研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20261084

基于低温制冷机的氪、氙相变温度实验研究

周林杰[1]，李楠[2]，张昊中[2]，谢梓芃[1]，张志才[1,3]，陶轩[1]，甘智华[1,3]

（[1]浙大城市学院低温中心，浙江 杭州 310015；[2]浙江新锐空分设备有限公司，浙江 湖州 313200；[3]浙江大学全省制冷与低温技术重点实验室，浙江 杭州 310027）

摘要： 氪、氙在精馏过程中处于低温低压状态，由于过冷会出现固化，造成管路堵塞，产生经济损失和安全风险，准确获取其相变温度数据是设计低温精馏流程和保证安全运行的基础。在本文中，建立了一个以单级脉管制冷机为冷源的相变温度测试系统，在低压区间对氪、氙进行熔化和气化的实验分析。根据升温过程的温度变化趋势获得氪、氙在不同压力下的熔化点与沸点数据，通过与高压数据和三相点的对比验证实验结果，补充了现有文献中覆盖不足的低压区间，并给出氪在84-1145 kPa、氙在88-1088 kPa下的熔化曲线经验式。

关键词： 相变；分离；相平衡；气化；熔化；氪；氙；低温制冷机

中图分类号： TB 61；TB 651；TB 66　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-14

Experimental investigation on phase change temperatures of krypton and xenon based on cryocoolers

ZHOU Linjie[1], LI Nan[2], ZHANG Haozhong[2], XIE Zipeng[1], ZHANG Zhicai[1,3], TAO Xuan[1], GAN Zhihua[1,3]

([1]*Cryogenic Center, Hangzhou City University, Hangzhou* 310015, *Zhejiang, China*; [2]*Zhejiang Xinrui Air Separation Plant Co., Ltd., Huzhou* 313200, *Zhejiang, China*; [3]*Key Laboratory of Refrigeration and Cryogenic Technology of Zhejiang Province, Zhejiang University, Hangzhou* 310027, *Zhejiang, China*)

Abstract: Krypton (Kr) and xenon (Xe) are noble gases, which feature chemical inertness, high atomic mass, and distinctive ionization and excitation characteristics. Therefore, they are widely adopted in high-tech sectors including aerospace propulsion, nuclear industry, semiconductor fabrication, medical imaging and special purpose lighting. For instance, high purity xenon serves as the electric propellant for high-power Hall-effect thrusters, while krypton and xenon, as filling gases for high performance lamps, can greatly boost luminous efficiency and service life. Cryogenic rectification is a common production method for krypton and xenon. During the rectification process, Kr and Xe operate under low temperature and low-pressure conditions (100-160 kPa for Kr and 100-130 kPa for Xe). When the temperature drops below the freezing point, solidification occurs due to subcooling, which may cause pipeline blockage, thereby bringing economic losses and safety hazards. Accurate acquisition of phase change temperature data lays the foundation for cryogenic rectification process design and safe operation. However, most existing literature is relatively outdated and lacks sufficient coverage of the low-pressure range commonly

收稿日期： 2026-08-15　　**修回日期：** 2026-10-21

通信作者： 陶轩（1991—），男，博士，副教授，taox@hzcu.edu.cn

第一作者： 周林杰（2004—），男，硕士研究生，2368678515@qq.com

基金项目： 国家自然科学基金项目（52506034）；浙江省自然科学基金白马湖实验室区域创新发展联合基金资助项目（LBMHY24E060008）

引用本文： 周林杰, 李楠, 张昊中, 谢梓芃, 张志才, 陶轩, 甘智华. 基于低温制冷机的氪、氙相变温度实验研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-14

Citation: ZHOU Linjie, LI Nan, ZHANG Haozhong, XIE Zipeng, ZHANG Zhicai, TAO Xuan, GAN Zhihua. Experimental investigation on phase change temperatures of krypton and xenon based on cryocoolers[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-14

encountered in actual rectification working conditions, with discrepancies among data from different sources. Further verification and supplementation are required for the solid-liquid phase change data of Kr and Xe under low pressure conditions. In this work, a phase change temperature experimental system with a single stage pulse tube cryocooler serving as the cold source is established, and experimental analyses on the melting and gasification behaviors of Kr and Xe are carried out within the low-pressure range. Melting point and boiling point data of Kr and Xe under different pressures are obtained from the temperature variation trend during the heating up process. The experimental results are validated by comparison with high pressure data and triple point parameters. This study supplements the insufficiently covered low pressure interval in available literature and provides references for process parameter configuration and anti-solidification operation during the cryogenic rectification of Kr and Xe. Moreover, empirical correlations for the melting curves of krypton (84 – 1145 kPa) and xenon (88 – 1088 kPa) are derived from the present measurements.

Keywords: phase change; separation; phase equilibria; gasification; melting; krypton; xenon; cryocooler

引 言

稀有气体氪(Kr)、氙(Xe),因其化学惰性、高原子质量及独特的电离与激发特性,在航天推进、核工业、半导体制造、医疗成像及特种照明等高新技术领域广泛应用[1]。例如,高纯度氙气用作大功率霍尔推力器的电推进剂,氪和氙作为高性能灯具的填充气体可显著提高发光效率和寿命,氙气在医学中是性能优异的麻醉气体,具有诱导快、恢复短、副作用小的优点[2]。随着空间探测、核废料处理以及深低温技术的快速发展,对氪、氙在低温温区的相变物性数据提出了更高的精度要求,并拓展了温度压力覆盖范围[3]。

常见的氪、氙提取方法包括深冷分离法、固体吸附分离法和膜渗透分离法[4-5]。其中深冷分离法又称低温精馏法,1902年由德国科学家Linde发明,通过气体液化技术实现氪和氙的富集与分离[6]。氪和氙在空气中的含量极微(氪约1.14×10^{-6},氙约8.6×10^{-8}),从空气中提取这些极微量的气体组分需要利用不同气体沸点的差异,通过压缩、冷却、液化后进行氧氮分离制取贫氪氙,以提高氪氙浓度,是工业化生产氪、氙的主流技术[7]。实际精馏工况中,氪的控制压力区间在100-160 kPa,氙的控制压力区间在100-130 kPa,精馏过程需在低温低压条件下运行[8-9],当温度降至凝固点以下时,液态工质会析出固相[10]。在精馏设备及连接管路的内部,壁面附近的过冷度更大,固相晶核首先形成。随着冷量持续输入,晶核逐渐生长、聚并,形成连续的固体沉积层。该沉积层不仅会减小流通截面积,增加流动阻力,还会减小局部换热系数,扰乱气液两相稳定传质状态,导致分离效率下降。一旦发生堵塞,不仅会降低生产效率、增加运行成本,严重时还会造成设备过压,引发管路破裂、介质泄漏等安全事故,进而造成巨大的经济损失与安全风险[11-12]。

准确获取凝固点温度数据是低温精馏过程安全运行的基础,长期以来,研究者采用毛细管堵塞法、活塞位移法以及移动颗粒法等对氪和氙的凝固曲线进行了实验研究。Michels和Prins利用毛细管堵塞法测试氪(压力557 kPa-151608 kPa)和氙(压力560 kPa-151433 kPa)的凝固点,并拟合了经验关联式[13]。Stryland等报道了氪和氙在12767-302050 kPa的凝固点温度,通过改进移动颗粒的方法辨识凝固和熔化[14]。Pollack在其综述中系统总结了稀有气体的固态物性,给出了适用于高压和中低压区域的拟合公式,为后续研究提供了参考[15]。此外,Heastie和Lefebvre以及Freeman和Halsey等人分别对氩-氙、氪-氙混合体系的相平衡特性进行了实验研究[16-17]。然而,上述实验多数年代久远,对氪、氙研究的最低压力高于实际精馏压力,且对实际精馏工况中常见的低压区间覆盖不足,不同来源数据之间存在偏差[18]。针对氪和氙在低压下的气液相变数据需要进一步验证和补充。

