) h_3 + q_{m,G} h_2 = q_{m,G} \cdot h_4$$

$$h_4 = h_3 + (h_3 - h_6)(h_2 - h_3) / (h_3 - h_8)$$

实测见图：F3-41

3、(参考教材 P123)，自学

### 5.3 两级压缩制冷循环中间压力的确定及热力计算

确定循环型式， $t_k$ ， $t_0$ ，使  $t_m$  ( $p_m$ ) 即可进行计算

#### 1. 中间压力确定

(4) 按最佳中间压力，使 COP 最佳，方法是试算：在已知  $t_k$ ， $t_0$  条件下，确定一组中间温度  $T_{mi}$ ，对应每一个  $T_{mi}$ ，对循环计算得  $COP_1$ ，取对应  $COP_{max}$  的  $T_{mopt}$ ，即对应的  $P_{mopt}$  为最佳。

作图式依据经验公式，如式 (3-62)

基于  $P_{mopt}$  值下的循环计算，确定高、低的压缩机容量： $q_{vhG}$ ， $q_{vh,D}$

(5) 已知选配好压缩机，通过试算，确定  $P_m$ ，使得

$$\frac{q_{vhG}}{q_{vh,D}} = \frac{q_{mG} v_G}{q_{mD} \cdot v_D} \frac{\lambda_D}{\lambda_G} = \xi = \text{定值}$$

#### 2. 热力计算

例题：P125

## 5.4 复叠式制冷

**要点：**采用复叠式制冷的原因  
制冷系统与循环  
(参考教材 P131)，自学

## 5.5 CO<sub>2</sub> 制冷

采用 CO<sub>2</sub> 作制冷剂通过制冷循环实现连续制冷

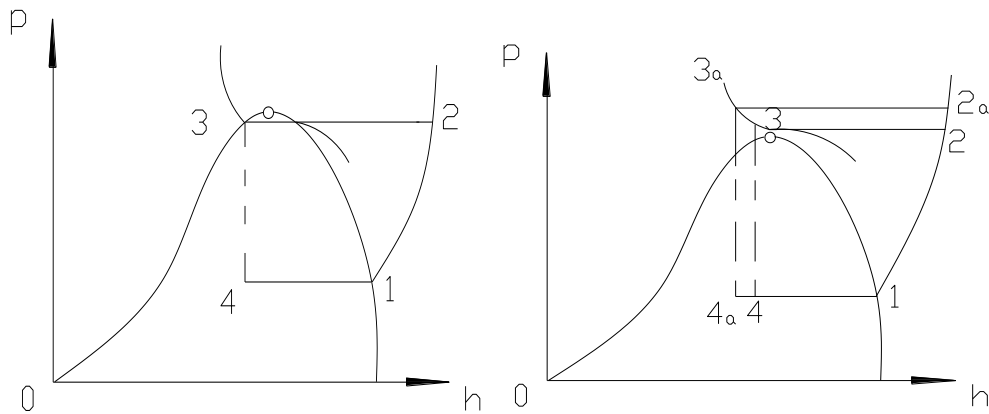
### 5.5.1 近临界循环和跨临界循环

CO<sub>2</sub> 临界点, 31°C, 7.28Mpa,

-10°C → 2.65Mpa 0°C → 3.48Mpa 5°C → 3.97Mpa

在常温冷却介质冷却下, 冷却(或冷凝)在近临界温度, 或超过临界温度, 故单级压缩循环可能是上两种情况, 近临界或跨临界循环。

两种循环表示在 p-h 图上



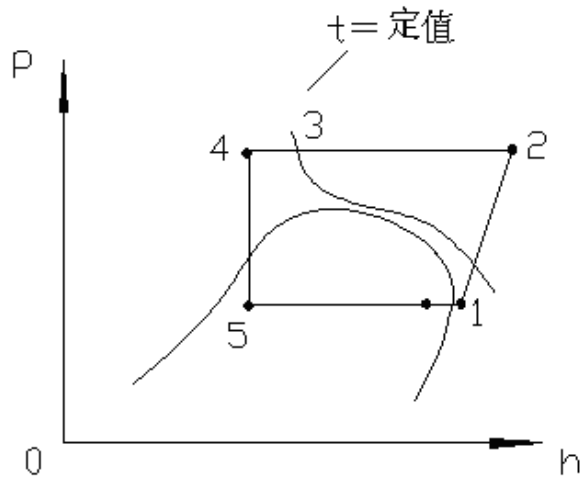
由图可知两种循环的单位制冷量  $q_0$  都很小, 对于跨临界循环, 可以进一步提高高压侧压力来增加  $q_0$  (原因是等温线  $t_3$  存在一斜度平缓段), 但提高压力对 COP 的影响是先增后减, 因此, 存在一最佳  $P_n$  值, 其确定方法见图 3-54。

**要点, 解释:** P138 \*号段

### 5.5.2 跨临界循环的应用装置

#### 1、CO<sub>2</sub> 汽车空调

系统组成: 见 F3-55b, 循环 p-h 图



工作过程:

特点: 无凝, 系统压力高, 但压比小, 贮液器及回热器的作用, 见 P140

## 2、热泵式水加热器

系统组成: 见 F3-56

工作过程:

特点: 见 P140, P141

3、单机双级制冷压缩机应用 R22, 按一级节流中间不完全冷却的两级压缩循环工作,  $t_k = 35^\circ\text{C}$ ,  $t_0 = -40^\circ\text{C}$ , 高低压级理论输气量之比  $\xi = 1/3$ , 取  $\lambda_D = 0.66$   $\lambda_G = 0.76$

