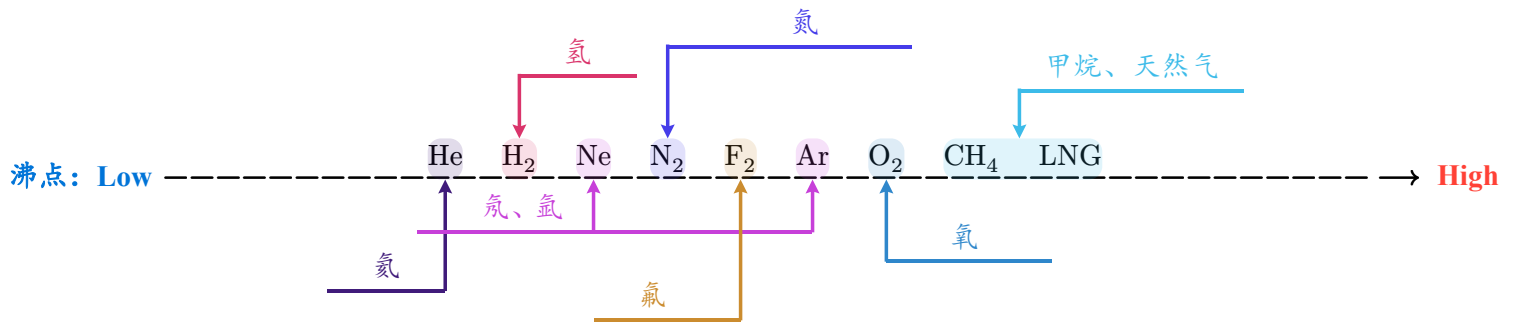


Principle of Cryogenics

一、低温工质



- 低密度——易雾化
- 低相变潜热——易闪蒸、空化
- 低粘度——影响流态
- 低表面张力——影响界面

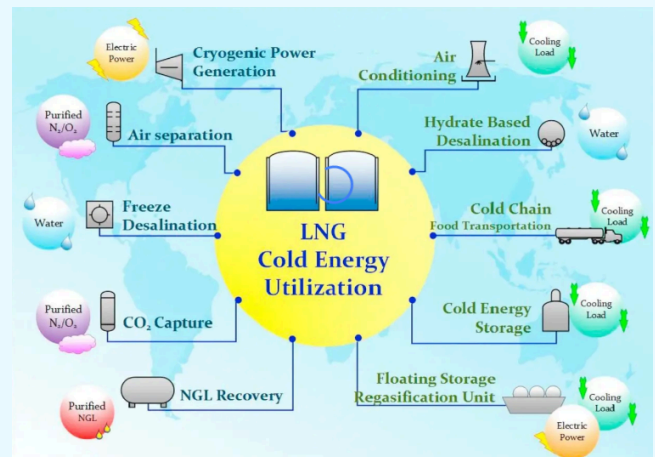
甲烷、天然气+液化空气

LNG(Liquefied Natural Gas)/CH₄(Methane):

- **Boiling point:** -162°C (111.7K)
- Freezing point: 88.7K
- 1/600 Volume of Natural Gas
- Safe, harmless, transparent, clean
- 85 ~ 95% CH₄ of NG
- **Transportation for Energy Storage**
- **Energy For Vehicles**

Liquefied Air:

- **Boiling point:** -196°C (77K)
- 78% N₂, 21% O₂, 1% Ar
- Dangerous: O₂ ↑ $\Rightarrow$ Boiling point up
- 二元理想混合物



氮气

Nitrogen/N₂:

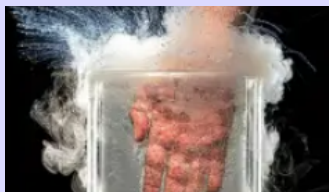
- $^{14}\text{N} : ^{15}\text{N} = 10000 : 38$
- Safe, Commonly used **Protective gas**
- 密闭环境易导致**氮醉**

LN₂:

- **Boiling point:** 77.3K
- Density (807 kg/m³) ~ Water
- Transparent
- 输送时管外冷凝氧气易燃易爆
- 易造成冻伤

Application:

- 氮气保护气
- 液氮快速冷冻组织、食品
- 高温超导低温源
- 冷冻治疗



氧气

LO₂:

- **Boiling point:** 90.2K
- **Density:** 1141kg/m³
- 浅蓝色
- **Paramagnetic (顺磁性)** ——O₄吸收光谱
- **居里定律:** $\chi_m = C/T$

Application

- 工业用气——焊接切割
- 医用辅助呼吸
- 航空航天燃料助燃剂——液氧高能储存
- 浓度超过40%可能引发氧中毒

Oxygen/O₂:

- ¹⁶O : ¹⁷O : ¹⁸O = 1000 : 4 : 20
- 助燃性



氟气

Fluorine/F₂:

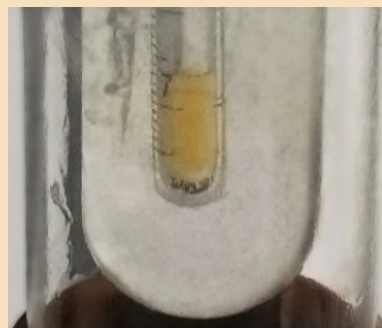
- 最强电负性、氧化性非金属单质
- 几乎与所有物质可发生反应——**输运需钝化**
- **剧毒**

LF₂:

- **Boiling point:** 85.2K
- **Density:** 1507kg/m³
- 淡黄色
- 可氢气在20K黑暗环境中能爆炸

Application:

- 氟利昂、塑料（氟特龙）、氟化氢等
- 半导体清洗硅片
- 核工业原料——氟化铀
- 牙膏、水氟化预防蛀牙
- 混合氢气——高能燃料推进剂



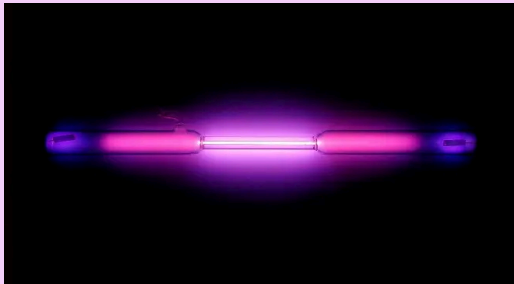
氩气、氖气

Argon/Ar:

- 0.93% of Air
- **Boiling point:** 87.3K
- 惰性、稀有气体
- 空分副产物

Application:

- 工业用于提供惰性环境
- 液氩暗物质探测
- 激光传输介质



Neon/Ne:

- **Boiling point:** 27.1K
- **Triple point:** 24.6K, 43.4Pa
- 气体中最高汽化膨胀比1 : 1445
- 惰性、稀有气体

Application:

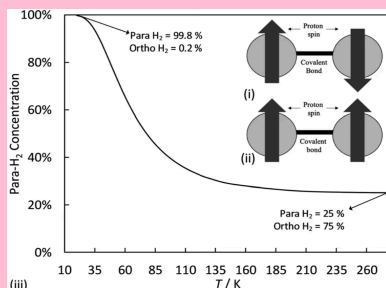
- 氖灯、霓虹灯
- 氖气激光器
- 液氖冷却



氢气

Hydrogen/H₂

- 氢H₂: 氘D₂=6400:1
- 氚T₂半衰期 12.5 年
- **Boiling point:** 20.3K
- 正仲氢转化O-H₂ ⇌ P-H₂
 - 室温下75%O-H₂和25%P-H₂
 - 放热反应，液化时若不转化会导致蒸发损失
 - 一般使用催化剂加快进程



- 杜瓦 Dewar 实现氢液化
- 易燃易爆——(空气中最小着火能量0.019mJ, 氧气中为0.007mJ)
- 氢脆——氢气在金属中容易渗透、脆化

Application:

- 燃料电池
- 液氢火箭
- 液氢储运、加注

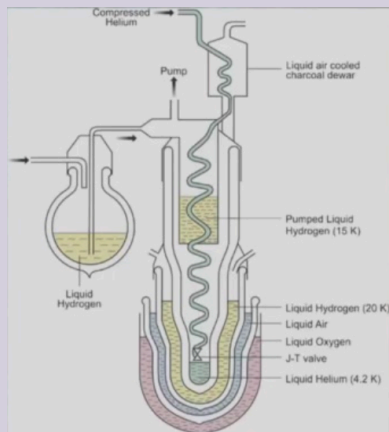
	气态氢	液态氢	LNG	汽、柴油
泄漏模型	氢气迅速向上扩散并消失，易燃物在一个狭窄垂直区域中	可能泄漏并流至地面上，形成很小范围积液，但是会迅速的气化并向上扩散，或形成雾状区域。气体会最终可能会横向扩散。	泄漏至地面形成积液，一段时间后会气化并向上扩散。形成的可燃物区域要比液氢大	泄漏至地面形成大面积积液，气化速度很慢，并且可燃物气体会在较低空范围，难以向上扩散。
位置	气体迅速向上扩散	可能形成小范围积液，但很快蒸发并向上扩散	形成积液，一段时间后蒸发向上扩散	形成大范围积液，蒸气在低空聚集
范围大小	有限的垂直区域	积液流动距离不远，气体向上扩散可能会形成横向扩散	积液在地面小范围流动，形成可燃物范围比液氢大	积液在地面大范围流动
持续性	在室外快速消失，但在室内可能会聚集	液氢迅速蒸发，室外情况下蒸发气体迅速消失，室内情况下可能会聚集	较快速蒸发，相对于液氢持续时间较长	蒸发速度很慢，持续时间长
是否可见	否	在泄漏区域可能会形成雾气或霜	在泄漏区域可能会形成雾气或霜	是
是否有气味	无	无	无	有
可燃性	非常易燃	非常易燃	较易燃	易燃
火焰	不可见	不可见	可见	可见且冒烟



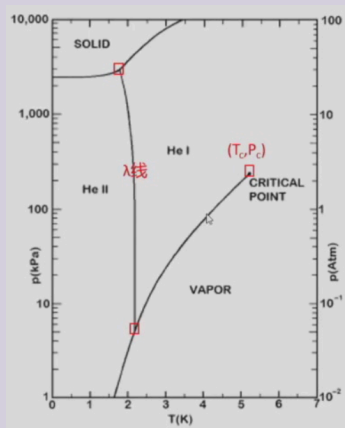
氦气

Helium/He

- 产生：元素衰变、天然气、核反应
- 易逸散、惰性、稀有气体
- 卡末林·昂内斯 Kamerlingh Onnes 1908 首次液化氦，1911 首次发现超导
- **Boiling point: 4.2K**