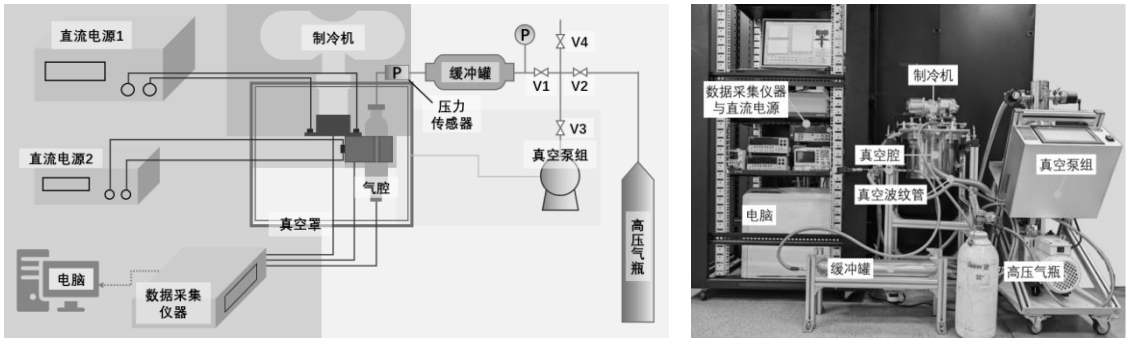
基于低温制冷机的相变物性测试方法近年来不断发展[19-23],相比于传统的大型低温装置,制冷机系统具有结构紧凑、降温灵活、控温精细等优势,为在更宽压力范围内开展纯物质相变测量提供了新的技术途径[24]。获取氪氙在实际精馏工况下的低压相变数据,对优化低温精馏工艺参数、合理设计防堵塞措施、保障系统安全稳定运行至关重要。但现有氪氙相变物性数据在覆盖范围、测量精度等方面

仍存在不足，难以满足工程设计的精细化需求。本文采用低温制冷机作为冷源，借助高精度相变物性测试平台，开展氪、氙在低温温区的相变温度实验研究，为相关工程应用提供可靠的基础物性数据支撑。

1 实验系统和方法

1.1 实验装置

氪、氙相变物性测试系统结构示意图如图1(a)所示，共包含5个部分，分别是冷却系统、绝热系统、加热系统、充气系统、数据测量与采集系统。测试系统实物图如图1(b)所示。实验采用定容系统进行氪、氙的相变测试，工质相变本身是一个等温过程，在等容系统中，相变过程带来的密度变化会改变系统压力。相较于定压系统，定容装置省去了复杂的稳压组件，不仅简化了实验操作、降低了系统扰动，还可通过压力变化判断相变状态。

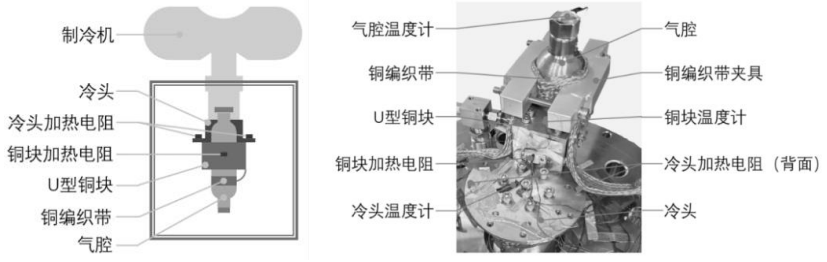


(a) 系统结构示意图 (b) 实验装置实物图

图1 氪氙相变物性测试实验系统

Fig.1 Experimental system of krypton and xenon for the measurements of the fluid properties during phase change

图2(a)是真空罩内部装置的布置情况，在真空罩法兰上制冷机被螺栓固定，制冷机冷头位于真空罩内部，与一个U型铜块相连，气腔被该铜块和另一个结构对称的U型铜块固定。为使气腔均匀降温，气腔表面被铜编织带缠绕，并用夹具夹紧，铜编织带通过螺栓固定在U型铜块上，气腔的安装方式如图2(b)所示。制冷机的冷量通过U型铜块和铜编织带传递到气腔，冷却气腔中的工质。为降低接触热阻，冷头、U型铜块与气腔的连接处均涂有Apiezon N低温导热胶。



(a) 真空罩内部示意图 (b) 真空罩内部实物图

图2 真空罩内部装置

Fig.2 Internal setup of vacuum chamber

1.1.1 *冷却系统* 冷却系统以中科力函(深圳)低温技术有限公司的型号为TC4682的单级脉管制冷机为冷源，在输入功率为900.0 W的情况下在77.0 K输出不少于50.0 W的制冷量。制冷机性能测试曲线如图3所示，在环境温度为15 ℃、输入功率为900.0 W时，在冷头温度为41.8 K时输出10.0 W制冷量；48.9 K时输出20.0 W制冷量；56.3 K时输出30.0 W制冷量；在63.0 K时输出38.5 W制冷量。测试结果拟合出的性能曲线虽略低于厂家测试数据，仍能在120.0 K时输出120.0 W制冷量，能够满足氪和氙相变过程所需的制冷需求。

1.1.2 *绝热系统* 测试系统采用真空绝热来隔断

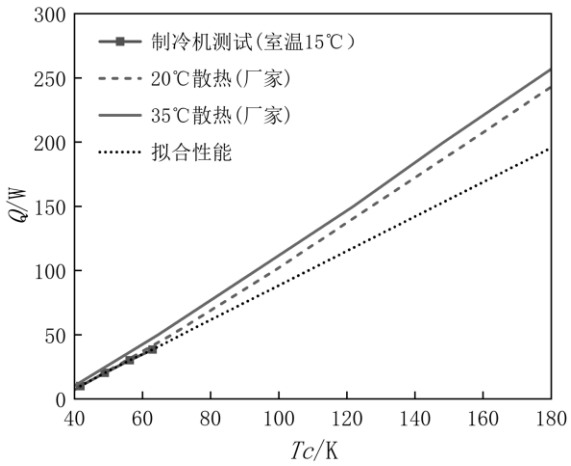


图3　制冷机性能测试曲线

Fig.3　Measured performance curve of the cryocooler

环境漏热。热量传递有三种形式:热传导、热对流和热辐射。在常压下,腔体内的空气通过热传导和热对流,把热量传递到制冷机冷头、气腔等低温部件,造成冷量损失、制冷效率下降,影响低温实验的精度;测试系统将制冷机冷头、气腔等低温部件放置到一个高为231 mm、直径300 mm的圆柱形不锈钢真空罩内,真空罩的腔体和法兰依靠螺栓连接,再用橡胶O型圈把缝隙密封,保证腔体的密闭性;同时,真空腔和真空泵组之间用真空波纹管建立柔性对接,为腔体建立高真空环境。

测试时,真空泵组给腔体抽气,将腔内的真空度稳定维持在10^{-5} Pa的高真空状态。此时真空绝热将密闭腔体内的空气抽离,空气极度稀薄,尽可能削弱空气介质带来的热传导和热对流影响,起到隔热保温的作用。在高真空环境下,仅存极少量的辐射换热,使用多层绝热材料包覆制冷机冷头、气腔等低温部件,实验系统整体漏热维持在较低水平。

1.1.3　*加热系统*　加热系统工质的温度进行调控。加热系统分为冷头加热和气腔加热,控温方式结合粗调和微调:调节冷头上加热电阻的输入功率,采用分级加热,对测试对气腔工质的温度做较大范围的粗调;再通过装在U型铜块上的加热电阻来小范围地微调功率,从而实现精细调节工质温度。图4给出了U型铜块与冷头加热电阻的结构布置示意。在制冷机冷头上,对称布置两只阻值50 Ω的加热电阻,采用串联连接,调节加热负荷;这组串联加热组件由一台LINI-T UDP 3303C型直流电源单独供电,能够提供最大39 W的加热功率,功率调节范围较大,符合温度粗调的需要。U型铜块上单独装一只50 Ω的加热电阻,用于温度微调;这只电阻由KIKUSUI PMX 35-3A型电源供电,额定最大加热功率为24 W,电源的输出功率波动小、调控线性度优良,能实现小功率下连续且精细的温度调节。两级加热相互配合,保证气腔里工质的温度平稳变化,为相变测试实验提供一个稳定的温度环境。

