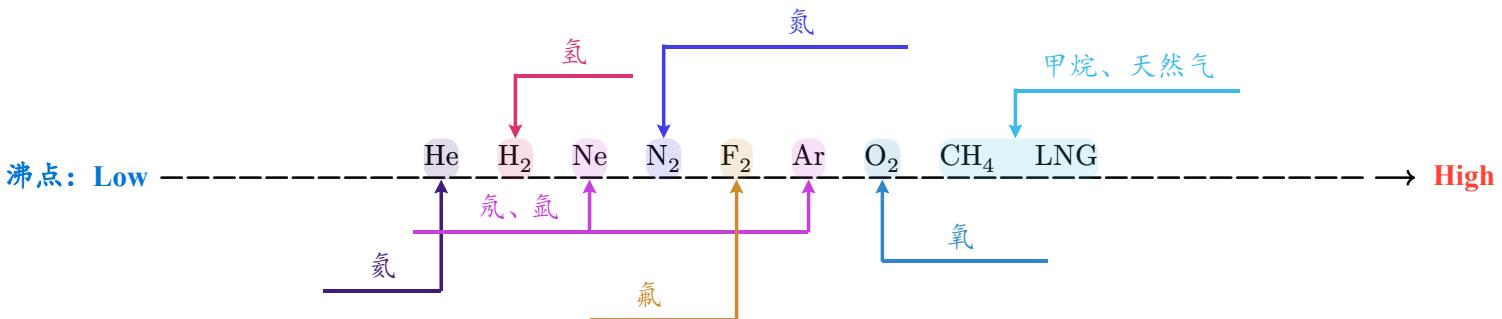


Principle of Cryogenics

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 ↑ → Boiling point up
- 二元理想混合物



氮气

Nitrogen/N₂:

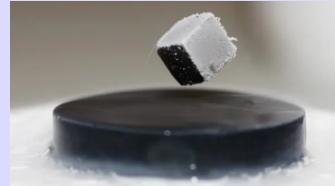
- ¹⁴N : ¹⁵N = 10000 : 38
- Safe, Commonly used Protective gas
- 密闭环境易导致氮醉

LN₂:

- Boiling point: 77.3K
- Density(807kg/m³) ~ Water
- Transparent
- 输送时管外冷凝氧气易燃爆
- 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——液氧高能量储存
- 浓度超过40%可能引发氧中毒

Oxygen/O₂:

- $^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 1000 : 4 : 20$
- 助燃性



氟气

Fluorine/F₂:

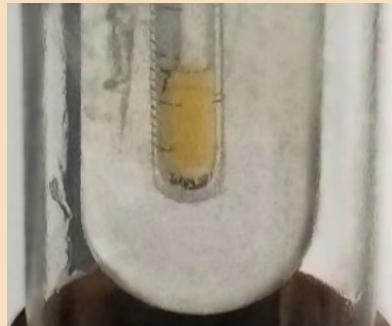
- 最强电负性、氧化性非金属单质
- 几乎与所有物质可发生反应——运输需钝化
- 剧毒

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



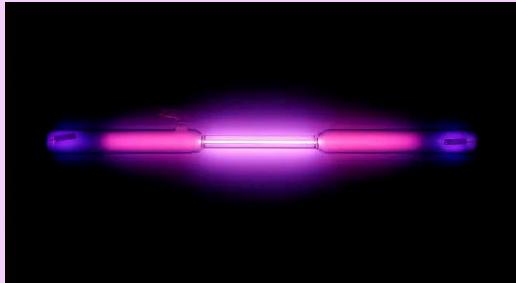
氩气、氖气

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
- 气体中最高的汽化膨胀比1 : 1445
- 惰性、稀有气体

Application:

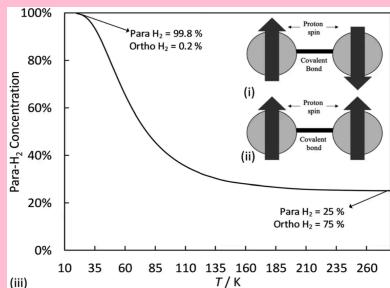
- 氖灯、霓虹灯
- 氖气激光器
- 液氖冷却



氢气

Hydrogen/H₂

- 氢H₂: 氦D₂=6400:1
- 氢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



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升散，或形成雾气区域。气体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升散，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，气化速度很快，并且可燃气体会在较低空聚集，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，但很快蒸发热并向上扩散	形成积液，一段时间后蒸发热向上扩散	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，室外情况下蒸发热气体迅速消失，室内情况下可能会聚集	较快蒸发热，相对于液氢持续时间较长	蒸发热很慢，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	可见且雷烟

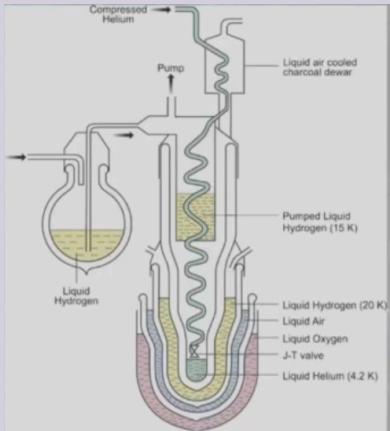


- 杜瓦 Dewar 实现氢液化
- 易燃易爆——(空气中最小着火能量0.019mJ, 氧气中为0.007mJ)
- 氢脆——氢气在金属中容易渗透、脆化

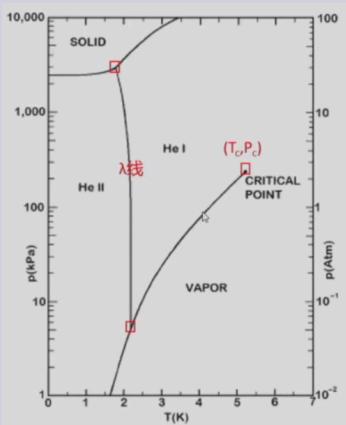
氦气

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

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

- 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:

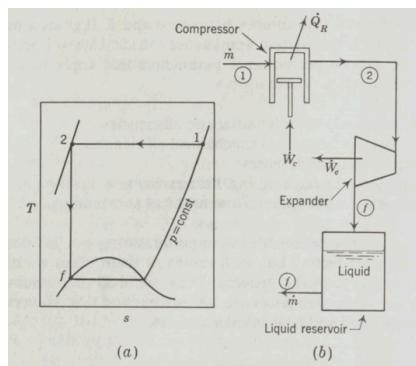
$$w = \frac{W}{q_m} = T_1 (s_1 - s_f) - (h_1 - h_f) \quad (4)$$