- 两种稳定同位素： ^4He 与 ^3He
 - ^3He 占天然氦气 0.1ppm
 - 低温下量子效应显著
 - ^4He —分子自旋为 0——**Bose-Einstein** 统计
 - ^3He —分子自旋为 1/2——**Fermi-Dirac** 统计
 - **Virial** 状态方程展开包含量子效应
 - **超流体**
 - **He I**: 牛顿流体
 - $T_\lambda < T < T_c = 5.2\text{K}, P_c = 0.226\text{MPa}$
 - **He II**: 量子流体
 - $T < T_\lambda = 2.176\text{K}, 5\text{kPa}$ (λ 点)
 - $T_\lambda = 1.76\text{K}, 3\text{MPa}$ (凝固点)
 - 无三相点



Density:

- $\rho_c = 70\text{kg/m}^3$
- $\rho_{4.2\text{K}} = 125\text{kg/m}^3$
- $\rho_\lambda = 146\text{kg/m}^3$
- $\rho \sim \text{const}(T < 2.176\text{K})$
- $\rho_{\text{vapor}} \approx 15\text{kg/m}^3$ (共存蒸气密度)

Application:

- 密度低——飞艇、气球
- 半径小——检漏
- 热导率高——光纤、电子气体冷却
- 电离电位最高——化学分析、等离子体
- 沸点最低——超导、低温物理

大科学工程

- LHC 大型核子对撞机——超导冷却系统



空间应用

- IRAS、COBE、Hubble、Planck 等——微重力红
外系统冷却
- 低温燃料、推进剂预冷



二、气体制冷和液化循环

1. 基本概念

- 单位流量气体压缩功 $w = -W/q_m$
- 单位流量气体液化压缩功 $w_f = -W/q_{mf}$
- 液化率 $\gamma = q_{mf}/q_m$
- 性能指数 (or 热力学完善度) FOM or η

$$\text{FOM} = \frac{w_{f \text{ ideal}}}{w_f} = \frac{(-W/q_{mf})_{\text{ideal}}(\text{液化})}{-W/q_{mf}} = \frac{\text{COP}}{\text{COP}_{\text{ideal}}}(\text{制冷}) \quad (1)$$

- 损失因素：绝热系数、机械损失、换热器效率、压降、环境传热、导热损失

With 1st law of thermodynamics, we have

$$q_m(h_2 - h_1) = -Q_f + W + P_e \quad (2)$$

and

$$Q_f = q_m T_1(s_1 - s_2), \quad P_e = q_m(h_2 - h_f) \quad (3)$$

then we get Ideal Liquefied Work per mass flow of gas:

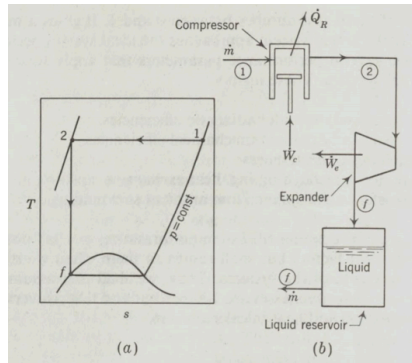
$$w = \frac{W}{q_m} = T_1(s_1 - s_f) - (h_1 - h_f) \quad (4)$$

and we define liquefaction rate

$$\gamma = \frac{q_{mf}}{q_m} \quad (5)$$

we gain Ideal Liquefied Work per mass flow of liquid:

$$w_f = \frac{W}{q_{mf}} = \frac{1}{\gamma} [T_1(s_1 - s_f) - (h_1 - h_f)] = \frac{w}{\gamma} \quad (6)$$



理想液化循环

理想条件下, $\gamma = 1, w_f = T_1(s_1 - s_f) - (h_1 - h_f)$

该循环如逆卡诺循环一样表征了一类理想液化循环, 用于衡量实际液化循环的性能FOM。

2. 降温效应

J-T 节流效应

• 微分节流效应

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} \quad (7)$$

$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p > v$ 节流正效应——制冷

$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v$ 节流 0 效应——无制冷无制热

$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p < v$ 节流负效应——制热

• 理想气体条件下: $\mu_{JT} = 0$

• 实际气体条件下: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_p \frac{v}{c_p} \Rightarrow$ 越接近实际气体制冷效果越好, 但压力变化范围也同时减小

• 积分节流效应

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{JT} dp \quad (8)$$

• 等温节流效应

$$\mu_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v = -\mu_{JT} c_p \quad (9)$$

等熵膨胀效应

• 绝热膨胀

1-2 膨胀功:

$$W = \frac{\kappa}{\kappa - 1} RT_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) \quad (10)$$

• 等熵膨胀效应

$$\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \mu_{JT} + \frac{v}{c_p} \quad (11)$$

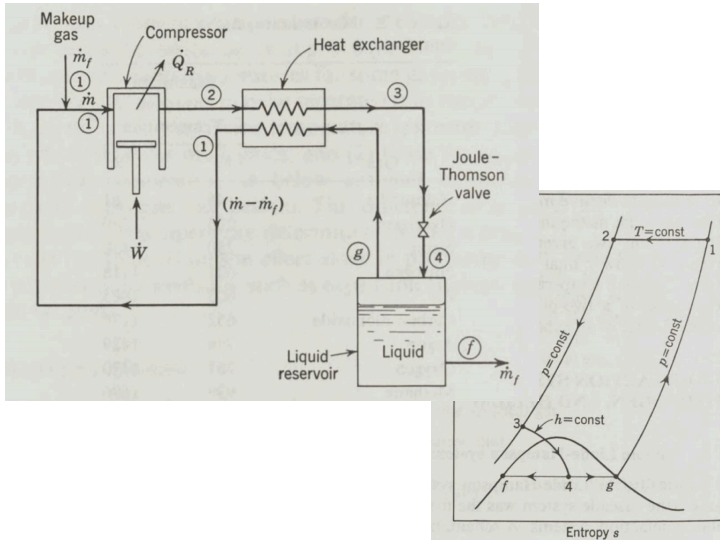
• 理想气体条件下: $\mu_S = \frac{v}{c_p} > 0$

• 实际气体条件下: $\mu_S = \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_p + 1 \right] \frac{v}{c_p}$

3. 焦耳-汤姆逊膨胀循环

3.1 简单 Linde-Hampson 系统

- 最简单的液化系统
- 最先被用于液化的系统：复叠系统 Cascade System
- Core: 预冷后节流



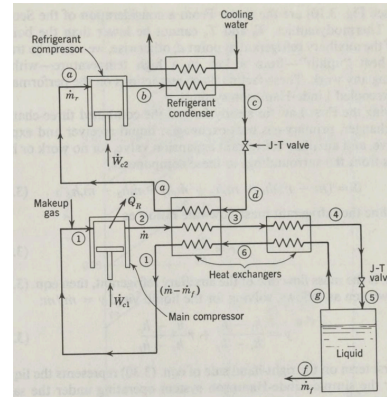
简单 Linde-Hampson 系统

液化池内能量守恒

$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_{mf}h_f - q_m h_2 = 0 \quad (12)$$

$$\gamma = \frac{q_{mf}}{q_m} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} \quad (13)$$

液化率相当于相同条件下的制冷循环制冷量与液化所需制冷量之比



预冷 Linde-Hampson 系统

压缩机液化功

$$Q - W = q_m(h_2 - h_1) \quad (14)$$

$$w = -\frac{W}{q_m} = T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) \quad (15)$$

注意室温下 He, H₂, Ne 无法节流液化—— $h_2 > h_1$, 液化率为负, 且最大转换温度低于室温, 需预冷才能液化

$$h_2 \text{ 最小时, 液化功最小, 液化率最大} \Rightarrow \left(\frac{\partial h_2}{\partial p} \right)_{T=T_1} = 0 \Rightarrow \mu_{JT}|_{T=T_1} = 0$$

3.2 有预冷的 Linde-Hampson 系统

预冷后液化率增大, 压缩功增大 (制冷循环需要压缩功)

预冷 Linde-Hampson 系统液化率与比压缩功

$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_r h_a + q_{mf}h_f - q_m h_2 - q_r h_d = 0 \quad (16)$$

$$r = \frac{q_r}{q_m}, \gamma = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} + r \frac{h_a - h_d}{h_1 - h_f} \quad (17)$$

$$w = T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) + r(h_b - h_a) \quad (18)$$

3.3 多级 Linde-Hampson 系统

多级压缩，其中一级节流后剩余气体回流至中压继续压缩

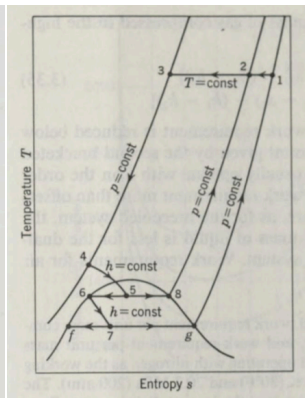
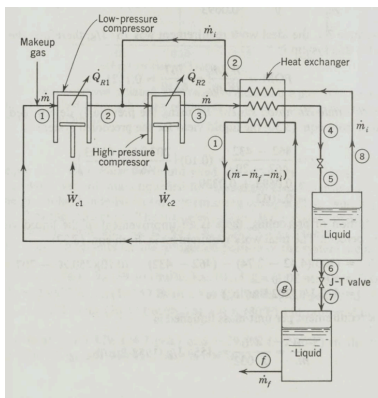
- 液化率略下降
- 压缩耗功显著减少

多级压缩多级节流 (林德双压循环为例) 液化率与比压缩功

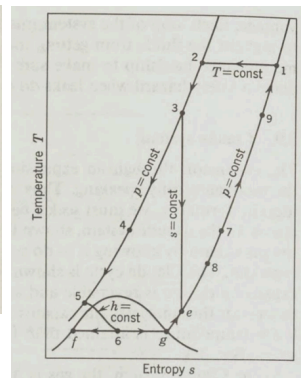
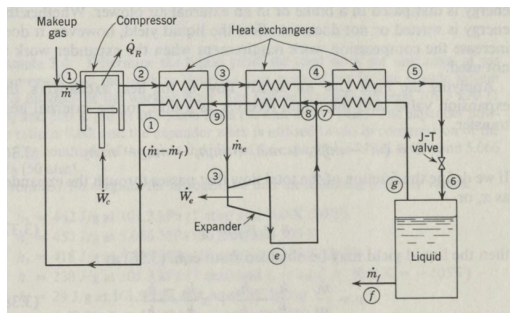
$$(q_m - q_{m1} - q_{mf})h_1 + q_{m1}h_2 + q_{mf}h_f - q_m h_3 = 0 \quad (19)$$

$$i = \frac{q_{m1}}{q_m}, \gamma = \frac{h_1 - h_3}{h_1 - h_f} - i \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} \quad (20)$$

$$w = T_1(s_1 - s_3) - (h_1 - h_3) - i[T(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)] \quad (21)$$



双压 Linde-Hampson 系统



Claude 系统

4. 组合式与复叠式系统

4.1 克劳德系统 Claude System

首次引入 (活塞式) 膨胀机至空气液化循环,

需要注意的是膨胀机不能引入至两相区 (造成液击)

