

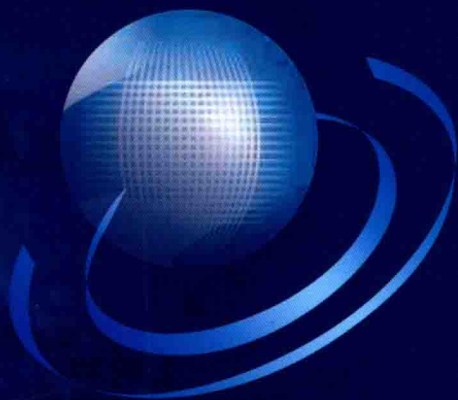


北京市高等教育精品教材立项项目



低温工艺与装置

王立 厉彦忠 张华 主编



 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

北京市高等教育精品教材立项项目

低温工艺与装置

王立	厉彦忠	张华	主编
陈曦	厉彦忠	祁影霞	
孙淑凤	谭宏博	童莉葛	编著
王立	张华	张培昆	
		周远	主审

机械工业出版社

本书为北京市高等教育精品教材立项项目，吸收了国内外制冷与低温领域的最新研究成果，具有内容新颖、深入浅出、注重工程实践等特点。

本书共9章，内容包括：低温工质的性质，气体液化循环，溶液热力学基础，精馏原理与设备，空气的净化，低温热交换器，空气分离装置，稀有气体的提取，多组分气体的液化与分离。每章末尾均附有思考题和习题。

本书可作为能源与动力工程专业本科生的教材，也可供机械、能源、化工、航天、医药等领域从事制冷与低温、建筑环境与设备（暖通空调）、空气分离等相关工作的科研技术人员参考。

图书在版编目（CIP）数据

低温工艺与装置/王立，厉彦忠，张华主编. —北京：机械工业出版社，2016.12

北京市高等教育精品教材立项项目

ISBN 978-7-111-55009-9

I. ①低… II. ①王… ②厉… ③张… III. ①低温设备-高等学校-教材
IV. ①TB657

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2016）第 238165 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037）

策划编辑：蔡开颖 责任编辑：蔡开颖 程足芬 任正一

责任校对：张晓蓉 封面设计：张 静

责任印制：孙 炜

保定市中华美凯印刷有限公司印刷

2018 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

184mm × 260mm · 18.75 印张 · 462 千字

标准书号：ISBN 978-7-111-55009-9

定价：49.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务

服务咨询热线：010-88379833

读者购书热线：010-88379649

封面无防伪标均为盗版

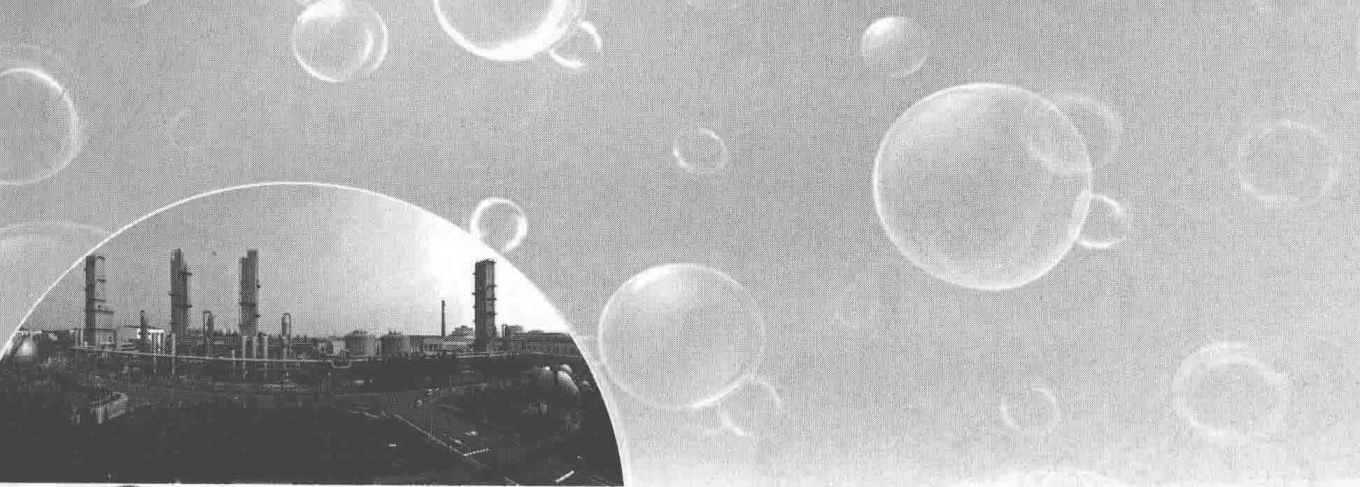
网络服务

机工官网：www.cmpbook.com

机工官博：weibo.com/cmp1952

教育服务网：www.cmpedu.com

金书网：www.golden-book.com



序

工业气体在国民经济中有着重要的地位和作用，是冶金、化工、电子、医疗和食品等行业不可或缺的原材料。直到 21 世纪初，我国工业气体工业在“高速公路”上一路疾驶，最高增速达到 65%，大大高于全球 12% 的平均水平。我国工业气体市场空间广阔，众多领域进入快速增长阶段，工业气体行业下游应用领域不断扩展。钢铁、新型煤化工，尤其是煤制天然气以及航空航天技术的发展，都加快了工业气体的需求增速，并带动了设备制造业的发展，大型和特大型设备制造逐步迈向国产化。