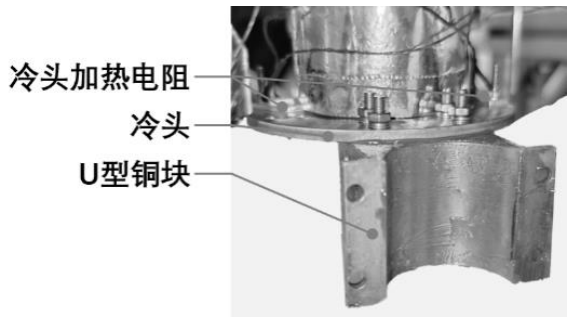


图4　U型铜块与冷头加热电阻布置图

Fig.4　Layout of heating resistors on cold head and U-shaped copper block

1.1.4　*充气系统*　为测量不同压力下氪和氙的熔点与沸点,实验中需要调节气腔内的充气压力。如图1所示,实验所用的充气系统,主要由高压气瓶、缓冲罐、真空泵组、控制阀门组、压力传感器以及连接管路等部件组成。高压气瓶、缓冲罐、真空泵组间通过一个四通管道连接,四通管道每个方向上各装一个阀门,阀门V1与缓冲罐相连;阀门V2与高压气瓶相连,用于补充气体;阀门V3与真空泵组相连,用于对整个系统的管路抽真空;阀门V4与大气相连,用于排气。

1.1.5　*数据测量与采集系统*　实验中的测试量包括气腔温度(T_{ex})、气腔压力(p)、冷头温度(T_c)、铜块温度(T_h)和加热电阻的加热量。表1和表2给出了传感器和数据采集设备的参数。温度数据由3个铂电阻温度计测量,图2展示了3个温度计的安装位置,分别安装在冷头、U型铜块和气腔上,温度计通过四线制连接到Keithley 7700板卡上,由Keithley 2700六位半数字万用表进行电流激励和电阻信号采集,再通过分度表插值得到温度数据。气腔的压力通过压阻式压力传感器WISE PT863测量,输出0-20 mA的电流信号,额定量程为101-6991 kPa,该传感器由明纬NDR-75-24直流电源供电,电流信号由Keithley 7700板卡和Keithley 2700数字万用表采集。冷头和U型铜块的加热电阻的加热量由其电流和电压相乘得到,电流和电压信号均通过Keithley 7700板卡和Keithley 2700数字万用表采集。

实验中使用的所有测量与采集设备传感器与电脑通信，通过LabVIEW软件显示和储存数据并设置采集频率。受到Keithley 2700数字万用表和Keithley 7700板卡扫描周期的限制，压力和温度的采集频率为0.2 Hz，加热量的采集频率为0.1 Hz。

表1 传感器规格和运行参数表

Table 1 Table of sensor specifications and operating parameters

设备名称	型号	数量	量程	不确定度	生产厂家
温度传感器	PT-100	3	70-300 K	±0.1 K	Quantum Design(美国)
压力传感器	PT863	1	101–6991 kPa	±0.25 %	WISE(韩国)

1.2 实验原理

实验采用定容系统进行氪氙的相变测试。工质相变是等温过程，在定容系统内，相变过程带来的密度变化造成压力的改变[25]。根据工质固化的规律，凝固点温度随压力的变化较小，熔化过程的温度为常数。由于气液饱和温度随压力急剧变化，气化过程的温度随时间改变。这一过程的温度变化是由压力造成的，与单相区的显热换热不同，气液两相区内温度随时间变化的斜率比单相区的变化斜率小，温度的拐点是重要的判据。相较于定压系统，定容装置省去了复杂的稳压组件，不仅简化了实验操作、降低了系统扰动，还可通过压力变化直观判定相变状态。

实验为闭式系统，与开式系统相比，闭式系统将工质完全封闭在定容腔体内，与外界不发生物质交换，避免实验过程中引入杂质。为氪氙相变物性测试提供稳定的测试环境。

针对相变饱和温度的测试，一方面能在升温气化过程中去捕捉，另一方面也能在降温冷凝过程中进行[26]，研究表明，在以制冷机作为冷源的系统里，降温过程容易出现过冷[27-28]，降温过程中的温度变化率难以控制；而升温过程中，温度和压力的变化趋势更平缓，测试结果重复性和可靠性更高。另外，制冷机的升温过程能够通过加热功率精细化调节，便于操作。实验中，对比凝固过程与熔化过程中的温度、压力变化情况，并测试不同加热量下的氪、氙相变数据差异。

综合考虑上述因素，重点测试熔化过程并以凝固过程的运行数据作为参考，以温度作为主要的控制变量。相变过程中工质密度的骤变造成压力变化，结合温度的变化趋势作为相变的判据。对于气液饱和温度的测试采用类似的方法，在升温过程中捕捉温度和压力的变化趋势。

1.3 实验步骤

实验材料为氪、氙气体，由浙江新锐空分设备有限公司提供，纯度为99.999%。氪氙相变物性测试实验的具体流程为：

1. 向管路充入1200 kPa氦气，常温保压24 h后检测压力。考虑到环境温度波动，压力变化在10 kPa以内可视为系统无宏观泄漏，气密性满足后续测试要求

2. 打开所有采集仪器，启动LabVIEW记录压力、温度与加热量数据。

3. 对气体管路抽真空后进行三次实验工质置换，完成置换后向管路内充入设置压力的实验工质。

4. 开启真空泵并连接真空腔，真空度低于10^{-5} Pa时，开启制冷机降温。

5. 降温至目标温度后，根据目标压力进行充气或放气，若气腔压力高于目标值，则打开阀门V4放气；若压力低于目标值，则打开阀门V2补气。

6. 通过直流电源控制加热量，监测LabVIEW的压力和温度曲线，根据曲线的拐点判别相变。记录工况，相变完成后再调整压力进行下一工况。

7. 实验结束时，关闭制冷机和直流电源，气腔工质自然复温。

实验过程中改变的工况为气腔压力，气腔压力的改变需重复步骤4后继续实验；而工质的改变需更换高压气瓶并重新置换，重复全部步骤：在氪的相变测试结束后，氙的固液相变测试过程与氪类似，在测试氙相变工况前需对管路进行抽气处理，随后充入一定压力的氙进行置换，以保证实验过程中氙的纯度。

表2 数据采集设备

Table 2 Table of data acquisition equipment

设备名称	型号	数量	备注	生产厂家
数字万用表	Keithley 2700配7700板卡	2	分辨率六位半	Tektronix Inc(美国)

1.4　适用性与不确定度分析

1.4.1　*适用性分析*　实验方法具有较高的适用性，且相较毛细管堵塞法在技术、原理与测量端均体现出明显优势，具体理由如下：

1、从技术上看，单级脉管制冷机能够为氪、氙提供从室温到相变温区的充足冷量，覆盖熔化点和沸点测试，其测试范围广；同时，结合电加热可以实现对温度的精细控制。毛细管法以液体恒温浴为冷源并配合光电控温，其温变速率难以调控，且系统包含细毛细管与压力平衡装置，结构更复杂[29]。

2、原理上，以“定容封闭腔体内温度-压力耦合曲线的拐点”作为饱和温度判据，相变本身为等温过程，定容条件下相变引起的工质密度骤变必然导致系统压力改变。而毛细管堵塞法利用工质在毛细管内结晶堵塞时，压力无法从一侧传递至另一侧，从而在已知压力下确定熔点，该方法需配合压力平衡装置设定并读取压力。相较之下，本文方法原理更直观、测量更简便。

