

 国家自然科学基金研究成果专著  
NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA

# 超流氦传热

张鹏 王如竹 著



科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

# 超流氦传热

张 鹏 王如竹 著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

针对超流氦的流动与传热特性及其在低温系统中的冷却应用,结合近年来的研究成果与进展,本书系统介绍了超流氦的基本特性、物理基础、实验手段,剖析了超流氦在冷却应用中涉及的流动与传热相关的基本热物理问题,进而对其进行了深入的分析和讨论,并对相关科学研究的前沿问题进行了介绍。

本书内容全面新颖,适合于从事低温技术研究、设计、教学和生产的科技人员以及从事低温物理研究和应用的科研人员,特别适合于从事超流氦物理与冷却应用技术、低温流体力学与传热学、高能物理实验技术和凝聚态物理研究的科研人员阅读,也可以作为大学低温和制冷专业及凝聚态物理专业高年级学生的选修课教材和研究生的教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

超流氦传热 / 张鹏,王如竹著. —北京:科学出版社,2009

(新能源技术与应用)

ISBN 978-7-03-020240-6

I. 超… II. ①张…②王… III. 氦 II 流动—传热 IV. 0512 TK124

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 198533 号

责任编辑:刘宝莉 陈 婕 / 责任校对:张 琪  
责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2009年1月第 一 版 开本:B5(720×1000)  
2009年1月第一次印刷 印张:23 1/2 插页:4  
印数:1—2 000 字数:473 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

## 前 言

低温技术是一门既古老又年轻的学科。从发展历史来看,在 19 世纪末 20 世纪初,Linde、Dewar 和 Onnes 等对低温技术的发展做出了巨大的贡献,使得低温技术学科得以迅速发展。低温技术作为一种重要的支撑技术,在现代许多学科和技术的发展中起到了重要的作用。近几十年来,低温及其相关技术在许多领域中扮演着越来越重要的角色,如深空探测、热核聚变技术、凝聚态物理等,它们都成为这些前沿科学研究中不可缺少的部分。在很多应用中,环境要求所需要的温度非常低且稳定,同时对冷量的大小也有较高的要求,此时使用液氮甚至超流氦来提供低温环境则成为最佳的选择。

超流氦作为一种冷却性能优异的冷却剂,具有一系列的特异性质,如黏性系数极小、热导率极大等特点。这些特异性质使得超流氦在很多场合中得到了应用。具体举例来说,为了获得强磁场,往往使用超流氦来对超导磁体进行冷却,以提高超导磁体的热稳定性,从而保证系统正常运行,如在欧洲核子研究中心(CERN)的大型强子碰撞机(large hadron collider, LHC)中,就使用了大量的超流氦来对超导磁体进行冷却;在空间奥秘的探测中,为了提高空间远红外探测器的灵敏度,往往使用超流氦来维持探测器所需要的低温,如在美国国家航空航天局(NASA)于 2003 年发射升空的空间红外望远镜(space infrared telescope facility, SIRTf)中,则使用了约 400L 的超流氦;在凝聚态物理的研究中,超流氦的特性更是低温物理学家所感兴趣的焦点之一,如量子涡旋、固体超流特性(supersolidity)等研究。

在超流氦的冷却应用中,涉及大量有关超流氦的基础物理问题和工程应用问题。这些问题的提出有力地促进了对超流氦相关性质的研究。全面地了解超流氦的传热特性对于超流氦的冷却应用无疑是至关重要的。由于超流氦的特殊性,其对研究手段的要求相当苛刻,一些常规的实验传热研究手段在超流氦传热的研究中不再适用或者需要进一步改进;同时由于超流氦是一种量子流体,宏观上体现出了量子效应,对超流氦传热过程的理论描述也和对常规的传热过程的描述有所差异。因此,全面了解超流氦的传热特性有赖于实验研究和理论研究两方面的进步和相互促进。

氦是人们研究最多的流体之一,它独特的性质吸引了人们对它各方面的性质进行深入的科学研究。经过大量的研究,人们意识到在超流氦的流动与传热过程中涉及诸多的物理现象和过程,也牵涉很多学科,如凝聚态物理学、流体力学、低温工程等。这些学科相互交叉融合,一方面,物理学的研究成果为超流氦的工程应用

提供了理论基础和对现象描述的工具,使得人们能够更加深入地理解所观测到的现象;另一方面,对超流氦的新用途和新的研究方向上的拓展层出不穷,特别是近年来对诸多奇特的物理现象的研究,促进了新的研究手段和研究方法的发展。这些研究成果也极大地促进和丰富了人们对超流氦的流动与传热过程的认识。

