

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

М. М. МАСЛІКОВ

КРІОГЕННА ТЕХНІКА І ТЕХНОЛОГІЯ

Всі цитати, цифровий та фактичний матеріал,
бібліографічні відомості перевірені.
Написання одиниць відповідає стандартам

КИЇВ НУХТ 2010

УДК 621.59

Рецензент: кандидат технічних наук, доцент **А.В.Форсюк**
(Національний університет харчових технологій)

Масліков М.М. Кріогенна техніка і технологія: Навч. посіб. —
К.: НУХТ, 2010.— с.

ISBN 978-966-612-097-0

Розглянуто теоретичні основи кріогенної техніки, властивості речовин у області кріогенних температур, будову, принцип дії та способи розрахунку систем зрідження газів і розділення газових сумішей, а також кріорефрижераторів. Описано кріогенні технології, які використовують у різних галузях промисловості.

Для підготовки бакалаврів зі спеціальності «Холодильні машини і установки».

УДК 621.59

ISBN 978-966-612-097-0

© М.М.Масліков, 2010

© НУХТ, 2010

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Історія розвитку кріогеніки.....	7
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>10</i>
Розділ 1. Теоретичні засади кріогенної техніки.....	11
1.1. Основні способи отримання кріогенних температур.....	11
1.1.1. Дроселювання (ефект Джоуля—Томсона).....	11
1.1.2. Адіабатичне розширення (детандери)	13
1.1.3. Інші способи отримання кріогенних температур.....	15
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>19</i>
1.2. Термодинамічні засади кріогенної техніки.....	20
1.2.1. Мінімальна робота у кріогенних системах.....	20
1.2.2. Втрати у кріогенних системах.....	26
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>29</i>
1.3. Властивості технічних матеріалів за низьких температур.....	30
1.3.1. Механічні властивості.....	30
1.3.2. Теплофізичні властивості.....	31
1.3.3. Електромагнітні властивості.....	33
1.3.4. Надпровідність.....	34
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>41</i>
1.4. Кріогенні рідини та їхні властивості.....	43
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>48</i>
Розділ 2. Отримання кріорідин.....	49
2.1. Перші спроби отримання кріорідин.....	49
2.2. Системи зрідження газів.....	53
2.2.1. Показники ефективності систем зрідження.....	53
2.2.2. Системи зрідження газів крім водню, гелію та неону.....	54
2.2.3. Системи зрідження водню, гелію та неону.....	70
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>75</i>
2.3. Компоненти систем зрідження.....	77
2.3.1. Теплообмінники.....	77
2.3.2. Компресори і детандери.....	81
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>86</i>
2.4. Порядок розрахунку систем зрідження.....	87
2.4.1. Загальні принципи розрахунків.....	87
2.4.2. Система зрідження з одноразовим дроселюванням.....	87
2.4.3. Система зрідження з одноразовим дроселюванням і попереднім охолодженням.. ..	89

2.4.4. Детандерна система зрідження (система Клода).....	90
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>91</i>
2.5. Системи розділення та очищення кріогенних рідин.....	92
2.5.1. Фізичні засади процесів розділення.....	92
2.5.2. Ректифікація.....	94
2.5.3. Системи розділення повітря.....	98
2.5.4. Інші системи розділення газових сумішей.....	108
2.5.5. Очищення газів.....	111
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>112</i>
2.6. Зберігання і транспортування кріорідин.....	114
2.6.1. Посудини для зберігання кріорідин.....	114
2.6.2. Теплоізоляція кріорезервуарів.....	120
2.6.3. Транспортування кріорідин.....	123
2.6.4. Порядок теплового розрахунку посудини Дьюара.....	124
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>126</i>
Розділ 3. Кріорефрижератори та кріогенні технології.....	127
3.1. Кріорефрижератори.....	127
3.1.1. Кріорефрижератори для температур понад 1 К.....	127
3.1.2. Рефрижератори для одержання температур, нижчих за 1 К.....	132
3.1.3. Порядок розрахунку кріорефрижератора Лінде.....	135
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>136</i>
3.2. Кріогенні технології.....	137
3.2.1. Розділення газових сумішей та одержання кріорідин.....	137
3.2.2. Кріогенні технології у медицині.....	142
3.2.3. Кріогенні технології у транспорті.....	144
3.2.4. Надпровідні технології.....	149
3.2.5. Кріогенні технології у харчовій і фармацевтичній промисловості.....	155
3.2.6. Кріогенні технології в інших галузях.....	167
<i>Запитання і завдання для самоперевірки.....</i>	<i>169</i>
Предметний покажчик.....	170
Список літератури до курсу ..	174
Додатки.....	175

ВСТУП

Кріогенна техніка та технологія, або *кріогеніка* (з грец. *krýos* — холод, *-genes* — породження) — наука про одержання (кріогенна техніка) та використання (кріогенна технологія) низьких температур. Об'єктом її дослідження є кріогенні системи. *Кріогенною системою* називають групу компонентів, що взаємодіють між собою та перебувають за кріогенних температур. Такими системами є установка зрідження повітря, гелієвий рефрижератор, посудина для зберігання кріогенних рідин з контрольно-вимірювальними пристроями, надпровідна магнітна котушка тощо.

У 1971 р. XIII конгрес з холоду ухвалив таке рішення: вважати областю кріогенних температур зону, нижчу за 120 К (–153 °С). Причиною вибору саме цієї температури є те, що температури кипіння звичайних холодоагентів (аміак, фреони) лежать вище за неї, а нормальні температури зрідження найпоширеніших газів (азот, кисень, водень, гелій та ін.) — нижче.

Кріогеніка розробляє і вдосконалює низькотемпературні технології, процеси та обладнання. З нею тісно пов'язані й інші науки, зокрема кріофізика (здійснює фундаментальні дослідження у області кріогенних температур), кріобіологія (досліджує властивості біологічних об'єктів за кріогенних температур), кріомедицина (розробляє методи лікування з використанням кріотехнологій), кріоелектроніка (розробляє електричні та електронні пристрої, мікропроцесорну техніку для роботи у області кріогенних температур, у тому числі з використанням надпровідних технологій). Кріогенні технології використовують також у харчовій промисловості — розроблено системи безмашинного охолодження з використанням кріорідин, кріогенні методи надшвидкого заморожування, сублімаційного висушування, кріоподрібнення, кріогрануляції та ін.

Кріогенна техніка на початку свого розвитку мала на меті *отримання зріджених газів*. Нині з повітря отримують великі обсяги різних газів (кисень, азот, аргон та ін.). Ці гази (насамперед, кисень) використовують у багатьох галузях промисловості: металургії, будівництві, медицині, хімічній промисловості, авіації, ракетній техніці та ін. Зріджений азот, отриманий з повітря, є найуживанішим холодоносієм у кріогенних технологіях. Для

зберігання газів у великих кількостях використовують зрідження (це значно зменшує потрібний об'єм сховища) та зберігання у кріосховищах.

У *фізичних дослідженнях* кріорідини використовують для охолодження різноманітних об'єктів, зокрема під час проведення досліджень у галузі елементарних частинок та астрофізиці, для охолодження обмоток потужних лазерів, прискорювачів. Надпровідні магніти призначені для створення потужних магнітних полів з малими затратами енергії.

В *електротехніці* використання надпровідних технологій для вироблення, транспортування та використання електроенергії дає змогу значно підвищити потужність електричних машин, зменшити їхні розміри, скоротити втрати енергії. Надпровідні ефекти широко застосовують для конструювання надчутливих вимірювальних пристроїв.

Досягнення надглибокого вакууму за допомогою кріогенного охолодження використовують під час вирощування чистих кристалів напівпровідників, проведення різноманітних фізичних досліджень, конструювання систем зв'язку.

За допомогою *кріорефрижераторів* малого розміру охолоджують мікропроцесори, елементи радіоелектронних мікросхем. Більші кріорефрижератори використовують для охолодження потужних передавачів (зокрема, у системах мобільного зв'язку).

У *медицині, біології та сільському господарстві* кріорідини застосовують для консервування та зберігання клітин, органів, організмів. Так зберігають, наприклад, ембріони елітних порід худоби. Надшвидке кріогенне заморожування дає змогу зберегти структуру клітини та її хімічний склад, що важливо також для біохімічних та біологічних досліджень. Розроблено способи лікування з використанням кріотехнологій (кріохірургія, кріотерапія, кріоанестезія та ін.).

У *харчовій промисловості* зріджений азот використовують для швидкого заморожування харчових продуктів, кріоподрібнення, сублімаційного висушування.

В *авіації та ракетно-космічній техніці* крім зрідженого кисню як окисника у двигунах використовують зріджений водень як паливо. Для інтенсивного охолодження корпусів призначений

зріджений азот. Кріогенні двигуни почали використовувати і на наземному транспорті.

Кріоподрібнення застосовують для екологічно безпечної утилізації промислових та побутових відходів (зокрема, автомобільних шин).

Детальніше про використання кріогенної техніки йдеться у розд. 3.

Історія розвитку кріогеніки

1823 — М. Фарадей (Англія) довів можливість зрідження деяких газів (SO_2 , аміак та ін.). У 1840 р. він отримав рідкий хлор у трубці, охолодженій у суміші твердого CO_2 та спирту під ковпаком вакуум-насоса.

1840-ві — фізик Дж. Горрі (Флорида, США) розробив розширювальну машину для охолодження повітря у лікарнях та вироблення льоду. Принцип охолодження повітря (аж до зрідження) його розширенням у детандерах зі здійсненням зовнішньої роботи застосовують і досі.

1857 — В. Сіменс (Німеччина) побудував перший поршневий детандер.

1877 — гірничий інженер Л.П. Кайете (Франція) отримав туман з крапель рідкого кисню попереднім охолодженням посудини зі стисненням до 30 МПа киснем та подальшим раптовим розширенням кисню (90 K). Доведено можливість зрідження постійних газів.

1877 — Р. Пікте (Швейцарія) отримав рідкий кисень, використовуючи каскадну холодильну машину (90 K).

1883 — З.Ф. Вроблевський та К. Ольшевський створили лабораторію з фізики низьких температур у Краківському університеті (Польща), в якій отримали рідкий кисень у вигляді спокійно киплячої у дослідній трубці рідини у кількості достатній для вивчення його властивостей. Спосіб — одноразове адіабатичне розширення стисненого газу, охолодженого киплячим під вакуумом етиленом. Через кілька днів на тій самій установці отримано рідкий азот (77 K).

1884 — З. Вроблевський за методикою Кайете отримав туман з крапель рідкого водню охолодженням водню у капілярній трубці до температури рідкого кисню та подальшим розширенням від 10

до 0,1 МПа. Для забезпечення теплоізоляції З. Вроблевський та К. Ольшевський розробили принцип парового екранування дослідної трубки.

1892 — Дж. Дьюар, професор хімії Королівського університету (Лондон) винайшов посудину з вакуумованими стінками для зберігання кріорідин (посудина Дьюара). Це дало змогу зробити великий крок вперед у зберіганні кріорідин.

1895 — К. Лінде (Німеччина) та В. Хемпсон (Англія) побудували лабораторні зріджувачі повітря безперервної дії. К. Лінде отримав патент на зрідження повітря. Заснована ним Linde Company — одна з провідних у кріогенній техніці. Вперше оцінено промислове значення зрідження повітря.

1895 — Х. Камерлінг-Оннес заснував фізичну лабораторію у Лейденському університеті (Нідерланди), в якій у 1908 р. отримано рідкий гелій (4 К). До 1919 р. продуктивність зріджувачів гелію досягла 2 л/год.

1898 — Д. Дьюар отримав 20 см³ рідкого водню, що вільно кипів у вакуумно ізолюваній трубі (20,5 К). Через кілька місяців він отримав твердий водень (14 К).

1902 – 1906 — Ж. Клод (Франція) здійснив зрідження повітря в установці з детандером і вдосконалив процес розділення повітря в ректифікаційній колоні з дефлегматором.

1902 — розділення повітря у колоні одноразової ректифікації (К.Лінде).

1903 — К.Е. Ціолковський (Росія) обґрунтував доцільність застосування зріджених кисню та водню у ракетній техніці.

1907 — розділення повітря у колоні дворазової ректифікації (К.Лінде).

1908 — у Парижі відкрився I Міжнародний конгрес з холодильної справи. Широке комерційне визнання холоду (в основному для перевезення м'яса з Америки до Європи) сприяло інтенсифікації досліджень.

1910 — у Лейденському університеті під час невдалої спроби отримання твердого гелію протягом тривалого часу підтримувалась температура 1,04 К. Це стало рекордно низькою температурою для того часу, але твердий гелій не було отримано, адже крім низької температури для цього потрібен був тиск понад 2,5 МПа.

1912 — побудовано промислові установки розділення повітря (Німеччина, Франція).

1915 — К. Лінде одержав аргон методом ректифікації аргонної фракції.

1926 — Ф. Сімон зрідив гелій методом адіабатичної десорбції.

1929 – 1930 — В.П. Глушко, Ф.А. Цандер, С.П. Корольов створили рідинні ракетні двигуни, в яких окисником був рідкий кисень.

1932 — запропоновано метод зрідження гелію одноступеневим адіабатичним розширенням (Ф. Сімон)

1932 — В. Кізом методом вакуумування рідкого гелію досягнув температури 0,71 К.

1934 — П.Л. Капіца (СРСР — Англія) побудував перший зріджувач гелію з детандером (11 К). Початок промислового зрідження гелію.

1939 — П.Л. Капіца розробив високоефективний активно-реактивний турбодетандер та здійснив розділення повітря на основі циклу низького тиску.

1948 — у Лос-Аламоській лабораторії (США) отримано рідкий гелій-3 (0,25 К).

1940–50-ті — активний розвиток ракетної техніки потребував вироблення зрідженого кисню у промислових масштабах. Активний розвиток киснедобувної промисловості.

1954 — Д. Доунт, К. Барнес, К. Хір за допомогою розробленого магнітного кріорефрижератора отримали стійкі температури 0,2–0,3 К. Способом адіабатичного розмагнічування парамагнетиків досягнуто короточасні температури 0,0114 К

1955 – 1958 — у СРСР винайдено промисловий спосіб виділення дейтерію з водню (М.П. Малков)

1959 — розроблено цикл Гіффорда — Мак-Магона. Відкрилася можливість використання малих газових холодильних машин.

1965 – 1970 — початок практичного використання надпровідності в електричних машинах. До 1985 р. їхня потужність зросла до 500 МВт.

1978 — розроблено надпровідні квантові інтерферометри Джозефсона для вимірювання струмів до 10^{-14} А, напруг до 10^{-16} В, магнітної індукції до 10^{-14} Тл.

1983 — А. Лаказ (Франція) сконструював магнітні рефрижератори безперервної дії (холодопродуктивність 1,35–2,4 Вт, температурний рівень 1,8–2,1 К).

1980 – 1985 — у СРСР розроблено надпровідні установки для прискорювачів заряджених частинок і плазмових систем.

1986 — К. Мюллер (Швейцарія) та Дж. Беднорц (Німеччина) встановили, що керамічний провідник, збудований з атомів лантану, барію, міді та кисню, має температуру переходу в надпровідний стан 35 К — відкриття високотемпературної надпровідності.

1989 — у двоступеневому кріостаті ядерного розмагнічування у Лабораторії низьких температур Гельсінського університету групою під керівництвом О. Лоунасмаа досягнуто найнижчої на сьогодні температури $2 \cdot 10^{-9}$ К.

1990 – 2002 — дослідження високотемпературної надпровідності (Росія, США, Японія, Німеччина). Критична температура надпровідників досягла 164 К, тобто вийшла за межі області кріогенних температур.

2007 — фірма BMW розпочала серійне виробництво автомобілів, для яких паливом є зріджений водень.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Що вивчає кріогенна техніка?
2. Від якої температури починається область кріогенних температур? Чому взято саме таке значення?
3. В яких галузях господарства нині використовують кріогенні технології?
4. Охарактеризуйте етапи розвитку кріогенної техніки.

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ КРІОГЕННОЇ ТЕХНІКИ

1.1. Основні способи отримання кріогенних температур

1.1.1. Дроселювання (ефект Джоуля — Томсона)

У всіх системах зрідження газів, зокрема у найпростішій системі зрідження повітря Хемпсона (рис. 1.1) використовується дросельний вентиль та відбувається дроселювання за законом Джоуля — Томсона.