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

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

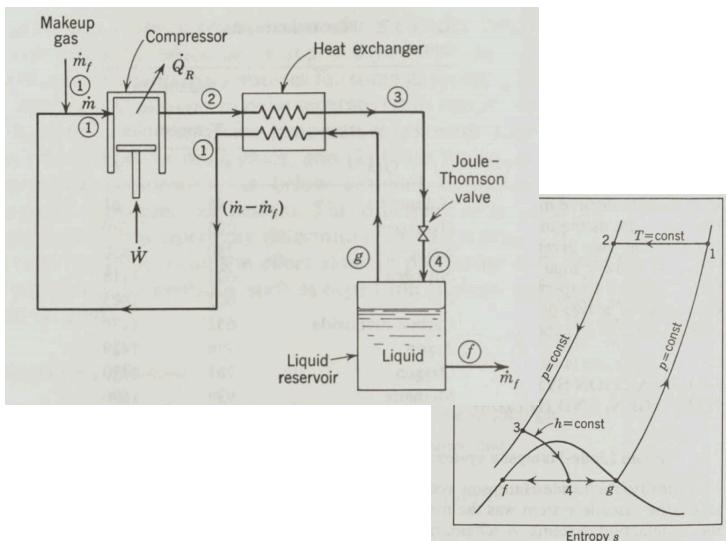
• 理想气体条件下: $\mu_S = \frac{v}{c_p} > 0$

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

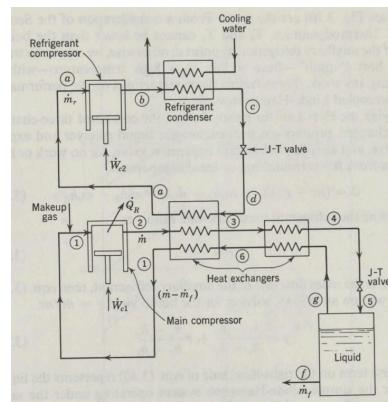
3. 焦耳-汤姆逊膨胀循环

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



预冷 Linde-Hampson 系统

液化池内能量守恒

$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_{mf}h_f - q_mh_2 = 0 \quad (12)$$

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

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

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 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

$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_rh_a + q_{mf}h_f - q_mh_2 - q_rh_d = 0 \quad (16)$$

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

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

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

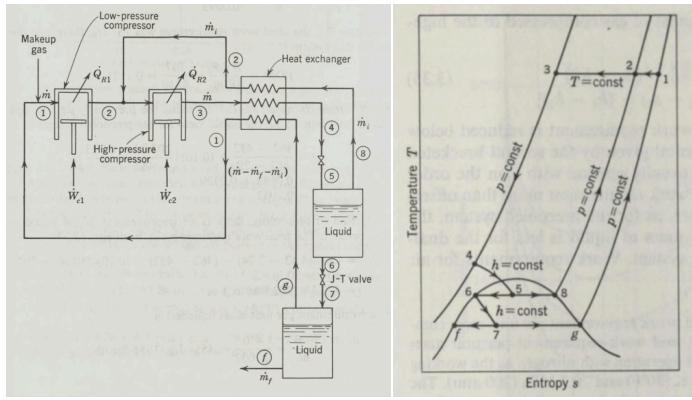
- 液化率略下降
- 压缩耗功显著减少

多级压缩多级节流(林德双压循环为例)液化率与比压缩功

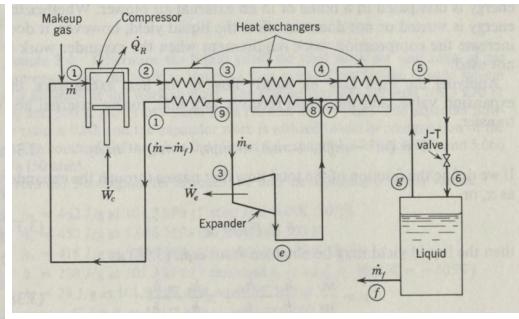
$$(q_m - q_{m1} - q_{mf})h_1 + q_{m1}h_2 + q_{mf}h_f - q_mh_3 = 0 \quad (19)$$

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

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



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

$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_{mf}h_f + P_e - q_mh_2 = 0, P_e = q_{me}(h_3 - h_e) \quad (22)$$

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

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

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

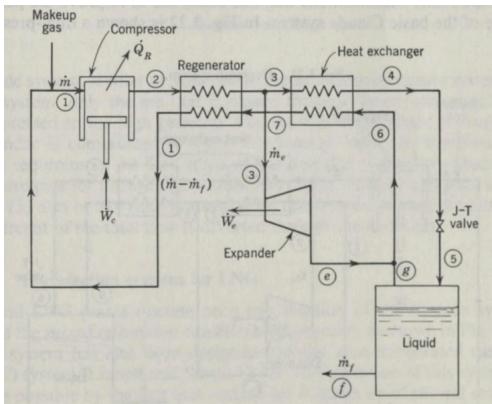
4.2 卡皮查系统 Kapitza System

- 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

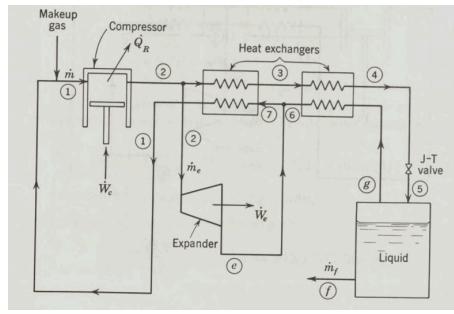
$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_{mf}h_f + P_e - q_mh_2 = 0, P_e = q_{me}(h_3 - h_e) \quad (25)$$

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

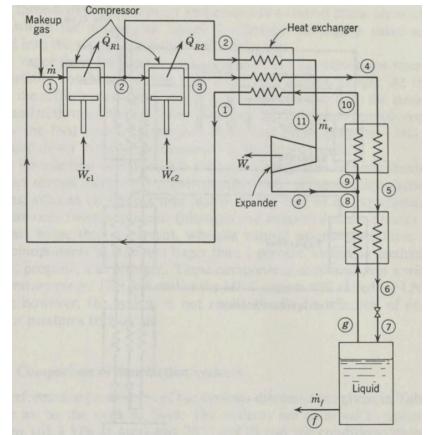
$$w = T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) - [x(h_3 - h_e)] \quad (27)$$