在超流氦的具体应用中,超流氦的流动与传热特性是人们关注的焦点。在超流氦的流动与传热过程中,往往伴随着非常复杂的热物理现象,如声波(包括第一声波和第二声波)的传播、量子涡旋的发生与衰减、各种不同的沸腾状态等。对这些物理现象的研究和深入认识都有助于对超流氦的冷却应用,同时也能加深对物理现象的理解。从20世纪90年代开始,上海交通大学制冷与低温工程研究所就开始了超流氦传热特性的研究,成为国内较早开展该方面研究的单位之一。经过近二十年的研究,该研究所在超流氦流动与传热及相关的物理现象等方面取得了许多成果,在国际期刊上发表了一系列的研究论文,并在国际学术界建立了一定的学术影响;同时,还和国际上在超流氦研究方面有影响的研究机构和研究者建立了长期的研究合作关系,这些研究者包括日本筑波大学的村上正秀教授、美国佛罗里达州立大学的 van Sciver 教授、日本大学的小林久恭教授等。

超流氦流动与传热的研究涉及的学科较多,而且用以研究超流氦流动与传热过程的理论、实验技术和常规的研究手段有所差异,这使得对于大多数对常规研究问题较熟悉的研究者来说,有关超流氦流动与传热的研究或许相对陌生。国际上系统介绍超流氦流动与传热研究的著作也很少见,特别是近年来关于许多先进研究手段的应用方面的著作非常少见。为适应研究领域迅速发展的需要,基于前期研究的积累,作者对超流氦流动与传热方面所涉及的许多重点研究问题进行了整理和归纳,希望能提供一本内容较为翔实的研究著作,以满足研究者的需要。本书着重介绍了超流氦的基本性质和超流氦流动与传热的实验研究手段及理论分析方法,并结合对诸多研究问题的认识进行讲述。全书的结构安排如下:第1章主要介绍了超流氦的获得及其热物性;第2章讲述了超流氦的特异性质及对这些特异性质的物理解释和所涉及的超流氦传热中的主要研究问题;第3章介绍了超流氦作为量子流体的物理基础及在超流氦流动与传热中所要涉及的主要物理问题和其宏观描述;第4章详细讲述了超流氦流动与传热的实验方法和实验系统装置,并对超流氦热物理过程中的物理量测试进行了详细介绍,包括各种超流氦温度区域的压力传感器和温度传感器等,以及超流氦的可视化实验方法;第5章详细讲述了超流氦中的波动传热研究,特别是在脉冲热流密度作用下的热波传热,包括从一维到三维空间中的不同波动特征和非平面非线性的波动传热过程;第6章讲述了超流氦的传热特性,包括前驱传热状态、沸腾传热状态和不同状态超流氦的传热情况;第7章详细讨论了在超流氦的沸腾传热过程中所伴随着的一系列热物理现象,以及不同的沸腾状态和在沸腾中所伴随的振荡现象的分析;第8章阐述了随着超流



氦的状态不同所出现的不同沸腾状态的分类和其理论分析;第9章对超流氦的流动研究进行了介绍;第10章针对超流氦的具体应用进行了讲述,并结合目前国际上的研究动态,对超流氦流动与传热相关的前沿科学问题研究进行了介绍。

超流氦传热研究所涉及的内容实际上是相当宽广的,有的甚至已经深入到了量子力学的研究范畴,本书所讨论和讲述的问题主要集中于超流氦热物理学方面,至于在其他相关的研究问题上所取得研究成果,特别是一些最新的研究进展,感兴趣的读者可以查阅参考相应的期刊著作。

本书的著述是两位作者在该研究领域多年研究成果的体现和总结回顾。在此期间的研究工作得到了来自多方面的支持、帮助和鼓励。学界前辈过增元院士、周远院士、陶文铨院士、陈国邦教授、华泽钊教授等一直对研究工作给予了关注和支持,在此对他们表示诚挚的谢意。此外,在该研究领域的研究工作也持续得到了国家自然科学基金(No. 59406010, No. 59876018, No. 50306014)、全国优秀博士学位论文作者专项资金(200236)及教育部新世纪优秀人才支持计划的资助,在此也对这些研究资金的资助表示感谢。博士研究生沈飏在常规热波方程的求解和一些物理现象的研究方面进行了研究工作并撰写了本书相关章节的内容,在此对他的工作也表示感谢。

由于近年来国内启动了一些大科学工程,如上海光源、热核聚变装置、北京正负电子对撞机的升级等,液氦、超临界氦甚至超流氦在这些装置中应用得非常多;同时,超流氦传热作为制冷与低温工程学科研究的一个方面,在上海交通大学制冷与低温工程专业的高年级本科生、硕士生与博士生的前沿课程中进行了相关的讲授和介绍;此外,超流氦传热所涉及的一些特殊的热流体现象对于传热学的相关研究也是有益和必要的补充。因此本书的主要读者是从事低温工程、低温物理、传热学等方面研究的科研人员,同时本书也可以作为大学低温与制冷专业、工程热物理以及凝聚态物理专业高年级学生的选修课教材和研究生的教学参考书。作者衷心地希望本书的出版能为我国从事超流氦研究的科技工作者在科学研究、技术开发、工程实践和人才培养等方面发挥有益的参考作用。