膨胀机用于辅助中间级换热器预冷

- 液化率增大
- 压缩功减小

$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_{mf}h_f + P_e - q_m h_2 = 0, P_e = q_{me}(h_3 - h_e) \quad (22)$$

$$x = \frac{q_{me}}{q_m}, \gamma = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} + x \frac{h_3 - h_e}{h_1 - h_f} \quad (23)$$

$$w = \frac{W - P_e}{q_m} = T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) - [x(h_3 - h_e)] \quad (24)$$

膨胀机工况分析:

- 若初压 p_2 增大, 等温节流效应 $h_1 - h_2$ 增大, 膨胀机焓降 $h_3 - h_e$ 增大, 液化率增大;
- 若膨胀分流 x 增大, 液化率增大;
- 若膨胀前温度 T_1 增大, 膨胀机焓降 $h_3 - h_e$ 增大, 液化率增大;
- 上述三者若过高均会导致冷量过剩, 冷损增大

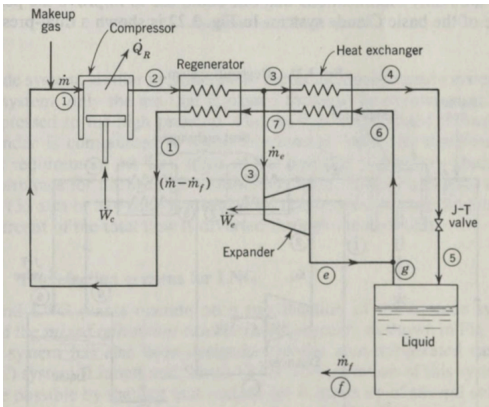
4.2 卡皮查系统 Kapitza System

- 带有高效率透平膨胀机的低压液化循环
- 低压使其等温节流 $h_1 - h_2$ 、膨胀机焓降 $h_3 - h_e$ 均较小，液化率不高
- 流程简单，能耗减小

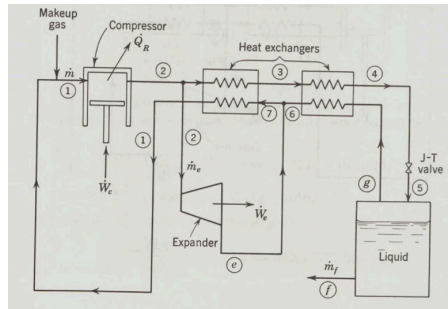
$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_{mf}h_f + P_e - q_m h_2 = 0, P_e = q_{me}(h_3 - h_e) \quad (25)$$

$$x = \frac{q_{me}}{q_m}, \gamma = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} + x \frac{h_3 - h_e}{h_1 - h_f} \quad (26)$$

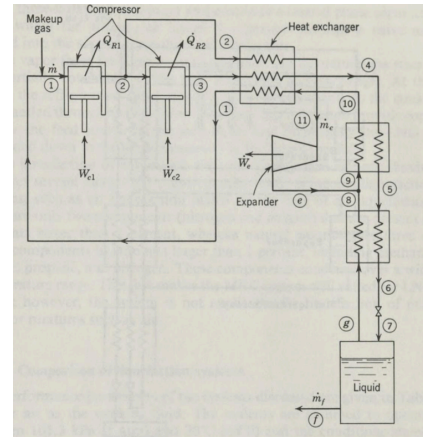
$$w = T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) - [x(h_3 - h_e)] \quad (27)$$



Kapitza 系统



Heylandt 系统



双压 Claude 系统

4.3 海兰特系统 Heylandt System

- 带有高压膨胀机的液化循环
- 膨胀机进口的高压高温使能耗降低、焓降增加
- 出口温度更高，解决更低温度下所需的润滑问题

$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_{mf}h_f + P_e - q_m h_2 = 0, P_e = q_{me}(h_2 - h_e) \quad (28)$$

$$x = \frac{q_{me}}{q_m}, \gamma = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} + x \frac{h_2 - h_e}{h_1 - h_f} \quad (29)$$

$$w = T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) - [x(h_2 - h_e)] \quad (30)$$

4.4 双压克劳德系统 Dual-Claude System

中压引出部分气体流入膨胀机，降低压缩功，同时增大等熵膨胀占比(节流占比减小)，液化率取决于热力学参数

$$(q_m - q_{mf})h_1 - q_{m1}h_2 + q_{mf}h_f - (q_m - q_{m1})h_3 + P_e = 0, P_e = q_{m1}(h_{11} - h_e) \quad (31)$$

$$x = \frac{q_{m1}}{q_m}, \gamma = \frac{h_1 - h_3}{h_1 - h_f} - x \frac{h_2 - h_3}{h_1 - h_f} + x \frac{h_{11} - h_e}{h_1 - h_f} \quad (32)$$

$$w = T_1(s_1 - s_3) - (h_1 - h_3) - x[T_1(s_2 - s_3) - (h_2 - h_3)] - x(h_{11} - h_e) \quad (33)$$

4.5 Claude 预冷系统

- 膨胀机串联膨胀
- 液化（增大液化率） $\Rightarrow$ 分流比越大，制冷（增大制冷量） $\Rightarrow$ 分流比越小

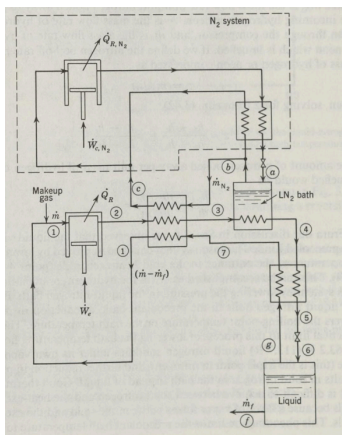
4.6 Collins 氮液化系统

- 膨胀机并联膨胀

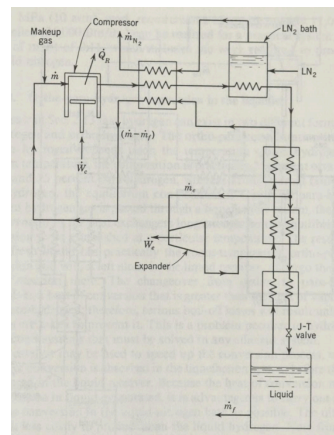
$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_{mf}h_f - q_m h_2 + P_{e1} + P_{e2} = 0, P_{ei} = q_{mi}\Delta h_i \quad (34)$$

$$x_i = \frac{q_{mi}}{q_m}, \gamma = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} - x_1 \frac{\Delta h_1}{h_1 - h_f} - x_2 \frac{\Delta h_2}{h_1 - h_f} \quad (35)$$

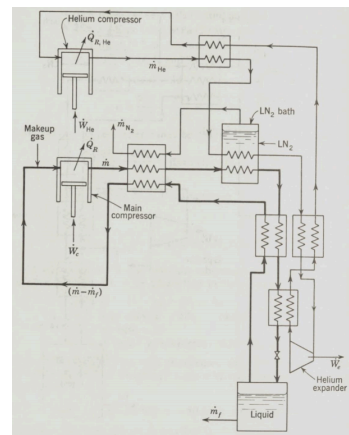
$$w = T_1(s_1 - s_3) - (h_1 - h_3) - x_1 \Delta h_1 - x_2 \Delta h_2 \quad (36)$$



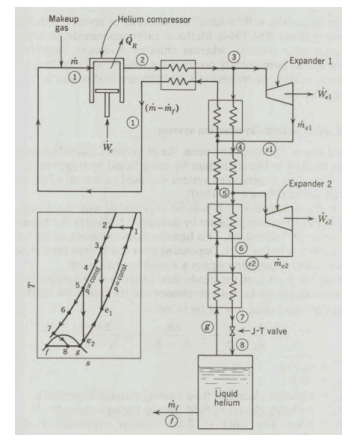
LN₂预冷H₂/Ne Linde-Hampson 液化系统



LN₂预冷H₂/Ne Claude 液化系统
Claude 预冷系统



Gas He预冷H₂液化系统



Collins 氮液化系统

气体液化系统汇总											
						Claude&Improved					
	Ideal	Simon	Linde-Hampson			Claude			Kapitza	Heylandt	Collins
			Simple	Dual	Pre-cool	Simple	Dual	Pre-cool			
Principle	等熵膨胀 μ_S		等焓节流 μ_{JT}			等熵膨胀+等焓节流 $\mu_S + \mu_{JT}$					
LRate γ	100%	/	$\frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f}$	↓	↑	↑	↑↓	↑↑	↑	↑	↑↑
LWork W/q_m	/	/	/	↓↓	↑	↓	↓↓	↑↓	↓	↓	↓↓
Used for		He			H ₂ , Ne			H ₂ , Ne, He			H ₂ , Ne, He

预冷

- 外部预冷、内部预冷
- 节流膨胀、等熵膨胀
- (级数表示膨胀级数)

设备

- 节流（膨胀）阀
- 膨胀机（活塞式、透平式）
- 压缩机（高压、低压）
- 换热器

4.7 复叠系统 Cascade

1. 经典复叠——LNG 复叠液化

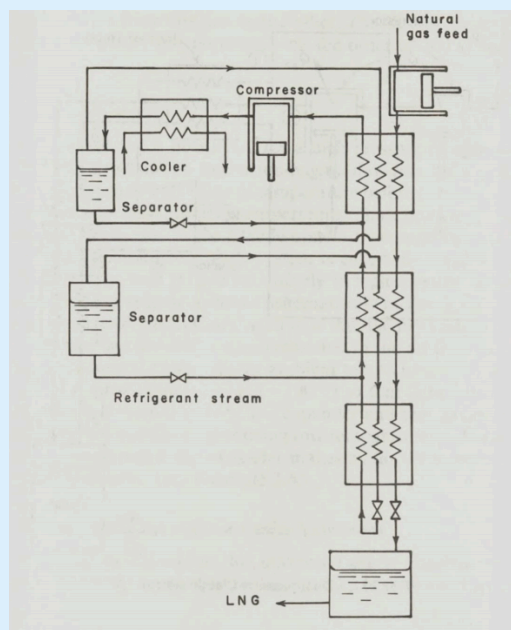
- 热耦合——若干个纯制冷剂外预冷叠加
- 高效稳定
- 结构复杂

2. 带膨胀机的混合制冷剂复叠系统

- 利用膨胀机的冷量制冷
- 也存在分馏过程

3. 自复叠——Linde-Hampson, Claude 等含自预冷的液化系统

- 气耦合、热耦合——多组分混合制冷剂复叠
- 结构简单，可使用多种工质
- 外液化（闭式制冷）（无气耦合，靠恒温换热器进行，波动小，但传热热阻高）——被液化气体仅发生外预冷过程
- 内液化（开式制冷）（有气耦合，靠变温相变进行，传热效果好，但波动大）——被液化气体本身作为自预冷制冷剂