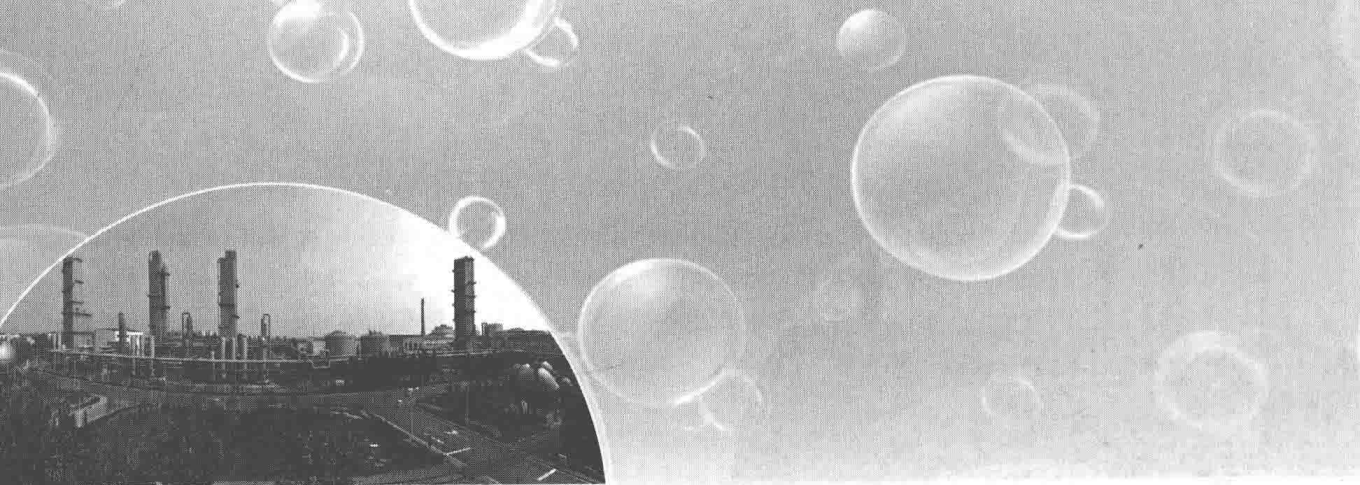
工业气体行业离不开低温技术。低温技术包括低温工质、获得低温的方法和工艺装备、低温工质的储藏和运输，以及低温绝热等内容。对于获得低温的方法及其基础理论的研究，以及如何用这些方法来组成各种低温循环，是低温技术实现的基础。为获得低温的各种装置的流程组织和计算也是低温技术的重要内容。

近几十年来，低温已远离了神秘的实验技术时代，发展成为自然科学中的重要分支。在现代工业、能源和交通、航空和航天、科学研究和生物医疗等领域，一旦离开低温，它们的发展和现代化的进步是难以实现的。促进低温技术的发展，专业人才的培养是关键，而高质量的教材是培养高素质创新人才的重要基础。北京科技大学、西安交通大学、上海理工大学共同组织优秀的教育教学专家编写了该教材。

该教材注重理论与实际的结合，流程分析与介绍均取材于已有的经典流程。该教材内容丰富，涵盖面广，包含了低温工质的性质、气体液化循环、溶液热力学基础、精馏原理与设备、空气的净化、低温热交换器、空气分离装置、稀有气体的提取以及多组分气体的液化与分离。每章末尾均附有思考题和习题，便于学生自学。该教材立足于国内，同时也介绍了国外的新成就，内容比较广泛，能够满足我国高等学校能源与动力工程专业基础教材的需要。

该教材遵循基础理论与实践相结合、注重应用的编写原则，有利于提高我国制冷与低温专业的教学效果和质量。希望该教材能够为规范本科生的专业课教学、开拓学生视野、全面提高我国制冷与低温领域的教学水平起到积极的促进作用。

中国科学院院士



前言

当今金属冶炼、煤化工、化肥等行业的发展对氧气、氮气、氩气的需求量越来越大，天然气、煤层气、页岩气液化装置需求量也日益增多。高炉富氧鼓风炼铁、转炉和电炉炼钢、钢材加工、切割等工艺环节均需要使用大量的气体产品。我国钢铁行业吨钢耗氧量为 $100 \sim 140\text{m}^3$ 。氮气是制造合成氨的重要原料，有了合成氨就可以生产各种化肥。氧气、氮气和稀有气体还用于金属焊接、有色金属和高级钢的冶炼，氩气等稀有气体在电子工业、原子能工业、航空航天、医学、低温技术等方面得到了越来越广泛的应用。自 1902 年世界上第一台单级精馏的空分设备诞生以来，世界各国的空分设备都在向大型化、全低压、全板式、填料塔的方向发展。

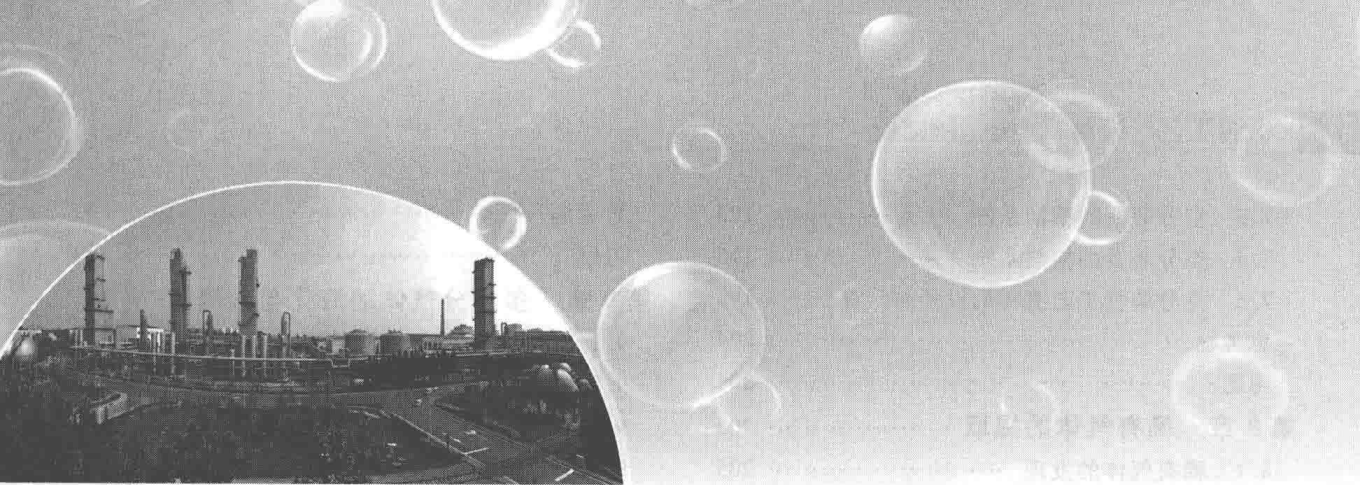
为了满足全国高等学校能源与动力工程专业对制冷与低温方面教材的需要，我们联合编写了本书。本书为北京市高等教育精品教材立项项目。

本书由北京科技大学、西安交通大学、上海理工大学联合编写，由北京科技大学王立教授、西安交通大学厉彦忠教授和上海理工大学张华教授担任主编。厉彦忠负责第 1 章、第 5 章和第 7 章的编写工作，参加编写的有谭宏博（第 1 章、第 5 章）；张华负责第 2 章、第 6 章的编写工作，参加编写的有陈曦（第 2 章）、祁影霞（第 6 章）；王立负责第 3 章、第 4 章、第 8 章和第 9 章的编写工作，参加编写的有孙淑凤（第 3 章、第 4 章）、童莉葛（第 8 章）和张培昆（第 9 章）。全书由王立统稿和定稿。