由于超流氦传热研究涉及多个学科,特别是在物理学相关方面的理论与实验研究正在不断地深入发展,加之作者的水平有限,书中难免存在不妥之处,敬请读者批评指正。

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 氦的性质及超流氦的获得</b> .....	1
1.1 氦元素简介 .....	1
1.2 气氦和液氦的性质 .....	5
1.2.1 非临界区域氦的热力学性质 .....	9
1.2.2 临界区域氦的热力学性质.....	15
1.2.3 非临界区域氦的输运性质.....	16
1.2.4 临界区域氦的输运性质 .....	17
1.3 液氦和超流氦的获得.....	19
1.3.1 液氦的获得 .....	19
1.3.2 大型氦液化(制冷)系统及液氦储存容器 .....	24
1.3.3 超流氦的获得 .....	40
1.4 超流氦的热物性.....	49
参考文献 .....	54
<b>第 2 章 超流氦的基本理论</b> .....	56
2.1 超流氦的特异性质和二流体模型.....	56
2.2 超常导热、热机械和机械热效应 .....	58
2.3 声波的传播.....	63
2.4 互摩擦作用.....	67
2.5 卡皮查热阻.....	69
2.6 超流氦沸腾现象.....	75
参考文献 .....	80
<b>第 3 章 超流氦的量子特性</b> .....	84
3.1 玻色-爱因斯坦凝聚和“准粒子”的理论概念 .....	84
3.2 声子和旋子.....	87
3.3 超流氦中的涡旋线.....	89
3.4 临界速度.....	93
3.5 超流氦中的量子涡旋.....	99
参考文献.....	103

<b>第 4 章 超流氦流动与传热相关的实验系统及实验方法</b> .....	105
4.1 超流氦恒温器和相关辅助系统 .....	105
4.1.1 玻璃恒温器和压力控制系统 .....	105
4.1.2 金属恒温器 .....	106
4.2 超流氦流动与传热实验系统 .....	107
4.2.1 平板加热器及导线型加热器 .....	107
4.2.2 超流氦流动相关实验系统 .....	109
4.3 超流氦实验研究中的各种传感器 .....	111
4.3.1 压力传感器 .....	111
4.3.2 温度传感器 .....	112
4.4 超流氦流动与传热的可视化实验方法 .....	118
4.4.1 纹影与阴影可视化方法 .....	118
4.4.2 特殊的低温可视化实验系统 .....	120
4.4.3 高速数字摄像机 .....	121
4.4.4 超流氦沸腾传热实验过程 .....	123
参考文献 .....	125
<b>第 5 章 超流氦中的第二声波</b> .....	126
5.1 常规的热波方程 .....	126
5.1.1 DPL 模型的理论背景 .....	126
5.1.2 DPL 模型的提出 .....	133
5.1.3 DPL 导热问题的求解 .....	138
5.1.4 DPL 导热的一些特殊物理特性 .....	145
5.2 超流氦中的一维平面第二声波研究 .....	161
5.2.1 线性第二声波(无量子涡旋作用) .....	165
5.2.2 量子涡旋作用下的第二声波 .....	167
5.3 超流氦浴中的非平面非线性第二声波研究 .....	180
5.3.1 非平面非线性第二声波的相关实验研究 .....	180
5.3.2 第二声波的衰减和热激波 .....	184
5.3.3 超流氦中二维第二声波的传播特性 .....	185
5.3.4 超流氦中三维第二声波的理论模型及传播特性 .....	193
5.4 超流氦中第二声波的可视化实验 .....	206
5.4.1 PIV 在超流氦第二声波实验中的应用 .....	206
5.4.2 第二声波的激光全息干涉可视化 .....	211
5.4.3 纹影法对第二声波的测量研究 .....	214
参考文献 .....	215



<b>第 6 章 超流氦的传热特性</b> .....	220
6.1 超流氦传热中的前驱传热状态及膜态沸腾的发生 .....	220
6.2 超流氦的膜态沸腾传热研究 .....	225
6.2.1 饱和态超流氦的最大热流密度 .....	226
6.2.2 过冷态超流氦的最大热流密度 .....	232
6.3 不同形状加热元件下和不同流道中的传热情况 .....	235
6.4 超流氦瞬态传热研究 .....	240
参考文献.....	242
<b>第 7 章 与超流氦膜态沸腾传热相关的热物理现象</b> .....	244
7.1 超流氦膜态沸腾状态的分类 .....	244
7.2 膜态沸腾过程中的压力振荡研究 .....	245
7.2.1 小过冷度下的沸腾状态 .....	245
7.2.2 大过冷度下的沸腾状态 .....	256
7.2.3 饱和态沸腾状态下的压力振荡 .....	257
7.3 超流氦沸腾过程中的温度振荡 .....	260
7.3.1 在小热流密度和短加热时间情况下,噪声沸腾状态中的温度振荡 .....	260
7.3.2 剧烈噪声沸腾中的温度振荡测量 .....	263
7.3.3 无噪声沸腾状态 .....	271
7.3.4 噪声沸腾过程中温度振荡和压力振荡的耦合 .....	273
7.4 超流氦沸腾过程中的非线性特性 .....	278
7.4.1 噪声沸腾中的压力振荡过程的傅里叶分析 .....	278
7.4.2 噪声沸腾中的压力振荡过程的非线性分析 .....	279
7.4.3 超流氦沸腾过程中的临界自组织现象和压力振荡中的 $1/f^\alpha$ 波谱 .....	283
7.4.4 超流氦沸腾过程中的不同沸腾状态的非线性分析 .....	287
7.4.5 超流氦中不同沸腾状态的小波分析 .....	291
参考文献.....	299
<b>第 8 章 超流氦中不同沸腾状态的分界</b> .....	301
8.1 不同氦浴温度下沸腾状态的分界 .....	301
8.2 分界图的理论分析 .....	304
8.2.1 噪声沸腾状态和过渡沸腾状态的分界 .....	304
8.2.2 无噪声沸腾状态和过渡沸腾状态的分界 .....	308
8.2.3 不同沸腾状态的三维分界图 .....	310
8.3 过冷态超流氦沸腾中的稳定性分析 .....	310
参考文献.....	316