自复叠 LNG 液化系统（闭式/外液化）

4.8 液化 H_2 , Ne, He 系统的选择

H ₂ , Ne, He液化系统					
	Linde-Hampson		Claude 预冷		Others
	预冷				
	外液化		外液化	内液化	
Ne					/
H ₂	LN ₂	LN ₂	GHe/GH ₂	LH ₂	正仲氢转化
He	/	LH ₂	GHe	LHe	Simon 系统

预冷工质选择：

• 液体换热器

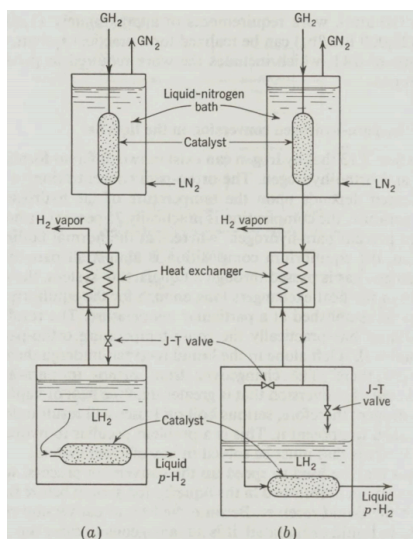
- T_{triple} 低于被液化气体的最高节流转换温度
- 安全不易燃易爆，成本较低（一般为 LN_2 ）

• 气体换热器

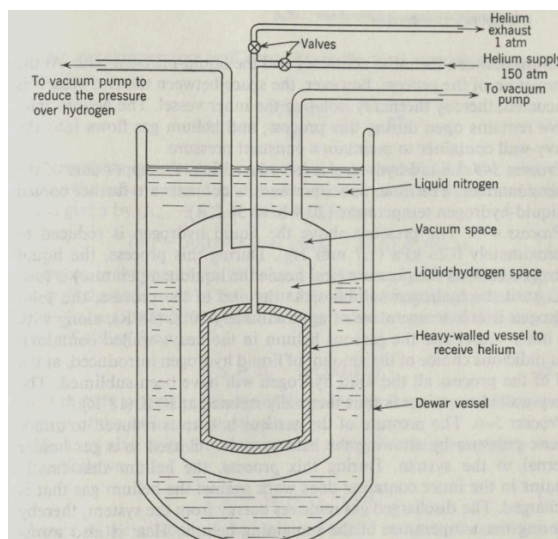
- 相比液体换热器降低压力，减轻管路负担

正仲氢转化系统——转化时放热会导致蒸发损失

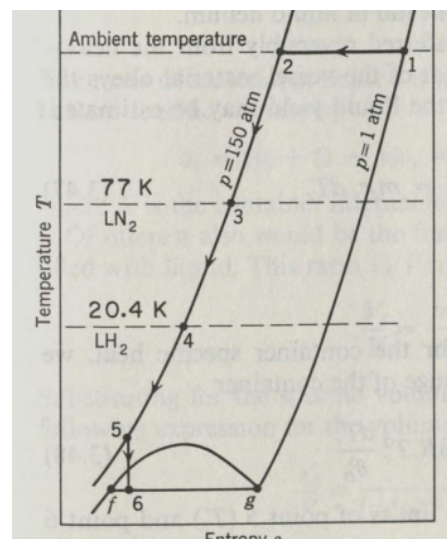
Simon 系统——用于实验室液化 He（等熵膨胀）



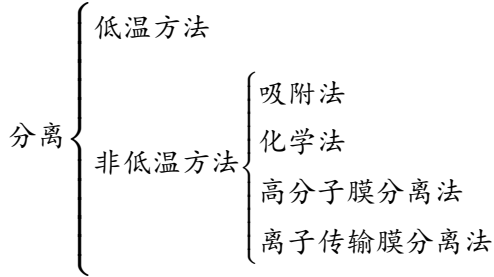
正仲氢转化系统(a 高压氢蒸气, b 低压氢蒸气)



Simon 氦液化系统



三、流体混合物分离原理与方法



Technology comparison table

Process	Status	Economic range (sTPD)	Byproduct capability	Purity limit (vol.%)	Start-up time
Adsorption	semi-mature	< 150	poor	95	minutes
Chemical	developing	undetermined	poor	99+	hours
Cryogenic	mature	> 20	excellent	99+	hours
Membrane	semi-mature	< 20	poor	~ 40	minutes
ITM	developing	undetermined	poor	99+	hours

1. 理想分离

理想分离即为等温状态下二元混合物可逆分离系统

理想半透膜：仅允许一种气体通过

气体混合 $\Rightarrow$ 输出功

输入功 $\Rightarrow$ 气体分离

分压： $p_i/p_m = y_i$, $mR_m = nR$

• 理想分离比功：

$$\begin{aligned} \left(-\frac{W}{m}\right)_{\min} &= T_m(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) \\ &= T_m \left(\frac{m_A}{m} R_A \ln \left(\frac{p_m}{p_{1A}} \right) + \frac{m_B}{m} R_B \ln \left(\frac{p_m}{p_{1B}} \right) \right) \end{aligned} \quad (37)$$

• 理想摩尔分离功：

$$\left(-\frac{W}{n}\right)_{\min} = RT_m \left(y_A \ln \frac{1}{y_A} + y_B \ln \frac{1}{y_B} \right) \quad (38)$$

多元混合物：

$$\left(-\frac{W}{n}\right)_{\min} = RT_m \sum_i y_i \ln \frac{1}{y_i} \quad (39)$$

• 热力学完善度：

$$\eta = \frac{(-W/n)_{\min}}{-W/n} = \frac{(-W/m)_{\min}}{-W/m} \quad (40)$$

2. 分离方法

• 溶液基本定律

- 理想溶液——拉乌尔定律 Raoult's Law

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (41)$$

- 稀溶液——亨利定律 Henry's Law

$$p_i = H x_i \quad (42)$$

- 二元溶液——康诺瓦洛夫第一定律 Konovalov's Law

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^0 x_A}{p_B^0 x_B} \quad (43)$$

康诺瓦洛夫第二定律: 二元溶液相平衡曲线若存在极值, 则极值点液体与蒸气的组分相同(共沸溶液)

• 相平衡条件

- Gibbs Phase Law

$$F = \underbrace{(2 + C - 1)P}_{\text{总自由度}} - \underbrace{(P - 1)(C + 2)}_{\text{三大平衡条件所占用的自由度}} = C - P + 2 \quad (44)$$

- 平衡常数 (分离因子)

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^0}{p} \quad (45)$$

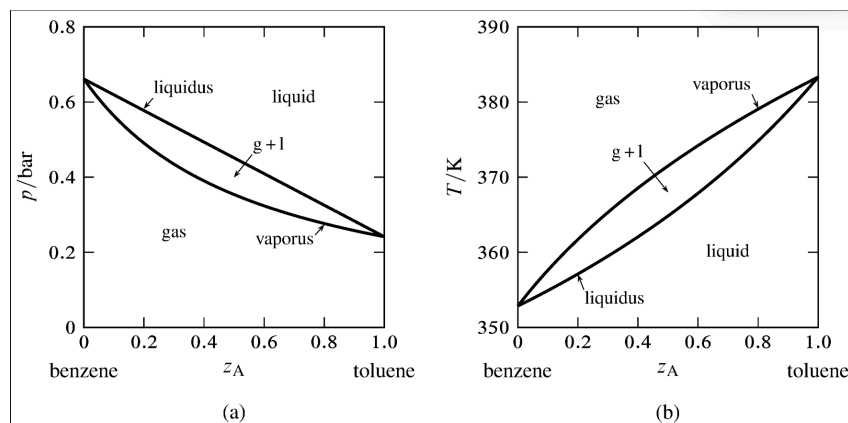
- 相对挥发度

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1(1-x_1)}{(1-y_1)x_1} \quad (46)$$

同温度下 α 越大表示挥发性越强

$$y_1 = \frac{K_1(1-K_2)}{K_1-K_2}, x_1 = \frac{1-K_2}{K_1-K_2} \quad (47)$$

• 二元溶液相平衡图 (非共沸溶液)

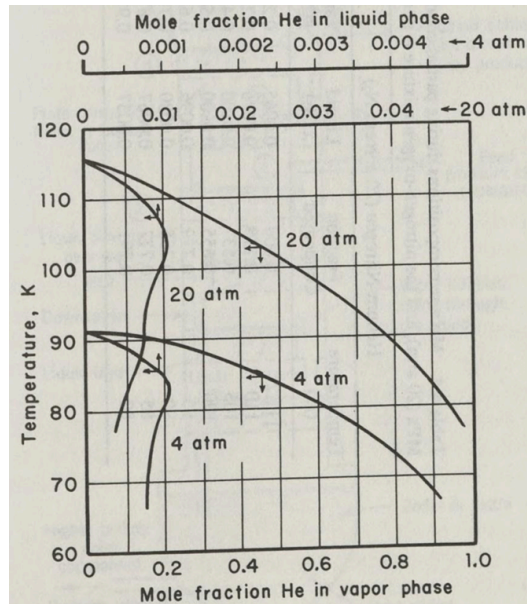


$$z_A = ax_A + by_A \quad (\text{两相总物质 A 摩尔分数}) \quad (48)$$

2.1 冷凝与闪蒸

简单的冷凝或蒸发过程达到混合物的局部分离。液体汇聚高沸点组分，气体汇聚低沸点组分

- 冷凝——混合物冷却至饱和温度，适合挥发性差别较大的组分
 - N_2 -He分离
 - 降温，He 液相组分先增大再减小；He 气相组分增大明显（富集）



冷凝分离 N_2 -He

- N_2 - O_2 部分分离
 - 降温， N_2 液相组分增大； N_2 气相组分增大（富集）不明显
- 闪蒸——冷却过程同时令高压混合物节流膨胀后闪蒸，适合挥发性差别较小的组分

平衡分析

- 质量守恒

$$x_{Fi}q_{m,F} = y_iq_{m,V} + x_iq_{m,L} = y_i(q_{m,F} - q_{m,L}) + x_iq_{m,L} \quad (49)$$

- 能量守恒

$$H_{m,F}q_{m,F} = H_{m,V}q_{m,V} + H_{m,L}q_{m,L} = H_V(q_{m,F} - q_{m,L}) + H_Lq_{m,L} \quad (50)$$

- 解与约束条件

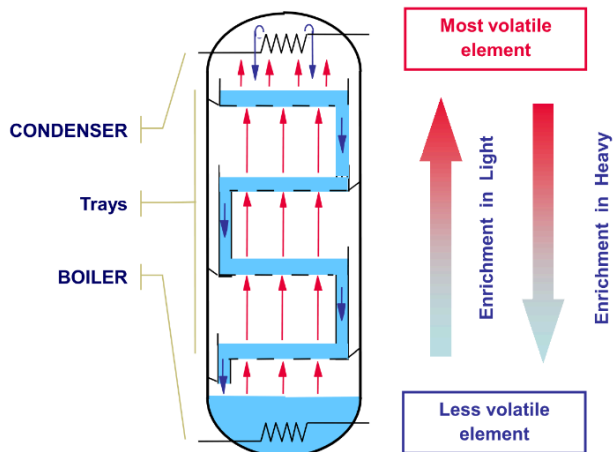
$$\sum_i y_i = \sum_i \frac{x_{Fi}}{1 + \frac{q_{m,L}}{q_{m,F}} \left(\frac{1}{K_i} - 1 \right)} = 1 \quad (51)$$