中国科学院理化技术研究所周远院士作为本书的主审，对本书的结构编排、内容设置提出了中肯的建议和细致的指导，并亲自为本书作序。

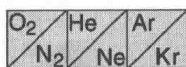
本书可作为能源与动力工程专业本科生的教材，也可供机械、能源、化工、航空航天和医药等领域从事相关科研、设计及生产工艺组织工作的技术人员参考。

编者

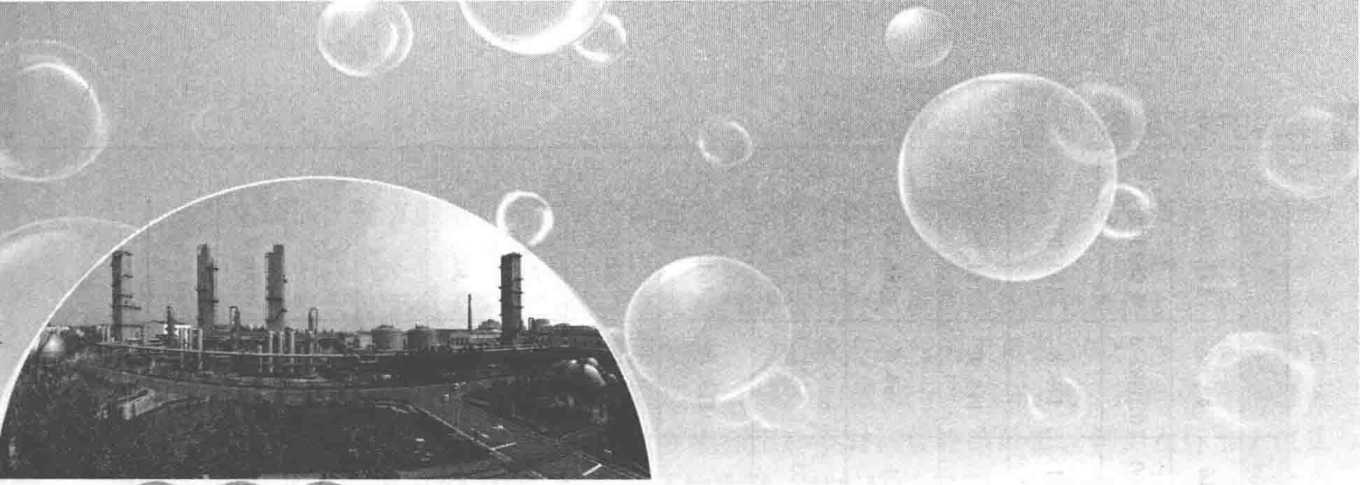


目录

序	
前言	
第 1 章 低温工质的性质	1
1.1 低温工质的种类及其热力性质	1
1.2 空气及其组成气体的性质	1
1.3 氢的性质	6
1.4 氮的性质	9
1.5 天然气及其他多组分气体的性质	11
思考题	14
习题	14
第 2 章 气体液化循环	15
2.1 气体液化循环基础	15
2.2 空气节流液化循环	18
2.3 带膨胀机的空气液化循环	29
2.4 氮液化循环	38
2.5 氢液化循环	49
思考题	55
习题	55
第 3 章 溶液热力学基础	56
3.1 基本原理	56
3.2 空气的气液平衡	66
思考题	70
习题	70
第 4 章 精馏原理与设备	71
4.1 空气的精馏	71
4.2 二元精馏过程的计算	79
4.3 三元系精馏过程的计算	85
4.4 精馏塔的塔板效率	89
4.5 填料塔精馏过程的计算	92
4.6 塔设备的结构	95
4.7 筛板塔的结构设计	99
思考题	105
习题	106
第 5 章 空气的净化	107
5.1 概述	107
5.2 空气的除尘	108
5.3 空气中杂质的特性	114
5.4 空气的冻结净化	117
5.5 空气的吸附净化	119
5.6 空气净化与安全防护	125
思考题	130
习题	131
第 6 章 低温热交换器	132
6.1 热交换器的分类	132
6.2 管式热交换器	133
6.3 管式热交换器中的某些传热问题	151
6.4 板式热交换器	156
6.5 板翅式热交换器	165
6.6 小型低温热交换器	173
思考题	177
习题	177
第 7 章 空气分离装置	181
7.1 空气分离系统组织	181
7.2 空分装置的制冷系统	184



7.3 空分装置的精馏系统	193	思考题	260
7.4 空分装置的换热系统	195	习题	260
7.5 空分装置工艺流程的设计与计算	197	第9章 多组分气体的液化与分离	262
思考题	204	9.1 甲烷及天然气液化循环	263
习题	204	9.2 天然气液化装置	270
第8章 稀有气体的提取	205	9.3 石油气分离为馏分的装置	280
8.1 稀有气体的发现	205	9.4 石油气分离为纯组分的装置	282
8.2 稀有气体的性质与用途	205	9.5 焦炉气及水煤气的分离装置	285
8.3 稀有气体提取的基本原理与方法	209	9.6 合成氨尾气的回收	289
8.4 氩的制取	214	思考题	291
8.5 氦、氖的提取	234	习题	291
8.6 氩、氙的提取	244	参考文献	292
8.7 高纯及超纯稀有气体的制备	255		



第 1 章

低温工质的性质

1.1 低温工质的种类及其热力性质

在深冷技术中用于制冷循环或液化循环的工质通称为低温工质。它们在封闭式制冷系统中作为制冷工质，在气体分离及液化装置中既作为制冷工质，同时也作为原料气体或产品气体。低温工质液化后可以作为低温制冷剂或作为低温液态产品。

按照国际惯例，凡标准沸点低于 120K 的元素或化合物以及它们的混合物均称为低温工质。深冷技术中最常见的低温工质有空气、氧、氮、氩、甲烷等。表 1-1 列举了常用低温工质的基本热物理性质。氙气虽然标准沸点高于 120K，因其来源于空气并和空气分离有密切关系，故一并归为低温工质。

低温工质都具有低的临界温度，较难液化。低温工质在常温、常压下均表现为气态，由于所处的状态离两相区较远，比体积较大，因而可近似地当作理想气体。当压力增加或者温度降低时，低温工质会偏离理想气体性质，但在一般压力或者普通制冷温度下，低温工质仍然接近理想气体。当压力和温度条件一定，标准沸点越低的工质，越接近理想气体。