<b>第 9 章 超流氦流体力学</b> .....	318
9.1 超流氦的流动研究 .....	318
9.1.1 超流氦的理想流体运动方程 .....	318
9.1.2 超流氦的黏性流体运动方程 .....	320
9.2 超流氦的空泡流动 .....	328
9.3 超流氦的两相流动与传热 .....	332
参考文献.....	334
<b>第 10 章 超流氦的冷却应用及前沿科学问题研究</b> .....	336
10.1 超流氦冷却超导磁体.....	336
10.2 超流氦的相分离研究.....	344
10.2.1 空间相分离器的分类 .....	345
10.2.2 多孔塞的工作原理 .....	346
10.3 超流氦的空间应用.....	350
10.3.1 超流氦空间储存方式 .....	350
10.3.2 超流氦的空间相分离系统 .....	352
10.3.3 超流氦空间恒温器的结构设计 .....	353
10.3.4 超流氦空间恒温器的热设计 .....	354
10.3.5 超流氦空间恒温器内的液体晃动 .....	354
10.4 有关超流氦研究的前沿物理问题.....	355
10.4.1 与超流氦相变相关的前沿研究 .....	355
10.4.2 固氦中的超流特性研究 .....	360
参考文献.....	365

# 第 1 章 氦的性质及超流氦的获得

## 1.1 氦元素简介

1868年8月18日,法国人 Janssen 在日全食的太阳光谱图上发现在钠元素的谱线附近有一条波长为  $5\,876\text{\AA}^{1)}$  的浅黄色线条;1868年10月20日,英国人 Lockyer 和 Frankland 在研究中发现了同样的谱线,经过进一步研究,他们意识到这是一条不属于任何已知元素的新谱线,认为这种元素在地球上还没有被发现,将其命名为 Helium,其原义来源于希腊语 *hèlios*,意为“太阳”。其后 1895 年 Ramsay 在铀矿和天然气的谱线中发现了同样的线条,经证实该线条是氦的谱线后,他在《化学新闻》上首先发表了在地球上发现氦的简报,并于同年在英国化学年会上正式宣布了这一发现。至此,氦元素在地球上被发现了。这个概念上的氦是一个统称,泛指氦 4,因为当时还不清楚它是否存在同位素。直到 1933 年 Mark Oliphant 等发现氦 3,人们才对氦的概念加以区分。

氦是一种稀有资源,在地球上极为稀少,并且分布也很不均匀,如图 1.1 所示是全球氦资源的分布图<sup>[1]</sup>。总体来说,在大量使用氦气的时候,一般均应进行氦气回收。最初氦气的来源大多均是从空气中进行液化分离,1917 年人们首次从天然气中提取出氦气。氦存在于整个宇宙中,按质量计占 23%,它是除了氢以外含量最为丰富的元素,但在自然界中它主要存在于天然气或放射性矿石中。在地球上的铀等放射性矿物中所含有的氦是经过  $\alpha$  衰变的产物。氦只有在某些天然气中的含量达到一定丰度,在经济上才具有开采的价值。氦在天然气中的含量最高可以达到 7%。天然气中氦的含量在 0.3% 以上才具有开采价值。在美国的天然气中氦的含量大约有 1%,以前美国的氦产量约占世界上总量的 90%,其中主要产自得克萨斯、科罗拉多和堪萨斯等地的油气田。目前在国际市场上,美国以外产地出产的氦的量也逐渐在增加。不过,由于在世界范围内,对氦资源的需求日益增加,氦资源的稀缺问题还是相当突出。在地表的空气中每立方米含有  $4.6\text{cm}^3$  的氦,大约占整个体积的 0.000 5%。常温下氦的密度只有空气的 1/7.2,它是除了氢气以外密度最小的气体。随着海拔的升高,大气中氦的含量逐渐增加。

氦属于元素周期表中的 0 族元素,总共存在 8 种同位素,从氦 3 到氦 10,其中只有氦 3 及氦 4 较稳定(习惯上分别标记为  $\text{He}^3$  和  $\text{He}^4$ ),其他同位素都具有放射