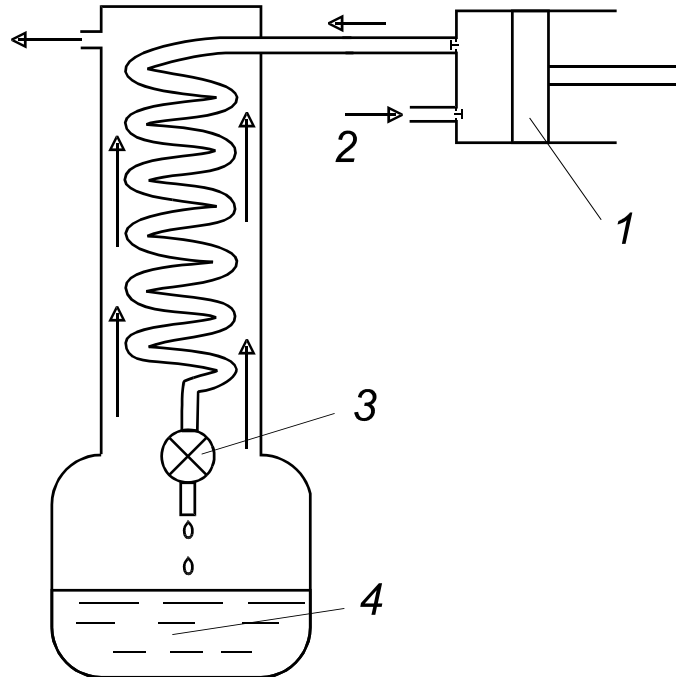


Рис. 1.1. Зріджувач повітря Хемпсона:

1 — повітряний компресор; 2 — теплообмінник; 3 — дросельний вентиль; 4 — зріджене повітря

Охолодження газу під час дроселювання характеризується коефіцієнтом Джоуля — Томсона:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p}. \quad (1.1)$$

Зміну температури газу під час адіабатичного дроселювання називають *інтегральним дросель-ефектом* і обчислюють за виразом

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{JT} dp. \quad (1.2)$$

Для ідеального газу $\mu_{JT} = 0$, тобто його температура під час дроселювання не змінюється. Для реальних газів інтегральний дросель-ефект залежно від температури та тиску газу може бути додатним, від'ємним або нульовим.

Для сталого потоку в дросельному вентилі за відсутності теплообміну та дуже малих змін потенціальної та кінетичної енергії потоку можна вважати, що точки, які визначають стан газу до та після дроселювання, лежать на одній ізоентальпі. Для реальних газів ізоентальпи проходять так, як показано на рис. 1.2. Ізоентальпійне дроселювання (зниження тиску) може призвести до зниження температури лише в зоні, що лежить зліва від певної кривої, яку називають кривою інверсії (KI). Зрозуміло, що у кріогенних системах дроселювання має знижувати температуру.

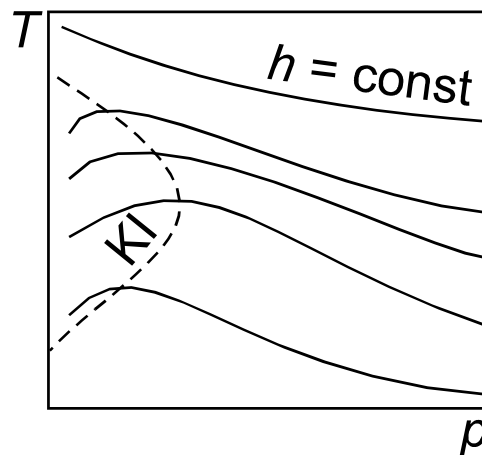


Рис. 1.2. Вигляд ізоентальп ($h = \text{const}$) для реального газу

Рівняння Ван-дер-Ваальса (рівняння стану для реальних газів)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1.3)$$

де a , b — коефіцієнти, що враховують відповідно сили міжмолекулярної взаємодії і розмір молекул.

Для газу Ван-дер-Ваальса

$$\mu_{JT} = \frac{(2a/RT)(1 - b/v)^2 - b}{c_p [1 - (2a/vRT)(1 - b/v)^2]}. \quad (1.4)$$

Для великих об'ємів газу ($v \rightarrow \infty$) формула (1.4) набуває вигляду

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right). \quad (1.5)$$

Крива інверсії складається з точок, для яких $\mu_{JT} = 0$, тобто $(2a/RT)(1 - b/v)^2 = b$. Звідси температура інверсії для газу Ван-дер-Ваальса

$$T_i = \frac{2a}{bR} \left(1 - \frac{b}{v} \right)^2. \quad (1.6)$$

Максимальна температура інверсії (при $b/v = 0$)

$$T_{i \max} = \frac{2a}{bR}. \quad (1.7)$$

Максимальна температура інверсії для різних газів

Газ	$T_{i \max}, \text{K}$
Гелій-4	45
Водень	205
Неон	250
Повітря	603
Азот	621
Кисень	939
Аміак	1994

Для досягнення ефекту охолодження у дроселі потрібно, щоб температура перед дроселюванням була нижчою за $T_{i \max}$. Якщо при цьому температура газу після дроселювання досягне температури зрідження, то відбудеться часткове зрідження газу.

Щоб отримати нижчі температури за допомогою дроселювання, використовують каскадні холодильні машини, які розглядатимуться далі.

1.1.2. Адіабатичне розширення (детандери)

Для одержання низьких температур використовують розширення газу у пристрої, що виконує роботу. Цей пристрій називають детандером (рис. 1.3).

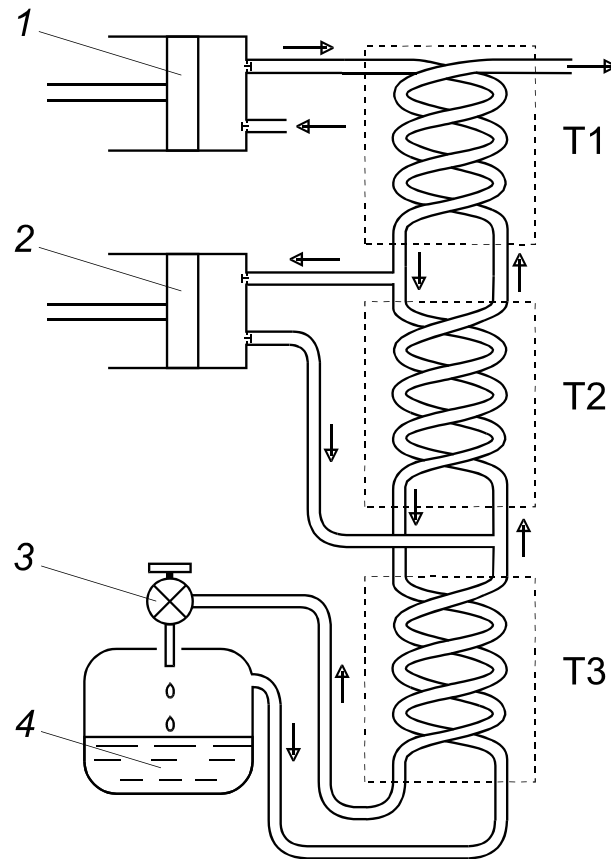


Рис. 1.3. Детандерна система зрідження повітря Клода
 1 — повітряний компресор; 2 — поршневий детандер; 3 — дросельний вентиль; 4 — зріджене повітря

В ідеальному випадку процес буде зворотним та адіабатичним. Отже, ентропія газу залишатиметься сталою. Коефіцієнт ізоентропійного розширення

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = - \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (1.8)$$

Для всіх газів об'єм збільшується з підвищенням температури, тобто $\mu_s > 0$. Таким чином, ізоентропійне розширення в детандері (на відміну від дроселювання) завжди веде до зниження температури. Енергія відводиться від газу у вигляді зовнішньої роботи, що може бути корисно використана. Для заданого діапазону тисків ізоентропійне розширення завжди зумовить нижчу температуру, ніж ізоентальпійне. Однак під час роботи детандера в зоні вологої пари виникає багато технічних проблем через нестискуваність рідини, ускладнення змащування

тощо. Тому навіть у детандерних системах зрідження газів обов'язково використовують дроселювання.

1.1.3. Інші способи отримання кріогенних температур

Адіабатичне відкачування пари. Якщо посудину з кріорідиною теплоізолювати (умови можна вважати адіабатичними) та відкачувати утворювану пару, то зі зниженням абсолютного тиску буде знижуватися і температура кипіння. При цьому теплота, потрібна для випаровування, відбирається від рідини, що залишилася. Зануривши об'єкт у таку рідину, можна знижувати його температуру допоки рідина не випарується повністю або не затвердне. Зручним для використання у цьому разі є зріджений гелій, що не твердне за низького тиску. Проте недоліками його використання є потреба у високому вакуумі та висока вартість зрідженого гелію. Температури, одержувані за допомогою адіабатичного відкачування пари для різних речовин, наведено у табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Температури, одержувані за допомогою адіабатичного відкачування

Речовина	Нормальна температура кипіння при $p = 0,1$ МПа, К	Гранична температура, одержувана методом відкачування, К
Гелій-3	3,2	0,25
Гелій-4	4,2	0,7
Водень	20,4	13,9
Неон	27,2	24,5
Азот	77,3	63,2
Аргон	87,4	83,8
Кисень	90,1	54,4

Кипіння зріджених газів за зниженого тиску використовують також для одержання проміжних температур, тобто температур, що лежать між нормальними температурами кипіння речовин, наприклад між 77 К (азот) і 27 К (неон).

Рефрижератори розчинення призначені для підтримання температур 0,005–0,05 К. За принципом дії цей рефрижератор нагадує абсорбційну холодильну машину, що працює на суміші ізотопів гелію ^3He та ^4He . Теплота, потрібна для розчинення,

відбирається від розчину, тому він охолоджується. Детальніше рефрижератори розчинення розглянуто у п. 3.1.2.

Адіабатичне розмагнічування парамагнетиків, запропоноване У. Джіоком та П. Дебаєм, передбачає використання парамагнітних солей (церієво-магнієвий нітрат, залізоамонієві й хромокалієві галуни, мідно-калієвий та залізоамонієвий сульфати, сульфат гадолінію та ін.) і магнітного поля (для впорядкування молекул). За відсутності магнітного поля молекули або магнітні іони (диполі) орієнтовані довільно. Після ізотермічного накладення поля за температури близько 1 К (аналог ізотермічного стиснення газу) вони впорядковуються, орієнтуються за силовими лініями, зменшуючи ентропію матеріалу. Теплота, що виділяється при цьому, відводиться (наприклад, зрідженням гелієм). Якщо після цього теплоізолювати парамагнетик і зняти магнітне поле в адіабатичному процесі (аналог адіабатичного розширення газу), то диполі знову зорієнтуються хаотично — їх впорядкованість зменшиться. Для збереження сталої ентропії цей процес має супроводжуватися падінням температури. У такий спосіб досягають температур порядку 10^{-2} – 10^{-3} К.

Для отримання особливо низьких температур (10^{-4} – 10^{-9} К) використовують адіабатичне розмагнічування ядер атомів деяких елементів (міді, кобальту та ін). У 1956 році в Оксфорді англійські вчені Н. Курті, Ф. Робінсон, Ф. Сімон і Д. Спор вперше здійснили адіабатичне розмагнічування ядер. Під час дослідів зразок (пучок мідних дротинок) спочатку охолоджувався до 0,01 К за допомогою парамагнітної солі, а потім вміщувався для орієнтування ядер у сильне магнітне поле. За подальшого адіабатичного розмагнічування ядра міді переходили у стан, що відповідає температурі $2 \cdot 10^{-5}$ К. Проте слід зауважити, що в цих дослідах до такої низької температури вдалося охолодити лише систему магнітних ядер.

Десорбційне охолодження проходить з використанням твердого адсорбенту. Під час адсорбції молекули сорбованої речовини передають частину своєї енергії адсорбенту і він нагрівається. Якщо охолодити такий адсорбент і теплоізолювати його, то відрив молекул від поверхні під час десорбції призведе до

охолодження адсорбенту. З використанням зрідженого водню можна досягти температур 4–10 K.

За подібним принципом працює десорбційна система охолодження Саймона (рис. 1.4). Охолоджуваний об'єкт поміщують до камери 1. Камера 3, в якій міститься адсорбент 2, заповнюється газоподібним гелієм під тиском. Відбувається сорбування гелію. Теплота, що виділяється при цьому, відводиться через заповнений газоподібним гелієм кожух 4 до зрідженого азоту 5. Коли адсорбент охолодиться до температури близько 78 K, його теплоізолюють, створюючи вакуум у кожусі 4. Потім у камеру 3 подають зріджений водень, яким адсорбент додатково охолоджується до температури близько 20 K. При цьому сам водень повністю випаровується і відводиться з камери 3. Після цього тиск гелію знижують, внаслідок чого проходить десорбція, і адсорбент (а отже, і камера 1) охолоджується.

Компресійне охолодження гелію-3 ґрунтується на його особливих властивостях. За температури нижчої за 0,3 K, під час адіабатичного стискання гелій-3 охолоджується доти, доки рідка фаза не затвердне. Це пояснюється значним внеском ядерного магнетизму гелію-3 у його ентальпію. Метод компресійного охолодження теоретично передбачив І.Я. Померанчук у 1950 р. та експериментально підтвердив Ю.Д.Ануфрієв у 1965 р. Його застосовують у лабораторіях разом з рефрижератором розчинення для отримання температур, нижчих за 0,003 K.

Наступні два способи мають порівняно низьку ефективність і не дають змоги охолодити об'єкт до кріогенних температур, проте інколи їх використовують у комбінації з уже зазначеними для попереднього охолодження.

Вихрові труби. У 1931 р. французький інженер Ж. Ранк відкрив ефект температурного розділення газового потоку у вихровій течії. Якщо потік стисненого газу подати на равликівий завихрювач, то утвориться інтенсивна колова течія, причому виникне нерівномірне температурне поле. Шари газу поблизу осі вихору будуть охолоджуватися, а периферійні шари — нагріватися. Далі охолоджений і нагрітий потоки розділяють. Термодинамічна ефективність вихрової труби низька — зниження температури у ній становить близько 55 % від зниження температури в ізоентропійному процесі, до того ж, частка

охлажденного потока составляет лишь 25–35 % от общей массы газа.

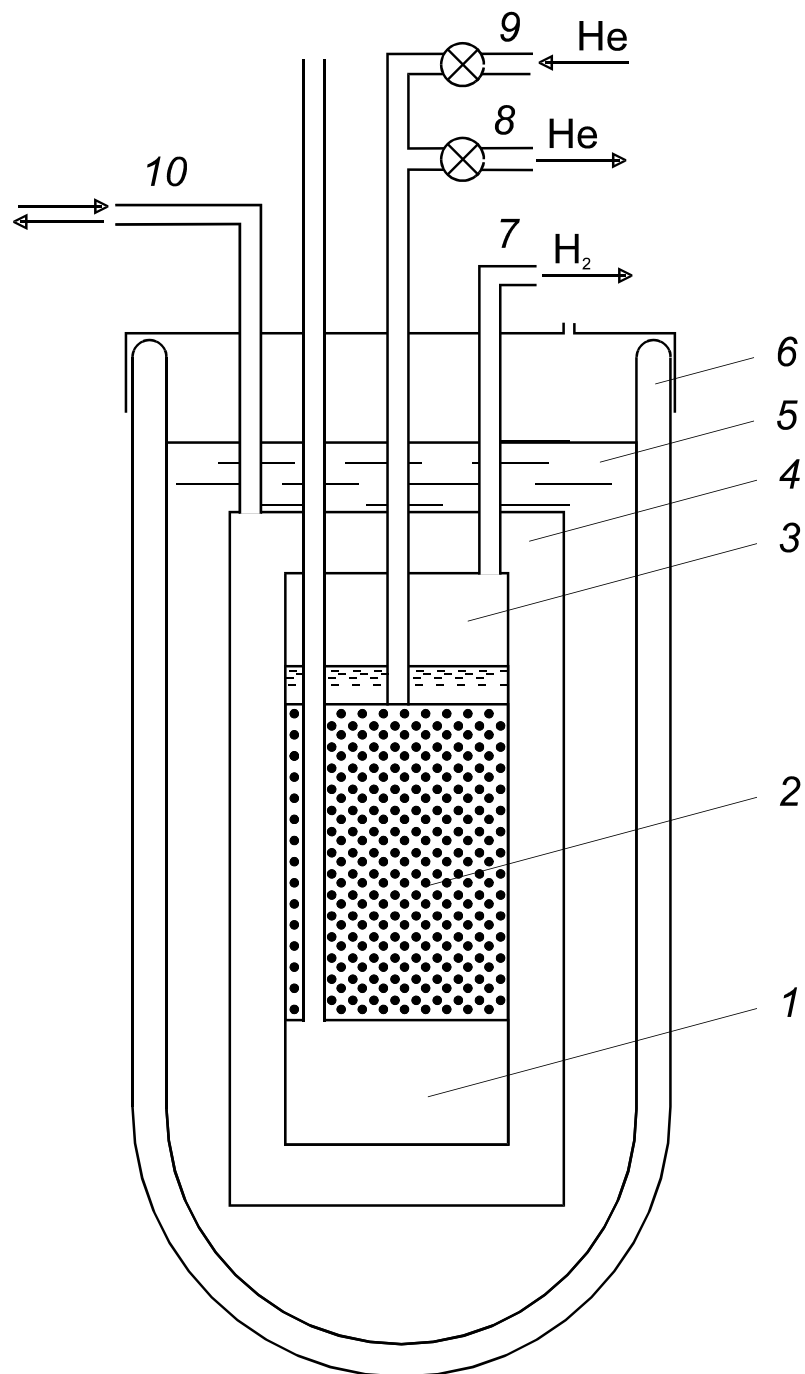


Рис. 1.4. Схема десорбційного охолоджувача Саймона

1 — охолоджувана камера; 2 — адсорбент; 3 — камера з адсорбентом та зрідженим воднем; 4 — вакуумний кожух; 5 — зріджений азот; 6 — посудина Дьюара; 7, 8, 9, 10 — трубопроводи

Термоелектричне охолодження ґрунтується на ефекті Пельтьє (відкритий у 1834 р.). Цей ефект полягає у виділенні або поглинанні теплової енергії у місцях контакту двох різнорідних провідників під час проходження крізь них електричного струму. Робочим тілом такої охолоджувальної системи є електронний газ, що переносить теплоту від холодного контакту до теплого. У напівпровідниках цей ефект значно сильніший, ніж у металах. У восьмикаскадній батареї з напівпровідникових термоелектричних охолоджувачів досягнуто температуру 134 К. Перевагами термоелектричного охолодження є простота, надійність, відсутність рухомих частин. Проте ККД таких систем становить 1–2 %.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Опишіть ефект Джоуля — Томсона. Наведіть рівняння ізоентальпійного дроселювання. Побудуйте цей процес у діаграмі $T-s$. Чи завжди під час дроселювання знижується температура?
2. Опишіть процес адіабатичного розширення газу, наведіть рівняння та побудуйте його у діаграмі $T-s$. Чому у цьому процесі температура знижується завжди?
3. Опишіть процес адіабатичного розмагнічування парамагнетика. Чому саме цей процес найчастіше використовують для одержання наднизьких температур (нижче за 1 К)?
4. Що таке десорбційне охолодження? Опишіть принцип дії десорбційного охолоджувача Саймона.