本章将着重介绍在深冷技术的研究和应用中常用到液态低温工质。

1.2 空气及其组成气体的性质

1.2.1 空气

空气是一种多组分混合气体，其主要组分是氧、氮、氩和二氧化碳，还有微量的稀有气体（氦、氖、氦、氙等）、甲烷及其他碳氢化合物、氢、臭氧等。此外，空气中还有少量的水蒸气及灰尘等。不含水分的空气称为干空气。在地球表面，干燥空气的组成列于表 1-2 中。若不考虑水蒸气、二氧化碳和各种碳氢化合物，则从地面至 100km 高度的空气组成基本保持恒定值，在地球表面的不同地理位置（即不同经度和纬度），空气的组成也基本不变。在不同地理位置会由于工业排气等影响，其二氧化碳和碳氢化合物的含量不同。在 25km

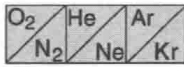


表 1-1 常用低温工质的基本热物理性质^[1]

项目	符号	单位	甲烷 CH ₄	氧 O ₂	氩 Ar	空气	氮 N ₂	氖 Ne	氢 H ₂	氦 ³ He	氦 ⁴ He	氦 ³ He	氪 Kr	氙 Xe
相对分子质量	M_r		16.04	32.00	38.944	28.966	28.016	20.183	2.016	3.016	4.003	3.016	83.80	131.30
比气体常数	R	kJ/(kg·K)	0.518341	0.259818	0.208146	0.287033	0.296766	0.41194	4.1241	2.7800	2.076989	2.7800	0.099215	0.063322
沸点	T_b	K	111.7	90.188	87.29	78.9/81.7	77.36	27.108	20.39(n) 20.28(e)	3.191	4.224	3.191	119.8	165.05
熔点(近似)	T_m	K	90.7	54.4	83.85		63.2	24.6	13.96				115.95	161.35
临界温度	T_{cr}	K	191.06	154.78	150.72	132.55	126.26	44.45	33.24(n) 32.9(e)	3.324	5.2014	3.324	208.4	288.75
临界压力	p_{cr}	MPa	4.64	5.107	4.864	3.769	3.398	2.721	1.297(n) 1.287(e)	0.1165	0.2275	0.1165	5.51	5.88
三相点温度	T_{tr}	K	90.66	54.361	83.81		63.15	24.56	13.95(n) 13.81(e)				115.76	161.37
三相点压力	p_{tr}	kPa	11.6676	0.152	68.92		12.5357	43.3075	7.2006(n) 7.0406(e)				73.6	81.6
固体密度(近似)	ρ_s	kg/m ³	500	1400	1624		947	1400	86.7	143	190	143	2900	3540
饱和液体密度	ρ_l	kg/m ³	424.5	1142	1400	≈873	808	1204	≈70.8	60	125	60	2413	3057
饱和蒸气密度	ρ_v	kg/m ³	1.8	4.8	5.7	4.48	4.16	≈4.8	1.34	≈22	≈15.5	≈22	8.95 (120K)	
密度(在 273.15K、101.3kPa 时)	ρ_s	kg/m ³	0.7167	1.4286	1.785	1.2928	1.2506	0.9004	0.0899	0.1345	0.1785	0.1345	3.745	5.85
汽化热	γ_v	kJ/m ³	508.54	212.76	163.02	205.5	199	85.7	447	8.5	20.8	8.5	107.5	96.2
熔化热(近似)	γ_m	kJ/kg	58.6	13.95	28.55		25.8	16.62	58.7		5.7		18.55	17.62

注：氢 H₂ 一栏中，(n) 表示正常氢，(e) 表示平衡氢。

以上高空臭氧的含量有所增加。在更高的高空，空气的组成随高度而变，且明显地同每天的时间及太阳活动有关。

常温下的空气是无色无味的气体，液态空气则是一种易流动的浅黄色液体。一般当空气被液化时二氧化碳和碳氢化合物已经被清除掉，因而液态空气的组成是 20.95%（本书的含量、组分在未说明时表示体积分数）的氧、78.12% 的氮和 0.93% 的氩，其他组分含量甚微，可以略而不计。空气作为混合气体，在定压下冷凝时温度连续降低，例如在标准大气压（101.3kPa）下，空气于 81.7K（露点）开始冷凝，温度降低到 78.9K（泡点）时全部转变为饱和液体。这是由于高沸点组分（氧、氩）开始冷凝较多，而低沸点组分（氮）到过程終了才较多地冷凝。

刚刚液化的空气理论上应该与空气具有同样的组成，是近似含有 21% 氧、78% 氮和 1% 氩的混合物，在储存过程中，因低沸点组分氮较多地蒸发，混合液组成发生变化，致使液体的高沸点组分氧的含量相应地增加，所以沸点也就相应提高。液态空气作为混合液，随着蒸发过程的进行，在定压蒸发时蒸发温度是连续升高的。液态空气具有较低的沸点和凝固温度（约为 60.15K），可以用作冷却剂。通过减压（抽真空）的方法，还可以将其沸点温度降低到 65K 左右。但是这种操作是危险的，因为蒸发会使剩余液体中氧的质量分数增加，在减压用的真空泵里容易引起爆炸。

 表 1-2 干燥空气的组成^[1]

组分	体积分数(%)	质量分数(%)
氮 N ₂	78.084	75.52
氧 O ₂	20.946	23.15
氩 Ar	0.934	1.282
二氧化碳 CO ₂	0.033	0.046
氖 Ne	1.8×10^{-3}	12.5×10^{-4}
氦 He	5.24×10^{-4}	0.72×10^{-4}
乙炔及其他烃类	2.03×10^{-4}	1.28×10^{-4}
甲烷 CH ₄	1.5×10^{-4}	0.8×10^{-4}
氪 Kr	1.14×10^{-4}	3.3×10^{-4}
氢 H ₂	0.5×10^{-4}	0.035×10^{-4}
一氧化二氮 N ₂ O	0.5×10^{-4}	0.8×10^{-4}
氙 Xe	0.08×10^{-4}	0.36×10^{-4}
臭氧 O ₃	0.04×10^{-4}	0.05×10^{-4}
氡 Rn	6×10^{-18}	7×10^{-17}
总计	99.9999	99.9999

1.2.2 氧、氮和氩

1. 氧

氧是一种无色无味的气体，标准状态下的密度是 1.430kg/m^3 ，比空气略重。氧较难溶解于水。氧的化学性质非常活泼，它能与很多物质（单质和化合物）发生化学反应，同时放出热量，反应剧烈时还会燃烧发光。