试确定中间压力, 绝对效率  $\eta_i = 0.77$

## 6 热交换过程及热交换器

6.1 过程 见 p230~238

### 6.2 蒸发器

要点: 各类蒸发器的特点

#### 6.2.1 蒸发器的分类和结构

1、干式蒸发器: 制冷剂在管内一次完全汽化见 F6-6, P238

特点: 在正常运转条件下, 液体体积占管内体积 15-20%, 有效沸腾面积均为管内表面积 30%。

(1) 干式壳管式蒸发器: 用于冷却液体, 管内制冷剂 管外(壳侧)载冷剂

管组排列方式  $\left\{ \begin{array}{l} \text{直管式} \\ \text{U型管式} \end{array} \right.$

见 F6-8 F6-9

(2) 板式蒸发器: 由金属传热板片叠加而成, 板片为波纹状, 波纹形式有人字、水平、锯齿。

属高效紧凑式。

(3) 冷却完全型：蛇形管式，外加翅片

干式蒸发器优缺点：P244

2、再循环式蒸发器，制冷剂经多次循环后完全汽化

见 F6-17 (重力供液) F6-18

F6-20 (泵力供液)

3、满液式蒸发器：

见 F6-21

优缺点：P247

### 6.2.2 蒸发器内的对流换热

包括 { 制冷剂 { 管内流动沸腾  
池? 沸腾  
被冷却介质 { 强迫对流换热  
自然对流换热

表面传热系数计算关联式 { 通用  
专用

1、制冷剂侧：(1)(2)(3) 见 P247-250

2、表面式蒸发器空气侧

3、单机对流换热

### 6.2.3 蒸发器的传热计算

1、流动压力降： $\Delta P$

制冷剂的  $\Delta P \rightarrow$  运行工况 ( $t_0$ )  $\rightarrow$  COP

被冷却介质  $\Delta P \rightarrow$  泵送功率  $\rightarrow$  COP

所以针对具体蒸发器，计算  $\Delta P$

(1) 干式管管内蒸发器

载冷剂侧：四部分，参见公式 6-44-49

制冷剂侧： $\Delta P_i$  沿程  
 $\Delta P_m$  局部

$$\Delta P = \Delta P_i + \Delta P_m$$

$$\Delta P_i = \frac{1}{2} \psi_R f N \frac{1}{d_i} u g^2 \rho g$$

$$f = \frac{0.3106}{R_{eg} 0.25}$$

$\Delta P_m$  计算较复杂

通常：
$$\frac{\Delta P_1}{\Delta P} = 20-50\%$$

- (2) 表面式蒸发器空气流动压降  
见(6-54)

## 2、蒸发器设计的一般原则

### (1) 满液式

结构：要点：防止出气带液

载冷剂流体：盐水：0.5—1.5m/s

水：2—2.5m/s

温降：水：4—5℃

### (2) 干式壳管式

制冷剂质量流量  $q_m$ ： $q_m \uparrow \rightarrow \alpha_i \uparrow \rightarrow \Delta P_l \uparrow$

存在  $q_{mopt}$

流程数：内肋管：二级 U 型管

光管：4、6? ?

载冷剂水温降：4—6℃

折流板数：

### (3) 表面式蒸发器：见 P257

结构参数

## 6.3 冷凝器

### 6.3.1 分类与结构

#### 1. 风冷冷凝器：多为蛇管式结构

(1) 自然通风：丝管式见 F6-26

(2) 强制通风：管片式：F6-27

管带式：F6-28

2. 水冷式冷凝器： $\left\{ \begin{array}{l} \text{壳管式} \\ \text{套管式} \end{array} \right.$

水  $\left\{ \begin{array}{l} \text{天然水} \\ \text{自来水} \\ \text{循环水} \end{array} \right.$

(1) 壳管式： $\left\{ \begin{array}{l} \text{立式：见F6-30} \\ \text{卧式：见F6-29} \end{array} \right.$

(2) 套管式：蛇形,螺旋形. F6-31

#### 3. 蒸发式和淋激式.

4. 冷却水系统:  $\begin{cases} \text{直流式} \\ \text{循环式} \end{cases}$  见 F6-33

冷却塔:  $\begin{cases} \text{自然通风} \\ \text{强制通风: } F6-34 \end{cases}$

### 6.3.2 冷凝器内的对流换热

制冷剂侧:

冷却介质侧:

### 6.3.3 冷凝器的传热计算:

#### 2. 水冷式

(1) 给定条件: 冷剂、 $Q_K$ 、工况

(2) 主要参数选择:

材料:

水压:

冷却水进口温度及温升:  $t_k - t_{w1} = 8 - 12^{\circ}C$

$$t_{w2} - t_{w1} = 2 - 5^{\circ}C$$

污垢热阻: 表 6-1

(3)  $\Delta P$ 计算: 式 (6-7)

#### 3. 风冷式

(1) 给定条件:

(2) 参数选择:

结构:

空气进口温度及温升:  $t_k - t_{w1} = 13 - 15^{\circ}C$

$$t_{w2} - t_{w1} = 10^{\circ}C$$

迎面风速:  $3 - 5m/s$

(3)  $\Delta P$ 计算:

## 6.4 蒸发器供液量的自动调节

### 6.4.1 热力膨胀阀

控制蒸发器出口过热度, 随负荷变化自动调制冷剂流量。

#### 1. 内平衡式

结构与工作原理: 见 F-6-38

金属膜片受力:  $P_1 = P_0 + P_3$

膨胀阀特性:

静态特性：其容量（供液能力）与过热度关系。

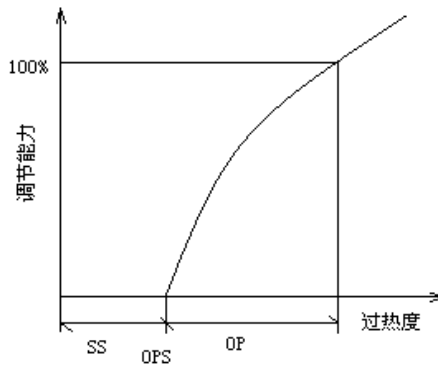
关闭过热度：

SS 开启过热度：稍大于关闭过热度也称静态（或装配）过热度均为  $3^{\circ}\text{C}$ 。

OP 打开过热度：从开启至额定（或最大）中过热度变化值  $2-4^{\circ}\text{C}$ 。

（可变）

工作过热度： $\text{OPS}=\text{SS}+\text{OP}$  :  $5-7^{\circ}\text{C}$



静特性曲线：F6-39

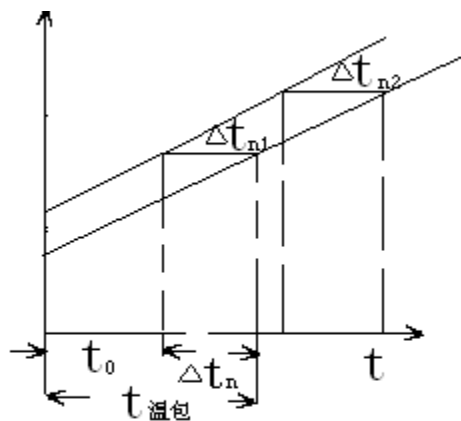
注意：一般有 20% 的容量裕度。

## 2. 感温包的充注.

充注形式：	{	液体充注	充注工质	{	相同于系统
		气体充注			不同于系统
		交叉充注：不同工质			
		吸附充注			

同种液体充注：要求温包内始终有液体存在，即保证膜片上方压力始终为饱和压力。

见 F6-40: 表示过热度控制示意图.



**特点：**

交叉充注特点：  $t_0$  不同，但  $\Delta t_n$  才不变。

气体充注：同种工质，但限量。当  $t_0$  低于规定值时，温包内有液体存在，工作与

液体充注相同。但当  $t_0$  超过时，温包内全部汽化，压力几乎不再随温度变化，因此阀的开度不变。

吸附充注：（见 P290 底）

### 3. 外平衡式

采用外平衡式的原因：如采用内平衡式当存在  $\Delta P \uparrow \rightarrow \Delta T_0 \downarrow \rightarrow \Delta T_n \uparrow \rightarrow q_m \downarrow \rightarrow$  有效面积利用  $\downarrow$

外平衡式结构：增加了一根平衡管使膜片下的蒸气作用力为蒸发器出口压力，从而使膨胀阀提供的过热度与蒸发器出口处的饱和温度相对应。

### 4. 热力膨胀阀容量：

**补充内容：**

定义：通过在某压差作用下处于一定开度的膨胀阀的制冷剂流量，在一定的蒸发温度下完全蒸发时所产生的冷量  $Q_0$  对应额定开度  $\rightarrow$  额定容量。

在一定  $t_0, t_K, t_3$  时

$$\text{流量计算式： } M = KC_D A \sqrt{P_1 - P_2}$$

$K$  一常数与冷剂有关

$C_D$  一流量系数与阀有关

$P_1 - P_2 = \Delta P$  阀进出口压差。

影响容量的因素：(1)  $M \propto \sqrt{\Delta P}$  ； (2)  $t_0$ ：  $t_0 \downarrow \rightarrow M \downarrow \rightarrow Q_0 \downarrow$  ；

(3)  $\Delta t_C \downarrow \rightarrow M \uparrow$

### 6.4.2 热电膨胀阀：

热力膨胀阀不足之处  $\left\{ \begin{array}{l} (1) \text{控制信号反馈滞后大} \\ (2) \text{控制精度较低} \\ (3) \text{调节范围有限} \end{array} \right.$

热电式原理：利用被调参数产生电信号其去控制阀上电压或电流,继而控制阀针动作而实现调节。

#### 1. 调节系统组成：

传感器：检测过热度有两种方法  $\left\{ \begin{array}{l} (1) \text{见 } F6-44(a) \\ (2) \text{见 } F6-44(b) \end{array} \right.$

电子调节器：输出控制信号。

执行器：控制阀针。

#### 2. 阀的种类及工作特性

按驱动执行器方式分:

- ① 热动式: 电加热产生的热力驱动。见 F6-45
- ② 电磁式: 电磁线圈产生的磁驱动, 见 F6-46a
- ③ 电动式: 步进电机正反向旋转带动阀针移动。

3. 特点: 见 P294

### 6.4.3 毛细管与浮球阀

1. 毛细管:  $d_i: 0.7-2.5mm$ ,  $L: 0.6-6m$

毛细管内制冷剂过程: 见图 6-48

存在临界流动现象

液相长度+ 两相长度+ 自由膨胀区

临界压力  $P_{cr}$   $P_0 < P_{cr}$

毛细管供液能力的影响因素:

入口处:  $P_1, t_1, \Delta t_c; d_i, L$

$P_0$ 影响较小或无。

另外, 如热交换作用, 管型状况, 安装位置等。

参考计算式:  $q_m = 5.44(\Delta P/L)^{0.571} d_i^{2.71}$

毛细管的优缺点: (思考问题)

2. 浮球阀: (自学)

## 6.5 制冷系统的传热强化与削弱

要点:

### 6.5.1 强化传热的原则及方法

1. 原则: 从热阻较大侧进行

并要考虑如下约束: ①应使效率高, 功耗少

②成本低

③可靠性

应综合评判。

文献[10]给出一判据: 见式 (6-74)

2. 方法: 主要是通过表面加工处理, 使表面对流换热增强。

(1) 制冷剂凝结与沸腾换热强化

应用高效传热管: 低肋、微肋、多空表面管。见 P299-300

(2) 空气侧:

### 6.5.2 蒸发器表面结霜及霜抑制

3. 结霜过程及其对蒸发器的影响

过程: 见 P302

影响: 热阻增加, 空气侧阻力增加, 参见图 6-56

4. 抑制结霜的措施:

## 7 载冷与蓄冷

间接冷却：制冷机 → 载或蓄冷剂 → 被冷却对象，（第二制冷剂）

载冷：载输冷量

蓄冷：储存冷量

### 7.1 载冷剂与蓄冷剂

#### 1. 载冷剂

特性要求：(P315)

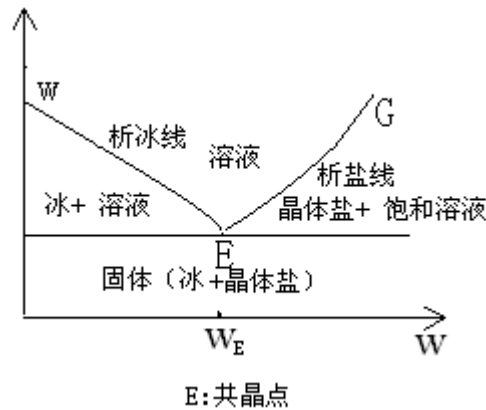
常用传统载冷剂：

① 水

② 无机盐水溶液 氯化钙（钠、镁）

其结晶点与浓度有关，因此根据使用温度来确定其配比浓度。

了解盐水溶液相图（T-W）



一般希望  $w < w_E$ ，且对应的析冰点比蒸发温度低  $5-8^{\circ}C$

③ 有机载冷剂：甲、乙醇、乙二醇、丙二醇

2. 蓄冷剂：共晶冰：共晶点温度及融化潜热。见表 7-1

### 7.2 载冷新技术

利用流态冰进行载冷

3. 流态冰：组成：冰晶（微小冰粒）+水+不冻液，具有流动性。

由专用设备流态冰生成器制取。

载冷特点：① 单位载冷能力大 → 泵容量、功耗 ↓

② 输送管道尺寸 ↓

③ 使用载冷换热器处，进出口温差小，使冷却温度分布均匀

④ 可减少冷却器尺寸。

流态冰载冷技术 { 制冰晶机：常用氨制冷  
流态冰传输机理

属非牛顿流体

4. 新型载冷系统：参见实例说明：

### 7.3 蓄冷

普冷中的蓄冷：蓄冷温度不太低，蓄冷量大。

蓄冷方式	{	显热蓄冷：储能密度低，占据空间大
		潜热蓄冷：储能密度高，空间占据小，释冷恒温

蓄冷的意义：	{	实现制冷与用冷分时要求
		改善电制冷对电网供需的影响

#### 1. 空调蓄冷

方式：

{	水蓄冷
	冰蓄冷：蓄冷密度大 $\rightarrow$ 蓄冷器体积小，但蓄冷导致 $T_0 \downarrow \rightarrow P \uparrow \rightarrow$ 初投资 $\uparrow$

发展方向	{	气体水气物	见表 7-2. 各种蓄冷方式对比
		优态盐	
		共晶盐	

Fig. 7-6 有无蓄冷空调系统。

#### 3. 冰蓄冷：冰融化：335kJ/kg

潜热

##### (1) 制冰方式：

① 静态制冰：换热表面结冰，冰不流动，结冰—融冰过程在同一处反复进行。

融冰	{	外融型	见 F.7-7
		内融型	

② 动态制冰：通过间歇地或连续地剥离出冰片或冰粒，并与液体混合，可以流动。方式多样，但技术复杂，示例说明，见图 7-8

1) 收获型制冰

2) 流态冰制取

3) 过冷冰制取：水的冰点  $0^{\circ}C$ ，但纯净水初始结冰可降至  $-6^{\circ}C$ ，开始而

后恢复至  $0^{\circ}C$ ，凝固起始温度低于正常凝固温度——称过冷之差为过冷度。

##### (2) 制冰热交换器

主要型式：

① 管装：结构简单，但形成块冰，结冰过程热阻  $\uparrow$

② 球灌式（冰球）

③ 流态冰形式：

蓄冷系统见图 7-10

(3) 空调冰蓄冷系统实例：见表 7-3

## 8 液态低温工质的制取

### 8.1 低温工程的性质

#### 8.1.1 低温工程的种类

120K 级的低温：天然气组分，如烃类（烷、烯、炔）约 120K；

80K 级的低温：空气成分：如  $O_2$   $Ar$   $N_2$  约 80K；

20K 级以下的低温：氢气的液化（ $H_2$ , 20K），氦的液化（ $He$ , 4.2K）。

(1) 氧 $O_2$	$M = 32$	$T_s : 90k$	} 空气主要成分 {	— — 炼钢
(2) 氮 $N_2$	$M = 28$	$T_s : 77k$		— — 保护气
(3) 氩 $Ar$	$M = 40$	$T_s = 87k$		— — 焊接保护气

(4) 其他气体：如甲烷  $CH_4$ 、氖  $Ne$ 、氢  $H_2$ 、氦  $He$

通常所指的低温技术包括：

获得纯净的低温介质（分离技术）；

获得低温液态工质（液化技术）；

利用低温工质获得所需的低温温度（低温制冷技术）；

利用低温制冷获得高真空（低温泵）；

低温工质的储藏与运输；

低温绝热技术。

#### 8.1.2 空气及其组成气体的性质

空气=干空气+水蒸气 其中干空气： $N_2$   $O_2$   $Ar$   $CO_2$ .....