1)  $1\text{\AA}=0.1\text{nm}=10^{-10}\text{m}$ ,下同。

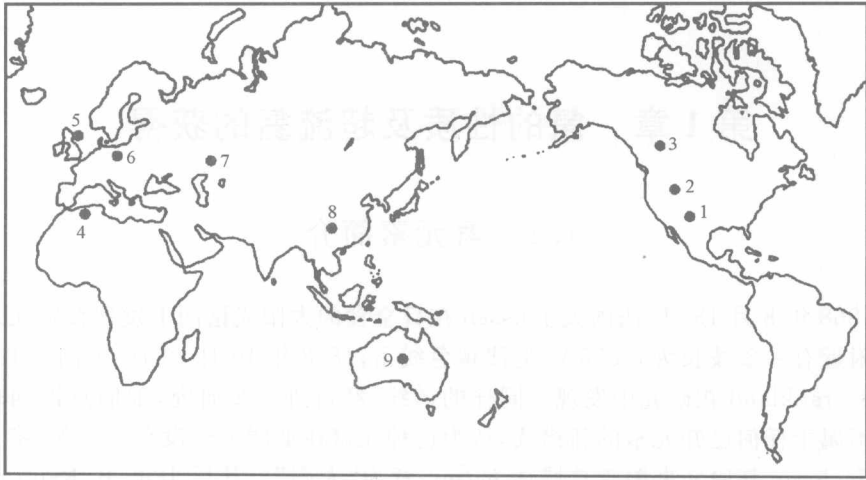


图 1.1 世界上主要的氦资源分布图<sup>[1]</sup>

1、2. 美国; 3. 加拿大; 4. 阿尔及利亚; 5. 英国; 6. 波兰; 7. 俄罗斯; 8. 中国四川; 9. 澳大利亚

性。地球上氦元素中氦 4 的含量最多, 约占 99.9%; 氦 3 的含量极小, 空气中氦气成分里氦 3 和氦 4 的比例大约为  $1.3 \times 10^{-6} : 1$ , 而天然气中氦气成分里氦 3 同位素的浓度比空气中氦气成分里的氦 3 的浓度大约还要低一个数量级, 因此, 天然气中氦气成分里氦 3 和氦 4 的比例大约为  $10^{-7} : 1$ 。在本书中主要对氦 4 的相关性质和应用进行研究和介绍, 如无特别指明, 在下文中直接称氦 4 为氦元素。氦是单原子气体, 原子核内有 2 个质子和 2 个中子, 原子核外有 2 个电子围绕, 原子量为 4.002 6。氦在室温和大气压力下是无色、无味、无毒、不燃烧的惰性气体, 化学性质极为稳定; 具有极低的临界温度和正常沸点, 不存在三相点, 在低温下表现出量子流体的性质, 存在超流现象。根据量子粒子的特性, 氦的核自旋为偶数, 是玻色子, 遵循玻色-爱因斯坦凝聚(Bose-Einstein condensation, BE)统计规律, 其在饱和压力下当温度为 2.176 8K 时发生玻色-爱因斯坦凝聚转变为超流态。

1908 年, Onnes 首次成功将氦液化, 但是当他试图用抽真空的方法使氦固化时, 却失败了。随着科学技术的发展, 人们逐渐认识到氦具有很高的零点能, 单靠抽真空的方法是不能将氦固化的。1925 年, Onnes 的学生 Keesom 成功将氦固化。从研究历史来看<sup>[2]</sup>, 1935 年, Misener 采用旋转体法测量温度低于 2.18K 时液氦的黏性系数, 得出液氦的黏性系数在转变温度下急剧下降, 但是这仍然为有限值的结论。1938 年 1 月, 国际著名刊物 *Nature* 同时刊登了科学家 Kapitza 和科学家 Allen 与 Misener 独立发表的两篇论文, 均以实验的形式报道了超流氦无黏流过细小通道的结论。这可能是有关液氦超流特性的最早报道。超流氦是一种量子流体, 它的独特性质引起了人们极大的研究兴趣, 并对之进行了广泛的研究。液氦是