在标准大气压下，氧在 90.188K 时变为易于流动的淡蓝色液体，密度为 1141kg/m^3 ，汽化热为 212kJ/kg ；在 54.4K 时凝固成淡蓝色的固体结晶。液氧和固态氧的淡蓝色是含有的少量的氧聚合物 O₄ 引起的。臭氧 O₃ 是一种具有高活泼性的氧的同素异构体，它是由电子发

射或紫外光作用在氧分子上而生成的。在大气层中，臭氧的存在能够减少来自太阳的有害紫外线，对于地球上的人类生存具有重要的保护作用。

氧与其他大多数气体的显著不同在于其具有强的顺磁性，且某些气态的氧化合物（如一氧化氮）也有顺磁性。氧的这一特性已被利用来制作氧磁性分析仪，根据磁化率的变化可以测出抗磁性气体混合物中所含微量氧的质量分数。氧的化学活性很强，氧和碳氢化合物混合容易发生燃烧和爆炸。由于碳氢化合物的固化温度高于液氧沸点温度，其在液氧中以结晶体形式存在，液氧中存在结晶的碳氢化合物已不止一次引起过爆炸事故。因此，液氧中碳氢化合物的含量必须严格控制，同样也必须严格避免液氧同各种油脂、润滑油、炭、木材、沥青、纺织品等接触。

为了防止事故发生，使用液氧的系统中必须清除任何不良杂质，具有很高的清洁度。在氧气压缩机和抽氧真空泵中要避免使用常规的碳氢化合物润滑剂。液氧设备必须防止采用易燃易爆材料或易发生强烈氧化的材料制造，只有少数合成材料适用于制造液氧设备。许多合成材料与氧结合在有机械冲击的条件下会发生强烈反应，使用钛或铝等活性金属也应特别小心，活性金属具有潜在的爆炸危险。

固态氧的密度大，因此在液氧中下沉。在 43.08K 和 23.89K 时，固态氧发生同素异形转变，并伴随有转化热。在 40.80K 时由面心六方结构的固态氧 I 转化为密排六方结构的固态氧 II，转化热超过熔化热，约为 23.2kJ/kg；在 23.89K 时再次转化为单斜晶系结构的固态氧 III，转化热只有 2.93kJ/kg。随着固态结构的转变，它的比热容降低，磁化率也会逐级下降，如图 1-1、图 1-2 所示。

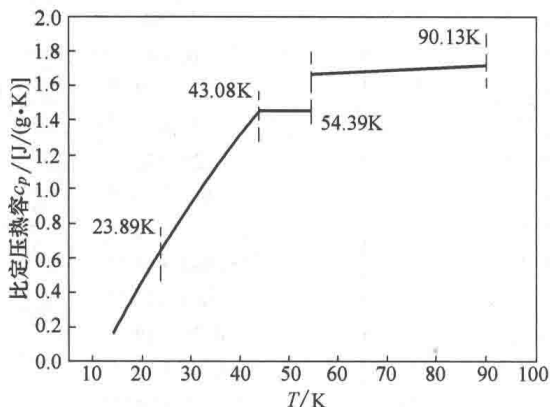


图 1-1 液、固态氧的比定压热容^[2]

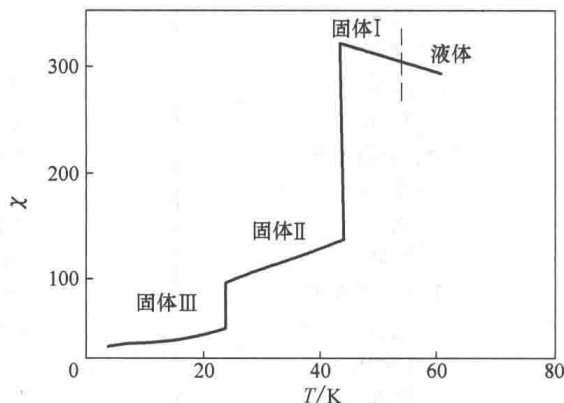


图 1-2 液、固态氧的磁化率^[2]

2. 氮

氮是一种无色无味的气体，标准状态下的密度是 1.2506kg/m^3 ，比空气稍轻，难溶于水。因氮的化学性质不活泼，在通常情况下很难与其他元素直接化合，故可用作保护气体；但在高温下，氮能够同氢、氧及某些金属发生化学反应。因为氮无毒，又不能磁化（磁化率很低），其沸点又比空气低，所以液氮是低温研究中最常用的安全冷却剂，但需注意由氮气引起的人员窒息。液氮也用于氢、氦液化装置中，作为预冷剂。液氮应小心储存，避免同碳氢化合物长时间的接触，以防止碳氢化合物溶于其中而引起爆炸。

液氮的蒸发温度为 77.36K，正常沸点时的密度为 808.9kg/m^3 ，液氮的汽化热较小，比水小一个量级，仅为 198.2kJ/kg 。在标准大气压下，液氮冷却到 63.2K 时转变成无色透明

的结晶体。液氮的沸点和凝固点之间的温差不到 15K，因而在用真空泵减压时容易使其凝固。因固态氮的密度比液氮大，所以沉降在液氮底部。在大约 35.6K 时，固态氮产生同素异形转变，转化热约为 8.2kJ/kg。从液态氮到固态氮伴随比热容的变化，当固态氮在 35.6K 转变时，比定压热容值发生突变，如图 1-3 所示。

3. 氩

氩是一种无色无味的气体，标准状态下的密度是 1.785kg/m³，比空气重；不燃烧，也不助燃；化学性质很稳定，一般状态下不生成化合物，没有毒性。氩在空气中的容积百分比为

0.93%，是含量最多的稀有气体。无论按照容积成分或是质量成分计算，氩在空气中都是第三大组分。在现代空气分离装置（简称空分装置）中，氩的提取已成为标准配置。

氩的标准沸点为 87.29K，介于氧、氮之间。液氩是一种无色透明的液体，饱和液体密度为 1400kg/m³。在标准大气压下，氩在 83.85K 时变成固态，固态氩的密度大于液氩，沉于液氩底部。氩的热物性具有以下特点：沸点与熔点相距很近，只有 3.44K；热导率低，液态氩和气态氩的比热容都比较小，而密度比较大。目前，氩主要从空气分离中获取，其次是从合成氨的尾气中提取。氩可用作保护气体，或用于灯泡工业，液氩和固氩可用作冷却剂。