可写作理想气体对待， $M=28.97$ ， $T_s = 78.9(\text{泡点})/81.7(\text{露点})$

在相平衡（汽/液）情况下：液体中， $N_2$ : 59%  $O_2$ : 40%  $Ar$ : 1%

所谓的空分：就是从空气中提取  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $Ar$  以及  $Ne$  等稀有气体。主要是低温分离，此外还有常温分离方法：分子筛变压吸附（PSA）、膜分离等。

#### 8.1.3 氢的性质

(1) 性质最为复杂的低温工质有三个同位素  $H$   $D$   $T$ 。

$H_2$  的密度最小，易燃易爆，可用作制冷工质、洁净燃料、重氢的原料

## (2) 正氢与仲氢

Ortha-Hydrogen 正氢，双原子同向旋转；Para-Hydrogen 仲氢，双原子异向旋转

平衡氢(e-) =  $OH_2 + PH_2 = f(T)$

(O—P) 正—仲转化，放热反应，且转化热 > 汽化潜热。故生产  $LH_2$  时加催化剂。促使 O→p 转化。

### 8.1.4 氦的性质

主要是天然气中提取，氦有两种同位素  $^4He$ 、 $^3He$ ，通常指的氦为  $^4He$ ，同位素  $^3He$  含量很少。氦是最难液化的气体。

氦有两个三相点，在 2.5MPa 以下得不到固体  $He$ ，但存在一个高阶的液态相变  $LHeI \rightarrow LHeII$ ：叫做超液氦，中间的线叫  $\lambda$  线。

$LHeI \rightarrow LHeII$   $\lambda$  转变点约 2.17K，“ $\lambda$ ”显示了  $C_p$  的突变，无气化潜热。

$HeII$  特性：(1) 超流性  $\mu = 0$ ，“爬膜”、“喷泉”现象；(2) 超导热性  $\lambda = \infty$ 。

## 8.2 气体液化循环

低温气体液化，必须降温至  $T_{cr}$  以下，需要制冷降温；维持低温系统所需制冷以补偿冷损；如生低温液体，补偿带走的冷量。

### 8.2.1 绝热节流

何谓节流过程： $h_1 = h_2$ ；实际气体  $h = h(p, T)$  理想气体  $h = f(T)$

焦一汤效应：实际气体在节流前后的温度变化效应

$$\text{微分节流效应} \quad \alpha_2 = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad \text{理想气体} \quad \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{v}{T}$$

$$\text{积分节流效应} \quad \Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_h dp$$

$$\alpha_h = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{1}{c_p} \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] = \begin{cases} \alpha_h = 0 & T \text{ 不变} \\ \alpha_h > 0 & T \text{ 降低} \\ \alpha_h < 0 & T \text{ 增加} \end{cases}$$

$$\left( dh = c_p dT - \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] c_p \right) \quad \text{取决于节流前的气体状态。}$$

$$\text{三种情况内在机理,} \quad dh = du + d(pv) = 0 \\ \text{即} \quad du = -d(pv)$$

$u = u_{\text{动}} + u_{\text{势}}$ ，节流后  $du_{\text{势}} > 0$ ，但  $d(pv)$  不定， $du_{\text{动}} = -du_{\text{势}} - d(pv)$  也不确定。

转化温度与转化曲线

根据微分节流效应  $\alpha_n = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$  关系，可以求出  $\alpha_h = 0$  时的状态

此时  $(\alpha_h = 0) \Rightarrow T_{inv}$ ，即转化温度，实践证明，当  $p \leq p_{\max}$  时出现一条转化温度的曲线。节流前气体状态如果是  $p < p_{\max}$   $T_{inv}'' < T < T_{inv}'$ ，则节流后产生制冷效果。

等温节流的效应  $\Delta h_T$ ： $\Delta h_T = h_1 - h_0 = c_p(T_1 - T_0)$ ，即节流的制冷量。

### 8.2.2 气体等熵膨胀

1、通过膨胀机实现，对外做功；微分等熵效应  $\alpha_s = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s$

$$Tds = dh - vdp$$

已知  $dh = C_p dT - \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp$

则  $Tds = c_p dT - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$

故  $\alpha_s = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{T}{c_p} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p > 0$ ; 等熵膨胀总是具有冷效应的。

2、制冷量计算  $q = h_0 - h_2 = (h_0 - h_1) + (h_1 - h_2)$ ; 其中  $\Delta h_T$  为等温节流效应,  
 $= \Delta h_T + W_e$

$W_e$  为膨胀输出功。

3、提高膨胀前后温差、制冷量的方法：增加初温  $T_1$  和增加膨胀比  $\frac{p_1}{p_2}$

4、膨胀机效率—绝热效率，即实际焓降与理论焓降之比， $\eta_s = \frac{\Delta h_{pr}}{\Delta h_{th}} = \frac{h_1 - h_2'}{h_1 - h_2}$

5、绝热节流与等熵膨胀比较： $\left. \begin{array}{l} \alpha_s - \alpha_h = \frac{v}{c_p} \\ q_s - q_h = W_e \end{array} \right\}$  温降和制冷量均是等熵膨胀高

### 8.2.3 气体液化理论最小功

获得低温实现热量从低——高的转移，必须投入能量。

理想过程：等温压缩+等熵膨胀

$$\text{理想最小功 } W_{\min} = W_T - W_s \quad \text{按} \begin{cases} Tds = dh + dw_t \\ T\Delta s = \Delta h + w_t \end{cases}$$

$$\begin{cases} W_T = T\Delta s = T(s_1 - s_2) = T(s_1 - s_0) \\ W_s = -\Delta h = h_1 - h_0 \end{cases}, \quad W_{\min} = T\Delta s - \Delta h$$

$$\ominus \Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

### 8.2.4 液化循环指标

(1) 单位能耗： $W_0 = \frac{W}{Z}$  [W 为 1kg 气体耗功 Z 为 1kg 气体的液体量]