3、测量端，实验在升温过程中测量相变数据，有效避免了降温过程中过冷效应对测量精度的干扰；采用3支PT-100型铂电阻温度计分别监测冷头、U型铜块与气腔温度，由LabVIEW以0.2 Hz连续采集，可实时反映测试段温度的加热速率，与早期测试方法单一测量、数据需人工判读相比提高了数据的重复性与可靠性。

1.4.2　*不确定度分析*　不确定度按照中华人民共和国计量技术规范《JJF 1059.1-2012测量不确定度评定与表示》分析，分为A类不确定度(u_A)与B类不确定度(u_B)。本文所报告的不确定度均为标准不确定度，包含因子K=1。实验中得到的参数为直接测量参数温度和压力。

温度不确定度：在本实验中，温度测试分为三部分，分别是制冷端的冷头温度、加热端的铜块温度与测试端的气腔温度。在冷头、铜块和气腔底部分别布置美国Quantum Design公司的PT-100型铂电阻温度传感器，通过Keithley2700数字万用表采集温度传感器电阻得到温度数据，采用Keithley 7700板卡四线制接线消除接线电阻影响，RS232转USB串口线直接输入LabVIEW程序中，实现对冷头温度、铜块温度和气腔温度的采集和显示。在实验过程中，首先通过脉管制冷机输出冷量将测试工质冷却到较低温度达到完全固化或液化；随后降低脉管制冷机功率并启动加热程序，热量的传递由加热电阻到U形铜块再到气腔壁面；加热量与制冷量需控制在较小功率下，使测试工质缓慢升温。实验过程中每个工况在升温状态下运行约2小时，每5秒采集1个数据点，取出现温度拐点前后30秒的均值作为该工况饱和温度的估计值，假设这段时间内采集的数据点为n，则对应的温度估计值如式(1)所示：

$$\bar{T}=\frac{\sum_{i=1}^{n}T_i}{n}\#(1)$$

对应的A类不确定度如式(2)所示：

$$u_A(\bar{T})=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(T_i-\overline{T})^2}{n(n-1)}}\#(2)$$

实验中温度测量的B类不确定度分别是PT-100型铂电阻温度传感器的标定不确定度与Keithley2700数字万用表的仪器不确定度。PT-100型铂电阻温度传感器由中科院理化所进行标定，标定精度$u(T_{calib})$=0.1 K。Keithley2700数字万用表的仪器不确定度公式见式(3)：

$$u(R)=X\cdot Rd+Y\cdot FS=(100Rd+20FS)\,ppm\#(3)$$

式中，X为读数不确定度系数，Rd为读数，Y为量程不确定度，FS为量程，实验测量电阻采用100 Ω档，对应的X=0.01%，Y=0.002%，1 ppm为百万分之一。温度的可能值区间$\left[\bar{T}-\alpha_T,\bar{T}+\alpha_T\right]$的半宽度如式(4)所示：

$$\alpha_T=\sqrt{\left(\frac{u(R)}{\Delta R/\Delta T}\right)^2+u(T_{calib})^2}\approx 0.10\ \mathrm{K}\#(4)$$

式中$\Delta R/\Delta T$为电阻随温度的变化率，在标定表中可以直接查到。其B类不确定度如式(5)所示，可能值服从正态分布，取K=2，95%的数据点在被测温度可能值区间内。

$$u_B(\bar{T})=\frac{\alpha_T}{K}=0.05\ \mathrm{K}\#(5)$$

温度标准不确定度如式(6)所示：

$$u_C(\bar{T})=\sqrt{u_A^2(\bar{T})+u_B^2(\bar{T})}\#(6)$$

每个温度传感器的最终测量结果如式(7)所示：

$$T=\bar{T}\pm u_C(\bar{T})\#(7)$$

以p=161 kPa的氙完全气化点为例，$\bar{T}$=173.9 K，u_A=0.02 K，u_B=0.05 K，计算得u_C=0.054 K，考虑到热阻和温度均匀性等带来的测量偏差，则T=173.9±u_C=173.9±0.06 K。

压力不确定度：实验系统中的压力测量采用韩国WISE公司PT863型压阻式压力传感器，量程为

101-6991 kPa(绝压),输出电流信号通过Keithley2700数字万用表采集,采用Keithley 7700板卡四线制接线消除接线电阻影响,RS232转USB串口线直接输入LabVIEW程序中得到压力数据。采样频率与温度采样相同,对于压力的预估值取温度估计值的对应压力。压力估计值如式(8)所示:

$$\bar{P}=\frac{\sum_{i=1}^{n}P_i}{n}\#(8)$$

压力测量的A类不确定度如式(9)所示:

$$u_A(\bar{P})=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(P_i-\bar{P})^2}{n(n-1)}}\#(9)$$

PT863型压力传感器最大允许不确定度为0.25 %FS,其可能值区间半宽度α_p=17.225 kPa。假设其服从均匀分布,取包含因子$K=\sqrt{3}$;Keithley2700数字万用表不确定度见式(3),得压力的B类不确定度如式(10)所示:

$$u_B(\bar{p})=\sqrt{\left(\frac{u(R)}{\Delta R/\Delta p}\right)^2+\left(\frac{\alpha_p}{\sqrt{3}}\right)^2}\approx 9.9\,kPa\#(10)$$

压力标准不确定度如式(11)所示:

$$u_C(\bar{p})=\sqrt{u_A^2(\bar{p})+u_B^2(\bar{p})}\#(11)$$

压力的测量结果表示见式(12):

$$p=\bar{p}\pm u_C(\bar{p})\#(12)$$

同样以p=161 kPa的氙完全气化点为例,$\bar{p}$=161 kPa,u_A=0.0089 kPa,u_B=9.9 kPa,u_A相比u_B极小,在保证实验系统气密性与测试工质纯度的前提下,实验在静压下开展相变测试,工质在压力场中处于静止状态,压力的均匀性得到保证,压力传感器响应较快,测量偏差较小,A类不确定度几乎可以忽略,标准不确定度由B类不确定度主导。则p=161±u_C=161±9.9 kPa。

2 实验结果与讨论

2.1 基于标准相平衡数据的实验验证

2.1.1 氪的相变实验验证 如图5所示,对氪进行了气液相变测试,纯质的气液饱和温度是压力的单值函数,在闭口的等容系统中,干度增大导致压力升高,饱和温度随之增大,因此气液两相区的温度不是常数。完全气化后工质为显热换热,升温速率高而气相压力变化小,温度变化的拐点是完全气化点;可以看到当温度达到完全气化点后,随着温度的升高压力不再增加;随着初始充注压力升高,饱和温度随着压力的升高不断变大。

叠加在阶梯趋势之上的局部脉动如图5(c)所示,主要是因为相变过程为两相状态,液气界面的蒸发与气泡、固液界面的熔化与回流对感压膜片产生扰动,从而引起短暂的压力传感器电流起伏,而压力传感器在低压状态下灵敏度高,微小的电流会造成压力曲线的起伏呈现脉动外观。这一现象在多个测试压力曲线出现,且气液压力曲线多是短暂脉动,而固液压力曲线在一层阶梯中会出现多次脉动。

图6是p=1000-1145 kPa的氪的固液相变过程,氪在p=1000 kPa时开始熔化,T=116.3 K,在p=1145 kPa,T=116.6 K时完全熔化。从图中可以看到开始熔化前,温度曲线出现凸起,可能是固态传热向固液传热的转变,出现液体后的传热得到改善,这一现象在后续实验中多次出现。