1.2.3 氦、氖和氙

空气中除氧、氮、氩之外，还含有氦、氖、氦和氙等稀有气体，其中氦将在 1.4 节专门介绍。下面分别介绍氦、氖和氙。

空气中的氦含量甚微，在空气中的体积分数仅为 1/65000，但目前氦的制取仍主要来源于空气分离。氦是一种无色无味的气体，化学性质不活泼，没有毒性。氦的沸点较低，标准沸点为 27.108K。在这个温度下，相对于氢和氦而言，氦的密度很大，标准状态下氦气的密度为 0.9kg/m³，约为氢气和氦气的 10 倍和 5 倍，因此，氦气是一种性能优良的低温工质，特别适用于透平制冷机械。但由于来源不丰富、产量小，作为制冷工质使用较少。在一定电压和电流条件下，充填氦气具有最强的发光效果，所以广泛用于高性能灯泡和信号灯中^[3]。

液氦是无色透明的，三相点温度为 24.56K，只比标准沸点低 2.5K，所以对液氦上部抽出蒸气时很容易使其变为固态。因此，液氦作为低温制冷剂一般用于 25~40K 的温度区间。固态氦具有更高的密度，在液氦中下沉。

氖是一种无色无味的惰性气体，相对分子质量大，密度也大，热导率很低。在标准状态下，氖的密度是氮的三倍。氖的标准沸点是 119.8K，比氧几乎高 30K。使用空气低温分离方法提取氖气是氖气的主要来源，还可以从合成氨尾气、原子反应堆核裂变气中回收。液氖同样为无色透明液体，其密度达 2413kg/m³，氖的固态点为 115.95K，液固点之差仅为 4K。

氙是空气中含量最少的稀有气体，体积分数只有 8×10^{-8} 。氙是一种化学性质不活泼、无毒的气体，在空气中的 5 种稀有气体中，氙的相对分子质量最大、沸点最高、密度最大、热导率最小。液氙无色透明，标准沸点为 165.05K，液氙密度高达 3057kg/m³。固态氙的熔

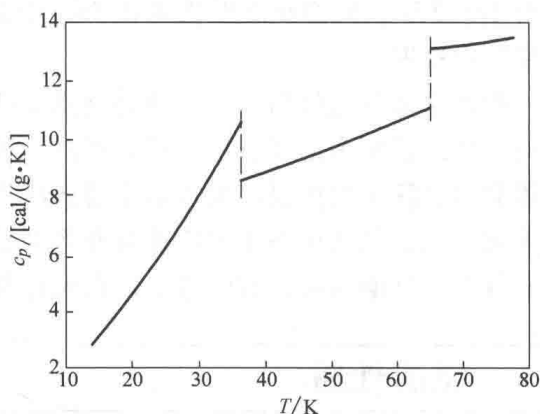
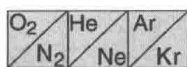


图 1-3 液、固态氮的比定压热容

注：1cal/(g·K) = 4.1868J/(g·K)。



点为 161.35K，液固点之差仅为 3.7K。同氦一样，氙从空气、合成氨尾气、原子反应堆核裂变气中提取。

按严格划分氦气与氙气并非完全属于低温气体，但它们的来源主要是依靠低温分离技术获得，特别是作为空气分离的重要产品，所以往往在低温技术中一并介绍。对于全提取空分装置而言，除了生产氧、氮、氩主要产品之外，氦、氖、氪、氙稀有气体的提取也得到了同样重视。氦、氙气体的主要用途并非作为低温制冷工质，而是在常温或高温下使用，如作为激光气源、灯泡气等，有时氦、氙在混合低温工质中作为高沸点组分。

1.3 氢的性质

1.3.1 氢的构成及其性质^[4]

氢有三种同位素：相对原子质量为 1 的氕（符号 H）；相对原子质量为 2 的氘（符号 D）和相对原子质量为 3 的氚（符号 T）。氕（通称氢）和氘（亦称重氢）是稳定的同位素；氚则是一种放射性同位素，半衰期为 12.26 年。氚放出 β 射线后转变成 ^3He 。氚是极稀有的，在 1018 个氢原子中只含有 0.4 ~ 67 个氚原子，所以自然氢中几乎全部是氕（H）和氘（D），它们的含量比约为 6400:1。

不论是哪种方法获得的氢，其中氕的体积分数高达 99.987%，氘（D）的体积分数为 0.013% ~ 0.016%。事实上，因为氢是双原子气体，所以绝大多数的氘原子都是和氕原子结合在一起形成氘化氢（HD）。分子状态的氘（也称为重氢）—— D_2 在自然氢中几乎不存在。因此，普通的氢实际上是 H_2 和 HD 的混合物，HD 在混合物中的体积分数在 0.026% ~ 0.032% 之间。

事实上，因为氢是双原子气体，所以氢同位素可形成 6 种不同的同位素分子，分别是 H_2 、HD、HT、 D_2 、DT 和 T_2 。氕、氘、氚虽然都是氢的同位素，但由于它们相对原子质量比相差大，因此其物性如相对分子质量、沸点和汽化热相差也较大，见表 1-3。

表 1-3 氢同位素纯组分的物理性质

	相对原子质量	沸点/K	汽化热/(J/mol)
H_2	2.016	20.39	902.88
HD	3.022	22.13	1074.26
HT	4.025	22.92	1169.20
D_2	4.029	23.67	1224.74
DT	5.032	24.38	1363.70
T_2	6.034	25.04	1391.94

当一种同位素在另一种同位素中含量低时，它的存在形式不是以这种同位素的分子形式存在。如天然氢中氘的存在形式不是氘分子 D_2 ，而几乎完全以 HD 分子形式存在。因此若将氢和氘在一个精馏塔中完全分离必伴随着化学反应的发生。氢的同位素之间可进行化学平衡反应，即



由这三个平衡反应，还可演化出另外三种平衡反应，即



通常情况下这六个平衡反应进行得十分缓慢，但在催化剂存在的情况下，反应会迅速达到平衡。

一般状况下，氢是无色、无味的气体，极难溶解于水。氢是所有气体中最轻的，标准状态下的密度为 0.0899 kg/m^3 ，只有空气密度的 $1/14.38$ 。在所有的的气体中，氢的比热容最大、热导率最高、黏度最低。氢分子以超过任何其他分子的速度运动，所以氢具有最高的扩散能力，不仅能穿过极小的空隙，甚至能透过一些金属，如钯 (Pd) 从 240°C 开始便可以被氢渗透。