1.2. Термодинамічні засади кріогенної техніки

1.2.1. Мінімальна робота у кріогенних системах

Для аналізу ефективності кріогенних систем використовують термодинамічні співвідношення та аналіз циклів у діаграмі $T-s$ (ці діаграми для різних газів наведено у дод. 1). Зручніше використовувати питому роботу системи, тобто роботу, віднесену до 1 кг робочого тіла, тому надалі йтиметься про питому роботу.

Загальна витрата енергії у кріогенній установці

$$I = I_{\min} + \Delta I, \quad (1.9)$$

де $I_{\min}$ — мінімальна витрата енергії, потрібна для здійснення ідеальних (оборотних) процесів для термодинамічно ідеальної системи (найчастіше її називають мінімальною роботою), кДж/кг; ΔI — додаткові витрати енергії на компенсацію втрат у реальних процесах (вони значно більші за $I_{\min}$), кДж/кг.

Основними завданнями кріогенної техніки є: термостатування; охолодження речовини чи об'єкта; зрідження та кристалізація чистої речовини чи певних складових суміші; зрідження газів і розділення газових сумішей. Розглянемо процеси, необхідні для вирішення цих завдань та мінімальну роботу для них.

Термостатування — процес підтримування сталої температури (<120 K) у певному об'єкті, речовині чи середовищі. Теплота має переноситися з нижнього температурного рівня T_x на верхній T_0 (найчастіше цей рівень відповідає температурі довкілля). Корисна холодопродуктивність системи термостатування, Вт

$$Q_x = Gq_x, \quad (1.10)$$

де G — витрата робочої речовини, кг/с, q_x — масова питома холодопродуктивність, Дж/кг.

У термодинамічно ідеальній системі термостатування (рис. 1.5, а) робоче тіло спочатку стискається в ізоентропійному компресорі К1 (при цьому витрачається робота I'_k). Після цього стискання продовжується в ізотермічному компресорі К2 (при цьому витрачається робота I_k , а теплота q_k від робочого тіла відводиться у довкілля). Потім робоче тіло розширюється спочатку в ізоентропійному детандері Д1 (при цьому виконується робота I_d , а потім у ізотермічному детандері Д2 (при цьому виконується

робота $l'_д$, а теплота q_x відводиться від об'єкта охолодження і передається до робочого тіла).

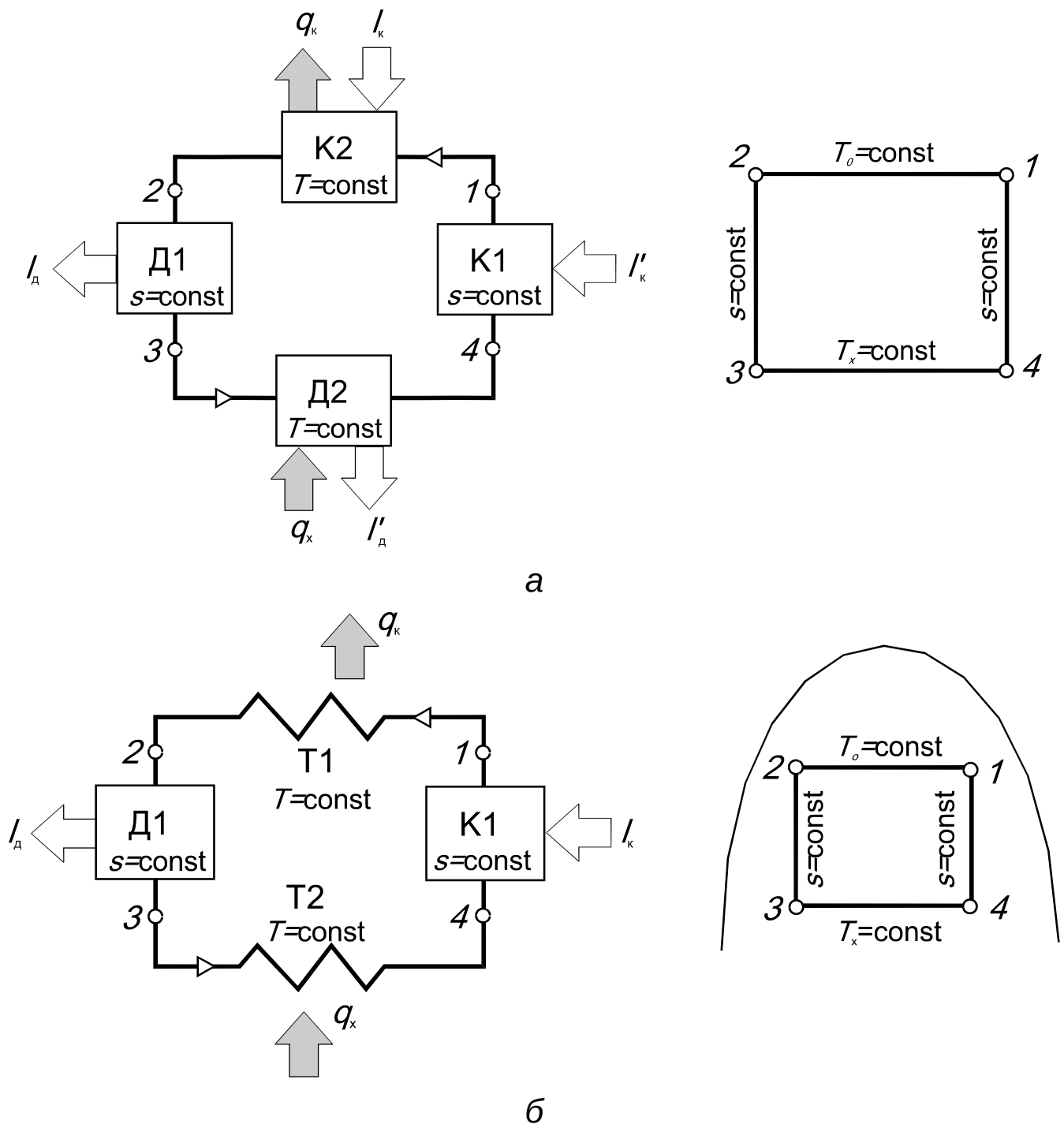


Рис. 1.5. Схеми та цикли (у діаграмі $T-s$) ідеальних систем термостатування:

а — для газу; б — для зони вологої пари; K1 —ізоентропійний компресор; K2 — ізотермічний компресор; Д1 — ізоентропійний детандер; Д2 — ізотермічний детандер

Якщо робоче тіло перебуває у стані вологої пари, то ця система дещо спрощується. Для зони вологої пари ізотерми збігаються з ізобарами, тому для підведення та відведення теплоти замість ізотермічних компресора та детандера використовують ізобарні теплообмінники (рис. 1.5, б). У теплообміннику Т1 теплота передається від робочого тіла у довкілля за сталої температури (наприклад, за рахунок часткової конденсації робочого тіла), а у теплообміннику Т2 — від об'єкта охолодження до робочого тіла (наприклад, за рахунок часткового випаровування робочого тіла).

З термодинаміки відомо, що мінімальна робота циклу

$$l_{\min} = q_k - q_x, \quad (1.11)$$

де q_k — питома теплота, що відводиться у довкілля під час ізотермічного стискання.

Із рис. 1.5, а видно, що

$$l_{\min} = l_k + l'_k - l_d - l'_d; \quad (1.12)$$

для ізотермічних процесів 1 – 2 і 3 – 4

$$q_k = T_0(s_1 - s_2); \quad (1.13)$$

$$q_x = T_x(s_4 - s_3). \quad (1.14)$$

З урахуванням того, що $s_4 - s_3 = s_1 - s_2$, мінімальна робота в ідеальній системі термостатування

$$l_{\min} = (T_0 - T_x)(s_1 - s_2). \quad (1.15)$$

Охолодження — процес зниження температури об'єкта (найчастіше газу) від T_{x_1} до T_{x_2} , наприклад в ізобарному процесі у теплообміннику ТОА (рис. 1.6).

Якщо вважати теплообмінник ідеальним, то $q_x = h_{x_1} - h_{x_2}$. З рівняння теплового балансу системи

$$l_k + l'_k - l_d = l_{\min} = q_k - q_x, \quad (1.16)$$

тоді мінімальна робота охолодження

$$l_{\min} = T_0(s_1 - s_2) - (h_4 - h_3). \quad (1.17)$$

Конденсація (зрідження) та *кристалізація* чистої речовини з термодинамічного погляду подібні до термостатування, оскільки температура процесу є сталою, а теплоту, що виділяється, слід відводити. Якщо конденсація відбувається з суміші, наприклад з повітря, то процес складніший, адже слід ураховувати зміну температури процесу через зміну парціальних тисків компонентів суміші.

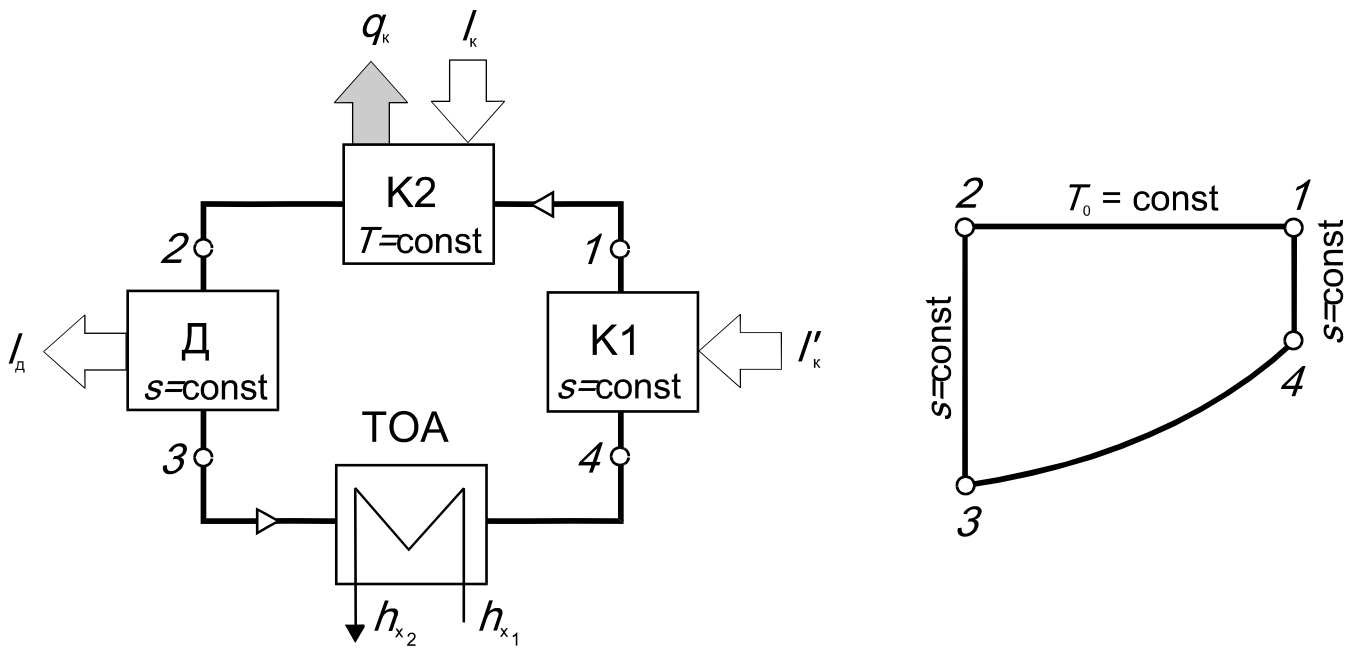


Рис. 1.6. Схема та цикл у діаграмі $T-s$ ідеальної системи охолодження

K1 — ізоентропійний компресор; K2 — ізотермічний компресор; Д — ізоентропійний детандер; ТОА — теплообмінник

Зрідження газу — один із основних процесів у кріогенній техніці. Ідеальну систему зрідження з проміжним робочим тілом наведено на рис. 1.7. За конструкцією вона подібна до систем термостатування й охолодження, але процеси стискання, охолодження та розширення робочого тіла відбуваються в зоні газу, а процес підведення теплоти (кипіння) — в зоні газорідинної суміші. Зріджуваний газ (штрихова лінія на рис. 1.7, а) охолоджується та зріджується у теплообміннику ТОА.

Якщо уявити, що зріджуваний газ водночас є робочим тілом і повністю конденсується у детандері, то отриманий після детандера зріджений газ (точка f) можна відводити, а систему підживлювати свіжим газом (точка 1). Тиски у точках 1 та f найчастіше однакові й дорівнюють атмосферному (зокрема, для установок зрідження повітря). Таким чином, система працюватиме за розімкненим циклом і теплообмінник стає непотрібним, отже, система спрощується (рис. 1.7, б).

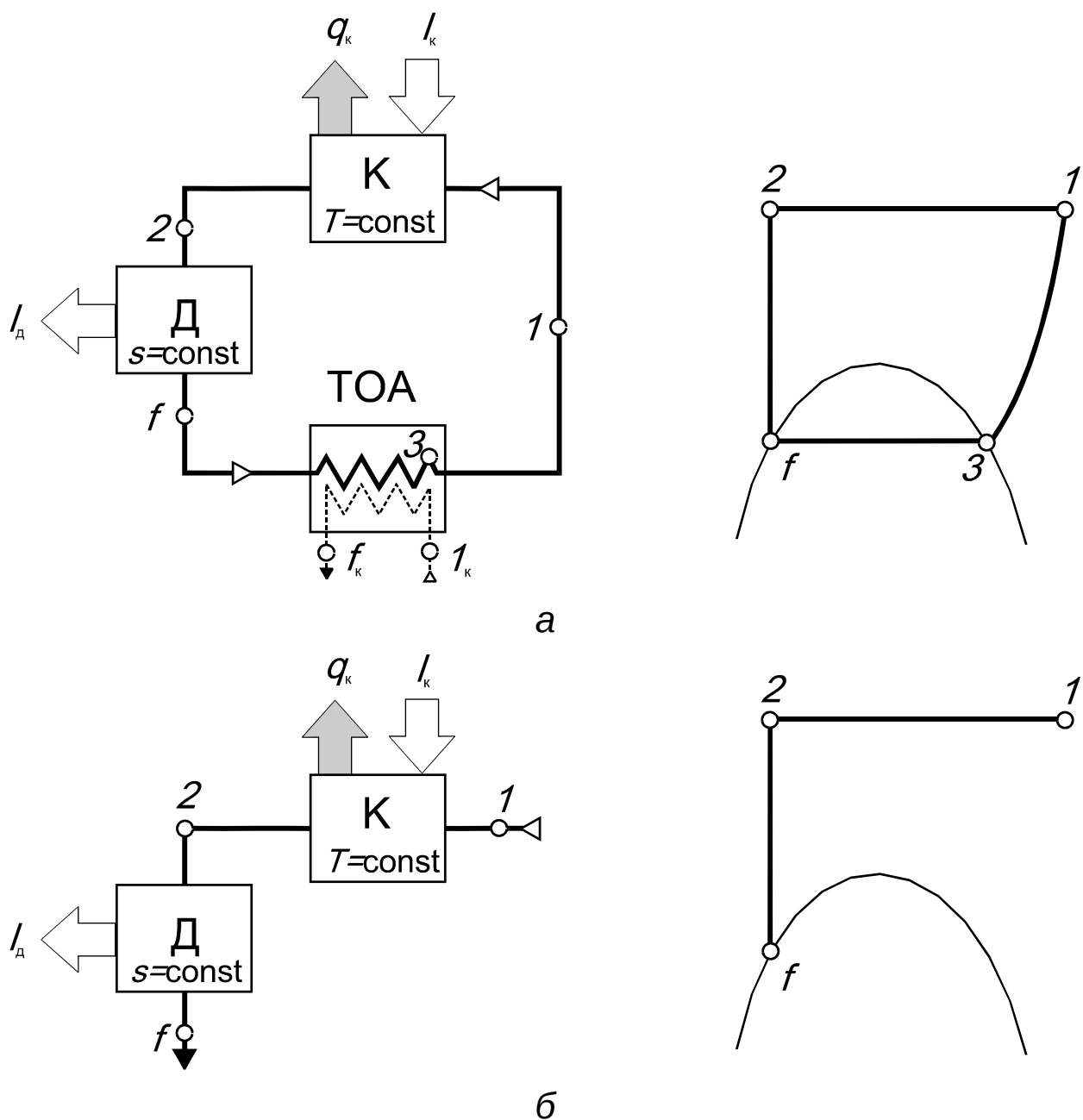


Рис. 1.7. Схеми та цикли у діаграмі $T-s$ ідеальної системи зрідження:

а — із замкненим циклом; б — із розімкненим циклом; К — ізотермічний компресор; Д — ізоентропійний детандер; ТОА — теплообмінник

Мінімальна робота зрідження газу, виконана у процесі $1-2-f$, становить

$$l_{\min} = l_k - l_d = T_0(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) - (h_2 - h_f) = T_0(s_1 - s_f) - (h_1 - h_f). \quad (1.18)$$

З іншого боку, якщо розглянути ізобарний процес $f-3-1$, то

$$I_{\min} = q_k - q_x = T_0(s_1 - s_f) - (h_1 - h_f). \quad (1.19)$$

Формули (1.18) і (1.19) однакові. Таким чином, мінімальна робота зрідження залежить лише від виду газу та його початкових параметрів у точці 1.