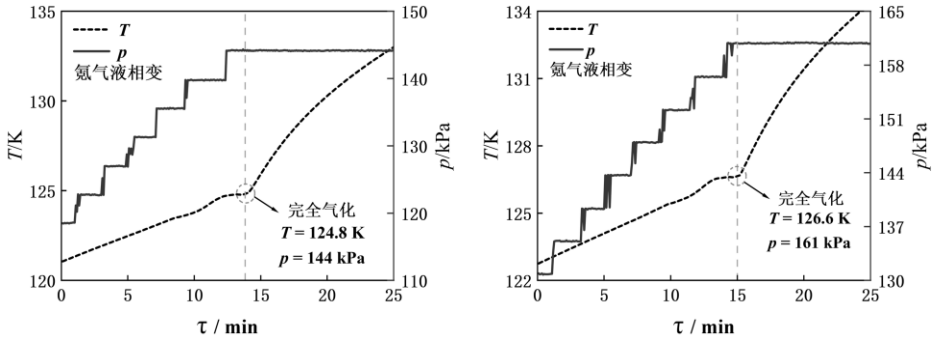
关于氪的相变验证实验结果汇总如表3所示,测试相变温度(T_{ex})与REFPROP数据库相变温度(T_{th})温差(ΔT)在0.6 K以内,造成偏差的原因主要是气腔内部温度的不均匀性与温度传感器的时滞性,当冷头、铜块温度与气腔温差过大时,测试工质的升温速率变大,造成气腔整体温度的不均匀性变大,同时温度升高过快,整个测量结果偏差较大;同时,由于压力传感器即时响应,而温度测量具有迟滞性,影响饱和温度的准确性。为进一步探究ΔT偏大的原因,对实验工况中的冷头温度与气腔温度与相变前升温速率进行统计,发现冷头温度与气腔温度之差在5 K以内,升温速率在0.1 K/min左右,ΔT偏差较小。

2.1.2 氙的相变实验验证 图7给出了109-199

表3 氪测试结果与数据库对比[30]

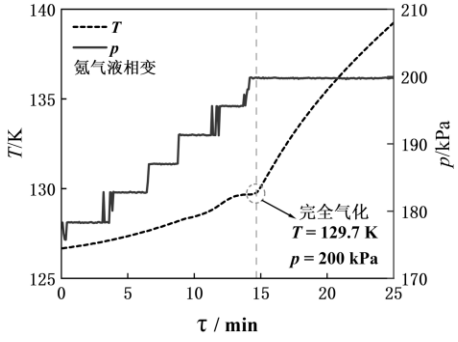
Table 3 Comparison of krypton test results with REFPROP database

	气液相变										固液相变	
p/kPa	101	135	144	161	169	200	785	1072	1300	2156	1000	1145
T_{ex}/K	119.7	123.3	124.8	126.6	126.5	129.7	154.1	161.3	165.8	179.3	116.3	116.6
T_{th}/K	119.7	123.5	124.4	126.0	126.7	129.2	153.8	160.8	165.4	178.9	116.1	116.1
ΔT/K	0.0	-0.2	0.4	0.6	-0.2	0.5	0.3	0.5	0.4	0.4	0.2	0.5

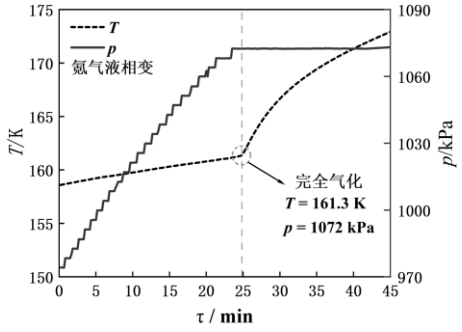


(a) p=144 kPa

(b) p=161 kPa



(c) p=200 kPa



(d) p=1072 kPa

图5　氪的气液相变过程(p=144–1072 kPa)

Fig.5　Vapor–liquid phase change process of krypton(p=144–1072 kPa)

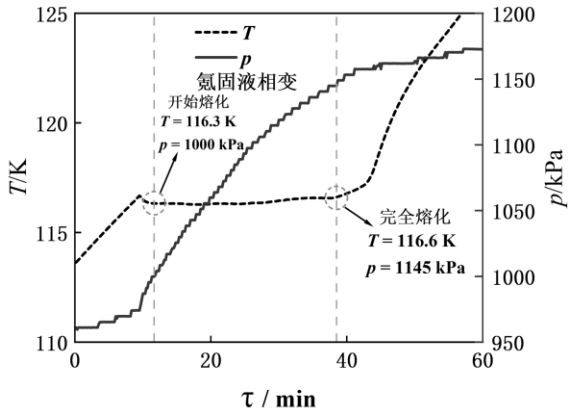


图6　氪的固液相变过程(p=1000–1145 kPa)

Fig.6　Solid–liquid phase change process of krypton(p=1000–1145 kPa)

kPa氙的气液相变过程,其温度与压力变化与氪类似,当压力升高到最大值并保持不变时,氙完全气化,温度增速加快,出现温度拐点。氙在109–199 kPa的气液饱和温度区间为166.2–178.1 K。

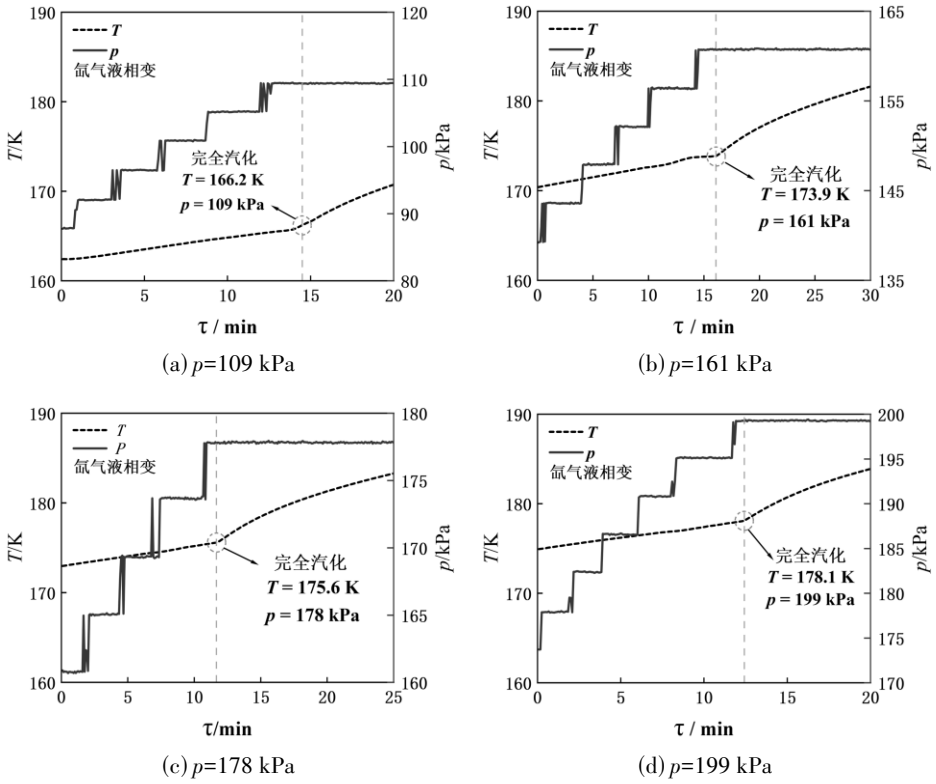
图8是对氙的熔化过程的验证实验,在熔化过程中,随着压力的不断提高温度同样出现一段平台期。从图中可见,在1021–1088 kPa压力下的饱和温度为162.0 K。

氙相变温度验证实验结果汇总如表4所示。在进行氙的相变温度测试时,控制冷头与气腔中的温差,降低实验中的升温速率,以减小气腔内部测试工质的温度不均匀性,实测相变温度与REFPROP数据库参考值偏差较小,在0.3 K以内,证明低温制冷机相变测试方法用于氙气物性测量时,具备良好的重复性与可靠性。

2.2　氪氙新增低压区间固液相变测试

图9给出了压力区间在84–388 kPa氪熔化过程的温度和压力变化,工质从过冷固体状态开始加热。在固体状态下,温度缓慢上升;开始熔化后,温度保持不变,出现平台期;完全熔化后,工质为过冷液体,受热温度显著上升。加热过程伴随着压力升高,低压条件下工质充注量少,压力升高幅度较小。如图9(d)所示,在整个熔化过程中,温度变化很小,几乎保持恒定,且出现了明显的温度平台。这一结果验证了低压液固相变温度对压力的变化极不敏感。