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

$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_{mf}h_f + P_e - q_mh_2 = 0, P_e = q_{me}(h_2 - h_e) \quad (28)$$

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

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

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

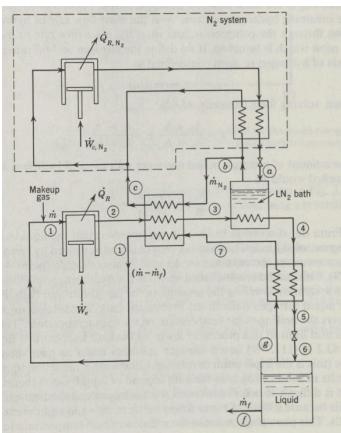
4.6 Collins 氮液化系统

- 膨胀机并联膨胀

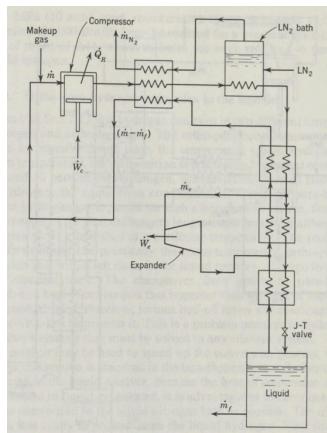
$$(q_m - q_{mf})h_1 + q_{mf}h_f - q_mh_2 + P_{e1} + P_{e2} = 0, P_{ei} = q_{mi}\Delta h_i \quad (34)$$

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

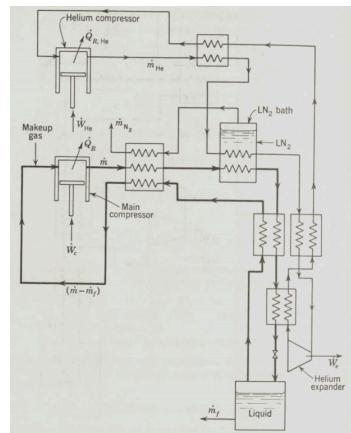
$$w = T_1(s_1 - s_3) - (h_1 - h_3) - x_1\Delta h_1 - x_2\Delta h_2 \quad (36)$$



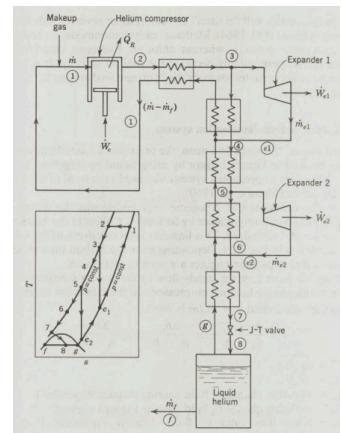
LN2预冷H₂/Ne Linde-Hampson 液化系统



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%	/	$\frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f}$	\downarrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	\uparrow	\uparrow
LWork W/q_m	/	/	/	$\Downarrow\Downarrow$	\uparrow	\downarrow	$\Downarrow\Downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\downarrow
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

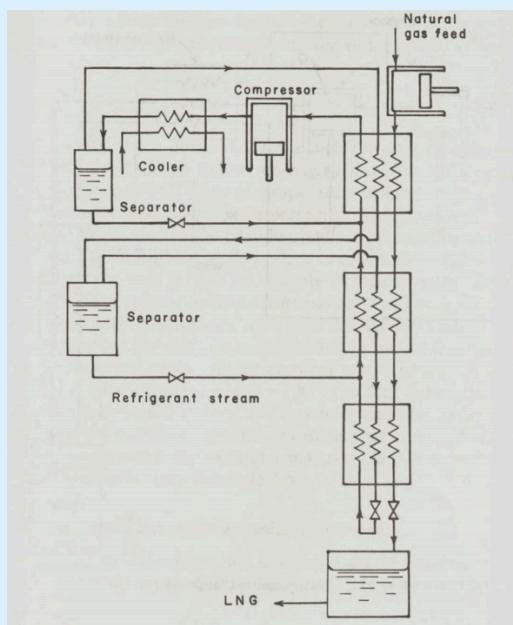
- 热耦合——若干个纯制冷剂外预冷叠加
- 高效稳定
- 结构复杂

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 H₂, Ne, He 系统的选择

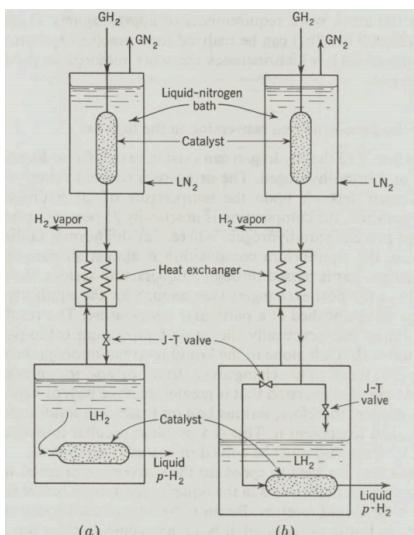
H ₂ , Ne, He 液化系统					
Linde-Hampson		Claude 预冷		Others	
预冷		外液化	外液化	内液化	
Ne	LN ₂	LN ₂	GHe/GH ₂	LH ₂	/
H ₂	LN ₂	LN ₂	GHe/GH ₂	LH ₂	正仲氢转化
He	/	LH ₂	GHe	LHe	Simon 系统

预冷工质选择：

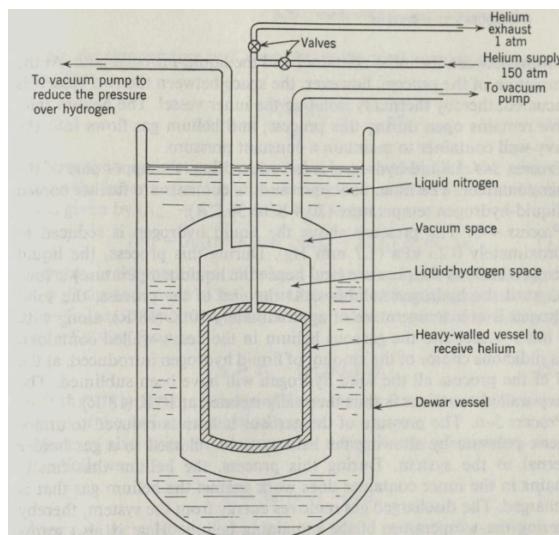
- 液体换热器
 - T_{triple} 低于被液化气体的最高节流转换温度
 - 安全不易燃易爆，成本较低（一般为 LN₂）
- 气体换热器
 - 相比液体换热器降低压力，减轻管路负担