Робота ідеальної системи зрідження передбачає ізотермічне стискання газу від початкового стану (найчастіше беруть $p_1 = 0,1$ МПа, $T_1 = 300$ К) до досягнення ним ентропії s_2 , що дорівнює ентропії насиченої рідини за тиску 0,1 МПа (точка f). Для більшості газів значення відповідного тиску p_2 становить 100–200 ГПа, що зараз є недосяжним. На практиці використовують значно менші тиски (10–20 МПа), а ентропію газу зменшують за допомогою охолодження. При цьому вдається зрідити лише частину стиснутого газу. Крім того, у реальних системах зрідження наявні втрати, що розглядатимуться у розд. 2. З цих причин дійсна робота зрідження значно вища за мінімальну і залежить від використаної системи зрідження та ефективності її компонентів. Мінімальну та дійсну питомі роботи зрідження деяких газів наведено у табл. 1.2.

Таблиця 1.2. Питомі роботи зрідження деяких газів від стану $p = 0,1$ МПа, $T = 300$ К, кВт·год/кг

Газ	Питома робота зрідження	
	Мінімальна, $I_{\min}$	Дійсна, I
Азот N_2	0,213	1,2–1,8
Кисень O_2	0,177	1,0–1,5
Водень H_2	3,31	22,0–42,0

Розділення газової суміші використовують зокрема на установках розділення повітря. З термодинамічного погляду воно аналогічне до стиснення кожного з її компонентів від парціального тиску в суміші до загального тиску суміші. Таким чином, мінімальна робота розділення суміші (на 1 моль):

$$I_{p_{\min}} = -R_{\mu} T_0 \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i), \quad (1.20)$$

де $R_{\mu} = 8,31$ Дж/(моль·К) — універсальна газова стала; T_0 — початкова температура суміші, К; x_i — молярна частка у суміші i -го компонента.

1.2.2. Втрати у кріогенних системах

Дійсна робота, потрібна для зрідження, значно перевищує мінімальну (див. табл. 1.2). Причинами цього є різноманітні втрати енергії.

Втрати через недорекуперацію виникають через неідеальність процесу у теплообмінних апаратах. Для того щоб відбувався теплообмін, потрібно, аби температура гарячого теплоносія завжди була вищою, ніж холодного. Отже, холодний теплоносій не догріється до початкової температури гарячого теплоносія на деяку різницю температур $\Delta T_{\text{нр}}$, яку називають *недорекуперацією* (рис. 1.8). Ця величина залежить від ефективності теплообмінника. Теплота недорекуперації додатково надходить до холодного теплоносія (в кріогенних установках найчастіше до холодного газу) з довкілля замість того, щоб відводитися від гарячого теплоносія (газу). В установках зрідження газу це призводить до недоохолодження стисненого газу перед дроселюванням, зменшення виходу зрідженого газу та додаткових витрат роботи.

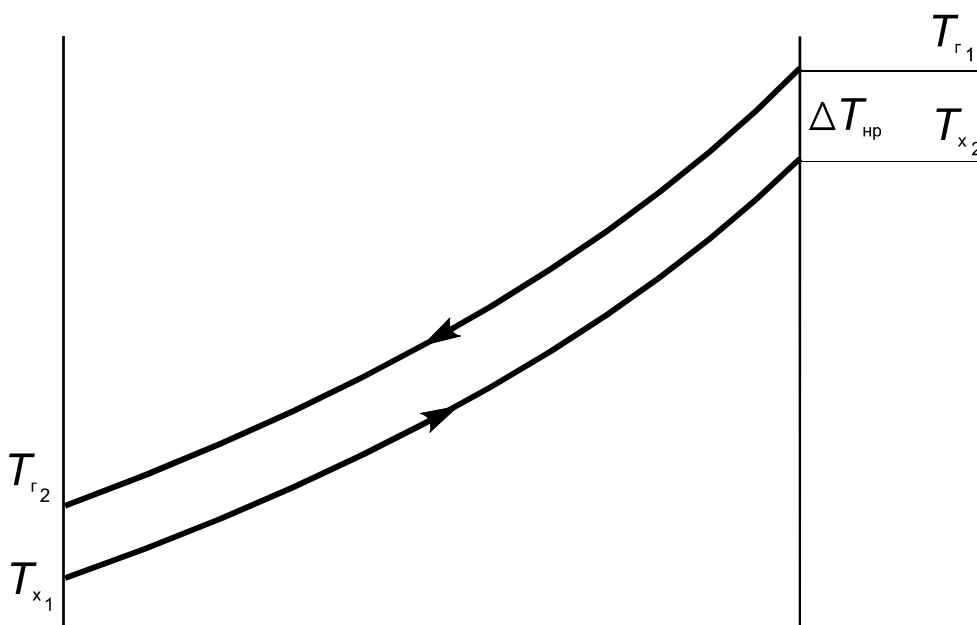


Рис. 1.8. Недорекуперація у теплообмінниках

Втрати через недорекуперацію становлять

$$q_{\text{нр}} = c_p \Delta T_{\text{нр}} \quad (1.21)$$

де c_p — ізобарна теплоємність газу, кДж/(кг·К).

Для зменшення втрат від недорекуперації слід зменшити $\Delta T_{\text{нр}}$. Цього можна досягти збільшивши площу поверхні теплообміну або підвищивши ефективність теплообмінника. Проте обидва ці заходи підвищують вартість теплообмінника. Тому значення недогріву доцільно вибирати з техніко-економічних міркувань (особливо для низькотемпературного ступеня остаточного охолодження). Для верхнього ступеня, тобто коли початкова температура гарячого теплоносія дорівнює температурі довкілля, слід брати $\Delta T_{\text{нр}} = 5\text{--}10\text{ K}$, для ступеня остаточного охолодження гелієвих машин $\Delta T_{\text{нр}} = 0,5\text{--}1,0\text{ K}$. Для орієнтовних розрахунків можна приймати $\Delta T_{\text{нр}} = (0,03\text{--}0,06)T_1$.

Втрати через теплонадходження з довкілля до низькотемпературної зони $q_{\text{тн}}$. Теплонадходження підвищують ентальпію газу, через що він недоохолоджується до потрібної температури у теплообміннику (рис. 1.9) або під час розширення у детандері. Недоохолодження знижує ефективність системи. Для зменшення теплонадходжень слід використовувати ефективну теплоізоляцію, хоча це і здорожує систему.

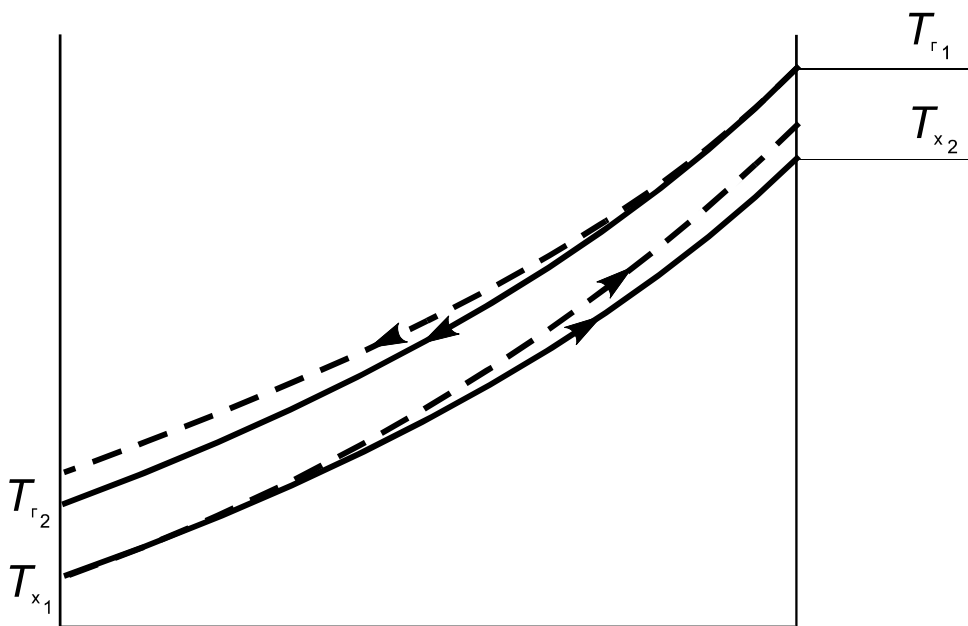


Рис. 1.9. Вплив теплонадходжень на процес у теплообміннику (штриховою лінією показано зміни температур у теплообміннику з урахуванням теплонадходжень)

Гідравлічні втрати Δp виникають внаслідок тертя під час руху у трубах і каналах, через що знижується різниця тисків $p_2 - p_1$ та зменшується фактична холодопродуктивність циклу. Для уникнення надмірних втрат рекомендується проектувати системи таким чином, щоб втрати тиску не перевищували: для потоку низького тиску $\Delta p_1 = 20\text{--}40$ кПа, для потоку високого тиску — $\Delta p_2 = 100\text{--}300$ кПа ($p_2 > 1$ МПа) або $\Delta p_2 = 30\text{--}60$ кПа ($p_2 < 1$ МПа).

Втрати у компресорах, детандерах, насосах тощо виникають через необоротність процесів, які визначаються коефіцієнтом корисної дії (ККД) обладнання ($\eta_{\text{компр}}$, $\eta_{\text{дет}}$, тощо). У кріогенних системах рекомендується використовувати компресори з ізотермічним ККД $0,55\text{--}0,65$ та детандери з ізоентропійним ККД $0,7\text{--}0,8$ (для поршневих) або $0,72\text{--}0,85$ (для турбодетандерів).

Додаткові втрати внаслідок витікання через нещільності, тепловиділень під час деяких процесів у низькотемпературній зоні (конверсія, відігрівання, адсорбція тощо).

Міру досконалості реальної кріогенної системи оцінюють за допомогою таких показників ефективності:

1) реальної затрати роботи на одиницю маси стиснутого газу (l_p) або на одиницю маси зрідженого газу (l_{op}), причому $l_{op} = l_p / y$;

2) холодильного коефіцієнта дійсного циклу (ε_p);

3) термодинамічного (у деяких джерелах його називають ексергетичним) ККД дійсного циклу

$$\eta_t = \eta_e = \frac{l_{\min}}{l_p} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{ід}}}, \quad (1.22)$$

де $l_{\min}$ — мінімально можлива питома робота (у ідеальній системі), кДж/кг $\varepsilon_{\text{ід}}$ — холодильний коефіцієнт ідеального циклу.

Для систем зрідження:

$$\varepsilon_{\text{ід}} = \frac{h_1 - h_f}{l_{\min}}. \quad (1.23)$$

Для рефрижераторних систем ідеальним є зворотний цикл Карно, отже ідеальний холодильний коефіцієнт визначають за формулою

$$\varepsilon_{\text{ід}} = \frac{T_x}{T_0 - T_x}, \quad (1.24)$$

де T_x , T_0 — відповідно нижній та верхній температурні рівні циклу, К (зазвичай верхній рівень відповідає температурі довкілля, а нижній — температурі охолоджуваного об'єкта).

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Що таке мінімальна робота у кріогенній системі? Чому фактична робота значно перевищує мінімальну?
2. Що таке термостатування? Наведіть схему термодинамічно ідеальної системи термостатування (для зон вологої пари і перегрітого газу) та опишіть її роботу. Як обчислити мінімальну роботу в ідеальній системі термостатування?
3. Що таке охолодження? Наведіть схему термодинамічно ідеальної системи охолодження. Як визначити мінімальну роботу в цій системі?
4. Наведіть схему термодинамічно ідеальної системи зрідження та її цикл у діаграмі $T-s$. Як виглядатиме цикл, коли зріджуваний газ буде робочим тілом системи? Як розрахувати мінімальну питому роботу зрідження газу?
5. Як обчислити мінімальну роботу розділення газової суміші?
6. Чому виникають втрати від недорекуперації? Як їх зменшити?
7. Як зменшити втрати від теплонадходжень?
8. Чому виникають гідравлічні втрати? Як їх зменшити?
9. Якими показниками характеризується термодинамічна ефективність кріогенної системи?

1.3. Властивості технічних матеріалів за низьких температур

Для конструювання кріогенних систем слід знати, як змінюватимуться властивості матеріалів за кріогенних температур. Температурні залежності для більшості властивостей можна екстраполювати і в область кріогенних температур (наприклад значення модуля Юнга). Проте є низка специфічних явищ, що проявляються лише у області кріогенних температур, як то різке зменшення теплоємності, надпровідність, пластично-крихкий перехід.

1.3.1. Механічні властивості

Механічні властивості матеріалів є важливими для конструювання деталей кріогенних систем, з'єднувальних трубопроводів, посудин для зберігання кріорідин.

Границя плинності (напруження, що зумовлює залишкову деформацію понад 0,2 %) зі зниженням температури зростає.

Границя міцності на розрив і **модуль пружності (модуль Юнга)** зі зниженням температури також зростають, причому відомі графічні та розрахункові залежності можна екстраполювати у область кріогенних температур.

Границя стомлюваності (напруження при якому після змінного за напрямком згину протягом заданої кількості циклів матеріал руйнується і з'являються мікротріщини на поверхні) зростає в усіх металів крім алюмінію.

Пластичність (ударна в'язкість). Пластичним вважається матеріал, який перед руйнуванням може подовжуватися не менше ніж на 5 %, наприклад гума. Зниження температури значно знижує пластичність переважної більшості матеріалів — вони стають крихкими. Так, для вуглецевої сталі при 110 K відбувається пластично-крихкий перехід (об'ємноцентрована кристалічна ґратка переходить у гранецентровану), внаслідок чого різко падає ударна в'язкість і сталь стає крихкою. Тому для кріогенних температур вуглецева сталь практично не застосовується. Подібне явище спостерігається і для пластмас та гум (крім тефлону) — вони також стають крихкими за температур нижчих, ніж певна температура переходу, індивідуальна для кожного матеріалу.

1.3.2. Теплофізичні властивості

Теплопровідність речовини — це її здатність проводити теплоту. Існує три основних механізми теплопровідності:

1) електронна — передавання енергії за рахунок руху вільних електронів, основний механізм теплопровідності у металах-провідниках;

2) фононна — передавання енергії коливань кристалічної ґратки (у кристалічних твердих тілах) або молекул (у рідинах та аморфних твердих тілах);

3) рух молекул — основний механізм теплопровідності у газах (у багатоатомних газах до нього додається передавання енергії обертання молекул).

Числове значення теплопровідності визначається коефіцієнтом теплопровідності (λ), що вимірюється у ватах на метр-кельвін (Вт/(м·К)).

З молекулярно-кінетичної теорії для газів

$$\lambda = \frac{1}{8}(9k - 5)\rho c_v \bar{v} l_{\text{cp}}, \quad (1.25)$$

де $k = c_p / c_v$ — показник адіабати, ρ — густина, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi}}$ — середня швидкість руху молекул; l_{cp} — середня довжина вільного пробігу молекул.