如图10所示,氙的固液相变测试过程与氪类似,在熔化过程中的温度与压力随时间变化。可以看到出现一段平台期,此时处于固–液混合态,由于



(a) p=109 kPa (b) p=161 kPa

(c) p=178 kPa (d) p=199 kPa

图7 氙的气液相变过程(p=109–199 kPa)

Fig.7 Vapor–liquid phase change process of xenon(p=109–199 kPa)

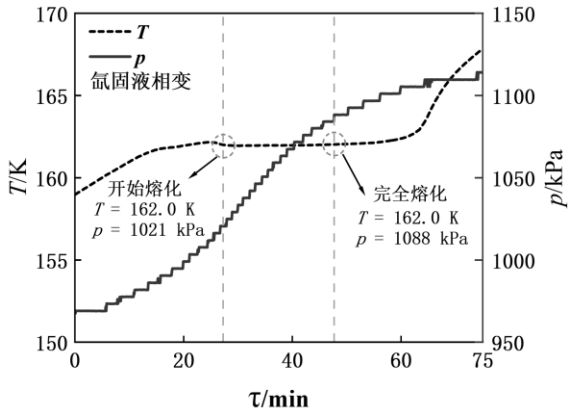


图8 氙的固液相变过程(p=1021–1088 kPa)

Fig.8 Solid–liquid phase change process of xenon(p=1021–1088 kPa)

表4 氙测试结果与数据库对比[30]

Table 4 Comparison of xenon test results with REFPROP database

	气液相变					固液相变	
p/kPa	109	122	161	178	199	1021	1088
T_{ex}/K	166.2	168.2	173.9	175.6	178.1	162.0	162.0
T_{lit}/K	166.3	168.4	173.6	175.5	177.8	161.8	161.8
ΔT/K	−0.1	−0.2	0.3	0.1	0.3	0.2	0.2

潜热,温度不变而压力不断升高,说明液相组分逐渐占据主导地位。压力区间在88–259 kPa下,氙的固液饱和温度区间为161.5–161.9 K。

2.3 氪氙低压熔化经验公式

同时,Michels与Prins文献中提出的Simon–Glatzel公式[13]仅在氪(压力557 kPa–151608 kPa)和氙(压力560 kPa–151433 kPa)实验工况下拟合,缺乏低压实测数据,本文对氪氙在低压区间的熔化温度与压力的关系进行了拟合,结合实验数据给出了适用于氪(压力84 kPa–1145 kPa)和氙(压力88 – 1088 kPa)的熔化曲线低压经验关联式如式(13)、式(14)所示:

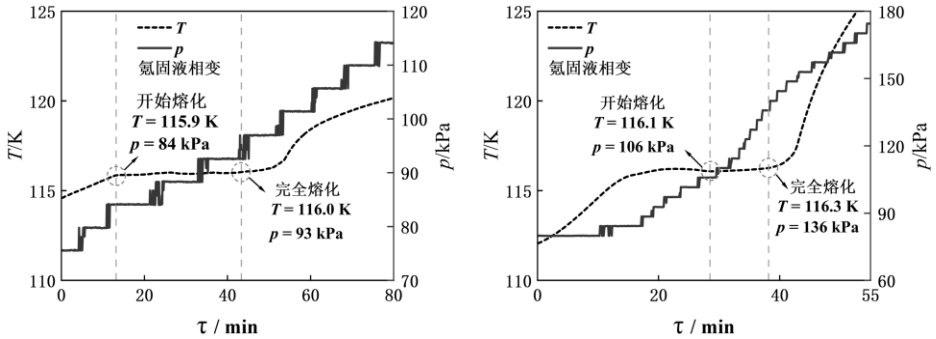
$$\text{氪:}\ln\left(p_{re}-0.0132\right)=768.3\ln T_{re}+449.0\#(13)$$

$$\text{氙:}\ln\left(p_{re}-0.014\right)=1951.1\ln T_{re}+1133.2\#(14)$$

式中p_{re}为气腔压力p与临界压力p_{cri}之比,T_{re}为气腔温度T_{ex}与临界温度T_{cri}之比。经验关联式拟合结果如图11所示:

2.4 总结与展望

综上所述,表5给出了氪相变温度随压力的变化,固液测试压力工况为84–1145 kPa,其中固液相变温度随压力变化较小,相变温度仅从115.9 K到

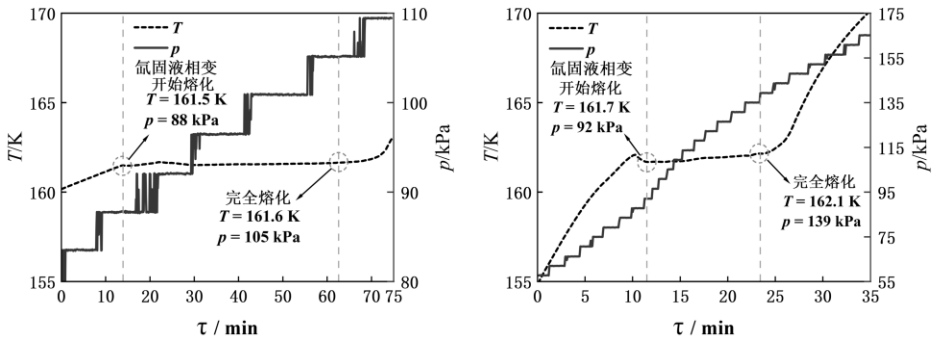


(a) p=84–93 kPa　　(b) p=106–136 kPa

(c) p=127–179 kPa　　(d) p=230–388 kPa

图9　氪的固液相变过程(p=84–388 kPa)

Fig.9　Solid–liquid phase change process of krypton(p=84–388 kPa)

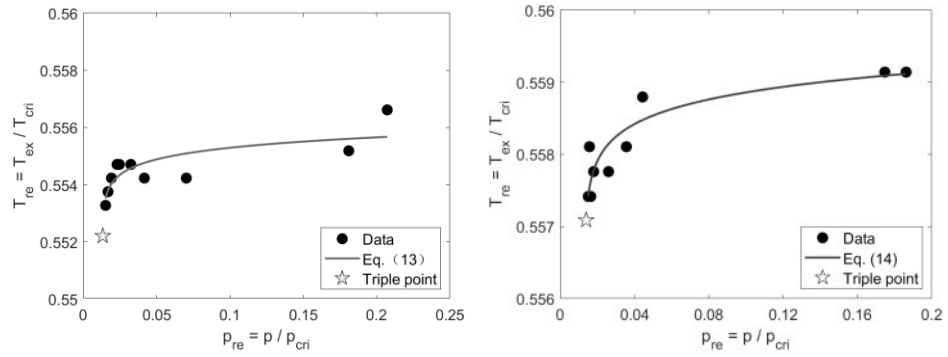


(a) p=88–105 kPa　　(b) p=92–139 kPa

(c) p=96–152 kPa　　(d) p=208–259 kPa

图10　氙的固液相变过程(p=88–259 kPa)

Fig.10　Solid–liquid phase change process of xenon(p=88–259 kPa)



(a) 氪 (b) 氙

图11 氪氙实验数据与式(13)、式(14)对比

Fig.11 Comparison of the experimental data of krypton and xenon with Eqs. (13) and (14)

116.6 K;气液测试压力工况从101 kPa到2156 kPa,而气液相变温度随压力显著变化,相变温度从119.7 K增大到179.3 K。图12与图13中误差带为压力不确定度,范围为±9.9 kPa。

表5 氪的测试工况

Table 5 Krypton test conditions

固液相变										
p/kPa	84	93	106	127	136	179	230	388	1000	1145
T/K	115.9	116.0	116.1	116.2	116.2	116.2	116.1	116.1	116.3	116.6
气液相变										
p/kPa	101	135	144	161	169	200	785	1072	1300	2156
T/K	119.7	123.3	124.8	126.6	126.5	129.7	154.1	161.3	165.8	179.3