- 液相分率

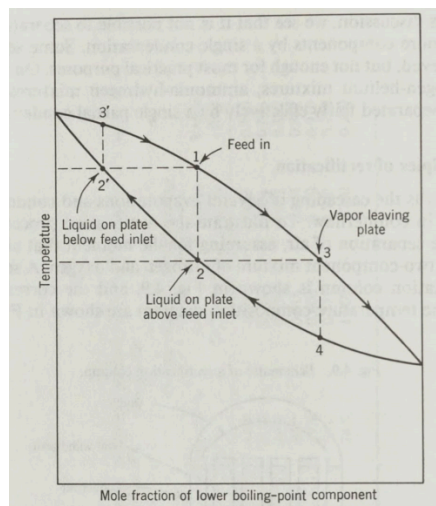
$$\frac{q_{m,L}}{q_{m,F}} = \frac{H_{m,V} - H_{m,F}}{H_{m,V} - H_{m,L}} \quad (52)$$

2.2 精馏

- 无法处理共沸溶液
- 用于各组分沸点彼此较接近的混合物分离



精馏塔



分离过程温度-摩尔分数图 (易挥发组分)

2.2.1 原理

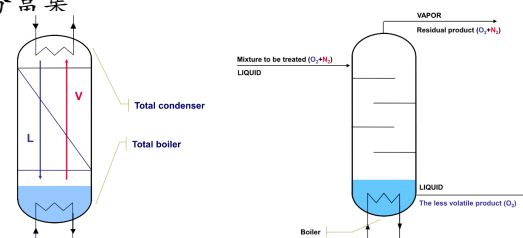
- 泡点温度蒸气上升，接触低温液体，高沸点组分冷凝，低沸点组分富集
- 露点温度液体下降，接触高温蒸气，低沸点组分蒸发，高沸点组分富集

2.2.2 特点

- 塔板式 or 填料式 **精馏动力：上冷下热的温度梯度**
- 气液直接接触换热
- 蒸气直接通向液体，防止上游蒸气旁通
- 利用重力作用，气液两相对流 (counterflow) 增强换热

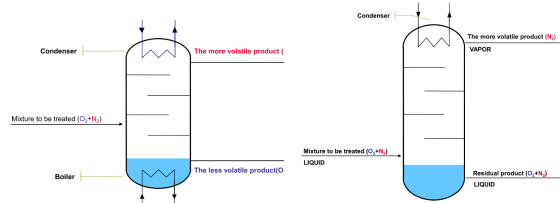
2.2.3 分类

- 全回流塔 (耗能大，分离速度快)
- 下蒸发/上冷凝 (中间进料，气相、液相完全富集)
- 单蒸发 (上方进料，上方气相未完全富集，液相完全富集)
- 单冷凝 (下方进料，下方液相未完全富集，气相完全富集)
- 双塔模型 (精馏段/提馏段)
- 筛板/泡罩/浮阀/填料



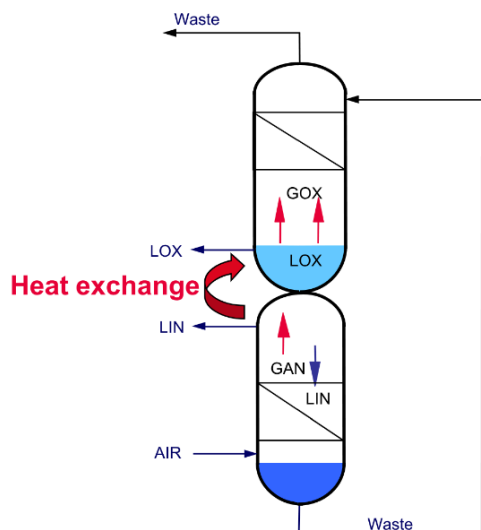
全回流

单蒸发

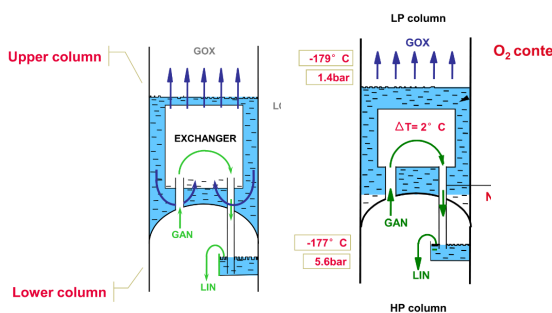


下蒸发/上冷凝

单冷凝

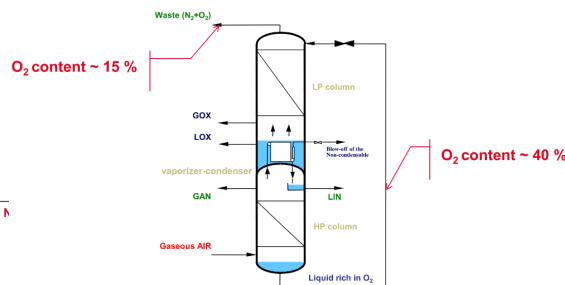


双塔模型 (简化)

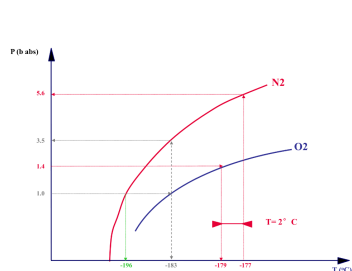
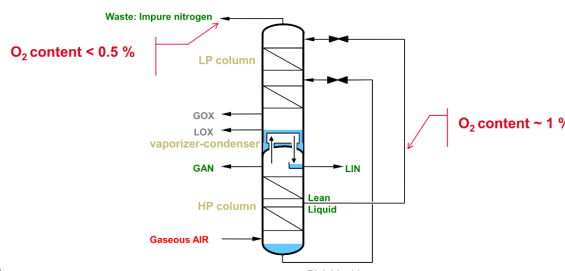


双塔蒸发-冷凝器

含不凝性气体处理



双塔完整模型 1

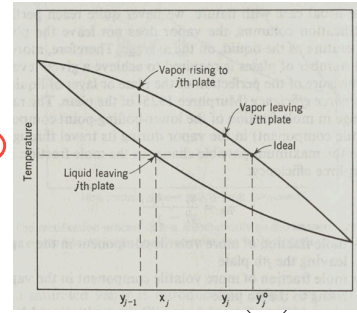
操作压力 (LN₂需加压使其可被冷凝)

双塔完整模型 2

2.2.4 分析

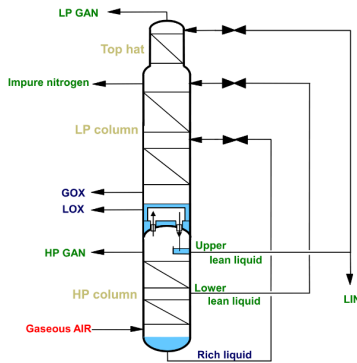
- 液体蒸气比（内回流比）： $q_{m,L}/q_{m,V}$
 - 内回流比越大， LO_2 , VN_2 精馏效果越好（低压塔回流比越大，高压塔回流比越小）
- 外回流比： $R = q_{m,L}/q_{m,D} \Rightarrow q_{m,L}/q_{m,V} = R/(R+1)$
- 莫非里效率（塔板效率）：

$$\eta_m = \frac{y_j - y_{j-1}}{y_j^0 - y_{j-1}}$$

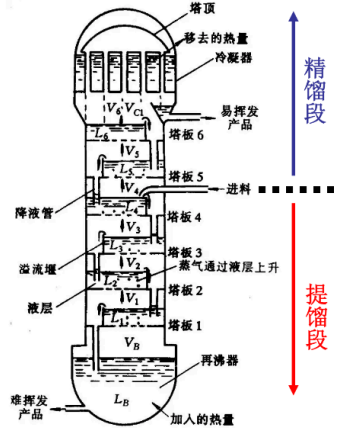


塔板效率示意图

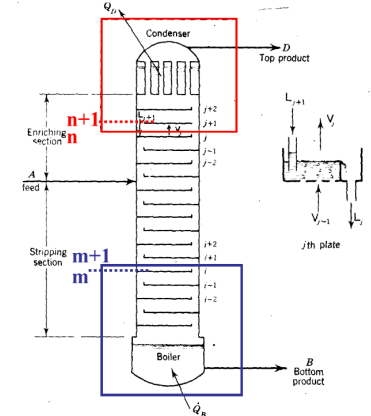
其中 y_j 为易挥发组分离开第 j 级塔板的气相浓度、 y_{j-1} 表明进入第 j 塔板的气相浓度，该效率表明 j 级塔板的气相实际增浓度和理论增浓度之比，此处塔板从下往上计数



有上帽塔（增大回流比，产氮更多）



板式精馏塔



精馏段/提馏段计算

2.2.5 理论塔板数的计算

- 彭琼-萨瓦里特法（Ponchon-Savarit）：可适用任何场合，但需焓数据
- 莫凯比-西勒法（McCabe-Thiele）：适用大多数低温场合，使用混合物平衡数据即可

画出精馏段、提馏段的操作线后，作出其交点表示进料点，斜率表示进料状态；从精馏起点和提馏起点分别出发作阶梯三角形，三角形数量即理论塔板数（核心假设：饱和物质比焓值不随混合物成分变化而显著变化）

（下述下标 n 表示精馏段第 n 级塔板， m 表示提馏段第 m 级塔板，从下往上计数， x, y 表示易挥发组分的摩尔分数， x_i 表示离开第 i 级塔板（向下走）的液相浓度， y_i 表示离开第 i 级塔板（向上走）的气相浓度）

精馏段：

物料平衡：

$$q_{m,V_n} = q_{m,L_{n+1}} + q_{m,D} \quad (54)$$

质量守恒：

$$q_{m,V_n} y_n = q_{m,L_{n+1}} x_{n+1} + q_{m,D} x_D \quad (55)$$

能量守恒：

$$q_{m,V_n} H_n = q_{m,L_{n+1}} h_{n+1} + q_{m,D} h_D + \dot{Q}_D \quad (56)$$

操作线方程（过 (x_D, x_D) ）：

$$y_n = \frac{q_{m,L_{n+1}}}{q_{m,V_n}} x_{n+1} + \frac{q_{m,D}}{q_{m,V_n}} x_D, \quad \frac{q_{m,D}}{q_{m,V_n}} = \frac{H_n - h_{n+1}}{\dot{Q}_D / q_{m,D} + h_D - h_{n+1}} \approx \text{const} \quad (57)$$

提馏段:

物料平衡:

$$q_{m,L_{m+1}} = q_{m,V_m} + q_{m,B} \quad (58)$$

质量守恒:

$$q_{m,L_{m+1}}x_{m+1} = q_{m,V_m}y_m + q_{m,B}x_B \quad (59)$$

能量守恒:

$$q_{m,L_{m+1}}h_{m+1} + \dot{Q}_B = q_{m,V_m}H_m + q_{m,B}h_B \quad (60)$$

操作线方程 (过 (x_B, x_B)):

$$y_m = \frac{q_{m,L_{m+1}}}{q_{m,V_m}}x_{m+1} - \frac{q_{m,B}}{q_{m,V_m}}x_B, \quad \frac{q_{m,B}}{q_{m,V_m}} = \frac{H_m - h_{m+1}}{\dot{Q}_B/q_{m,B} - h_B + h_{m+1}} \approx \text{const} \quad (61)$$

q-Line

物料平衡:

$$q_{m,F} = \underbrace{q_{m,V_n} - q_{m,V_m}}_{\Delta q_{m,V}} + \underbrace{q_{m,L_{m+1}} - q_{m,L_{n+1}}}_{\Delta q_{m,L}} \quad (62)$$

质量守恒:

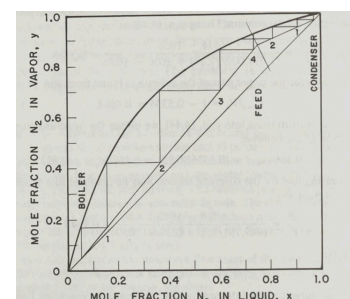
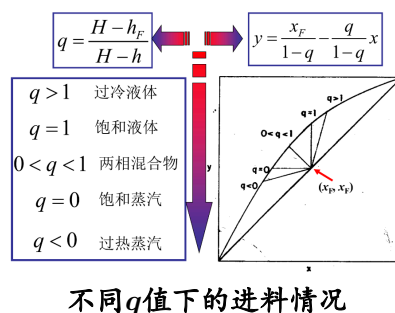
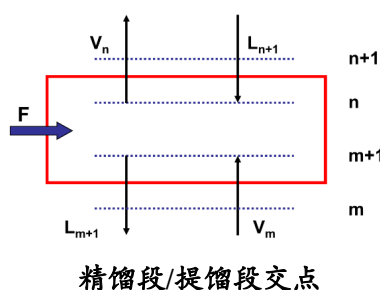
$$q_{m,F}x_F = \Delta q_{m,V}y + \Delta q_{m,L}x \quad (63)$$

能量守恒:

$$q_{m,F}h_F = \Delta q_{m,V}H + \Delta q_{m,L}h \quad (64)$$

操作线方程 (过精馏段/提馏段交点):

$$y = \frac{1}{1-q}x_F - \frac{q}{1-q}x, \quad q = \frac{\Delta q_{m,L}}{q_{m,F}} = \frac{H - h_F}{H - h} \quad (\text{液体流率差}) \quad (65)$$



2.2.6 极限回流条件

- 全回流: 操作线即 $y = x$, $q_{m,L_{n+1}}/q_{m,V_n} = 1$, $q_{m,D} = 0$, 理论塔板数最少($N_{\min}$), 但能耗也最大 (一个三角形代表一个塔板)
- 最小回流条件: 当操作线、进料线与平衡线相交时, R 最小, 功耗最小, 但理论塔板数为无穷多
- 额外塔板数: 当产品纯度较高 ($> 95\%$) 时, 需增加对应塔板数

对于塔底来说

$$M = \frac{\ln(x_B/y_M)}{\ln(L_{m+1}/V_m K_2)}$$

如果产品是液体, 额外理论塔板数=M-1

对于塔顶来说

$$N = \frac{\ln(1-y_N)}{\ln(L_{n+1}/V_n K_2)}$$

如果产品是液体, 额外理论塔板数=N-1

y_N 和 x_B 为离开第M块塔板的蒸汽中和塔底液体中易挥发组分的摩尔分数, K_1 为易挥发组分在纯难挥发组分饱和温度下的平衡常数。

$$N_{\min} = \frac{\ln\left(\frac{x_D(1-x_B)}{x_B(1-x_D)}\right)}{\ln(K_1/K_2)} - 1$$

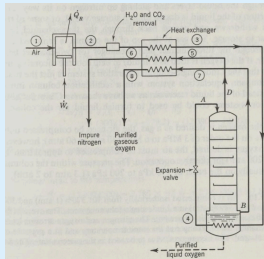
3. 实际分离系统

3.1 Linde 单塔系统

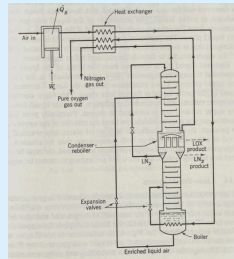
- 仅含提馏段
- 若仅需液氧，则换热器只需双通道

3.2 Linde 双塔系统

- 既含有提馏段也含精馏段



Linde 单塔系统



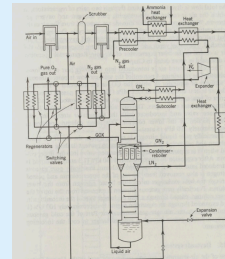
Linde 双塔系统

3.3 Linde-Frankl 系统

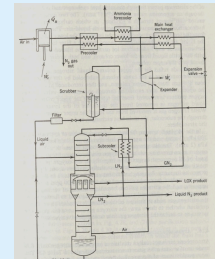
- 带蓄冷器回热器及氮预冷的 Linde 双塔系统
- 液化部分对应带氮预冷的双压 Claude 液化系统

3.4 Heylandt 系统

- 带 Heylandt 液化系统的双塔系统
- 常用于液氧和液氮富集
- 膨胀机和节流阀共同通往洗涤塔



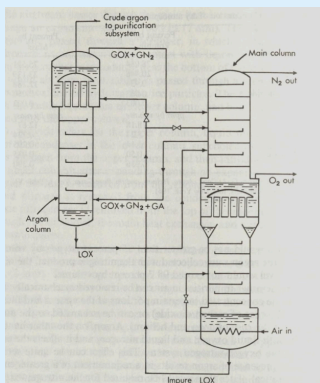
Linde-Frankl 系统



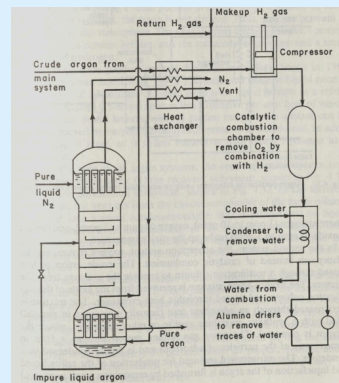
Heylandt 系统

3.5 Ar 分离系统

- 氩回收辅助系统——氮氧分离+氧氮分离
- 纯化系统
 - 催化燃烧除氧
 - 吸附除氧
 - 低温精馏除氮



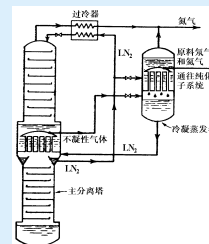
粗Ar子系统



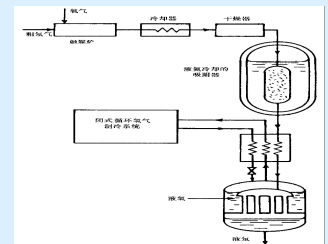
Ar低温纯化子系统

3.6 Ne和He分离系统

3.7 Kr和Xe分离系统



粗Ne子系统



Ne低温纯化子系统

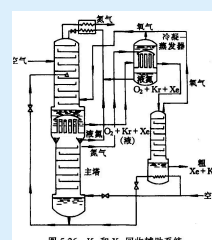


图 5-26 Kr 和 Xe 回收辅助系统

Kr, Xe 回收辅助系统

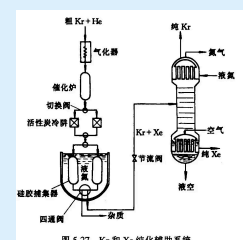


图 5-27 Kr 和 Xe 纯化辅助系统

Kr, Xe 纯化辅助系统

3.8 Linde-Bronn H₂ 回收系统

- 来源：焦炉煤气，体积占46.5%
- 通过冷凝除去水、苯、甲苯、硫化物等
- 逐级冷凝液化分离
- 除去CO后获取H₂和N₂

3.9 法液空H₂分离系统

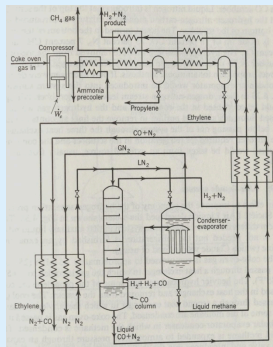
- 不需附加液氮，使用膨胀机制冷

3.10 H₂与D₂分离系统

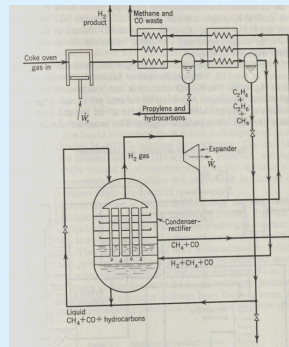
- D₂沸点：23.65K
- 原料：H₂和HD混合物，先纯化HD，后催化产生H₂和D₂

3.11 天然气He回收系统

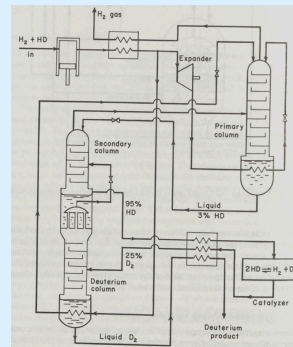
3.12 He³和He⁴分离系统



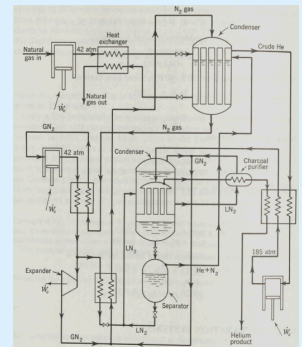
Linde-Bronn H₂回收系统



法液空H₂分离系统



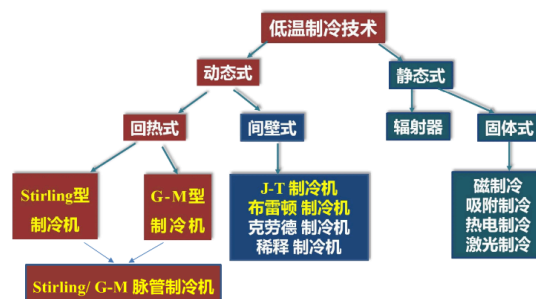
H₂与D₂分离系统



天然气He回收系统

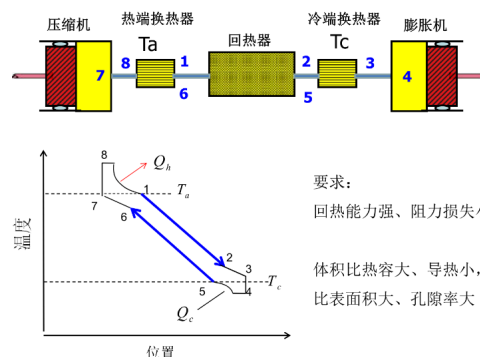
四、小型低温制冷技术

- 特点：制冷量小、温度更低、结构紧凑
- 冷却方式
 - 直接冷却：冷头直接接触
 - 间接冷却：冷媒或冷链
- 应用要求：
 - 温度：0.01K ~ 120K
 - 冷量：mW~kW