氢的转化温度比室温低得多，其最高转化温度约为 204K 。因此，必须把氢预冷到此温度以下再节流方能产生冷效应。众所周知，氢是一种易燃、易爆物质。氢气在氧气或空气中燃烧时产生几乎无色的火焰（若氢中不含杂质），其传播速度很快，达 2.7m/s ；着火能很低，为 0.02MJ 。在大气压力及 293K 时氢气与空气混合物的燃烧体积分数范围是 $4\% \sim 75\%$ ；当混合物中氢的体积分数为 $18\% \sim 65\%$ 时特别容易引起爆炸。因此，进行液氢操作时需要特别小心，而且应对液氢纯度进行严格的控制与检测。

氢不仅在深冷技术中可以用作工质，或者液化之后可作为低温冷却剂，而且氢还是比较理想的清洁能源。在火箭技术中氢被作为推进剂，同时利用氢为原料还可以产生重氢，以满足核动力的需要。

1.3.2 氢的正、仲转化

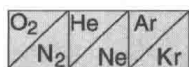
由双原子构成的氢分子 H_2 中，由于两个氢原子核自旋方向的不同，故存在着正、仲两种形态。正氢 ($o\text{-}H_2$) 的原子核自旋方向相同，仲氢 ($p\text{-}H_2$) 的原子核自旋方向相反。正、仲态的平衡组成与温度有关。表 1-4 列出不同温度下平衡状态的氢（称为平衡氢，用符号 $e\text{-}H_2$ 表示）中仲氢的质量分数。

表 1-4 不同温度下平衡状态的氢中仲氢的质量分数^[5]

温度/K	20.39	30	40	70	120	200	250	300
平衡氢中的仲氢(%)	99.8	97.02	88.73	55.88	32.96	25.97	25.26	25.07

平衡氢的组成取决于所处的温度状态，常温条件下的平衡氢是含 75% 正氢和 25% 仲氢的混合物，具有常温条件下正仲比例的平衡氢称为正常氢（或标准氢），用符号 $n\text{-}H_2$ 表示。高于常温时，正仲态的平衡组成不变；低于常温时，正仲态的平衡组成将发生变化。温度降低，仲氢所占的质量分数增加。如在液氢的标准沸点时，氢的平衡组成为 0.2% 正氢和 99.8% 仲氢（实际应用中则可按全部为仲氢处理）。氢是由正氢（核自旋平行）和仲氢（核自旋逆平行）的混合物组成的，在一定条件下，正氢可以变成为仲氢，这就是通常所说的正仲态转化。正氢向仲氢的转化是放热反应，转化热约为 1421.2kJ/kmol ，大于氢的汽化热。同样，氢的同位素氘和氚也存在着正、仲两种结构形式和类似的性质。

氢的正仲转化非常缓慢，这就给液化和储存带来困难。对于未催化的液化过程，得到的



液氢具有与气氢相同的正仲比例，需要储存的液氢必须催化处理，否则自行转化热会使得液氢汽化。在液化时未进行催化的液氢，自行转化过程的速率表示为

$$\frac{dx}{d\tau} = -kx^2$$

式中， x 是 τ 时刻的正氢含量； k 是速率常数， $k = 0.0114/\text{h}$ 。计算表明，经过 100h 后，仲氢的质量分数会由 25% 增加到 59.5%。

氢的正仲转化是一放热反应，转化过程中放出的热量和转化时的温度有关。不同温度下正仲氢的转化热见表 1-5。由表 1-5 知，氢的正仲转化热随温度升高而减小。在低温 ($T < 60\text{K}$) 时，转化热实际上几乎恒定，约为 706kJ/kg。

表 1-5 氢正仲转化时的转化热

温度/K	转化热/(kJ/kmol)	温度/K	转化热/(kJ/kmol)
10	1417.85	60	1413.53
20	1417.86	80	1382.33
20.39	1417.85	100	1295.56
30	1417.85	150	867.38
40	1417.79	200	440.45
50	1417.06	300	74.148

由正常氢转化成相同温度下的平衡氢时的转化热见表 1-6。由表 1-6 可见，液态正常氢转化时放出的热量超过汽化热 (447kJ/kg)。由于这一原因，即使在一个理想的绝热容器中，在正仲态转化期间，储存的液态正常氢也会发生汽化；在起始的 24h 内约 18% 的液氢要蒸发损失掉，100h 后损失将超过 40%。为了减少液氢在储存过程中的蒸发损失，通常在液氢生产过程中采用固态催化剂来加速正仲态转化反应。最常用的固态催化剂有活性炭、金属氧化物、氢氧化铁、镍、铬或锰等。催化转化过程一般在几个不同的温度级进行，如 65 ~ 80K、20K 等。

表 1-6 正常氢转化成相同温度下的平衡氢时的转化热

温度/K	转化热/(kJ/kg)	温度/K	转化热/(kJ/kg)
15	527	100	88.3
20.39	525	125	37.5
30	506	150	15.1
50	364	175	5.7
60	385	200	2.06
70	216	250	0.23

如果使液态仲氢蒸发和加热，甚至当温度超过 300K 时，它仍将长时间地保持仲氢态。欲使仲氢重新变回到平衡组成，在存在催化剂 (可用镍、钨、铂等) 的情况下，要将其加热到 1000K。在标准状态下，正常氢的沸点是 20.39K，平衡氢的沸点是 20.28K，前者的凝固点为 13.95K，后者为 13.8K。

由于氢是以正、仲两种状态共存，故氢的物性要视其正、仲态的组成而定。正氢和仲氢的许多物理性质稍微有所不同，尤其是密度、汽化热、溶解热，液态的热导率及声速。然

而，这些差别是较小的，工程计算中可以忽略不计。但在 80 ~ 250K 温度区间内，仲氢的比热容及热导率分别超过正氢将近 20%。

1.4 氦的性质

1.4.1 氦 3 及氦 4 的性质^[6]

氦 (He) 是由相对原子质量为 4.003 的 ⁴He 和相对原子质量为 3.016 的 ³He 两种稳定的同位素组成的。这两种同位素的化学性质都不活泼。

氦在空气中的体积分数只有 5.24×10^{-6} 。天然气中氦的含量要丰富得多，国外（如美国）有的气田气中氦的最高体积分数可达 8%，但多数气田气中氦的体积分数都在 1% 以下。目前世界氦生产量的 94% 从天然气中提取。

从天然气分离出的氦，其中 ³He 的体积分数约为 $1/10^7$ ；从空气中分离提取的氦，其中 ³He 的含量比从天然气中分离出的氦含量约大 10 倍，但也只占 $1/10^6$ 。因此，通常情况下讲到氦实际指 ⁴He。