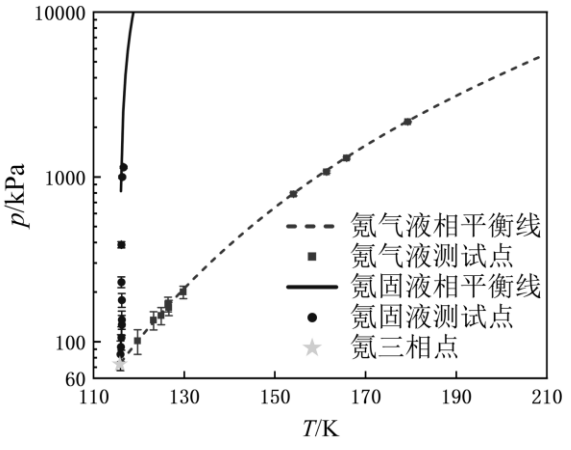


图12 氪的相平衡图与测试数据[30]

Fig.12 Phase diagram and experimental data of krypton

图12中,在氪相平衡图的基础上增加了本实验结果,测试数据在氪相平衡曲线到三相点的延长线上,扩展了氪相平衡曲线的低压范围,验证了已有的相变数据。氪最低压力的固液相变数据点(84 kPa、115.9 K)已接近氪的三相点(115.78 K、73 kPa),与三相点温度的温差为0.1 K,处于温度测量不确定度(±0.1 K)量级;在84–1145 kPa范围内,固液相变温度由115.9 K缓慢升至116.6 K,在低压下温度变化极不敏感。这说明实测固液相变数据与汽化线在低压端共同收敛于三相点,从而将氪相平衡曲线的低压实验数据一直补充到接近三相点的区域。

表6 氙的测试工况

Table 6 Xenon test conditions

固液相变									
p/kPa	88	92	96	105	152	208	259	1021	1088
T/K	161.5	161.7	161.5	161.6	161.6	161.7	161.9	162.0	162.0
气液相变									
p/kPa	109	122	161	178	199	1683			
T/K	166.2	168.2	173.9	175.6	178.1	237.3			

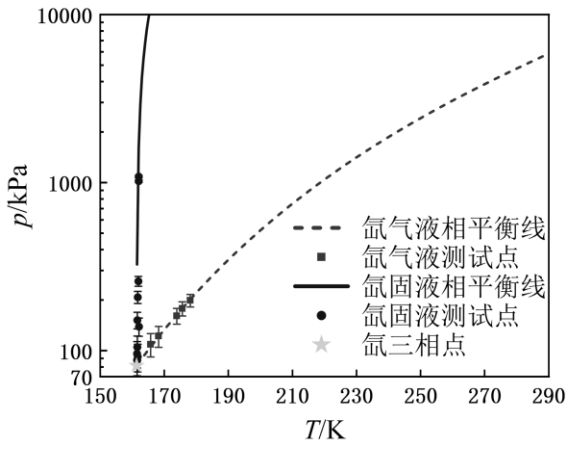


图13 氙的相平衡图与测试数据[30]

Fig.13 Phase diagram and experimental data of xenon

氙相变测试工况总结如表6所示,其变化趋势与氪类似,固液测试压力工况为88–1088 kPa,其中固液相变温度随压力变化较小,相变温度仅从161.5 K到162.0 K;气液相变测试下相变温度随压

力的升高变化较明显，气液测试压力工况从109 kPa到1683 kPa，而气液相变温度随压力显著变化，相变温度从165.7 K增大到237.3 K。

图13中氙的实测数据同样表现出向三相点的收敛特征：最低压力固液相变数据点（88 kPa、161.5 K）与氙的三相点（161.40 K、82 kPa）温差为0.1 K；在88 – 1088 kPa范围内，固液相变温度从161.5 K升至162.0 K，接近三相点温度。该结果填补了已有氙相平衡文献在低压熔化区间，尤其是接近三相点区域的数据空白，同时进一步表明低温下固液相变温度对压力极不敏感。

图12与图13表明：低压下氮、氙的气液饱和温度随压力升高而显著增大，氮由101 kPa的119.7 K升至2156 kPa的179.3 K，氙由109 kPa的165.7 K升至1682 kPa的237.3 K，而固液相变温度却几乎不变，氮115.9 – 116.6 K，氙161.5 – 162.0 K，对应的汽化线与熔化线共同交汇于三相点。由于近三相点处汽化与熔化温度之差最小，低压精馏工况下防固化可操作裕度也会随之收窄，本实验通过实测固化温度给出了设计参考值：氮在100 kPa时气化温度119.7 K与熔化温度116.0 K相差3.7 K，氙在110 kPa时气化温度与熔化温度相差4.7 K。因此，数据向三相点的收敛不仅是相平衡数据在低压端的补充，更直接服务于低温精馏的防固化设计与工艺参数设定。

3 结 论

本文基于单级脉管制冷机搭建了低温相变物性测试装置，对氮和氙在低压范围内开展了气化和熔化的实验测试，并根据升温过程中出现的温度平台与拐点来判定相变。先对氮、氙的气液相变进行测试并与理论值进行对比验证，验证发现测试数据与氮、氙气液相平衡线吻合，随后在相平衡数据空白区间基于升温过程对氮、氙进行了固液相变测试，补充了低压下的氮、氙固液相平衡数据。

如表5与表6所示，氙在88 – 105 kPa压力区间内的熔化温度在161.5 – 161.7 K；将压力提升到208 – 259 kPa时，熔化温度为161.7 – 161.9 K；进一步加压至1021 – 1088 kPa时，固液相变温度仍稳定在162.0 K附近，这表明氙的固液相变点对压力变化极不敏感。与之形成对比的是，氙的气液饱和温度随压力升高呈现出显著的单调递增趋势，从109 kPa时的165.7 K上升至199 kPa时的178.1 K，再增至1683 kPa时的237.3 K。氪的熔化行为与氙相似，在84 – 388 kPa范围内熔化温度稳定于115.9 – 116.2 K，当压力升至1000 – 1145 kPa后，熔化温度仅从116.3 K缓慢增加到116.6 K；但其气化温度的变化幅度则远大于固液相变，从101 kPa的119.7 K到2156 kPa时已达到179.3 K。

上述实验结果对氪、氙在低压下的固液相平衡数据进行了补充，不仅弥补了氪和氙的低压固液及气液相平衡数据，也为氪氙低温精馏的工艺参数设定和防固化操作提供了参考。同时给出了氪在84–1145 kPa、氙在88 – 1088 kPa的低压熔化曲线经验公式，补充了现有文献在该区间的不足。

本工作还能够进一步改进：在高真空环境下，辐射传热为主要漏热，气腔与真空罩内部存在辐射漏热，设置铜屏能够进一步减小漏热；此外，温度控制部分结构布置方式可优化，在冷头布置上可将气腔放置在圆心位置，加热铜块可采用环形铜块以保证气腔内部测试工质的温度均匀性；铂电阻温度计测量位置在气腔底部，气腔底部温度与实际相变温度存在一定差异，而插入式温度计可直接测量气腔内测试工质温度；同时，可考虑改进控温逻辑并引入量热与可视化监测手段，使低温物性数据库更贴近实际精馏工况下的热力学与传质行为。

符 号 说 明

p ——气腔压力，kPa
p_{cri} ——临界压力，kPa
p_{re} ——p与p_{cri}之比
Q ——制冷机冷量，W
T_C ——冷头温度，K
T_{cri} ——临界温度，K
T_{ex} ——气腔温度，K
T_h ——铜块温度，K
T_{re} ——T_{ex}与T_{cri}之比
T_{th} ——REFPROP数据库温度，K
ΔT ——测试温差，K
u_A ——A类不确定度
u_B ——B类不确定度
u_C ——C类不确定度
τ ——测试时间，min

参考文献

[1] 高胜利. 稀有气体[M]. 北京: 科学出版社, 2025: 247.