目前人们研究最多的流体之一,对它的研究涉及凝聚态物理、低温工程等多个学科。

通常,对氮气的使用主要集中在低温工程、焊接加工、医疗、真空、分析测试等方面。氮气的主要制备方法有:天然气分离法、合成氮法、空气分离法、铀矿石法等。其中,天然气分离法是最常用的方法,也是获取氮气资源最多的途径。世界上,氮气资源最丰富的国家是美国。在美国的天然气中,氮气所占的比例可以达到1%以上,因此通过对天然气进行分离提纯可以得到纯度为99.995%的氮气。图1.2为美国矿业局在1948年提出的分离氮的流程<sup>[3]</sup>。由于氮气的沸点和天然气中的其他成分有很大的不同,因此通过冷凝就可以实现分离。在图1.2中,将天然气压缩到42atm<sup>1)</sup>,同时除去二氧化碳、硫化氢和水蒸气等成分,然后将天然气通入换热器,这时,大部分的天然气被冷凝;进一步将冷却后的天然气节流到18atm,节流后的天然气通入到第一级分离器,由于在此使用液氮进行冷却,98%的天然气均被液化。经过这样一个分离过程,初级气中含有40%的氮和约60%的氮及一小部分甲烷。从分离器出来的初级气在一个换热器中被复温到环境温度;从分离器出去的液体则在用来预冷42atm的天然气后作为液体燃料使用。将粗氮气进一步压缩到185atm,通过换热器冷却后通入到一个被辅助的液氮系统冷却的第二级冷凝分离器,在其中,粗氮气中的大部分氮气被冷凝成液体排出。由于氮气会溶解在液氮中,因此通过节流到18atm进一步回收氮气,将通过节流阀的氮气和氮气倒回到粗氮分离器中进入再循环。从第二级分离器中出来的氮气的纯度约98.5%左右,并含有1.5%左右的氮气。然后,进一步通过液氮冷却的活性炭吸附器进行吸附分离。通过这样一个过程的氮气的纯度可以达到99.995%,在工业上称为A纯度(grade-A)的氮气。在图1.2中的液氮由Claudet液化系统将氮气压缩到42atm,然后通过膨胀机膨胀到大气压及氮液化系统获得低温氮气及液氮。据统计,仅在美国,1999年所使用的A纯度以上的氮气就达到了接近 $9 \times 10^7 \text{ m}^3$ 。

大规模氮资源的运输均是以液氮的形式进行的。现代工业中的氮气主要是通过提纯天然气中的氮而得来的。天然气首先经过除去水、二氧化碳等在低温下易冻结堵塞流道的成分,然后再经过液化除去甲烷等成分,进行进一步处理,最后分离出氮气。对氮资源进行运输时,通常需要将氮液化,从天然气中提取出的氮气被加压到20atm左右进入液化循环。首先,氮气被液氮和回流的低温氮气冷却到82K左右,再经过进一步吸附提纯后,部分氮气进入膨胀机对外膨胀做功降低温度,输出冷量进一步降低氮气温度,最后,氮气经过节流而部分液化,进入到贮槽。其中,气体部分经过冷量回收,压缩后进入再循环。目前每年全球氮气的产量约为 $1.6 \times 10^8 \text{ m}^3$ ,其中86%来自美国。仅在欧洲,对氮气的需求的年增长率就在5%~