(2) 制冷系数，制冷量与耗功之比， $\varepsilon = \frac{q_0}{W}$ ；其中  $q_0 = z(h_1 - h_0)$

(3) 循环效率：热力不完善度，实际制冷系数  $\varepsilon_{pr}$  与理论循环系数  $\varepsilon_{th}$  之比。

$$\eta_{ag} = \frac{\varepsilon_{pr}}{\varepsilon_{th}} = \left( \frac{q_0}{w_{pr}} \right) / \left( \frac{q_0}{w_{th}} \right) = W_{\min} / W_{pr} ; \text{ 也是理论最小功与实际耗功之比。}$$

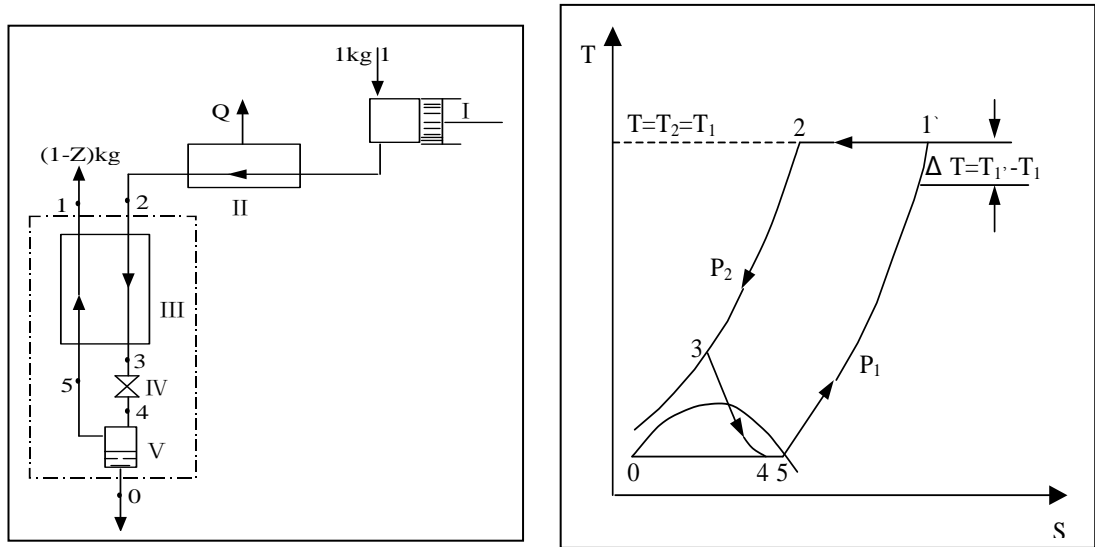
### 8.2.5 空气 氧 氮的节流液化循环

低温液化循环：

- (1) 节流液化循环：利用节流装置，获得等温节流效应；
- (2) 带膨胀机的液化循环：利用膨胀机获取大的等熵膨胀制冷量；
- (3) 带气体制冷机的液化循环：利用低沸点气体工质的制冷效应；
- (4) 复叠式液化循环：利用不同沸点工质逐级冷却最终液化。

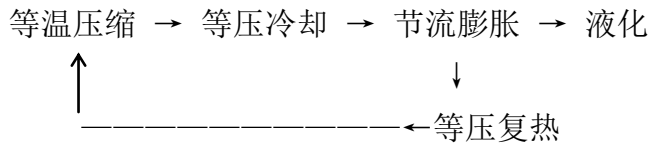
#### 1. 一次节流液化循环

是最早的液化循环，被德国的林德所采用，故命名林德循环。



一次节流液化循环流程图以及  $T-S$  图

(1) 理想循环



液化量:  $1\text{kg}$  空气,  $h_2 = h_0 z + (1-z)h_1$

$$z = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_0} = \frac{-\Delta h_T}{h - h_0} \quad \text{kg/kg A}$$

单位冷量  $q_0 = -\Delta h_T$ , 等温节流效应; 由于  $h_1 - h_0$  一定 (状态参数)  $z \sim -\Delta h_T$

液化量大, 即等温节流效应大,  $T$  一定时  $-\Delta h_T$  是压力的函数  $\left[ \frac{\partial(\Delta h_T)}{\partial p} \right]_T = 0$