正仲氢转化系统——转化时放热会导致蒸发损失

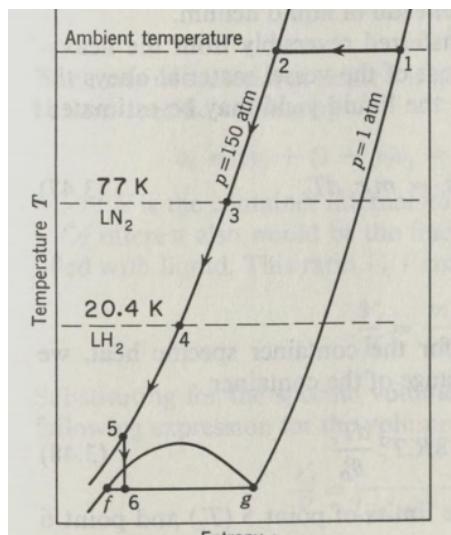
Simon 系统——用于实验室液化 He（等熵膨胀）



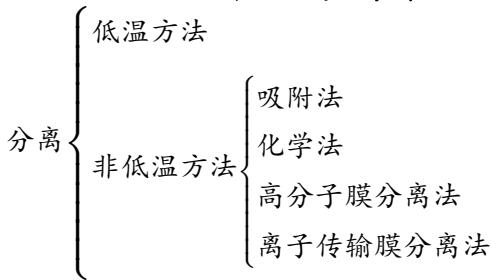
正仲氢转化系统(a 高压氢蒸气,
b 低压氢蒸气)



Simon 氮液化系统



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

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

- 平衡常数 (分离因子)

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

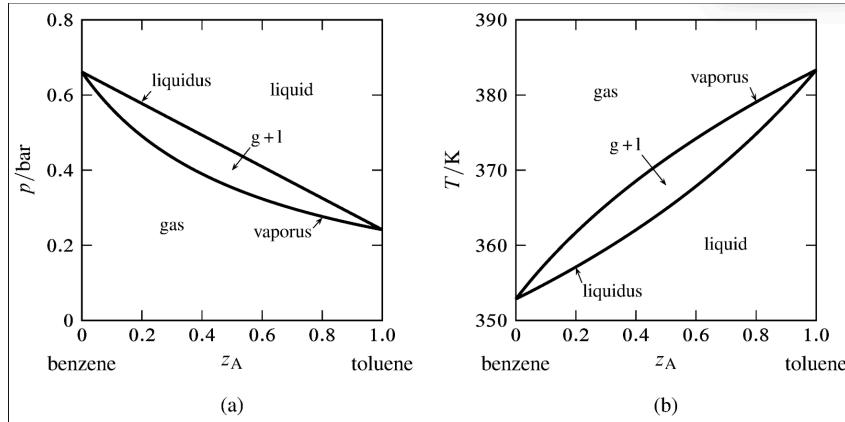
- 相对挥发度

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

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)



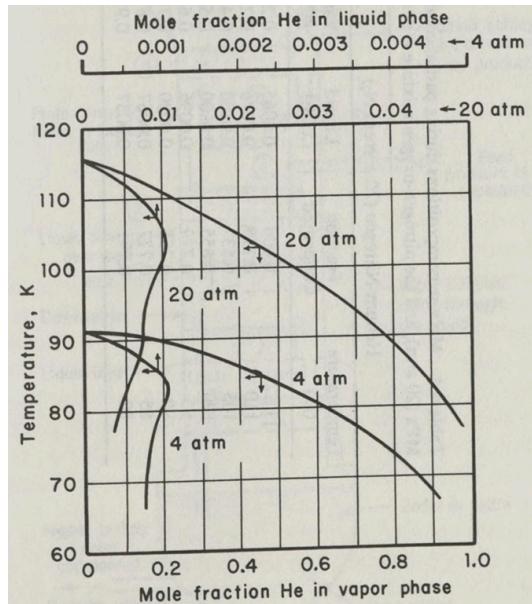
$$z_A = ax_A + by_A \quad (\text{两相总物质 A 摩尔分数}) \quad (48)$$

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

- N₂-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N₂-He

- N₂-O₂部分分离
 - 降温，N₂液相组分增大；N₂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

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

- 能量守恒

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

- 解与约束条件

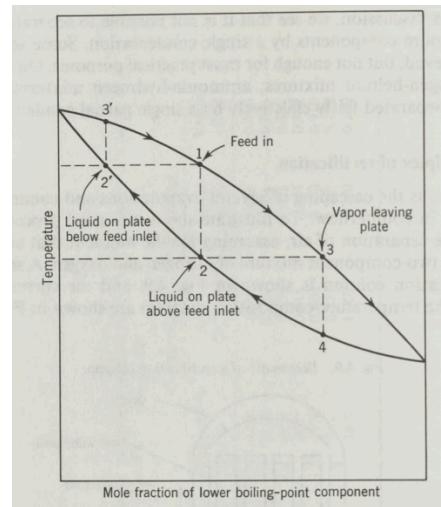
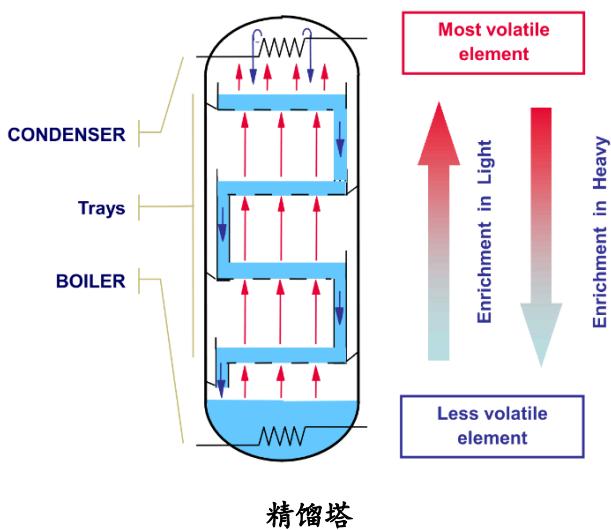
$$\sum_i y_i = \sum_i \frac{x_{Fi}}{1 + \frac{q_{m,L}}{q_{m,F}} \left(\frac{1}{K_i} - 1 \right)} = 1 \quad (51)$$