1) 1atm=1.013 25×10<sup>5</sup>Pa,下同。

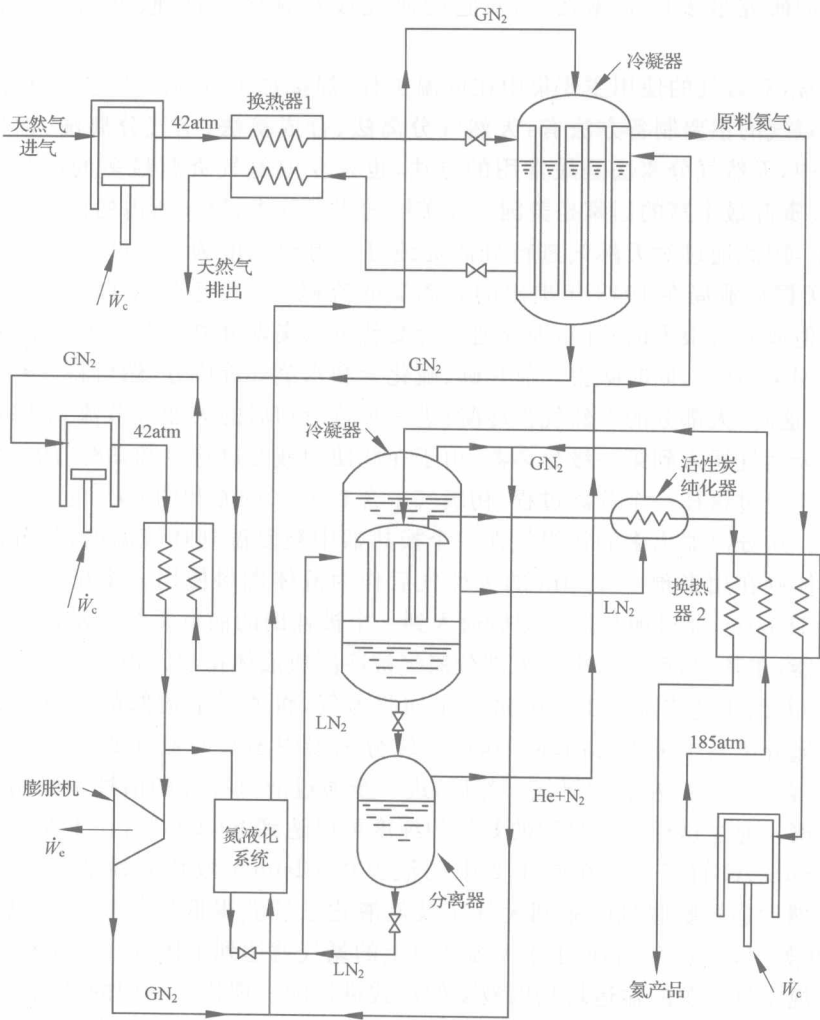


图 1.2 美国矿业局的氮分离系统<sup>[3]</sup>

10%。1932年, Linde 制造出了最早的工业用氮液化机, 当时的液氮的产量为 3~4L/h, 而现代化的液氮设备的生产量可达 3500L/h 以上。从全球的角度来看, 对氮的需求量在 20 世纪 60 年代达到了一个高峰, 这主要是由于当时登月计划实施的影响。在我国, 由于一些大科学工程的建设, 如热核聚变装置和北京正负电子对撞机的升级、高强磁场装置和上海光源等的建设等, 近年来对氮的需求量也逐渐增加。



## 1.2 气氦和液氦的性质

氦气的性质在温度较高的时候和理想气体的性质近似。在很大的范围内,均可以使用理想气体状态方程来进行描述,为了更精确地描述氦气的性质,可以采用维里方程来对氦气的热力学性质进行计算。

Arp 等<sup>[4]</sup>对氦的热物理性质进行了大量的研究,并针对氦的热物性数据编制了大量的计算机程序。由于旧的温度标准等的不断更新,因此在使用年代较久的数据时需要注意。图 1.3 是在较大温度范围内氦元素的相图。从图 1.3 中可以看出氦的相图和普通流体的相图有很大的不同。作为比较,图 1.4 是氮元素的相图,在其相图上只有简单的气液固三相。

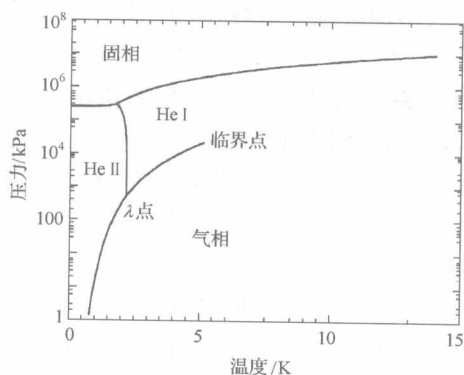


图 1.3 氦元素( $\text{He}^4$ )的相图

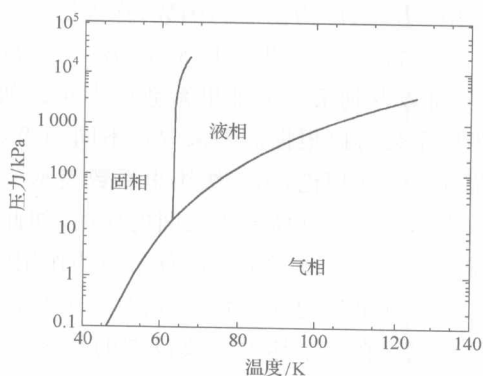


图 1.4 氮元素的相图

从氦元素的相图可以看出,氦在低温下具有两种不同的液体相:超流氦相(He II)和常流氦相(He I),中间被一条相界面所分割,由于在相图上其形状类似于倒写的希腊字母 $\lambda$ ,因此称之为 $\lambda$ 线。超流氦是一种量子流体;常流氦,即通常的液氦,是一种普通的低温流体,其性质和液氮等低温流体的性质类似。

氦的临界点温度和压力分别为 5.195K 和 0.227 5MPa。氦在一个大气压下的沸点为 4.2K。由于氦元素具有很小的分子质量和分子间引力,所以其具有很大的零点能。它甚至在 0K<sup>1)</sup>时仍然保持液体状态,只有在很高的压力下,同时降低温度时,它才转变成固体。从图 1.3 可以看出只有当压力大于 2.5MPa 时,才有可能将其转变为固体状态的氦;并且在氦元素的相图上,不存在固相和气相的相界面,即无升华曲线。值得一提的是,近来对于固态氦的研究取得了突破性的进展,

1) 0K 即绝对零度,零开[尔文]。

从实验的角度有可能观察到固体超流现象,关于这一点,将在后面的章节进行详细介绍。

氦气在远高于其沸点温度下所表现出来的性质和理想气体的性质非常接近,远胜于其他物质,这主要是氦元素原子之间的作用力很小及其具有球形对称的分子结构的缘故。由于在状态方程中,对于真实气体的状态方程不能确立  $p-\nu-T$  关系式,很多情况下仍然采用经验的状态方程来描述。因此,通常对于氦气的状态方程可以采用经验方程来描述。在众多描述气体的状态方程中,维里型状态方程是一个比较好的选择。

1901年,Onnes 提出了无穷级数形式的状态方程

$$z = \frac{p\nu}{RT} = 1 + \frac{B}{\nu} + \frac{C}{\nu^2} + \frac{D}{\nu^3} + \dots \quad (1.1)$$