(2) 实际循环

压缩过程存在不可逆因素、换热器有温差、不完全换热以及跑冷等因素。

$$\text{实际液化量} \quad z_{pr} = \frac{-\Delta h_T - \sum q}{h_1 - h_2}$$

单位 (加工空气) 制冷量为  $q_0 = -\Delta h_T - \sum q$

$p_2$  适当升高,  $p_1$  升高, 高压气体  $T$  下降, 对提高  $\varepsilon$  有利。

2. 有预冷的一次节流液化循环

降低高压气体温度, 减小换热器的温差



## 2. 海兰德循环

高压常温膨胀，增加绝热焓降；可预冷，增加  $z_r \uparrow$   $w \downarrow$ ；适用于小型液态装置。

## 3. 卡皮查循环

低压低温膨胀，液体节流，流程简单，能耗小，投资低，适用于大中型空分。

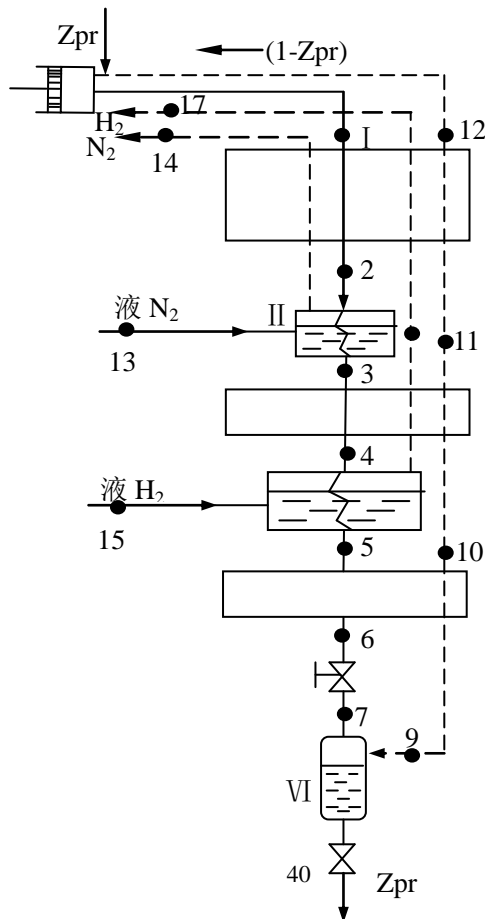
### 8.2.7 氦液化循环

临界点低，为 5.2K， $T_{inv}$  也低 4.6K，7K 以下节流才会产生液体；故必须预冷+节流，或膨胀对外输出功+节流。

#### 1. 节流液化循环

#### 2. 带膨胀机液化循环

#### 3. 其它型式的 He 液化循环



## 节流氨液化循环图

### 8.2.8 天然气液化循环

1. 复叠式制冷液化循环
2. 用混合制冷剂的液化循环
3. 热膨胀机的循环

## 9 溶液热力学基础

### 9.1 概述

1. 溶液：两种级以上物质组成的均匀，稳定的液体，可以蒸发和凝固。

组成：两种液体混合、固体溶解于液体或气体溶解于液体

2. 成分：各组成物质的比分

质量成分、摩尔成分以及二者相互关系

3. 溶解度：溶质在溶剂中可溶解的最大量，它是  $T$ ， $p$  的函数。

4. 溶解热，溶解通常伴着热效应——吸热或放热反应。

### 9.2 溶液的基本定律

#### 1. 理想溶液及拉乌尔定律

拉乌尔定律：蒸气混合物中某一组分的分压，等于该纯净物质同一状态下的饱和蒸汽压与该组分在溶液中的摩尔成分的乘积。

$$p_i = x_i \cdot p_i^0$$
$$p = \sum p_i = \sum x_i p_i^0$$

适用于理想溶液，实际溶液可能有出入

#### 2. 康诺瓦罗夫定律

理想溶液中液相中和气相中的成分是不同的

由拉乌尔定律  $p_A = x_A p_A^0$ ,  $p_B = x_B \cdot p_B^0$  (溶液)

由道尔顿定律  $y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{x_A \cdot p_A^0}{p}$ ,  $y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{x_B \cdot p_B^0}{p}$

则  $\frac{y_A}{y_B} = \frac{x_A}{x_B} \cdot \frac{p_A^0}{p_B^0}$  如果饱和蒸气压  $\frac{p_A^0}{p_B^0} < 1$   $p_A^0$  - 高沸点  $p_B^0$  - 低沸点

$$\text{则 } \frac{y_A}{y_B} < \frac{x_A}{x_B}$$

### 9.3 溶液相平衡条件

1. 相：凝聚态内部均匀的部分；通过相的界面进行物质的转移称为相变。

#### 2. 相平衡（溶液）

在等温（ $T=C$ ）、等压（ $p=C$ ）的条件下，相平衡的条件是同一成份在不同相内的化学势相等。

某个组分  $i$ ，在多相平衡系统中的条件是  $g_1^i = g_2^i = \Lambda = g_{N_p}^i$   $N_p - 1$  个式子

#### 3. 吉布斯相律

按相平衡系统的自由度（可变条件）与组分数及相数间的关系。

分析知：独立变量（自由度）=  $N_p(N_c - 1) + 2$

$N_p$  相数  $N_c$  成份数 2 状态参数（ $p, T$ ）

相关关系式个数 =  $N_c(N_p - 1)$  个式子，使其相关

所以独立变量  $N_f = (N_p - 1) + 2 - N_c(N_p - 1) = N_c - N_p + 2$

### 9.4 二元溶液的相平衡

#### 1. 气液相平衡

$$N_c = 2, \quad N_p = 2 \quad \text{则 } N_f = 2$$

有  $p-\xi(x)$  图，  $T-\xi(\text{或}x)$  图，  $h-\xi(\text{或}x)$  图

由康诺瓦罗夫定律知：  $x_i$  与  $y_i$  不同

在  $T-x$  图上可看出

$x$  的浓度时，露点温度  $T_D$  和饱和点温度  $T_B$  在  $T_A^0$  和  $T_B^0$  之间

压力越高，气液浓度差越小，越难以分离。

#### 2. $h-\xi(\text{或}x)$ 图

在  $p$  一定时，按  $T-\xi$  图指出  $h-\xi$  图，反映过程热量的进出

特点：

（1）两条饱和线不相交，在  $\xi=0$  和  $\xi=100$  处反映了 A 和 B 的气化潜热

(2) 两相区的等温线由垂直到倾斜又到垂直的变化。

(3) 压力变化升高时，饱和线上移。

## 9.5 多种分气体的相平衡

### 1. 逸度与活度的概念

逸度代替压力  $f \rightarrow p$ ，拉乌尔定律  $f_i = x_i f_i^0$

逸度系数  $\varphi = f/p$ ，考虑其偏差

活度代替浓度  $\alpha_i \rightarrow x_i$

$\alpha_i = (f_i/f_i^0)_T$  类似道尔顿分压定律

活度系数  $\gamma_i = \alpha_i/x_i$

### 2. 气液平衡系的分类

(1) 完全理想系  $\left\{ \begin{array}{l} \text{气相为理想气体混合物 (服从道尔分压定律)} \\ \text{液相为理想溶液 (服从拉乌尔定律)} \end{array} \right.$

(2) 理想系 气相和液相均为理想溶液 (服从拉乌尔定律、逸度规律)

(3) 非理想系 有一相为非理想溶液，用活度系数考虑其修正。

### 3. 气液相平衡表示

相平衡常数  $k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^{\text{g}}}{y_i^{\text{g}} f_i^{\text{g}0}} \cdot \frac{y_i^{\text{g}} f_i^{\text{g}0}}{f_i^{\text{l}}}$