氦是一种无色、无味的气体，化学性质极其稳定，一般情况下不与任何元素化合。氦具有很低的临界温度，是自然界中最难液化的气体；氦的转化温度也很低，⁴He 的最高转化温度为 46K，³He 约为 39K；在所有的的气体中，氦的沸点最低，⁴He 的标准沸点是 4.224K，³He 是 3.191K。在具有高比热容、高热导率及低密度方面，氦气仅次于氢。由于氦的这些热物理性质，加之它不活泼的惰性，氦成为一种极好的低温制冷剂。

在我们所知的气体中，唯有氦气（⁴He 和 ³He）在压力低于 2500kPa、温度降低到接近绝对零度时仍保持液态，这种异常现象同它具有大的零点能有关。例如 ⁴He 的零点能超过其蒸发热的 2 倍。普通的液氦（⁴He）是一种容易流动的无色液体，表面张力极小，它的折射率（1.02）和气体差不多，因此氦液面不易看见。液氦的汽化热比其他液化气体小得多，在标准大气压下 ⁴He 的汽化热为 20.8kJ/kg，³He 为 8.5kJ/kg。因此，仅仅利用液氦汽化的冷量是很不经济的。由于液氦极易汽化，故需要隔热良好的容器来储存。

氦的两种同位素的相平衡特性是不相同的，它们的相图如图 1-4 和图 1-5 所示。图上各特性点列于表 1-7 中。两图中的虚线（即 $\beta = 0$ 的线）将体积膨胀温度系数 β 分隔成正值（ $\beta > 0$ ）和负值（ $\beta < 0$ ）两个区域，在 $\beta > 0$ 的区域液氦加热时体积膨胀，在 $\beta < 0$ 的区域加热时体积收缩。

由图 1-4 可见，⁴He 的相图在形式上与已知的任何其他的物质在许多方面都不相同。首先，如前面提到的，温度接近绝对零度，液态 ⁴He 在其本身的蒸气压力下也不凝固。⁴He 没有升华平衡曲线，其固态和气态之间隔着很宽的液态区，这意味着在任何情况下固态和气态都不可能共处于平衡状态，所以 ⁴He 没有三种聚集态共存的三相点。另一独特的特性是 ⁴He 存在两个性质显著不同的液体：液氦 I（He I）和液氦 II（He II）。将两个液相分开的过渡曲线称为 λ 线。在 λ 线右边，氦是像任何液体一样的正常状态（有黏性），称为 He I；在 λ 线左边，氦是一种性质独特的具有超流动性的液体，称为 He II。 λ 线与沸腾曲线的交点称为 λ 点，其温度为 2.171K，压力为 5.036kPa。当压力增大时， λ 点向温度降低的方向移动，形成了 λ 线。 λ 线与熔化曲线相交于 λ' 点，该点温度为 1.763K，压力为 3013.4kPa。

这样,⁴He 相图的液态区被 λ 线分成 He I 和 He II 两个区域。从 He I 变化到 He II 称为 λ 转变 (或 λ 相变)。

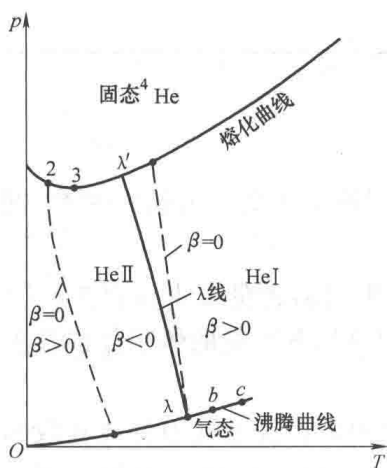


图 1-4 ⁴He 的相图

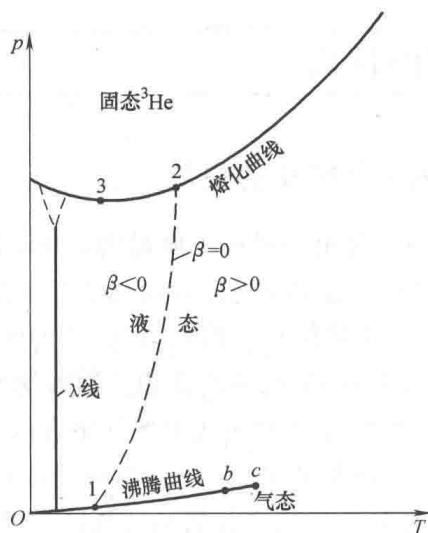


图 1-5 ³He 的相图

氦凝固时变成一种无色透明的柔软结晶,这时液相和固相之间几乎看不到分界面。由图 1-5 可见,³He 的液相可一直延伸到绝对零度。压力低于 2.93×10^3 kPa 时,无论怎样冷却³He 都不会凝固;³He 也不存在三相点。³He 在大约 0.003K 时存在 λ 相变。³He 的熔化曲线具有反常的特性,当温度低于 0.32K 时,³He 的固-液相平衡系统的温度随压力增加而降低,其熔化曲线的斜率变为负值。根据熔化曲线的这一特异形状,构成了³He 绝热凝固制冷的基础。

同⁴He 相比,³He 沸点低、蒸气压高,在 0.003K 以上温度不显示超流动性,因此在同样的条件下减压,³He 液体能获得更低温度 (约 0.2K)。

对于大多数低温气体来说,热物性的研究日趋成熟,物性数据丰富。但是有些工作仍然需要继续探索,如深入理解物理机理,提高数据的准确性。近年来对于³He 以及超流氦的物性研究有了较大进展,丰富了低温物性数据库。

表 1-7 ⁴He 和 ³He 相图上的特性点

⁴ He			³ He		
特性点	温度/K	压力/MPa	特性点	温度/K	压力/MPa
c(临界点)	5.2014	0.2275	c(临界点)	3.324	0.1165
λ (下 λ 点)	2.172	0.005063	λ	≈ 0.003	
λ' (上 λ 点)	1.763	3.0134			
b(标准沸点)	4.224	0.101325	b(标准沸点)	3.1914	0.101325
1($\beta=0$)	1.14	0.7093×10^{-4}	1($\beta=0$)	0.502	0.2736×10^{-4}
2($\beta=0$)	0.59	2.5331	2($\beta=0$)	1.26	4.7623
3($p=p_{\min}$)	0.775	2.5291	3($p=p_{\min}$)	0.32	2.9303

1.4.2 超流体氦

He II 具有其他液体所没有的特性,即超流性。He II 可看作是正常黏度的正常流体