1. 回热式制冷循环

- 温区：~ 2K
- 特点：交变流动
 - 幅值
 - 频率
 - 相位差
- 分类：
 - 斯特林型 Stirling——压缩机交变
 - G-M 型——交换阀交变
- 要求：回热能力强，阻力损失小，体积比热容大，导热小，比表面积大，孔隙率大

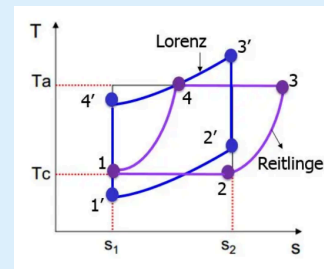


1.1 回热器

- 孔隙率： $\varphi = \frac{V_{\text{empty}}}{V_{\text{total}}}$
- 比表面积： $\beta = \frac{A}{V_{\text{total}}}$ ，A为换热面积
- 水力半径： $r_h = \frac{A_f}{A_L} = \frac{\varphi}{\beta}$ ， A_f 为自由流通面， A_L 为单位长度填料换热面积
- 性能参数：换热效率（回热器要求单位体积**比热容大、热导率小**）、阻力系数、热渗透深度、轴向导热
- 填料类型：球形（ $\varphi = 0.38 \sim 0.4$ ，适用**低温**）、不规则颗粒、丝网（ $\varphi = 0.5 \sim 0.8$ ，适用**高温**）、自由纤维（ $\varphi = 0.8 \sim 0.9$ ，适用**高温、高频**）、平板、管束。
低温段用球形填料：孔隙率越低，阻力越大，体积比热越大，但低温段流体黏度低，流动阻力小

1.2 回热循环

- 卡诺 Carnot 循环 (双等温、双等熵)
- 雷特林格 Reitlinger 循环 (双等温、双多变)
 - 斯特林 Stirling 循环、VM 循环 (双等温、双等容)
 - 埃里克森 Ericson 循环 (双等温、双等压)
- 洛伦兹 Lorenz 循环 (双多变、双等熵)
 - G-M 循环、脉管循环、布雷顿 Brayton 循环 (双等压、双等熵)
 - 改进 Stirling 循环 (双等容、双等熵)



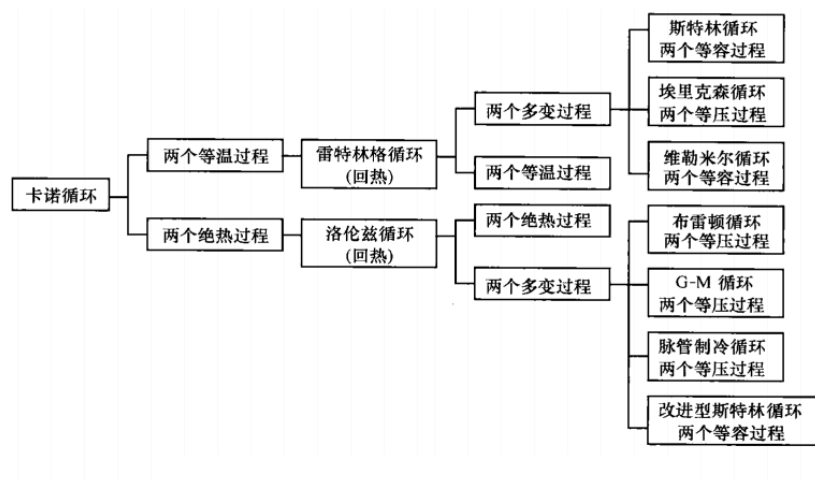
洛伦兹循环 & 雷特林格循环

注：布雷顿 Brayton 循环一般为间壁式

可逆循环效率均为卡诺效率

选用更多循环的原因：卡诺循环压比过大

实际过程全为多变过程



卡诺-回热制冷循环分类

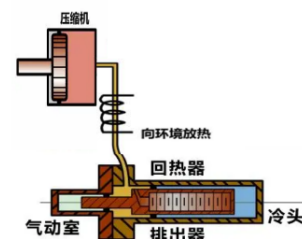
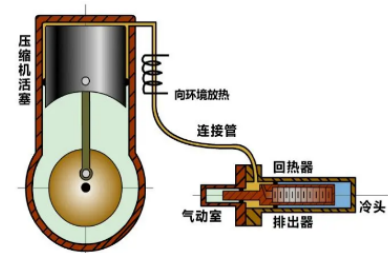
2. 斯特林 Stirling 制冷技术

2.1 特点

- 振动、噪声大
- 压缩机交变驱动，高频(10-100Hz)
- 体积较小、紧凑 (可空间利用)
- 磨损大，寿命较低，不太易达到更低温度 (需多级)
- 理想效率：卡诺效率 (无损失、回收排出器膨胀功)

2.2 结构：

- “2+2+1”
- 2 个运动部件 (压缩机、排出器)
 - 均为膨胀活塞，区别于脉管
 - 无配气阀门且高频运行，区别于 G-M
- 2 个等温部件 (冷端、热端换热器)
- 1 个跨温部件 (回热器)



Stirling 制冷机 (曲柄连杆/线性压缩机驱动)

2.3 发展:

- 1816 Stirling 回热循环提出 $\Rightarrow$ 正循环: 斯特林外燃机
- 1834 Stirling 逆循环
- 1861 Stirling 制冰机
- 1938 现代 Stirling 制冷机 (Phillips) 开始研究
- 1958 中国 Stirling 制冷机开始研究

改进过程:

1. 整体式、曲柄连杆式 $\Rightarrow$ 分置式 (冷头压缩端独立分隔, 但排出器运动存在问题)

- 排出器电机驱动 (主动驱动, 但系统复杂)
- 排出器气动驱动 (膨胀腔简单、无机械驱动但运动设计复杂)

2. 五大技术
 - 直线电机技术 $\Rightarrow$ 电磁驱动——线性压缩机 (克服曲柄连杆侧向力)
 - 间隙密封技术 $\Rightarrow$ 自由排出器
 - 无磨损支撑技术 $\Rightarrow$ 板弹簧、磁悬浮、静压气体支撑
 - 减振降噪技术 $\Rightarrow$ 对置活塞
 - 功率自动控制技术

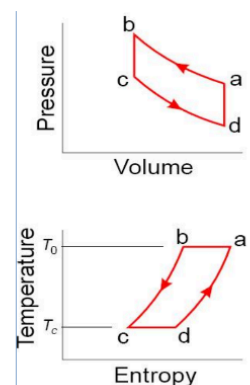
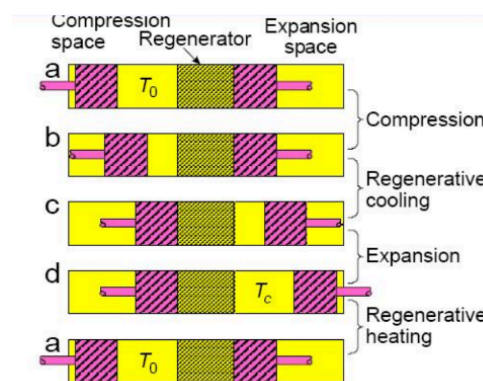
3. 后续关注问题:
 - 排出器调相控制
 - 回热填料发展
 - 线性压缩机与冷头的高效匹配

2.4 分类:

- 按压缩机和冷头的连接方式:
 - 整体式
 - 分置式
- 按驱动方式:
 - 机械压缩机 (曲柄连杆、直线自由活塞)
 - 热压缩机 (V-M 制冷机)
- 按排出器运动方式:
 - 电机驱动
 - 气动
- 按回热器和排出器布置方式:
 - 外置式
 - 内置式

2.5 理想 (电动) 斯特林制冷循环:

- 等温压缩, 等容回热放热
- 等温膨胀, 等容回热蓄冷
- 假设:
 - 理想等温等容
 - 各环节完全独立 (压缩、进气、膨胀、排气)
 - 系统无死体积, 气体一周期内经过所有部件 (实际不一定)



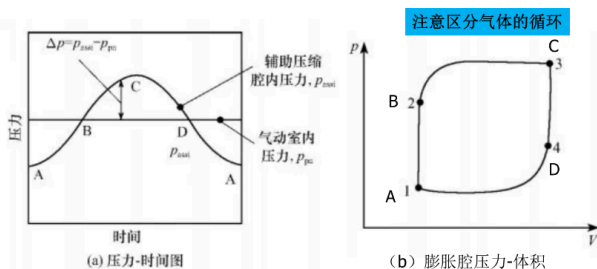
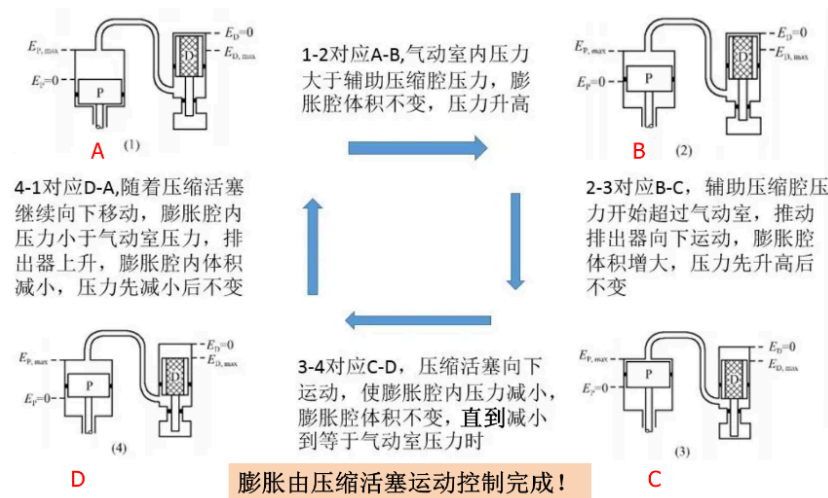
- 等温压缩: $W_c = Q_h = mRT_0 \ln \frac{V_c}{V_d}$
- 等温膨胀: $W_d = Q_c = mRT_c \ln \frac{V_c}{V_d}$
- 等容回热放热: $Q_1 = mc_v(T_0 - T_c)$
- 等容回热蓄冷: $Q_2 = mc_v(T_0 - T_c)$

$$W = W_c - W_d = mR(T_0 - T_c) \ln \frac{V_c}{V_d}$$

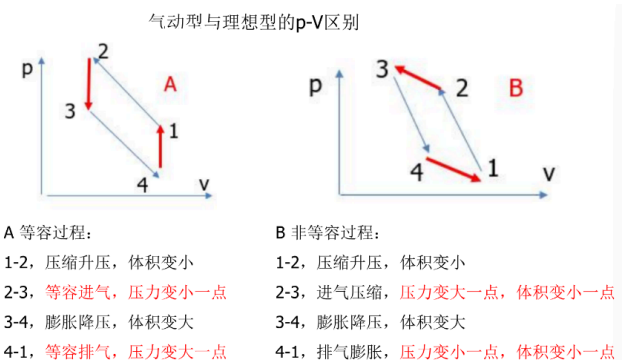
$$\varepsilon = \frac{Q_c}{W} = \frac{T_c}{T_0 - T_c} = \varepsilon_{\text{carnot}}$$