Для газів $\rho l_{\text{cp}} \approx \text{const}$, тому зі зниженням температури за рахунок зменшення $\bar{v}$ теплопровідність газів зменшується.

Теплопровідність зріджених водню та гелію зі зниженням температури зменшується, а решти кріорідин — зростає.

Для твердих тіл за рахунок меншої кількості ступенів вільності руху молекул:

$$\lambda = \frac{1}{3}\rho c_v \bar{v} l_{\text{cp}}. \quad (1.26)$$

Основну роль у теплопровідності металів за кімнатних температур відіграє рух вільних електронів. Оскільки маса і швидкість руху електронів практично не змінюються, теплопровідність чистих металів за кімнатних температур мало залежить від зміни температури. За температур близько 77 К (температура зрідження азоту) стає відчутним внесок фононної теплопровідності, тому сумарна теплопровідність починає

зростати. Зростання відбувається доти, доки довжина вільного пробігу електронів не стане порівнянною з розмірами зразка матеріалу. Після цього теплопровідність чистих металів знижується.

Сплави і нечисті метали мають хаотичну структуру, атоми домішок та різнорідних металів призводять до розсіювання енергії. Ефекту максимуму теплопровідності тут немає. Теплопровідність таких матеріалів зі зниженням температури монотонно знижується.

Питома теплоємність речовини — це кількість теплоти, що потрібно підвести до 1 кг речовини, щоб підвищити її температуру на 1 К. Якщо у процесі нагрівання сталим залишається тиск, то говорять про ізобарну теплоємність c_p , а якщо об'єм — то про ізохорну c_v .

Питому теплоємність можна з достатньою точністю розрахувати за математичною моделлю Дебая. У ній прийнято допущення, що тверде тіло є безперервним середовищем. Із теорії Дебая для кристалічного одноатомного тіла теплоємність

$$c_v = \frac{9RT^3}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = 3R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 f_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right), \quad (1.27)$$

де f_D — функція Дебая; θ_D — температура Дебая (температурна межа, нижче якої спостерігається вплив квантових ефектів у теплоємності):

$$\theta_D = \frac{h\nu_m}{k}, \quad (1.28)$$

де $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ — стала Планка, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ — стала Больцмана; ν_m — максимальна частота коливань кристалічної ґратки.

За низьких температур ($T < (\theta_D/12)$) функція Дебая $f_D(0) = \text{const} = 0,8\pi^4$, тоді

$$c_v = 233,78R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (1.29)$$

Наведені вище формули стосуються *фононної теплоємності*, тобто теплоємності кристалічної ґратки матеріалу. У металах є вільні електрони, що також впливають на загальну теплоємність. *Електронна теплоємність* металу

$$c_{ve} = \gamma T, \quad (1.30)$$

де γ — коефіцієнт електронної теплоємності (див. табл. 1.3). За кріогенних температур внесок електронної теплопровідності у загальну значний. Так, для міді за температури 1 К електронна теплоємність у 4 рази перевищує фононну.

Таблиця 1.3. Температура Дебая θ_D та коефіцієнт електронної теплоємності γ для деяких речовин

Речовина	θ_D , К	γ , мДж/(К·моль)	Речовина	θ_D , К	γ , мДж/(К·моль)
Алюміній	426	1,36	Ніобій	320	7,9
Вольфрам	465	1,3	Олово	195	1,75
Залізо	464	3,1	Титан	420	3,4
Золото	165	0,74	Хром	610	1,47
Сіліцій	640	—	Свинець	96	3,1
Мідь	344	0,678	Графіт	420	0,01
Нікель	440	7,0	Алмаз	2230	—

Магнітна теплоємність матеріалу спричинена взаємодією магнітних диполів. Вона важлива для магнітних кріорефрижераторів, на яких отримують температури, нижчі за 1 К (див. п. 3.1.2). За низьких температур енергія цієї взаємодії ε_m має такий самий порядок як і теплова енергія kT . Характерна температура, за якої ε_m є максимальною:

$$\theta_s = \varepsilon_m / k. \quad (1.31)$$

Тоді магнітна теплоємність речовини

$$c_m = 0,25R(\theta_s / T)^2. \quad (1.32)$$

Для деяких речовин існують аномалії теплоємності — порушення монотонності температурної залежності, спричинені різними факторами (фазові переходи у твердих тілах, структурні переходи у сплавах, перехід до надпровідного стану, спінові переходи та ін.). Для таких речовин теплоємність визначають дослідним способом.

1.3.3. Електромагнітні властивості

Електромагнітні властивості речовин значно залежать від температури. Інколи вплив температур настільки значний, що виникають специфічні ефекти, як то надпровідність.

Електропровідність — величина, обернена до електричного опору,

$$\sigma = 1/R. \quad (1.33)$$

Зі зниженням температури вповільнюється рух іонів кристалічної ґратки провідника, таким чином вони створюють менше перешкод для електронів. Для температур, вищих за температуру Дебая опір пропорційний T^1 . За нижчих температур проявляються дефекти кристалічної ґратки. Загальний опір можна розділити на дві частини:

$$R = R_0 + R_T, \quad (1.34)$$

де $R_0 = \text{const}$ — залишковий опір, що спричинюється розсіянням електронів на домішках та дефектах кристалічної ґратки, R_T — складова опору, що залежить від температури.

Другу складову можна визначити, наприклад, за формулою Блоха (для $T < (\theta_D/12)$)

$$\frac{R_T}{R_{T=\theta_D}} = \frac{T^5}{\theta_D^5} \int_0^{\theta_D/T} \frac{4,22x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (1.35)$$

або за формулою Грюнейзена

$$\frac{R_T}{R_{T=\theta_D}} = 1,056 \left(\frac{T}{\theta_D} \right) f_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right). \quad (1.36)$$

Відношення електричного опору при 8 К до опору при 273 К для міді становить 0,004, для срібла — 0,0066, для заліза — 0,0084, для алюмінію — 0,035.

1.3.4. Надпровідність

У 1911 р. Х. Камерлінг-Оннес, досліджуючи електричні властивості ртуті за низьких температур, зазначив, що за температури 4,15 К вона стрибкоподібно втрачала опір. Через два роки він визначив температури надпровідного переходу свинцю, олова і талію.

Надпровідність — одночасне зникнення електричного опору (точніше, його зменшення до значень порядку 10^{-25} Ом·м) та поява досконалих діамагнетичних властивостей (виштовхування магнітного поля з об'єму матеріалу) при охолодженні матеріалу до певної температури. У такому стані спостерігається багато цікавих

явищ. Наприклад, електричний струм, запущений у кільце з надпровідного матеріалу, продовжує проходити і після відімкнення напруги (так, у досліді Коллінза струм, наведений у кільці з надпровідника, циркулював протягом двох років без ознак згасання), а магніт, що падає на надпровідну пластину, зависає у повітрі: його поле збуджує у металі кільцевий струм, а струм створює магнітне поле, що відштовхує магніт. Струм продовжує проходити, а магніт висіти доти, доки метал охолоджений до надпровідного стану.

Надпровідний стан фізики називають *макроскопічним квантово-механічним станом*. За відсутності зовнішнього магнітного поля метали та сплави переходять у надпровідний стан за сталої температури, яку називають *температурою переходу в нульовому полі* T_0 (рис. 1.10).

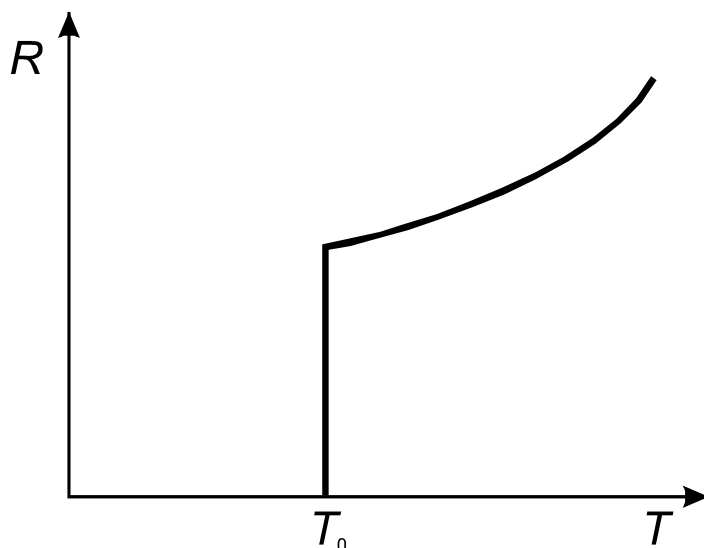


Рис. 1.10. Температура переходу надпровідника

Природу надпровідності у 1956 р. пояснили американські фізики Дж. Бардін, Л. Купер і Дж. Шріффер, створивши теорію БКШ, що отримала назву за першими літерами їхніх прізвищ. За цією теорією, провідник — це кристалічна ґратка, у вузлах якої перебувають іони, а втрачені ними електрони створюють «електронний газ» — щільну хмару з частинок, що заповнює весь кристал. Електрони незалежно один від одного рухаються вздовж провідника, переносючи заряд, — виникає електричний струм. Під час руху вони взаємодіють між собою та з ґраткою, тому виникає електричний опір, для подолання якого слід прикладати до провідника напругу.

У надпровіднику електрони взаємодіють з іонами ґратки (рис. 1.11). Перший електрон «зближує» іони і у «звужену» зону за рахунок більшого позитивного заряду втягується другий електрон. Енергія, яку витрачає перший електрон на деформацію ґратки, без втрат передається другому електрону. Незважаючи на те, що електрони мають однойменний заряд, у надпровіднику сили фононої взаємодії сильніші за сили кулонівського відштовхування, тому такі пари (куперівські пари) не руйнуються. Куперівська пара рухається по ґратці, обмінюючись енергією через фонони (кванти коливальних рухів ґратки), проте не втрачаючи енергії в цілому. Її сумарний спін дорівнює нулю — виникають бозони. У 1 см^3 надпровідника міститься близько 10^{20} куперівських пар, що утворюють бозонну рідину — макроскопічно впорядковану структуру, що поводить себе як одна частинка і може проходити провідником без опору, а за рахунок заряду електронів створює електричний струм. З підвищенням температури енергія електронів зростає і куперівські пари розпадаються.

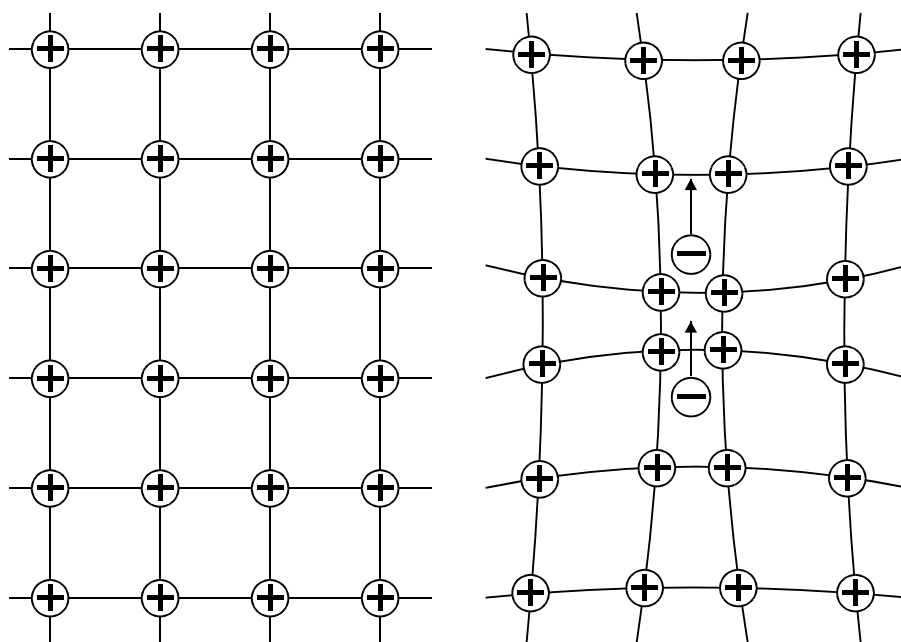


Рис. 1.11. Куперівська пара електронів

Виходячи з цієї теорії, зрозуміло, що надпровідність залежить від структури кристалу, отже є не стільки властивістю атомів, скільки властивістю макроскопічних структур. Так срібло й золото не виявляють надпровідних властивостей, хоча є добрими провідниками, і навпаки — метали з малою провідністю стають надпровідниками. Сіре олово є напівпровідником, а його

модифікація — біле олово переходить у надпровідний стан. Сплав кількох металів, що не є надпровідниками, може виявитися надпровідником. Берилій стає надпровідником лише у вигляді тонкої плівки, а деякі речовини — лише за високого тиску (близько 15 ГПа).

Одразу після відкриття надпровідності у 1911 р. Х. Камерлінг-Оннес спробував отримати сильне магнітне поле у надпровідній котушці, проте з'ясував, що у надпровідному стані матеріал стає діамagnetиком, тобто магнітне поле виштовхується з матеріалу (рис. 1.12). Механізм цього виштовхування відкрив німецький фізик В.Мейснер. Він з'ясував, що у надпровіднику, який вміщений у магнітне поле, виникають колові струми. Ці струми створюють власні магнітні поля, що виштовхують зовнішнє поле з надпровідника.

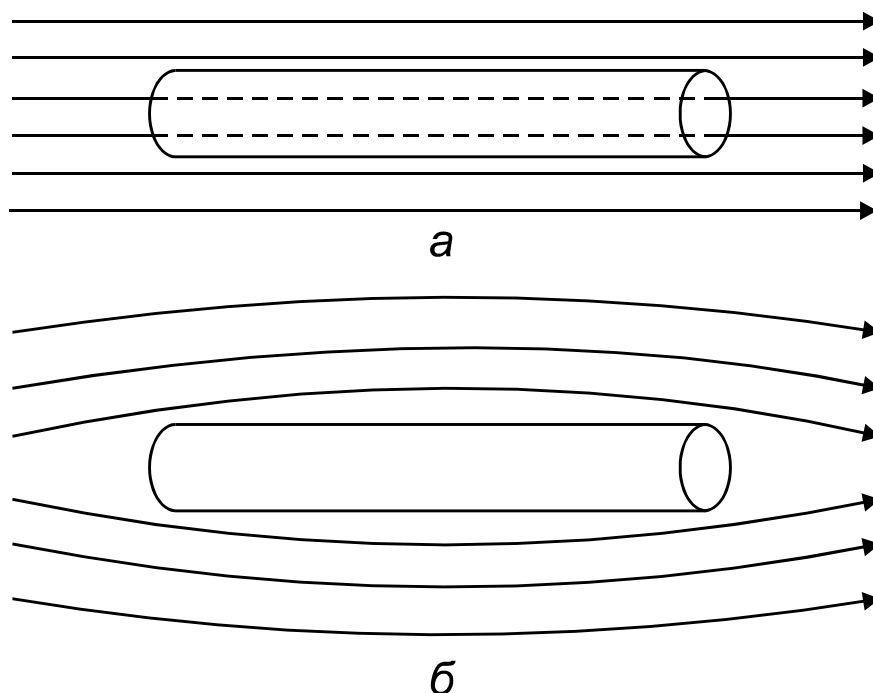


Рис. 1.12. Взаємодія магнітного поля зі звичайним (а) і надпровідним (б) стрижнем

Незвичайні магнітні властивості надпровідників підтвердилися в цікавому досліді з плаваючим магнітом. У посудину Дьюара з холодними парами гелію вміщували свинцеву півсферу, на дні якої лежав мініатюрний постійний магніт. Як тільки півсфера переходила в надпровідний стан, магніт

«самостійно» піднімався на висоту 1–2 см над її дном і вільно зависав у парах гелію. Цей дослід легко зрозуміти, розглянувши характер взаємодії між магнітом і діаманітним середовищем (у нашому випадку — півсферою). На магніт діють дві сили: сили гравітаційного тяжіння і сили магнітного відштовхування з боку півсфери. Оскільки магнітна проникність надпровідника дорівнює нулеві, силові лінії поля магніту не можуть проникнути всередину півсфери, немовби відбиваючись від її поверхні. Це створює відштовхувальну силу, яка в нашому випадку перевищила вагу магніту: магніт піднімається і вільно плаває над шаром надпровідника, підтримуваний власним магнітним полем.

Ефект Мейснера вже використовується для створення підшипників, опор та електродвигунів, у яких немає тертя.

Якщо підвищувати напруженість магнітного поля, то надпровідний стан руйнується. Магнітне поле з напруженістю H_k , що знищує надпровідність, називається *критичним полем*. Значення H_k залежить від температури — за температури переходу критичне поле дорівнює нулю, а за абсолютного нуля воно максимальне і дорівнює $H_k(0)$.