式中:  $B, C, D$  为温度的函数,称为第二、第三、第四级维里系数;  $\nu$  为比体积。

通常,对于理想气体来说,  $B=C=D=\dots=0$ ; 真实气体在远离临界点的情况下,可以取到第二级维里系数或者第三级维里系数就能够满足计算的精度要求。维里系数可以根据需要来取定不同的级数,以满足不同的精度和工况范围。根据统计热力学理论,第二级维里系数表示了二个气体分子之间的作用,第三级维里系数表示了三个气体分子之间的作用,如此类推。从理论上对维里系数进行描述需要考察一个或多个气体分子间的作用问题。

在维里型的气体状态方程中,方程的系数包含了分子之间的作用力。如果需要对氦气在整个热力参数范围的状态进行描述,则需要考虑到其他因素的影响。例如,在临界点附近就需要用量子力学来进一步描述;而在温度较低时,由于氦遵守玻色-爱因斯坦凝聚,因此也需要将其考虑在内。

如果已知分子之间的作用势能,则可以直接计算出气体的一些状态参数。对于氦元素而言,由于其有别于普通的气体,并且分子间的作用势能未知,在其计算中可以采用其他的经验势能方程来进行描述。通常,在势能方程中包含有两部分的作用:分子之间的排斥力和分子之间的微弱吸引力。

在一个分子系统中,简单而言,分子间的作用势能函数可以写为

$$\Phi(r) = \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ 0 & r \geq r_0 \end{cases} \quad (1.2)$$

式中:  $r_0$  为分子间作用势能等于零时的分子间距离。

在实际应用中,更为常用的作用势能方程为 Lennard-Jones 方程。由于其在数学描述形式和物理意义上非常简洁, Lennard-Jones 方程被广为采用,特别是在分子动力学的研究方面。Lennard-Jones 方程的数学描述为

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.3)$$

式中： $\epsilon$  为确定势能的单位。

Lennard-Jones 势能的最小值出现在  $2^{1/6}r_0$  处。表 1.1 中为常见的低温流体的 Lennard-Jones 势能系数<sup>[5]</sup>。图 1.5 为氦元素的 Lennard-Jones 势能图。

表 1.1 常见低温流体的 Lennard-Jones 势能系数

低温流体	$r_0/\text{nm}$	$r_m/\text{nm}$	$\epsilon_0/k_B/\text{K}$
He	0.255 6	0.286 9	10.22
Ne	0.278 9	0.313 1	35.7
Ar	0.341 8	0.383 7	124.0
N <sub>2</sub>	0.368 1	0.413 2	91.5
O <sub>2</sub>	0.343 3	0.385 3	113.0

在维里状态方程中，通常第二级维里系数比后面的级数大得多，第二级维里系数对整个状态方程的贡献也比后面各项大。对于氦气而言，对第二级维里系数的计算有经典力学和量子力学两种计算方法。

对于经典力学的方法，主要需要求解如式(1.4)所示的方程：

$$B_{\text{CL}} = -\frac{N}{2} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (e^{-\beta\Phi(r)} - 1) dr \quad (1.4)$$

式中： $\Phi(r)$  为势能函数； $\beta = 1/k_B T$ ， $k_B$  为玻尔兹曼常数。

对于式(1.4)，在势能函数  $\Phi(r)$  为简单形式的时候，比较容易求解，否则比较困难。

对于量子力学的方法，主要需要对 Schrödinger 方程在两个分子间的作用下进行求解，特别是在温度较低的情况下：

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r} \left[ \nabla^2 r \Psi + \frac{l(l+1)}{r^2} r \Psi \right] + \Phi(r) r \Psi = E r \Psi \quad (1.5)$$

式中： $m_r = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ ， $m_1$  和  $m_2$  分别为两个分子的质量； $l$  为角动量的量子数； $E$  为分子的能量； $\Psi$  为球对称的波函数。

求解后的维里系数是多个能级的叠加。如图 1.6 是采用经典力学方法和量子力学方法计算得出的维里系数和实验得出的维里系数之间的比较。从图中可以看出，两种方法的计算结果在维里系数大于零（此时所对应的温度为  $T_{B0} = 23.2\text{K}$ ，

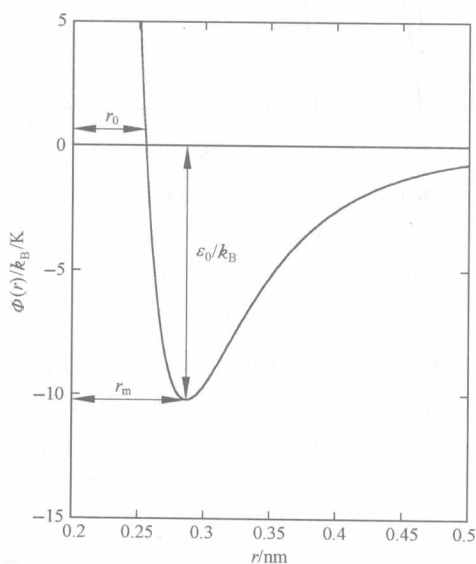


图 1.5 氦元素的 Lennard-Jones 势能图