平衡时，气液中， $T, p, g$ ，均相同，则  $f_i^{\text{g}} = f_i^{\text{l}}$   $k_i = \frac{y_i^{\text{g}} f_i^{\text{g}0}}{y_i^{\text{g}} f_i^{\text{g}0}}$

(1)  $x_i = \frac{y_i}{k_i}$   $\sum x_i = \sum \frac{y_i}{k_i} = 1$ ，露点方程

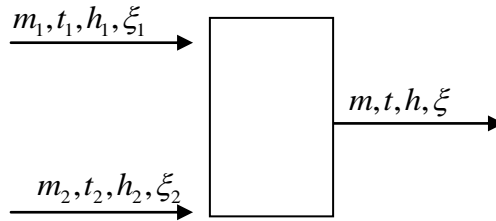
已知  $y_i$ ，假定  $T \rightarrow k_i \rightarrow x_i \rightarrow \sum x_i = 1$  则  $T = T_D$

(2)  $y_i = x_i k_i$   $\sum y_i = \sum k_i x_i = 1$ ，泡点方程

已知  $x_i$ ，假定  $T \rightarrow k_i \rightarrow y_i \rightarrow \sum y_i = 1$  则  $T = T_B$

## 9.6 溶液基本热力 (工作) 过程

### 1. 混合



质量守恒:  $m_1 + m_2 = m$ ; 能量守恒:  $m_1 h_1 + m_2 h_2 = m h$ ; 以及溶质质量守恒:

$$\xi_1 m_1 + \xi_2 m_2 = \xi m$$

## 2. 蒸发与冷凝

蒸发: 质量守恒:  $m' + m'' = m$

溶质质量守恒:  $\xi' m' + \xi'' m'' = \xi m$

## 3. 节流

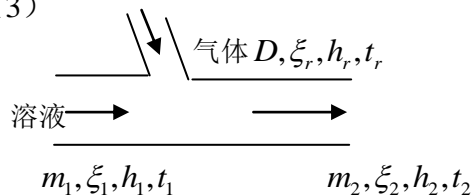
前后:  $h_1 = h_2$      $\xi_1 = \xi_2$      $p_1 > p_2$ ;

## 4. 吸收

(1) 气体溶于溶液之中叫吸收 (气体溶于固体中叫吸附)

(2) 冷凝和吸收的区别

(3)



## 10 气体的低温分离

气体混合物的分离：空气，天然气，焦炉气……

气体的分离与气体的液化相关，低温分离是主要手段。

气体分离方法：(1) 精馏，多次的蒸发与冷凝，适用于沸点相近物质

(2) 分凝，部分蒸发与冷凝，适用于沸点较远物质。

(3) 吸收 (4) 吸附 (5) 薄膜渗透法---常温法

下面以空气为对象进行分析

### 10.1 空气组成及其主要成分间的气液平衡

$O_2$ : 20.95%, 90.188K,  $N_2$ : 78.084%, 77.36K, Ar: 0.93%, 87.29K, 其它

二元气液平衡:  $O_2$ : 20.9%  $N_2$ : 79.1%

近似认为：气体为理想气体，液体为理想溶液

(道尔顿) (拉乌尔)

$$\begin{cases} p_{O_2} = py_{O_2} \\ p_{N_2} = py_{N_2} \end{cases} \quad \begin{cases} p_{O_2} = p_{O_2}^0 x_{O_2} \\ p_{N_2} = p_{N_2}^0 x_{N_2} \end{cases} \quad \text{且 } p = p_{N_2} + p_{O_2}$$

$$\text{则 } y_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p} = \frac{p_{O_2}}{p_{O_2} + p_{N_2}} = \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0 x_{O_2} + p_{N_2}^0 x_{N_2}}$$

### 10.2 空气的精馏

以二元组成为例在高压下进行。

#### 1. 液空部分蒸发与空气部分冷凝

蒸气不断引出后，液相中的氧浓度不断增加，获得很少量的高浓度  $LO_2$ 。

空气凝结后不断把凝液取走，剩余蒸气中的  $N_2$  浓度增加，最后获得高浓度的  $N_2$ 。

#### 2. 空气精馏 (多次蒸发+多次冷凝)

部分蒸发使得液体量越来越少，必须补充液体获得纯  $LO_2$ ；而部分冷凝气体量越来越少，必须补充气体获得  $N_2$ 。把部分蒸发与部分冷凝连结起来。

#### 3. 精馏塔

筛板塔：高温的气体穿过低温的液体层，热质交换

填料塔：气体与液体连续双向热质交换，大量交换面积。

单级塔：高纯氮、高纯氧制取；双级塔：单级塔叠加，下塔提  $N_2$ ，上塔提  $O_2$

拉赫曼原理：上塔精馏所需气液比小，即气体量可以更大，精馏效果更好。

### 10.3 精馏过程计算

#### 1. 塔板上工作过程

$$\begin{cases} \text{质量守恒: } V_1 + L_2 = V_2 + L_1 \\ \text{氮组分守恒: } V_1 y_1 + L_2 x_2 = V_2 y_2 + L_1 x_1 \\ \text{能量守恒: } V_1 h_1 + L_2 h_2 = V_2 h_2 + L_1 h_1 \end{cases} \quad \text{得: } \frac{L}{V} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad \text{气液比}$$

#### 2. 理想塔板数确定

### 10.4 精馏塔塔板效率

#### 1. 塔板效率的定义

- (1) 全塔效率：理论塔板数与实际塔板数之比；
- (2) 板效率：某个塔板上实际浓度变化与理论浓度变化之比；
- (3) 点效率：塔板上某点处实际浓度变化与理论浓度变化之比。

#### 2. 塔效率：可以由分析计算和经验方法给出。