Значення критичного поля для температури T , К, визначають за формулою

$$H_k(T) = H_k(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right]. \quad (1.37)$$

Електричний струм певної сили під час проходження через надпровідник створює критичне поле. Отже, для надпровідника існує критичний (максимальний) струм, що може через нього проходити (це співвідношення називають правилом Сільсбі):

$$I_k = H_k \pi d, \quad (1.38)$$

де H_k — напруженість критичного магнітного поля, Тл; d — діаметр провідника, м.

Через кілька років після відкриття діаманетизму надпровідників Д. Шейнберг експериментально довів, що ефект непроникності магнітного потоку всередину надпровідника пов'язаний з появою в його поверхневому шарі завтовшки 10^{-8} – 10^{-9} м незгасних струмів надпровідності. Створене цими струмами магнітне поле і компенсує дію зовнішнього магнітного поля в товщі

зразка. Товщину такого поверхневого шару називають *глибиною проникнення магнітного поля в товщу надпровідника*.

Описані властивості характерні для чистих матеріалів — *надпровідників 1-го роду*. О.О.Абрикосов, досліджуючи сплави, сполуки металів, матеріали з домішками, поведінка яких значно відрізняється від поведінки чистого металу, з'ясував, що надпровідник складної будови (з домішками) в магнітному полі пронизаний великою кількістю мікроскопічних магнітних трубок, навколо кожної з яких проходить коловий струм. Ці струми (абрикосівські вихори) утворюють ґратку з трикутними вічками. Надпровідні шари витісняють магнітне поле у шари з нормальною провідністю, внаслідок чого матеріал стає проникним для магнітного поля, маючи водночас нульовий електричний опір. За певних умов така структура може виявитися стійкою. Її називають *надпровідником 2-го роду*. О.О.Абрикосов показав, що насправді у реальній речовині немає виділених шарів — у ній утворюється ниткоподібна структура магнітного поля, що складається з магнітних каналів, які мають нормальну провідність. Магнітний потік замкнений всередині цих каналів, у шар надпровідного матеріалу його не випускають абрикосівські вихори, що оточують кожну нитку.

Магнітний потік квантований — у кожній нитці міститься один квант магнітного поля. Коли напруженість магнітного поля стає більшою за певне значення H_{k_2} , речовина виходить з надпровідного стану, а якщо меншою за певне значення H_{k_1} , то речовина стає звичайним надпровідником 1-го роду.

Значення температур переходу T_0 і максимальної напруженості $H_k(0)$ для чистих металів, сплавів та сполук наведено у додатку 3.

З погляду практичного використання надпровідників 2-го роду дуже важливою є не тільки їх здатність зберігати надпровідність у сильних магнітних полях, а й витримувати велику густину струму. Якщо в чистих металевих надпровідниках діє правило Сільсбі (за критичного значення струму створюване ним на поверхні надпровідника магнітне поле досягає критичного значення H_k і руйнує надпровідність), то в надпровідниках 2-го роду цього немає.

У неоднорідних надпровідних сплавах критичний струм значною мірою залежить від структури. Будь-які фізичні неоднорідності (домішки, дефекти кристалічної ґратки) сприяють збільшенню густини струму, здатного проходити через надпровідник. У таких неоднорідних зразках уже було досягнуто густини струму до 10^9 А/м². При цьому в надпровідниках 2-го роду струм проходить більш-менш однорідно по всьому перерізу матеріалу, а не лише по його поверхні, як це відбувається у надпровідниках 1-го роду.

Нині багато уваги приділяється вивченню властивостей тонких надпровідних плівок. Зменшення товщини надпровідних зразків до глибини проникнення магнітного поля в надпровідник принципово змінює його властивості. У плівках завтовшки порядку 10^{-8} м критичні магнітні поля збільшуються в десятки й сотні разів. Якщо товщина плівки менша не лише від глибини проникнення, а й від кореляційної довжини, то критична густина струму в них може досягати величезного значення — до 10^{11} А/м².

Експериментуючи з металокерамічним надпровідником 2-го роду La – Ba – Cu – O дослідники «IBM Laboratories» (Цюріх) К.Мюллер і Дж. Беднорц у 1986 р. відкрили явище *високотемпературної надпровідності* (температура переходу для цього матеріалу становила 35 К). За це відкриття у 1987 р. вони отримали Нобелівську премію. Пізніше з'ясувалося, що насправді критична температура для цього матеріалу становить 58 К (перші результати були погіршені незначними домішками свинцю). Вже у 1988 р. у США у складі кераміки замінили лантан на ітрій, що підвищило критичну температуру до 92 К. Подальші досліді в усьому світі привели до відкриття металокерамічних надпровідників з температурами переходу понад 100 К. Таку надпровідність називають *високотемпературною* (ВТНП). Нині розроблено надпровідники на основі металокерамік з критичною температурою до 164 К. Головною перевагою високотемпературних керамічних надпровідників є те, що їх можна охолоджувати порівняно дешевим зрідженим азотом (це відкриває шлях до широкого використання ВТНП у промисловості), а недоліком — мала міцність. Тривають дослідження, що мають на меті розроблення матеріалів, які можуть перебувати у надпровідному стані за кімнатної температури (КТНП). Іншим

напрямом досліджень є вивчення властивостей дибориду магнію (MgB_2), що має температуру переходу близько 40 K, та подібних сполук. На відміну від металокераміки вони мають просту будову і є дешевшими у виготовленні.

У надпровідному стані змінюються властивості матеріалу: теплоємність різко зростає, а теплопровідність — різко падає (крім деяких сплавів $\text{Pb} - \text{Bi}$), оскільки надпровідні електрони вже не беруть участі у перенесенні теплоти, термоелектричні ефекти зникають.

Характерним для надпровідників є ефект Джозефсона (1962). По-перше, через тунельний надпровідний контакт (два надпровідника, розділені шаром діелектрика) може проходити надпровідний струм. Критичне значення цього струму залежить від зовнішнього магнітного поля. По-друге, якщо струм через контакт перевищує критичне значення (критичний струм переходу), то контакт стає джерелом високочастотного електромагнітного випромінення. Перший з цих ефектів називають *стаціонарним ефектом Джозефсона*, другий — *нестационарним*. Ці ефекти використовують у виробництві контрольно-вимірювальних пристроїв.

Надпровідність широко використовують як у лабораторних, так і у промислових установках: надпотужні магніти, високочутлива вимірювальна апаратура, надпровідні потужні електроприлади, транспорт на магнітній подушці та ін. Детальніше застосування надпровідності розглядатиметься у розд. 3.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Як змінюються механічні властивості матеріалів за кріогенних температур? Що таке пластично-крихкий перехід і для яких матеріалів він спостерігається?

2. Опишіть три механізми теплопровідності. Який із них є основним у газах, рідинах, твердих тілах? Як змінюється теплопровідність газів, рідин і твердих тіл у області кріогенних температур?

3. Що таке фононна та електронна теплоємності речовин? Чому не можна нехтувати електронною теплоємністю за кріогенних температур? Як розраховують електронну теплоємність?

4. Що таке магнітна теплоємність? Як її розраховують?
5. Як змінюється електричний опір провідників зі зниженням температури? Що таке залишковий опір? Як визначити складову електричного опору, що залежить від температури?
6. Що таке надпровідність? Чому і за яких умов вона виникає? Наведіть основні положення теорії БКШ?
7. Що таке критична температура, критичне магнітне поле та критичний струм для надпровідника? Опишіть надпровідники 1-го та 2-го роду? Чим вони відрізняються?
8. Що таке ефект Мейснера? Як він застосовується у техніці?
9. Що таке високотемпературні надпровідники? Опишіть їх будову.
10. Опишіть стаціонарний та нестаціонарний ефекти Джозефсона.

1.4. Кріогенні рідини та їхні властивості

Кріогенна рідина (кріорідина) — це речовина, що перебуває у рідкому стані за кріогенних температур. Кріорідини використовують як холодоносії, холодоагенти та охолодні середовища у кріогенних технологіях. Це пояснюється тим, що кріорідина під час випаровування за кріогенній температури може поглинути значну кількість теплоти за великого коефіцієнта тепловіддачі. До того ж, кріорідини можна порівняно легко транспортувати та зберігати, вони добре контактують з тілами складної форми.

Основні властивості кріорідин наведено у табл. 1.4.

Таблиця 1.4. Основні властивості кріорідин

Назва	Атомна маса*	Нормальна температура, К		Густина ρ , кг/м ³	Питома теплота випаровування r , кДж/кг
		кипіння $T_{\text{кип}}$	замерзання $T_{\text{зам}}$		
Метан	16	111,70	90,70	424,5	509,5
Кисень	16 , 17, 18	90,18	54,40	1141,0	212,8
Аргон	36, 38, 40	87,30	83,80	1394,0	163,0
Фтор	19	85,24	53,50 (жовтий) 45,60 (білий)	1507,0	175,5
Азот	14 , 15	77,36	63,20	807,0	199,3
Неон	20 , 21, 22	27,09	24,54	1204,0	880,0
Водень	1 , 2, 3	20,30	14,00	70,9	706,0 (конверсія) 447,0 (кипіння)
Гелій-4	4	4,22	Не твердне	124,8	20,9
Гелій-3	3	3,19	0,32 P=2,93 МПа	58,9	8,49

* Жирним шрифтом виділено атомну масу найпоширенішого ізотопу.

Більшість кріорідин добувають з повітря, що є сумішшю багатьох газів. Стандартний склад повітря поблизу поверхні Землі наведено у табл. 1.5. Дійсний склад може відрізнятися від стандартного. Зокрема вміст кисню поблизу екватора вищий, ніж у полярних областях.

Таблиця 1.5. Склад сухого атмосферного повітря поблизу поверхні Землі

Газ	Об'ємна частка, об.%	Масова частка, %
Азот N ₂	78,087	75,52
Кисень O ₂	20,95	23,15
Аргон Ar	0,93	1,282
Вуглекислий газ CO ₂	0,03	0,046
Неон Ne	$18 \cdot 10^{-4}$	$12,5 \cdot 10^{-4}$
Гелій He	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$0,72 \cdot 10^{-4}$
Вуглеводні	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$
Метан CH ₄	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
Криптон Kr	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Водень H ₂	$0,52 \cdot 10^{-4}$	$0,035 \cdot 10^{-4}$
Закис азоту N ₂ O	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
Ксенон Xe	$0,08 \cdot 10^{-4}$	$0,36 \cdot 10^{-4}$
Озон O ₃	$0,01 \cdot 10^{-4}$	$0,015 \cdot 10^{-4}$
Радон Rn	$6 \cdot 10^{-18}$	$7 \cdot 10^{-17}$

Азот (N₂) — основна складова повітря (~78 об.%). Зріджений азот — прозора рідина з нормальною температурою кипіння 77 К. Він порівняно дешевий, нетоксичний, має низьку хімічну активність. Саме тому зріджений азот найчастіше використовують у кріогенних системах заморожування (у тому числі харчових продуктів), а також у медицині.

Під час зберігання зрідженого азоту не слід допускати його контакту з повітрям, бо з повітря може сконденсуватися кисень і змішатися з азотом, змінивши його властивості. З цих самих міркувань небажаний контакт з вуглеводнями.

Кисень (O₂) — також має істотну частку в повітрі (~21 об.%), добувають його розділенням повітря. Зріджений кисень —

блакитна рідина (колір дає полімер O_4), що має слабкі магнітні властивості. Завдяки останній властивості можна визначати наявність кисню у сумішах.

Рідкий кисень не горить, вибухобезпечний, але є сильним окисником, тому значно збільшує здатність інших матеріалів до горіння. Деякі органічні матеріали (деревина, папір, асфальт, вугілля тощо), просочені рідким киснем, здатні до детонації. Тому для роботи у контакті з киснем слід використовувати лише дозволені для цього матеріали. Рідкий кисень, потрапляючи на відкриті ділянки шкіри, спричинює обморожування, а також вражає слизову оболонку очей. Проби рідкого кисню відбирають у захисних окулярах і брезентових рукавицях.

У технологіях (хімії, металургії, машинобудуванні, будівництві, медицині та ін.) частіше використовують газоподібний кисень. Його отримують за рахунок випаровування рідкого кисню, а для зберігання та транспортування закачують у балони під тиском до 200 кгс/см^2 (19,6 МПа). При концентраціях понад 60 % газоподібний кисень токсичний. Використовувати чистий кисень для дихання можна лише за зниженого тиску.

Аргон (Ar) — прозора рідина, яку добувають з повітря (0,93 об.%); інертний, нетоксичний. Газоподібний аргон використовують у техніці для створення інертних середовищ (наприклад, під час електрозварювання).

Неон (Ne) — прозора рідина, яку добувають з повітря ($18 \cdot 10^{-4}$ об.%); інертний, нетоксичний. Зріджений неон доцільно використовувати у кріорефрижераторах, бо маючи нормальну температуру кипіння, порівнянну з воднем, неон має вищу теплоту випаровування.

Метан (CH_4) — горючий газ, основна складова природного газу. З повітрям метан утворює вибухонебезпечні суміші. Метан використовують у хімічній промисловості, а також як паливо. Для зберігання та перевезень його зріджують. Зріджений метан — прозора рідина.

Фтор (F_2) — світло-жовта рідина. Має високу токсичність. Дуже активний, реагує з усіма органічними речовинами, з вуглеводнями — зі спалахом. У середовищі фтору горить більшість неорганічних речовин. При контакті з більшістю металів на поверхні утворює тонку плівку фториду, що захищає метал,

проте при зберіганні у металевих контейнерах за певних умов можливе загоряння контейнера.

Водень (H_2) — прозора рідина, яку найчастіше добувають з природного газу методом каталітичної конверсії вуглеводнів за наявності водяної пари. Водень горючий за наявності кисню, вибухонебезпечний. Для зрідженого водню додаткова небезпека вибуху виникає через можливість утворення детонуючих сумішей «твердий кисень — рідкий водень» та «тверде збагачене киснем повітря — рідкий водень». Особливістю водню є те, що у звичайному стані у 75 % молекул водню спіни ядер — двох протонів — спрямовані в один бік (такий водень зветься ортоводнем), а у 25% молекул — у протилежні боки (параводень). У рідкому водні відбувається повільний орто-пара-перехід (конверсія), ортоводень перетворюється на параводень, (у рідкому водні — 99,8% параводню), при цьому виділяється теплота конверсії. У діапазоні 15–70 K вона становить близько 706 кДж/кг, з підвищенням температури зменшується. Теплота конверсії водню вища за теплоту його випаровування (447 кДж/кг), тому внаслідок поступового проходження конверсії зріджений водень може повністю випаруватися навіть за наявності ідеальної теплоізоляції. Щоб запобігти цьому проводять прискорену конверсію у спеціальних реакторах за наявності твердих каталізаторів (активованого вугілля, оксидів металів, гідроксидів заліза, мангану, хрому, нікелю) на кількох температурних рівнях — найчастіше 65–70 K та 20 K.

Гелій-4 (4He) — прозора рідина, яку добувають з природного газу (0,2–2 об.%). Після охолодження відкачуванням пари нижче за 2,17 K у рідкому гелії відбувається λ -перехід до He-II — суміші звичайної та надплинної компоненти (надплинна компонента складається з атомів гелію, що мають нульову енергію, її вміст зростає зі зменшенням температури). Надплинна компонента практично не має в'язкості — вона «організовано» протікає в отвори діаметром до 0,5 мкм, непроникні навіть для газу, бо у газі молекули рухаються хаотично. Теплопровідність надплинної компоненти дуже висока (до 105 кВт/(м·K). Насправді теплота у ній переноситься за рахунок дуже інтенсивної конвекції. Надплинна компонента виявляє багато цікавих властивостей (рис. 1.13): затоплений струмінь (надплинна компонента «вповзає» у колбу

назустріч потоку звичайної рідини, що після нагрівання втрачає надплинність); «товсті» плівки (рідкий He-II утворює плівку завтовшки близько 100 атомів на стінках пробірки і тече без в'язкісного опору, в тому числі вгору); фонтанування (нагріваючись, рідина втрачає надплинність, надплинна компонента надходить крізь поруватий матеріал ззовні для вирівнювання концентрації, а звичайна компонента не може пройти крізь пори, тому в посудині зростає тиск і рідина фонтанує на висоту до 30 см). Явище надплинності незалежно відкрили та теоретично обґрунтували П.Л. Капіца (СРСР), за що отримав Нобелівську премію у 1978 р., Г. Аллен та А. Мейснер (США).