- 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



2.2.1 原理

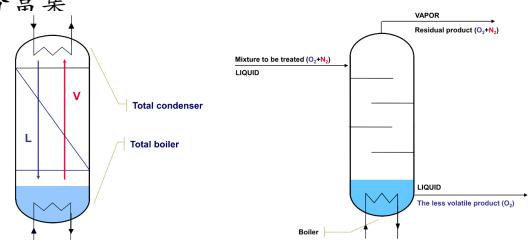
- 泡点温度蒸气上升，接触低温液体，高沸点组分冷凝，低沸点组分富集
- 露点温度液体下降，接触高温蒸气，低沸点组分蒸发，高沸点组分富集

2.2.2 特点

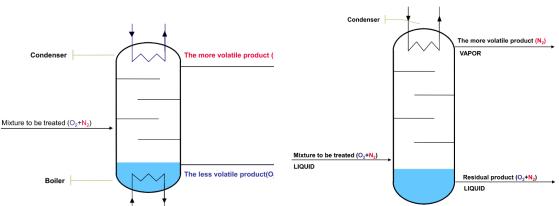
- 塔板式 or 填料式 精馏动力：上冷下热的温度梯度
- 气液直接接触换热
- 蒸气直接通向液体，防止上游蒸气旁通
- 利用重力作用，气液两相对流（counterflow）增强换热

2.2.3 分类

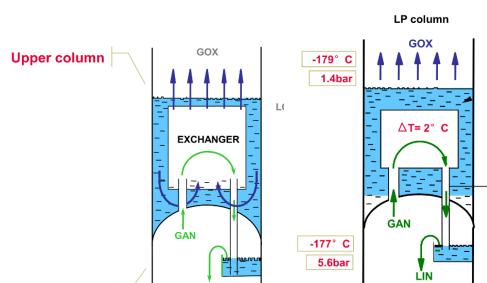
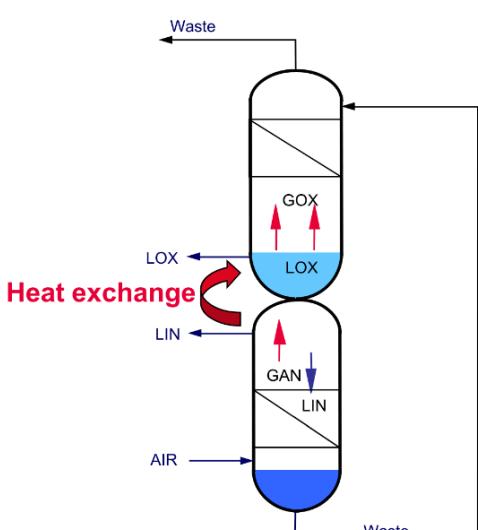
- 全回流塔（耗能大，分离速度快）
- 下蒸发/上冷凝（中间进料，气相、液相完全富集）
- 单蒸发（上方进料，上方气相未完全富集，液相完全富集）
- 单冷凝（下方进料，下方液相未完全富集，气相完全富集）
- 双塔模型（精馏段/提馏段）
- 筛板/泡罩/浮阀/填料



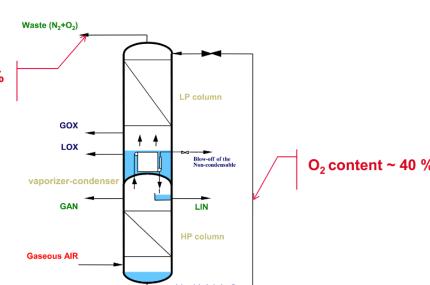
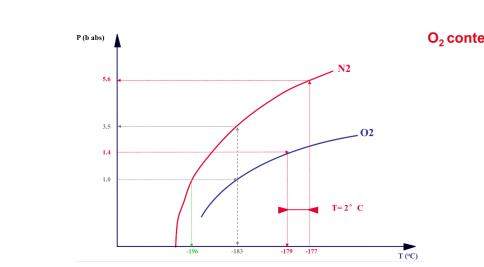
单蒸发



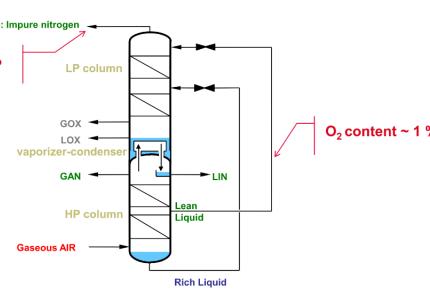
单冷凝



含不凝性气体处理



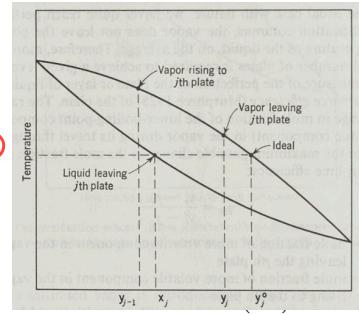
双塔完整模型 2



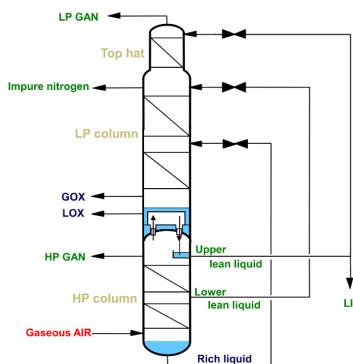
2.2.4 分析

- 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）：

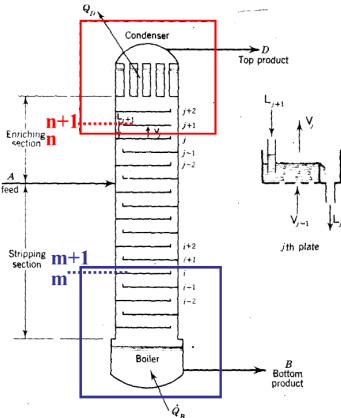
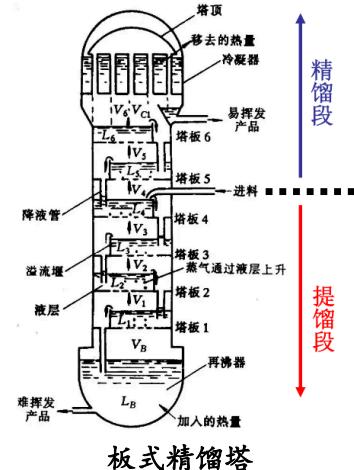
$$\eta_m = \frac{y_j - y_{j-1}}{y_j^0 - y_{j-1}}$$