Gao S L. Noble Gases[M]. Beijing: Science Press, 2025: 247.

[2] 袁良本, 谈德清. 核工业中的氪和氙[M]. 北京: 原子能出版社, 1983: 324.
Yuan L B, Tan D Q. Krypton and xenon in nuclear industry [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1983: 324.

[3] 陈鸿昌. 四氟化碳生产技术与市场[J]. 化工生产与技术, 2010, **16**(5): 21-25.
Chen H C. Market prospect and technology of carbon tetrafluoride [J]. Chemical Production and Technology, 2010, **16**(5): 21-25.

[4] 徐艺凡, 王诗博, 巨永林, 等. 基于微通道低温精馏装置的氪同位素分离实验研究[J]. 化工学报, 2026, **77**(8): 4504-4513.
Xu Y F, Wang S B, Ju Y L, et al. Experimental study on krypton isotope separation using microchannel cryogenic distillation system[J]. CIESC Journal, 2026, **77**(8): 4504-4513.

[5] 陈润道, 郑芳, 郭立东, 等. 稀有气体Xe/Kr吸附分离研究进展[J]. 化工学报, 2021, **72**(1): 14-26.
Chen R D, Zheng F, Guo L D, et al. Advancements in adsorption separation of Xe/Kr noble gases[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(1): 14-26.

[6] 张绍志, 王剑锋, 张红线, 等. 具有精馏装置的自动复叠制冷循环分析[J]. 工程热物理学报, 2001, **22**(1): 25-27.
Zhang S Z, Wang J F, Zhang H X, et al. Analysis of an auto-refrigerating cascade system utilizing a rectifying column[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2001, **22**(1): 25-27.

[7] 李世君, 郑梦杰, 王建世, 等. 高效除杂纯化器在氪氙产品中的应用[J]. 低温与特气, 2024, **42**(6): 14-16.
Li S J, Zheng M J, Wang J S, et al. Application of high efficient impurity purifier in krypton and xenon products[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2024, **42**(6): 14-16.

[8] 罗祎青, 袁希钢, 刘春江, 等. 低温精馏过程模拟及其分离特性分析(Ⅰ)氢溶液状态方程及热力学性质计算[J]. 化工学报, 2003, **54**(6): 754-759.
Luo Y Q, Yuan X G, Liu C J, et al. Simulation and characteristic analysis of cryogenic distillation process(Ⅰ) equation of state for saturated hydrogen and thermodynamic properties calculation[J]. CIESC Journal, 2003, **54**(6): 754-759.

[9] 罗祎青, 袁希钢, 刘春江, 等. 低温精馏过程模拟及其分离特性分析(Ⅱ)带有侧线返回进料的低温精馏塔模拟[J]. 化工学报, 2003, **54**(6): 761-765.
Luo Y Q, Yuan X G, Liu C J, et al. Simulation and characteristic analysis of cryogenic distillation process(Ⅱ) simulation of cryogenic distillation column with feedback stream[J]. CIESC Journal, 2003, **54**(6): 761-765.

[10] Rahman M S, Ahmed M, Chen X D. Freezing-melting process and desalination: I. review of the state-of-the-art[J]. Separation & Purification Reviews, 2006, **35**(2): 59-96.

[11] Zhao Y, Guo Q, Lin T, et al. A review of recent literature on icing phenomena: Transport mechanisms, their modulations and controls [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, **159**: 120074.

[12] Akhtar S, Xu M H, Mohit M, et al. A comprehensive review of modeling water solidification for droplet freezing applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, **188**: 113768.

[13] Michels A, Prins C. The melting lines of argon, krypton and xenon up to 1500 atm; representation of the results by a law of corresponding states[J]. Physica, 1962, **28**(2): 101-116.

[14] Stryland J C, Crawford J E, Mastoor M A. Melting temperatures of krypton, xenon, and methane at pressures up to 3000 atm[J]. Canadian Journal of Physics, 1960, **38**(11): 1546-1547.

[15] Pollack G L. The solid state of rare gases[J]. Reviews of Modern Physics, 1964, **36**(3): 748-791.

[16] Heastie R, Lefebvre C. Phase equilibria in condensed mixtures of argon and xenon[J]. Proceedings of the Physical Society, 1960, **76**(2): 180-184.

[17] Freeman M P, Halsey G D. The solid solution krypton - xenon from 90 to 120°K. the vapor pressures of argon, krypton and xenon [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1956, **60**(8): 1119-1125.

[18] Clusius K, Weigand K. Die schmelzkurven der gase A, Kr, X, CH4, CH3D, CD4, C2H4, C2H6, COS and PH3 bis 200 atm. druck. der volumensprung beim schmelzen[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1940, **46**B(1): 1-37.

[19] 杨宇帆, 罗春欢, 赵佳辉, 等. 低温工质对R1336mzz(Z)/TEGDME的饱和蒸气压、密度、黏度、比热容及比焓[J]. 化工学报, 2024, **75**(12): 4432-4441.
Yang Y F, Luo C H, Zhao J H, et al. Saturated vapor pressure, density, viscosity, specific heat capacity and specific enthalpy of R1336mzz(Z)/TEGDME working pair[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(12): 4432-4441.

[20] 周辛梓, 李增辉, 孟现阳, 等. 低温下高纯空气黏度实验研究[J]. 化工学报, 2024, **75**(3): 782-788.
Zhou X Z, Li Z H, Meng X Y, et al. Experimental study on viscosity of high purity air at low temperatures[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(3): 782-788.

[21] 张小斌, 陈建业, 甘智华, 等. 低于液氮温度的泡沫塑料吸湿增重[J]. 化工学报, 2014, **65**(4): 1215-1220.
Zhang X B, Chen J Y, Gan Z H, et al. Additional mass due to moisture uptake of foam at 45 K[J]. CIESC Journal, 2014, **65**(4): 1215-1220.

[22] 朱绍伟. 用于液化天然气冷量回收的冷脉管发动机[J]. 化工学报, 2015, **66**(S2): 413-417.
Zhu S W. A cold pulse tube engine for recovering LNG cold energy [J]. CIESC Journal, 2015, **66**(S2): 413-417.

[23] 王龙一, 甘智华, 吴镁, 等. 一种逼近卡诺制冷效率的级联脉管法及其两级验证[J]. 化工学报, 2016, **67**(S2): 269-274
Wang L Y, Gan Z H, Wu M, et al. Cascade pulse tube method approaching Carnot refrigeration efficiency and its two stage verification[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(S2): 269-274.

[24] 李思卓. 液氮温区脉动热管流动特性及传热机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
Li S Z. Study on flow characteristics and heat transfer mechanism of pulsating heat pipe at liquid nitrogen temperature range[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.

[25] 沈维道,童耕均. 工程热力学[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2016: 107.
Shen W D, Tong G J. Engineering Thermodynamics[M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2016: 107.

[26] Heuse W, Otto J. Gasthermometrische Bestimmung einiger Fixpunkte unterhalb 0° mit Tensions- und Widerstandsthermomentern. II[J]. Annalen der Physik, 1932, **406**(2): 185-192.

[27] 肖光明, 杜雁霞, 王桥, 等. 考虑非平衡效应的过冷水滴凝固特性[J]. 航空学报, 2017, **38**(2): 520703-520709.
Xiao G M, Du Y X, Wang Q, et al. Freezing characteristics of supercooled water droplet in consideration of non-equilibrium

effect[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2017, **38**(2): 520703-520709.

[28] 赵耀. 相变材料及梯级系统传热储热特性的理论与实验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
Zhao Y. Theoretical and experimental study on the heat transfer and storage characteristics of phase change materials and cascaded systems[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018.

[29] Swenson C A. The blocked capillary method for determining melting pressures: the melting curve of helium from 1.5° to 4°K[J]. Physical Review, 1953, **89**(3): 538-544.

[30] Lemmon E W, Bell I H, Huber M L, et al. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0[DB/OL]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2018[2026-10-20]. https://doi.org/10.18434/T4/1502528.