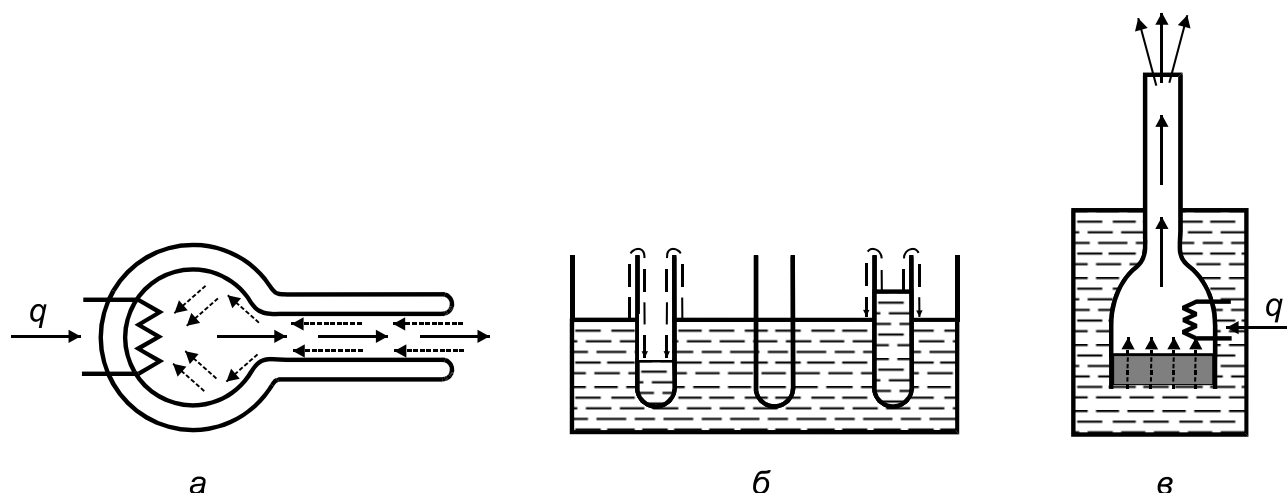


Рис. 1.13. Ефекти надплинності у He-II:

а — затоплений струмінь; б — «товсті» плівки; в — фонтанування

Рідкий He-II за рахунок низької в'язкості перетікає з холодніших ділянок до тепліших. Тому в ньому виникає «другий звук», що є місцевими коливаннями температури, а не тиску, як для звичайного звуку. Хвилі другого звуку можуть утворювати стоячі хвилі, відбиватися.

Гелій-3 (^3He) — прозора рідина, отримують як побічний продукт розпаду радіоактивного тритію. Суміш рідких ^3He і ^4He за $T < 0,827\text{ K}$ сама розділяється на дві фази — надплинну і нормальну — з поглинанням теплоти. Цей ефект використовують у рефрижераторах розчинення.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Що таке кріорідина? Чому кріорідини зручно використовувати у кріогенних технологіях?
2. Опишіть властивості зрідженого азоту. Чому саме цю кріорідину найчастіше використовують у кріогенних морозильних апаратах?
3. Опишіть властивості зрідженого кисню. Чому для роботи з киснем слід використовувати спеціальні матеріали?
4. Опишіть зріджений водень та його основні властивості. Що таке орто-параперехід?
5. Опишіть зріджений гелій та його основні властивості. Що таке надплинний стан зрідженого гелію та у чому його особливість?

РОЗДІЛ 2. ОТРИМАННЯ КРІОРІДИН

2.1. Перші спроби отримання кріорідин

Зрідження газів та їх заморожування з самого початку розвитку кріогенної техніки вважалися основним її завданням. Перші дослідження зі зрідження газів було проведено наприкінці XVIII ст. Так М. Ван-Марум (Нідерланди) у 1787 р. зазначав, що при стисканні до 0,6 МПа аміак зріджується вже за кімнатної температури (близько 10°C). Г. Монж та Л. Клуе (Франція) у 1780 р. зріджували сірчистий ангідрид (SO_2), охолоджуючи його у суміші льоду та кухонної солі. Таким чином, окреслилися два основних способи зрідження: підвищення тиску та зниження температури. Для підвищення ефективності зрідження ці способи комбінували.

Найвагоміший внесок у зрідження газів зробив відомий дослідник та винахідник М. Фарадей. Схему його пристрою для зрідження газів (1823 р.), яку називають «трубкою Фарадея», показано на рис. 2.1.

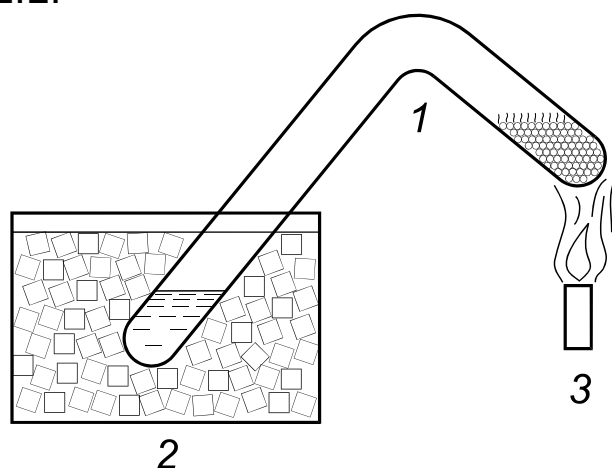


Рис. 2.1. Схема пристрою для зрідження газів М.Фарадея:

1 — скляна трубка; 2 — охолоджувач; 3 — пальник

Основним компонентом пристрою є зігнута скляна трубка 1 із запаяними кінцями. В одне з колін трубки вміщували сіль чи суміш солей, що при нагріванні за рахунок хімічної реакції виділяла зріджуваний газ (наприклад, з хлоргідрату $\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ виділявся хлор). Таким чином, при нагріванні правого коліна трубки на пальнику 3 трубка поступово заповнювалася газом, тиск його зростав. Друге коліно трубки розташовували в охолоджувачі 2 (посудині з холодною водою, згодом у льодоводяній чи льодосоляній суміші). За рахунок охолодження стиснений газ зріджувався, утворена рідина стікала у ліве коліно трубки. За

допомогою цього пристрою М. Фарадей зрідив хлор, сірководень (H_2S), ціан (CN)₂, вуглекислий газ CO_2 .

Француз К. Тілорьє вдосконалив трубку Фарадея, виготовивши конструкцію з металу та приєднавши вентиль для зливання зрідженого газу. Основну увагу він приділив дослідженню зрідженого вуглекислого газу і помітив, що під час його дроселювання в атмосферу він частково кристалізується, утворюючи білі пластівці. Так було відкрито «сухий лід», який ще й досі використовується як акумулятор холоду. На основі твердого CO_2 розроблено нові охолоджувальні суміші, наприклад з етиловим ефіром або хлорметилом, що дало змогу отримувати температури охолодження близько $-100\text{ }^\circ\text{C}$ (173 K).

Використавши суміші Тілорьє, у 1845 р. М. Фарадей вдосконалив свій пристрій, додавши компресор для стискання газів, манометр, систему вакуумування охолоджувальної суміші. Ці вдосконалення дали йому змогу зрідити бромоводень, йодоводень, етилен та деякі інші гази, а також перевести у твердий стан аміак, діоксид сірки та монооксид азоту.

Дослідження продовжувалися, і до 1875 р. не вдалося зрідити лише шість відомих на той час газів — водень, кисень, азот, метан, оксид вуглецю та оксид азоту, які за це отримали назву «постійні гази». В окремих дослідках ці гази стискали до 40 МПа, охолоджували до $-110\text{ }^\circ\text{C}$ (163 K), проте зрідження не відбувалося, оскільки потрібна була нижча температура.

24 грудня 1877 р. на засіданні Французької академії наук було оголошено два повідомлення про зрідження кисню. Їх автори отримали рідкий кисень різними способами майже одночасно.

Л.П. Кайете (Франція) отримав зріджений кисень 2 грудня 1877 р., проте не хотів публікувати свої результати до 17 грудня, адже цього дня мали проходити вибори Президії Академії, на яких він був одним із кандидатів. Учений працював над зрідженням ацетилену C_2H_2 і у невдалому досліді (зрив запірного крана призвів до раптового різкого розширення газу) помітив у товстостінній скляній трубці з газом туман — краплі рідкого ацетилену. Л.П. Кайете продовжив дослідження процесу вихлопу, застосувавши його до «постійних» газів. Його установка складалася з гідравлічного насоса високого тиску (до 30 МПа), що сполучався зі зріджувачем — двостінною посудиною з труб, у

внутрішній трубці якої містився зріджуваний газ (він стискався до 30 МПа), а у міжтрубному просторі — охолоджувальна рідина. Стиснений до 20–30 МПа газ охолоджувався до 244 К, після чого тиск у зріджувачі скидали до атмосферного. При цьому спостерігалось крапельне зрідження кисню у вигляді туману, що майже одразу випаровувався внаслідок теплонадходжень.

Р. Пікте (Швейцарія) пішов іншим шляхом. Для зрідження кисню він використав металеву трубку Фарадея, а для охолодження її холодного коліна — двоступеневу каскадну холодильну машину, холодоагентами якої були SO_2 та CO_2 . За даними Р. Пікте, кипіння CO_2 у нижньому каскаді забезпечувало температуру холодного коліна $-130\text{ }^\circ\text{C}$ (143 К), а за використання замість CO_2 оксиду азоту N_2O досягала $-140\text{ }^\circ\text{C}$ (133 К). При випусканні рідини з холодного коліна крізь вентиль вона витікала прозорим струменем з білою серцевиною (на думку Р. Пікте це був твердий кисень) і швидко випаровувалася. Пізніше інші дослідники показали, що в трубці установки Пікте не могло бути зрідженого кисню. Для цього потрібні були нижчі температури. Крім того, температура потрійної точки CO_2 становить $-56,6\text{ }^\circ\text{C}$ (216,5 К). За нижчих температур рідкого CO_2 не існує. Отже, у випарнику відбувалася сублімація твердого CO_2 . За наявних на той час систем вакуумування Р. Пікте міг отримати температуру стисненого кисню лише близько 170 К. Проте за рахунок його дроселювання від тиску понад 10 МПа до атмосферного під час випускання крізь вентиль температура знижувалася до 90 К, що було достатньо для часткового зрідження кисню.

Проте дослідити властивості отриманого зрідженого кисню було неможливо через надто малу його кількість та швидке випаровування. Достатню для досліджень кількість кисню у стані спокійної рідини вперше отримали польські дослідники З. Вроблевський і К. Ольшевський з Краківського університету у 1883 р. Їхню установку зображена на рис. 2.2.

Кисень, призначений для зрідження, перебував у балоні 1. Крізь вентиль 2 він надходив до невеликої ампули 5, призначеної для зрідження. Тиск у ампулі контролювався за манометром 3, а регулювався вручну вентилем 2. Ампулу вміщували до двостінного циліндра 6, туди ж крізь вентиль 7 подавали зріджений етилен з балона 10, зануреного у суміш льоду та NaCl .

Етилен додатково охолоджувався у змійовику, розташованому в посудині 8, наповненій сумішшю Тілорьє. Для отримання нижчої температури пара з посудини 8 відсмоктувалася через трубку 9 вакуум-насосом. Аналогічно через трубку 13 вакуумувався циліндр 6. Вакуум у ньому (а отже, і температура киплячого етилену) контролювався вакуумметром 4. Під час досліду у циліндрі досягалася температура кипіння $-152\text{ }^{\circ}\text{C}$ (121 K), достатня для зрідження кисню за тиску до 2 МПа. Отриманий зріджений кисень крізь вентиль 12 зливали до багатостінної посудини 11. При цьому за рахунок дроселювання до атмосферного тиску частина зрідженого кисню випаровувалася, охолоджуючи решту рідини, якої було цілком достатньо для дослідження її властивостей.

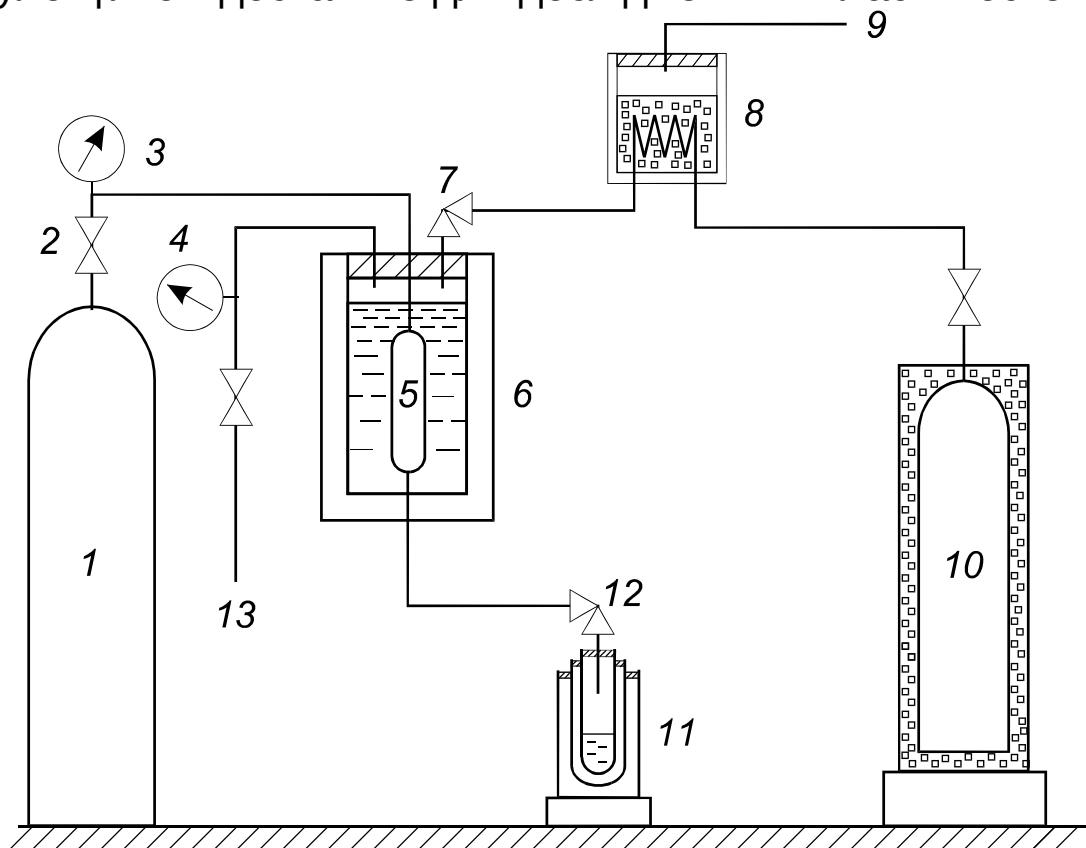


Рис. 2.2. Схема установки для зрідження кисню З. Вроблевського та К. Ольшевського:

1 — балон з киснем; 2, 7, 12 — вентиля; 3 — манометр; 4 — вакуумметр; 5 — ампула для зрідження; 6 — двостінний циліндр; 8 — посудина з сумішшю Тілорьє; 9, 13 — трубки для приєднання вакуум-насосів; 10 — балон з етиленом у льодосоляній суміші; 11 — багатостінна посудина для зрідженого кисню

Подальші дослідження лягли в основу сучасних систем зрідження газів.

2.2. Системи зрідження газів

2.2.1. Показники ефективності систем зрідження

Розглянемо принцип дії системи зрідження (рис. 2.3). До неї надходить газ масою m і за рахунок прикладання роботи L частково зріджується. Маса зрідженого газу становить m_f .

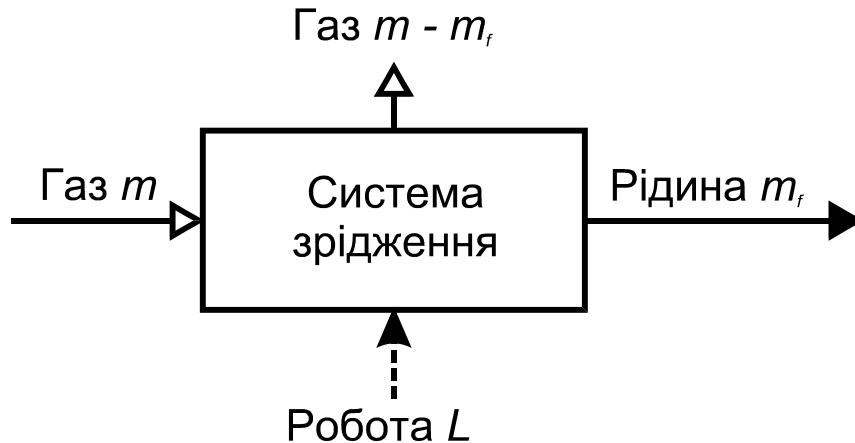


Рис. 2.3. Принципова схема системи зрідження

Гази можна зріджувати різними способами, причому з різною термодинамічною ефективністю. У термодинамічно ідеальній системі (див. п. 1.2.1) весь стиснений газ зріджується. Проте для роботи такої системи, скажімо, для зрідження азоту від тиску $p_1 = 0,1$ МПа і температури $T_1 = 300$ К необхідний тиск стиснення $p_2 \approx 70...80$ ГПа, що недосяжний за використання сучасних технічних засобів. Реальні системи зрідження газів мають значно нижчу ефективність. Її оцінюють за допомогою таких параметрів:

♦ вихід зрідженого газу (частка зрідженого газу із загального потоку)

$$y = \frac{m_f}{m} \quad (2.1)$$

Для ідеальної системи зрідження $y = 1$, у реальних системах $0 < y < 1$;

♦ питома витрата роботи на стиснення одиниці маси газу

$$l_0 = -\frac{L}{m}; \quad (2.2)$$

♦ питома витрата роботи на зрідження одиниці маси газу

$$l = -\frac{L}{m_f} = \frac{l_0}{y}; \quad (2.3)$$

♦ термодинамічний ККД

$$\eta_t = \frac{l_{min}}{l_p} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{ид}}, \quad (2.4)$$

де l_p , l_{min} — відповідно дійсна та мінімально можлива (див. п.1.2.1) питомі витрати роботи на зрідження одиниці маси газу, кДж/кг; ε , $\varepsilon_{ид}$ — холодильні коефіцієнти відповідно оцінюваної та ідеальної систем зрідження.