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）



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↓走）的液相浓度， y_i 表示离开第 i 级塔板（向↑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：

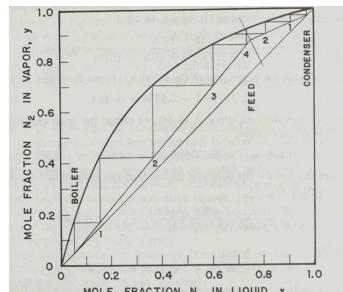
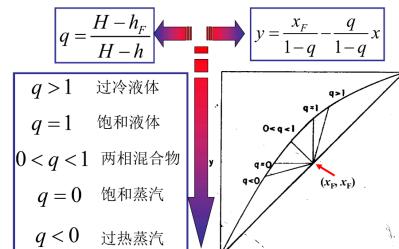
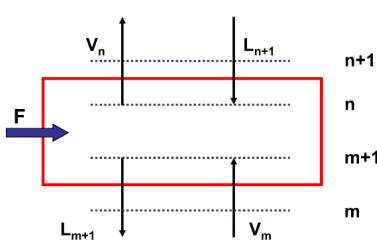
$$q_{m,F} x_F = \Delta q_{m,V} y + \Delta q_{m,L} x \quad (63)$$

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
- 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

M-T 四线图解法

(一个三角形代表一个塔板)

对于塔底来说

$$M = \frac{\ln(x_B/y_M)}{\ln(L_{m+1}/V_m K_1)} \quad \begin{matrix} \text{对于塔顶来说} \\ \text{如果产品是液体:} \\ \text{额外理论塔板数=M-1} \end{matrix}$$

 y_M 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。

$$N = \frac{\ln(\frac{1-y_N}{1-x_D})}{\ln(L_{n+1}/V_n K_2)} \quad \begin{matrix} \text{如果产品是液体:} \\ \text{额外理论塔板数=N-1} \end{matrix}$$

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

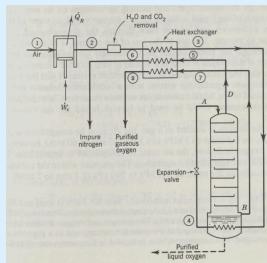
3. 实际分离系统

3.1 Linde 单塔系统

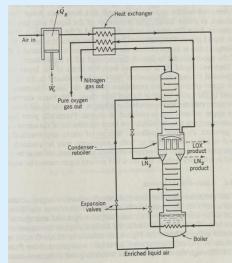
- 仅含提馏段
- 若仅需液氧，则换热器只需双通道

3.2 Linde 双塔系统

- 既含有提馏段也含精馏段



Linde 单塔系统



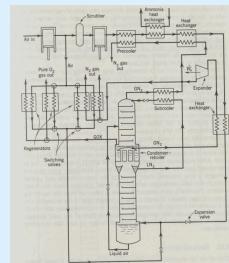
Linde 双塔系统

3.3 Linde-Frankl 系统

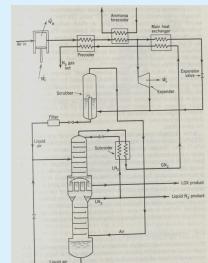
- 带蓄冷器回热器及氨预冷的的 Linde 双塔系统
- 液化部分对应带氨预冷的双压 Claude 液化系统

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



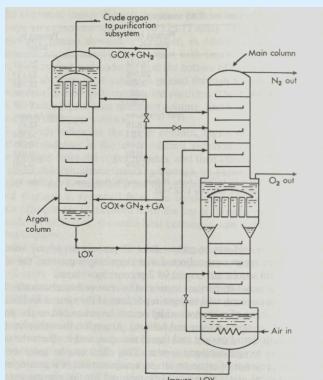
Linde-Frankl 系统



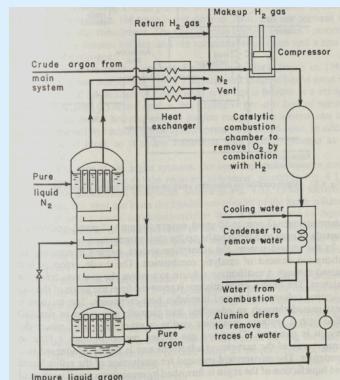
Heylandt 系统

3.5 Ar分离系统

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



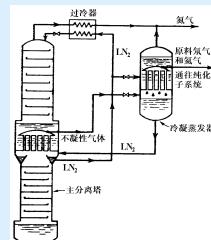
粗Ar子系统



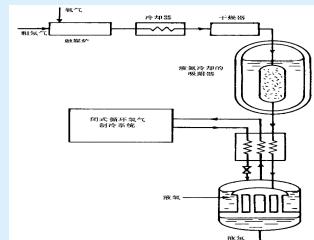
Ar低温纯化子系统

3.6 Ne和He分离系统

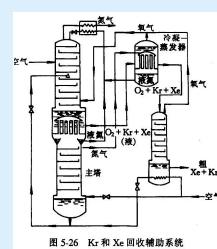
3.7 Kr和Xe分离系统



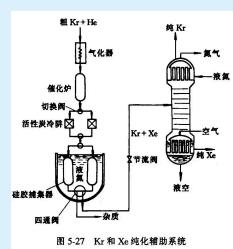
粗Ne子系统



Ne低温纯化子系统



Kr, Xe回收辅助系统



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

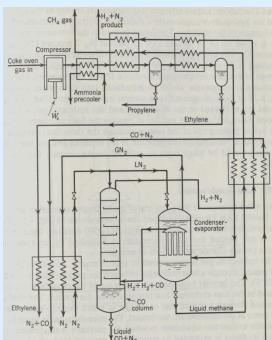
- 不需附加液氮，使用膨胀机制冷

3.10 H₂与D₂分离系统

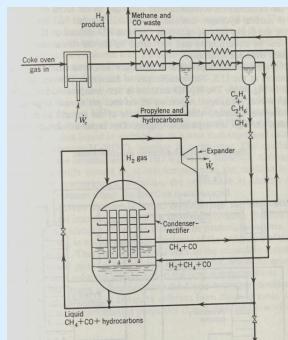
- D₂沸点：23.65K
- 原料：H₂和HD混合物，先纯化HD，后催化产生H₂和D₂