2.6 气动斯特林制冷循环

- 膨胀由压缩活塞运动控制完成
 - 排出器由冷、热腔压差驱动
- 各环节不完全独立（压缩/进气、膨胀/排气过程耦合），且无等容回热过程



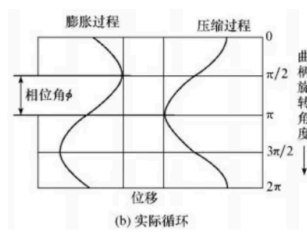
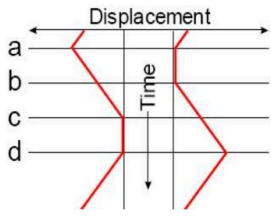
- ✓ 膨胀由压缩活塞完成: **3-4-1**, 压缩腔变大;
- ✓ 排出器为辅助活塞, 协助冷腔进排气



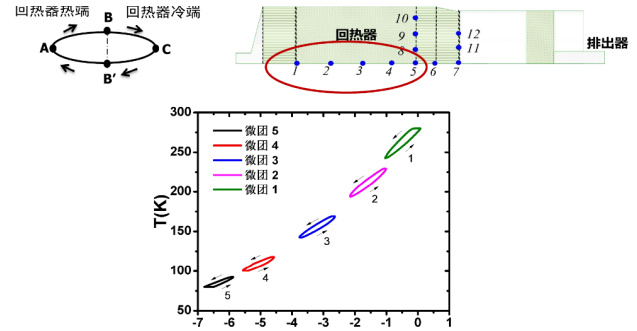
若排出器为亦为电机驱动（双正弦），则循环为椭圆

2.7 实际斯特林制冷循环

- 活塞和排出器跳跃式间断运动难以实现
- 余隙容积存在: 气体滞留, 不是所有气体都能进行完整制冷循环, 且减小系统压比
- 实际中等温过程更接近于绝热
- 存在各种不可逆损失（漏热、漏气、摩擦、换热）



理想-实际部件位移过程



实际回热器换热过程

交变流热力学过程宏观分析法

• 截面时均参数法

• 质量流

$$\langle \dot{m} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{m} dt = 0 \quad (66)$$

• 焓流

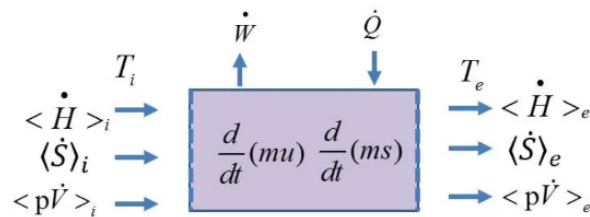
$$\langle \dot{H} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{m} h dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{m} c_p T dt = 0 \text{ (理想气体成立)} \quad (67)$$

• 熵流

$$\langle \dot{S} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{m} s dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{m} \left(\frac{c_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp \right) \quad (68)$$

• 功流

$$\langle p \dot{V} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau p \dot{V} dt \quad (69)$$



• 热力学第一定律

$$\frac{d}{dt}(mu) = \langle \dot{H} \rangle_i - \langle \dot{H} \rangle_e + \dot{Q} - \dot{W} \quad (70)$$

• 热力学第二定律

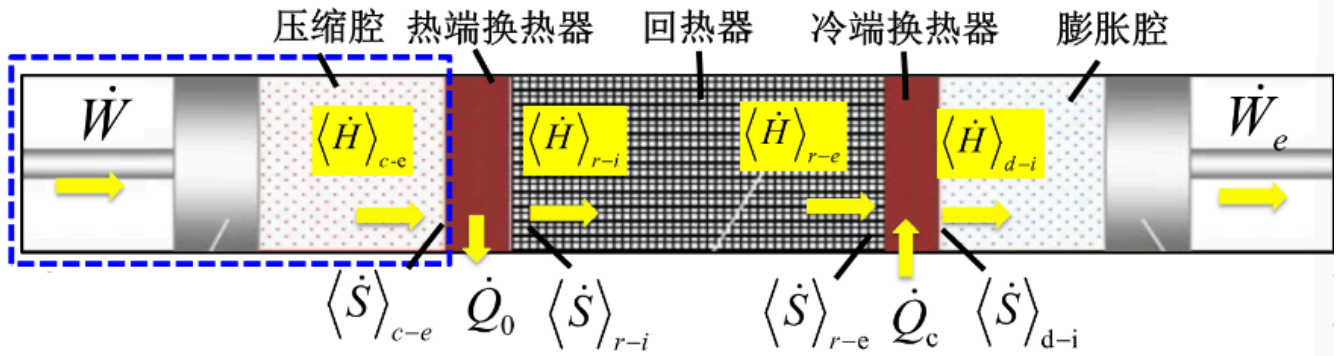
$$\frac{d}{dt}(ms) = \langle \dot{S} \rangle_i - \langle \dot{S} \rangle_e + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{irr} \quad (71)$$

• 稳态可逆条件下耦合关系

$$\begin{aligned}
 \dot{W}_{\text{rev}} &= \langle p\dot{V} \rangle_i - \langle p\dot{V} \rangle_e \\
 &= (\langle \dot{H} \rangle - T\langle \dot{S} \rangle)_i - (\langle \dot{H} \rangle - T\langle \dot{S} \rangle)_e \\
 \Rightarrow (\langle \dot{H} \rangle - T\langle \dot{S} \rangle)_x &= \langle p\dot{V} \rangle_x (\text{做功潜力})
 \end{aligned} \tag{72}$$

斯特林制冷机能量分析

下述下标表示截面，物理量全为数学表达，与图中箭头方向同向为正号



• 压缩机

• 绝热压缩:

$$\langle \dot{S} \rangle_{c-e} = 0, \dot{W}_c = \langle \dot{H} \rangle_{c-e} = \langle p\dot{V} \rangle_{c-e} \tag{73}$$

• 等温压缩:

$$\langle \dot{H} \rangle_{c-e} = 0, \dot{W}_c = - (T\langle \dot{S} \rangle)_{c-e} = \langle p\dot{V} \rangle_{c-e} \tag{74}$$

• 热端换热器:

$$\begin{aligned}
 \langle \dot{H} \rangle_{c-e} - \langle \dot{H} \rangle_{r-i} &= \langle \dot{H} \rangle_{c-e} - 0 = \dot{Q}_0 \\
 \langle \dot{S} \rangle_{c-e} - \langle \dot{S} \rangle_{r-i} &= 0 - \langle \dot{S} \rangle_{r-i} = \dot{Q}_0/T_0 \\
 \dot{W}_c &= \langle p\dot{V} \rangle_{c-e} = \langle p\dot{V} \rangle_{r-i} = \dot{Q}_0
 \end{aligned} \tag{75}$$

• 理想回热器: 无阻力损失，温降导致做功潜力下降

$$\begin{aligned}
 \langle \dot{S} \rangle_r &= \text{const} = -\frac{\dot{Q}_0}{T_0} = -\frac{\dot{Q}_c}{T_c} \\
 \langle p\dot{V} \rangle_{r-i} &= -T_0 \langle \dot{S} \rangle_r = \dot{Q}_0 \\
 \langle p\dot{V} \rangle_{r-e} &= -T_c \langle \dot{S} \rangle_r = \frac{T_c}{T_0} \dot{Q}_0
 \end{aligned} \tag{76}$$

• 冷端换热器

$$\begin{aligned}
 \dot{Q}_c &= \langle \dot{H} \rangle_{d-i} - \langle \dot{H} \rangle_{r-e} = \langle \dot{H} \rangle_{d-i} - 0 \\
 \dot{Q}_c &= \langle p\dot{V} \rangle_{r-e} = \langle p\dot{V} \rangle_{d-i} = \frac{T_c}{T_0} \dot{Q}_0 = \frac{T_c}{T_0} \dot{W}_c = \dot{W}_e \\
 \dot{Q}_c &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau p\dot{V} dt = \frac{1}{2} p_m V_m \cos \theta_c
 \end{aligned} \tag{77}$$

• 膨胀腔

• 绝热膨胀

$$\langle \dot{S} \rangle_{d-i} = 0, \dot{W}_e = \langle \dot{H} \rangle_{d-i} = \langle p\dot{V} \rangle_c \tag{78}$$

• 等温膨胀

$$\langle \dot{H} \rangle_{d-i} = 0, \dot{W}_e = -\left(T \langle \dot{S} \rangle\right)_{d-i} = \langle p\dot{V} \rangle_{d-i} = \langle p\dot{V} \rangle_c \tag{79}$$

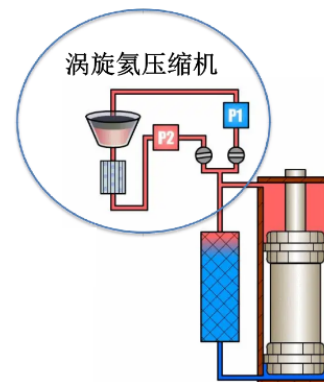
• 制冷效率

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{W}_c - \dot{W}_e} = \frac{T_c}{T_0 - T_c} \tag{80}$$

3. G-M 制冷技术

• 特点

- 交变阀驱动，低频(1-2Hz)
- 压缩机体积较大（一般地面利用）
- 易达到更低温度
- 成本更低
- 理想效率：卡诺效率（无损失、回收排出器膨胀功）

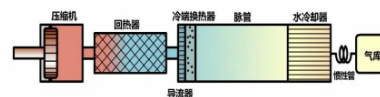


4. 脉管制冷技术

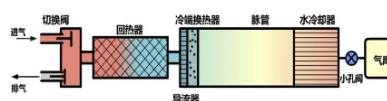
• 特点：

- 无运动部件，冷端无振动、噪音
- 重量轻、可靠性高
- 理想效率：不回收膨胀功，低于卡诺效率

G-M 制冷机（旋转式带配器阀压缩机驱动）



Stirling 脉管制冷机



G-M脉管制冷机

五、 制冷与低温循环的热力学第二定律分析*

不讲。