3.11 天然气He回收系统

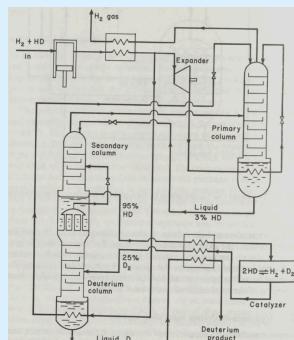
3.12 He³和He⁴分离系统



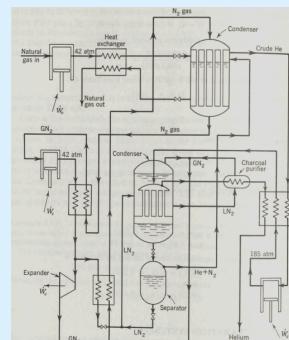
Linde-Bronn H₂回收
系统



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

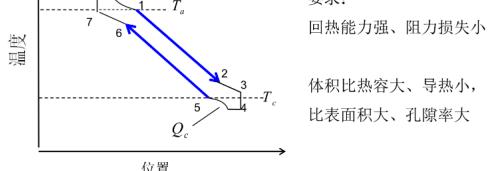
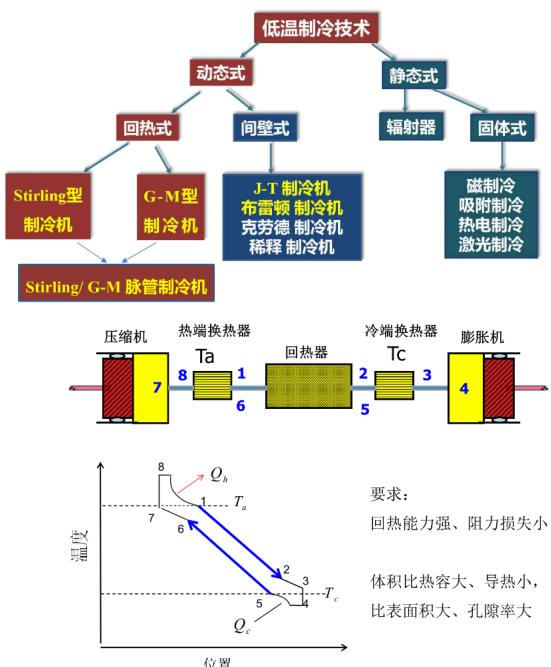
- 特点：制冷量小、温度更低、结构紧凑
- 冷却方式
 - 直接冷却：冷头直接接触
 - 间接冷却：冷媒或冷链
- 应用要求：
 - 温度：0.01K ~ 120K
 - 冷量：mW~kW

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

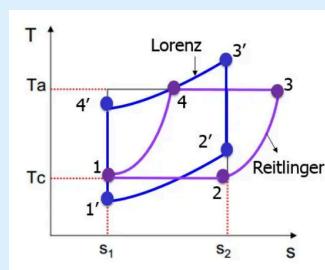
1.1 回热器

- 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)



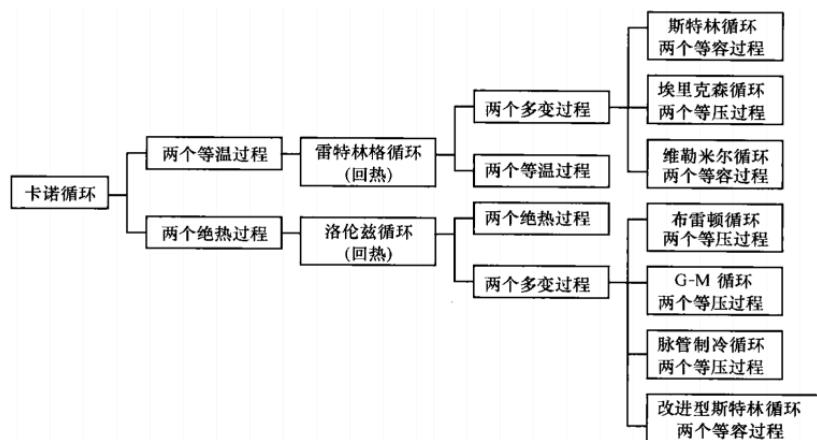
洛伦兹循环 & 雷特林格循环

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

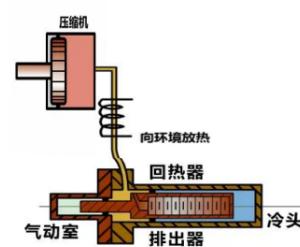
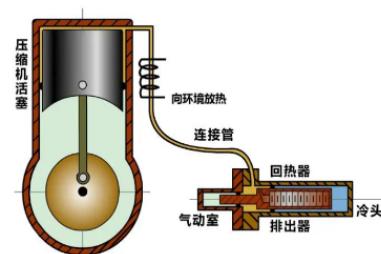
2. 斯特林 Stirling 制冷技术

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:

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

2. 五大技术 { 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

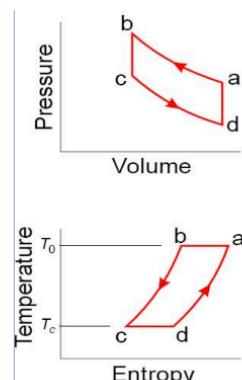
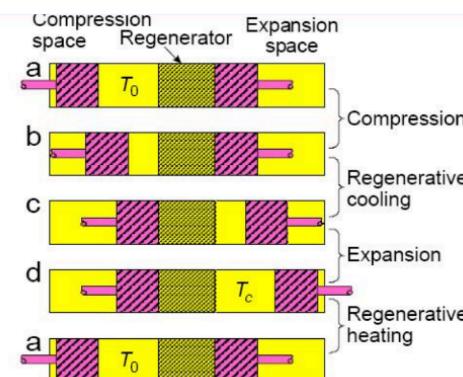
2.5 理想 (电动) 斯特林制冷循环:

- 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: $W_c = Q_h = mRT_0 \ln \frac{V_c}{V_d}$
- 等容回热放热: $Q_1 = mc_v(T_0 - T_c)$

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

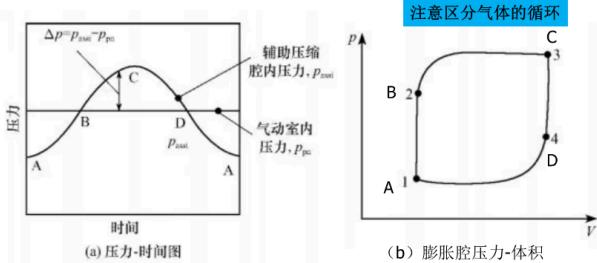
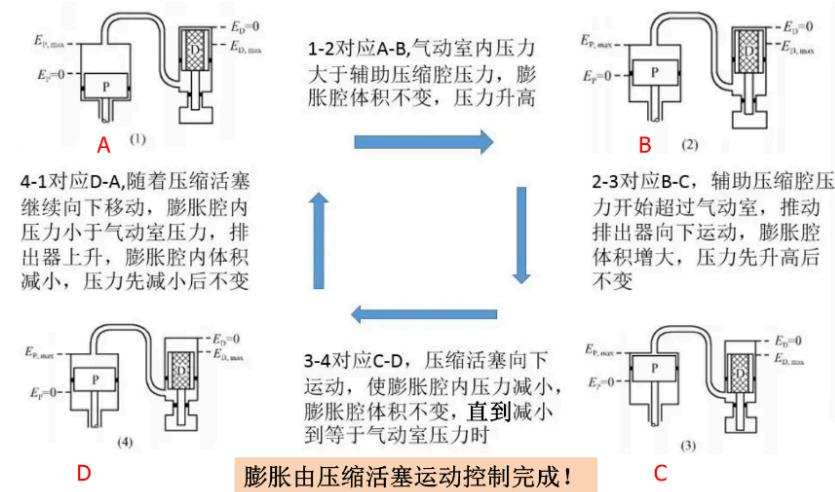
$$\varepsilon = \frac{Q_c}{W} = \frac{T_c}{T_0 - T_c} = \varepsilon_{\text{carnot}}$$

2.6 气动斯特林制冷循环

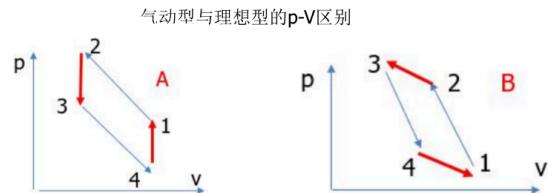
• 膨胀由压缩活塞运动控制完成

◦ 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



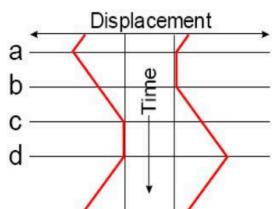
- ✓ 膨胀由压缩活塞完成: 3-4-1, 压缩腔变大;
- ✓ 排出器为辅助活塞, 协助冷腔进排气



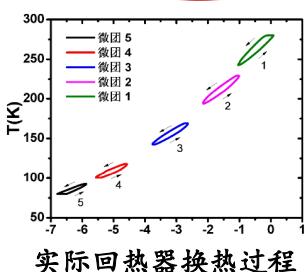
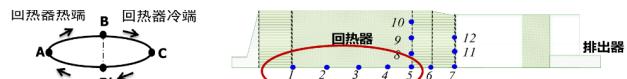
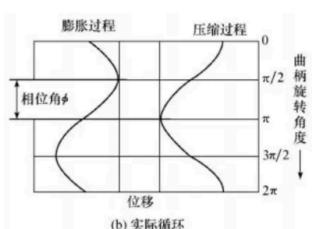
若排出器亦为电机驱动（双正弦），则循环为椭圆

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



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

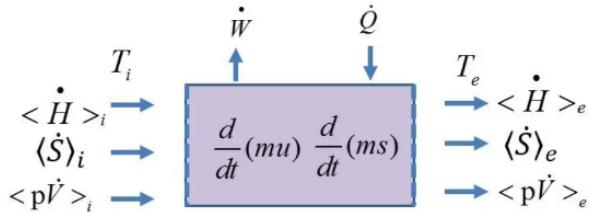
$$\langle \dot{H} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{m} h dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{m} c_p T dt = 0 \text{ (理想气体成立)} \quad (67)$$

- 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

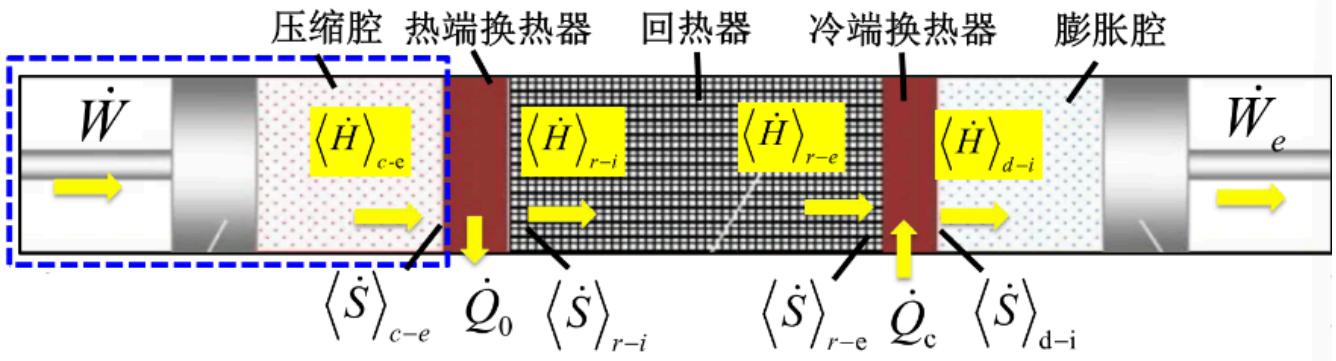
$$\frac{d}{dt}(ms) = \langle \dot{S} \rangle_i - \langle \dot{S} \rangle_e + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{irr}} \quad (71)$$

- 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：

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

- 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

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

- 膨胀腔

- 绝热膨胀

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

- 等温膨胀

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

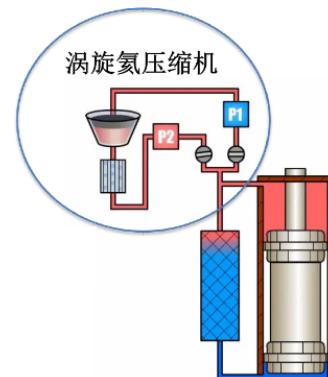
- 制冷效率

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

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）

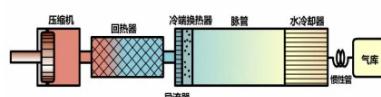


4. 脉管制冷技术

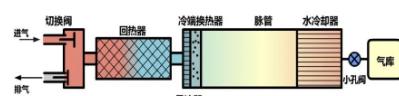
- 特点：

- 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。