Одне із завдань кріогенної техніки полягає у створенні ефективних систем зрідження, що мали б якомога вищий вихід зрідженого газу та якомога менші питомі роботи стиснення та зрідження (вони пов'язані між собою). Термодинамічний ККД таких систем також буде високим.

2.2.2. Системи зрідження газів крім водню, гелію та неону

Більшість газів можна зрідити у порівняно простих системах зрідження.

Система Лінде — Хемпсона, або система з одноразовим дроселюванням, (рис. 2.4) є однією з найпростіших систем зрідження. Подібні системи у 1895 р. розробили К. Лінде та В. Хемпсон. Відмінністю між установками була конструкція регенеративного теплообмінника — К. Лінде використав скручений у змійовик теплообмінник «труба в трубі», а В. Хемпсон — кожухозмійовиковий з поперечною течією. Тому установка Хемпсона була простішою та компактнішою (лише теплообмінник в установці Лінде важив 1300 кг).

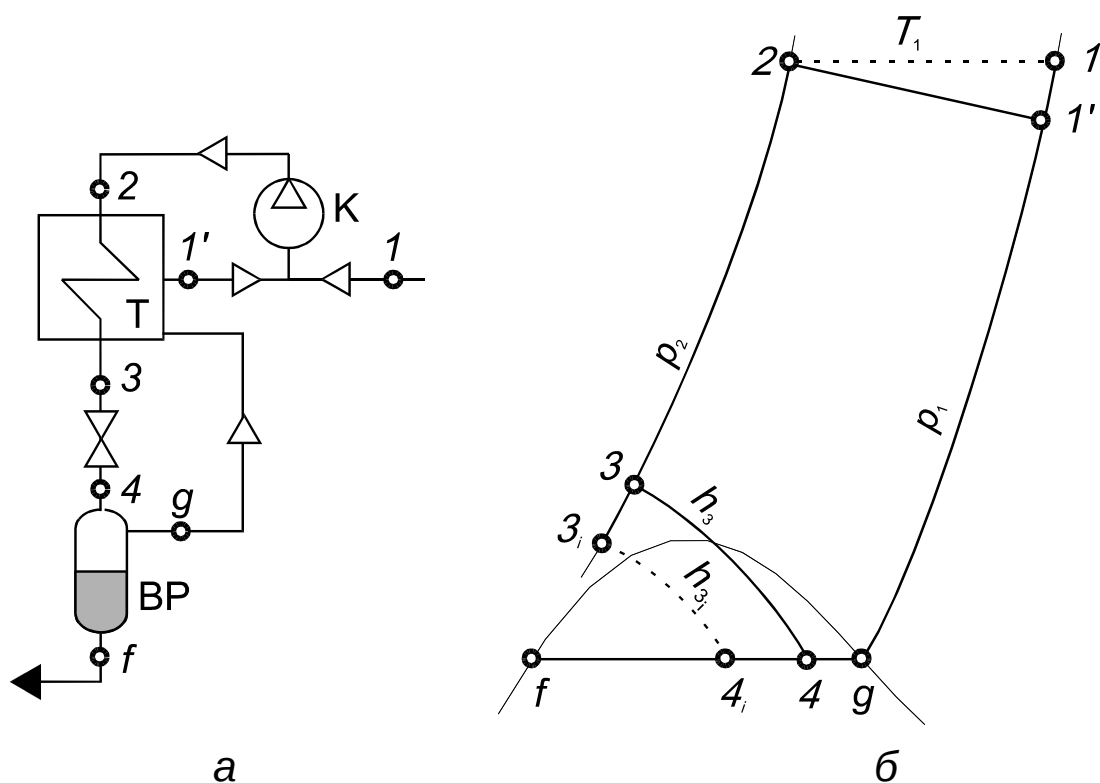


Рис. 2.4. Принципова схема (а) та цикл у діаграмі $T-s$ (б) системи зрідження газів Лінде — Хемпсона:

К — компресор; Т — теплообмінник; ВР — віддільник рідини

В ідеальній системі Лінде — Хемпсона газ надходить до компресора К, в якому ізотермічно стискається (процес 1–2). У компресорах парокомпресійних холодильних машин ізотермічне стискання практично насиченої пари призведе до часткової її конденсації та гідроударів. При цьому також проблематично знайти охолодне середовище, оскільки температура початку стискання близька до найнижчої у холодильній машині температури кипіння. На відміну від них багатоступеневі компресори систем зрідження газів працюють за температури близько 300 К, яка значно вища за температуру насичення стиснутого газу (4,2–90 К). Таким чином, з'являється можливість наблизити процес стискання до ізотермічного, зменшивши питому витрату роботи. У системі Лінде — Хемпсона, як і в інших реальних системах, використовують багатоступеневе стискання з проміжним охолодженням, тобто процес поділяється на почергові адіабатичне (фактично політропне) стискання та ізобарне охолодження у проміжному теплообміннику до температури, що

майже дорівнює температурі довкілля (T_1). Охолодним середовищем при цьому найчастіше є вода, що циркулює у контурі: нагрівається у теплообмінниках (або водяній оболонці компресора) та охолоджується у градирні.

Потік газу високого тиску проходить через теплообмінник Т, де охолоджується (процес 2–3) потоком газу низького тиску, що повертається на компресор. Після охолодження стиснений газ ізоентальпійно дроселюється у дросельному вентилі (процес 3–4) і при цьому охолоджується та частково зріджується. Рідина, що утворилася, відділяється у віддільнику рідини ВР та відводиться з системи, а холодний газ (потік низького тиску) повертається на компресор через теплообмінник Т, нагріваючись у ньому до температури T_1 . Ця температура нижча за початкову температуру газу T_1 через недорекуперацію у теплообміннику Т (див. п.1.2.2). До температури T_1 газ догрівається за рахунок додавання потоку теплого газу (точка 1), що дорівнює витраті зрідженого газу, теплонадходжень від нагрітих стінок компресора та роботи стискання. Якби недорекуперації не було, то додаткова теплота відводилася б від стисненого газу, він охолодився б до нижчої температури (точка 3_i), відповідно вміст рідини у газорідинній суміші після дроселювання (точка 4_i) був би вищим. У теплообміннику також наявні теплонадходження з довкілля, що додатково підвищують температуру стисненого газу перед дроселюванням T_3 .

Вихід зрідженого газу за таких умов (з урахуванням недорекуперації та теплонадходжень) для системи зрідження газів Лінде — Хемпсона становить

$$y = \frac{h_{1'} - h_2 - q_{\text{тн}}}{h_{1'} - h_f}, \quad (2.5)$$

де $q_{\text{тн}}$ — теплонадходження до системи зрідження, кДж/кг стисненого газу.

Питома витрата роботи на зрідження, кДж/кг зрідженого газу,

$$I = \frac{RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}}{\eta_T y}, \quad (2.6)$$

де R — газова стала, Дж/(кг·К) (для повітря $R = 0,287$, для азоту $R = 0,297$); p_1, p_2 — тиски газу відповідно до і після стиснення, МПа; η_T — ізотермічний ККД компресора (див. п. 2.3.2).

Із формули (2.5) випливає, що для підвищення виходу зрідженого газу слід:

1) зменшувати теплонадходження $q_{\text{тн}}$. Для цього теплообмінник T повинен мати мінімальну площу контакту з довкіллям. Потрібно також використовувати якомога досконалішу теплоізоляцію;

2) підвищувати ентальпію h_1 . Для цього слід зменшити недорекуперацію, тобто підвищити площу теплопередавальної поверхні та коефіцієнт теплопередачі теплообмінника T ;

3) мінімізувати ентальпію h_2 . Найдоцільніше, щоб $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T=T_1} = 0$, тобто точка 2 лежала на кривій інверсії. Для повітря

при $p_1=300$ К оптимальний тиск стиснення $p_2=40$ МПа. На практиці (насамперед з міркувань міцності конструкційних матеріалів та здешевлення установки) використовують $p_2 \approx 15 \dots 20$ МПа.

З вимог 1) та 2) випливають вимоги до теплообмінників кріогенних систем: вони мають бути компактними, але водночас мати високий коефіцієнт теплопередачі, велику площу теплопередавальної поверхні та витримувати значний перепад тисків між потоками. Конструкції таких теплообмінників розглядатимуться у п. 2.2.1.

Система Лінде — Хемпсона з подвійним дроселюванням (рис. 2.5) має не один, а два дросельних вентиля. Газ стискається у першому ступені компресора $K1$ (процес 1–2) до деякого проміжного тиску p_2 , потім у другому $K2$ (процес 2–3) до кінцевого тиску p_3 , охолоджується у трипоточковому теплообміннику T (процес 3–4) і подається на перше дроселювання (процес 4–5). Тут газ дроселюється не до початкового тиску p_1 , а лише до проміжного тиску p_2 і при цьому охолоджується, частково зріджуючись. Утворена рідина відділяється у віддільнику рідини $BP1$ та подається на друге дроселювання до тиску p_1 (процес 7–8), а охолоджений газ через трипоточковий теплообмінник T повертається на всмоктування другого ступеня компресора $K2$ (точка 2). Рідина після другого дроселювання відділяється у

віддільнику рідини ВР2, а газ через трипотоковий теплообмінник Т повертається на компресор К1 (точка 1). Циркулюючий потік газу (2–3–4–5–6–2) підвищує ефективність процесу охолодження у теплообміннику Т, а завдяки подвійному дроселюванню (4–5–7–8) зменшуються втрати рідини при дроселюванні та зростає її вміст у газорідній суміші. Проте водночас значно зменшується масова витрата газорідної суміші у віддільнику рідини ВР2 (основна частина потоку після першого дроселювання залишається у газовому стані, відділяється у ВР1 та повертається на компресор К2), тому вихід зрідженого газу для системи з подвійним дроселюванням знизиться порівняно із системою з одноразовим дроселюванням.

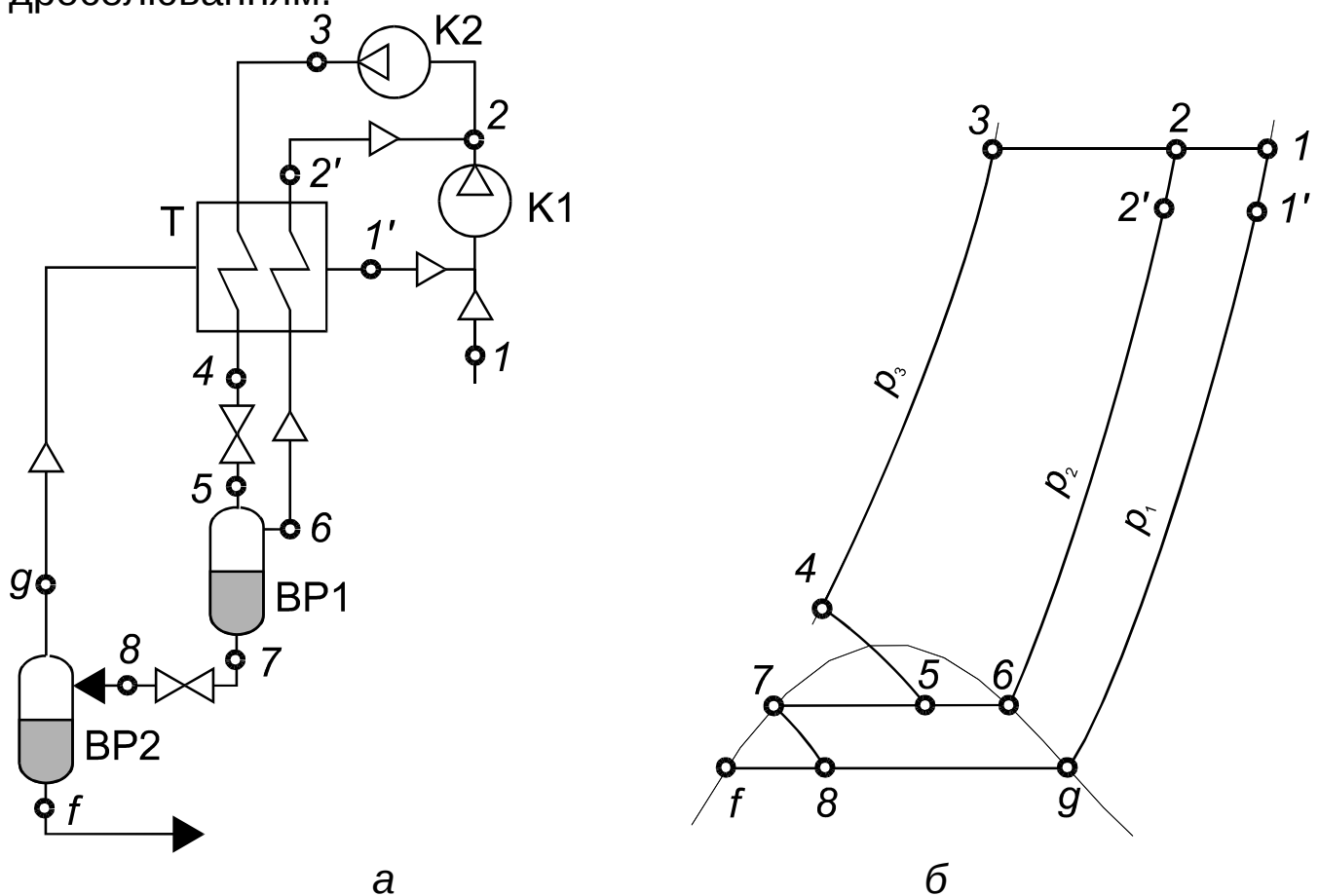


Рис. 2.5. Принципова схема (а) та цикл у діаграмі $T-s$ (б) системи зрідження газів з подвійним дроселюванням

К1, К2 — компресори відповідно першого та другого ступеня стискування; Т — трипотоковий теплообмінник; ВР1, ВР2 — віддільники рідини

Вихід зрідженого газу у системі з подвійним дроселюванням

$$y = \frac{(h_{1'} - h_3) - i(h_{1'} - h_2) - q_{\text{тн}}}{h_{1'} - h_f}, \quad (2.7)$$

де $i = 0,7 \dots 0,8$ — частка газу, що дроселюється до проміжного тиску.

Питома робота зрідження для цієї системи за рахунок того, що основна частина газу стискається до кінцевого тиску p_3 не від тиску p_1 , а від значно вищого проміжного тиску p_2 , зменшиться порівняно з одноразовим дроселюванням. Її визначають за формулою

$$l = \frac{RT_1 \left(\ln \frac{p_3}{p_2} + (1-i) \ln \frac{p_2}{p_1} \right)}{\eta_T y}, \quad (2.8)$$

де η_T — ізотермічний ККД компресора (див. п. 2.3.2).

Отже, цикл з подвійним дроселюванням дає змогу зменшити витрату енергії на зрідження, однак при цьому дещо зменшується вихід зрідженого газу та ускладнюється система.

Система Лінде — Хемпсона з попереднім охолодженням стала розвитком системи з одноразовим дроселюванням. Із рис. 2.4, б видно, що зменшення температури та ентальпії газу перед дроселюванням (точка 3) дає змогу отримати вищий вміст рідини у газорідинній суміші після дроселювання. Отже доцільно додатково відвести теплоту від потоку високого тиску. Проте це потрібно зробити так, щоб на найнижчому рівні відвести теплоту за допомогою потоку газу низького тиску (іншого охолодного середовища з настільки низькою температурою у схемі немає) і забезпечити нагрівання цього потоку перед компресором якомога ближче до температури навколишнього повітря. Тому на середньому температурному рівні доцільно використовувати додатковий охолоджувач, а на верхньому та нижньому рівнях — два теплообмінники. Саме тому цю систему у деяких джерелах називають «системою з проміжним охолодженням».

У системі Лінде — Хемпсона з попереднім охолодженням (рис. 2.6) стиснений газ (точка 2) охолоджують спочатку в теплообміннику Т1 потоком газу низького тиску до параметрів у точці 2'' (при цьому потік низького тиску нагрівається до

температури, що відповідає точці 1'). Потім стиснений газ охолоджують (попереднє охолодження) у випарнику холодильної установки В до температури у точці 2', що залежить від температури кипіння використаного холодоагенту. Замість випарника можна використовувати ванни зі зрідженими газами (аміаком, метаном, етиленом, азотом та ін). Для якомога повнішого використання потенціалу холодоагенту його пару перегрівають в окремому змійовику, розташованому у теплообміннику Т1.

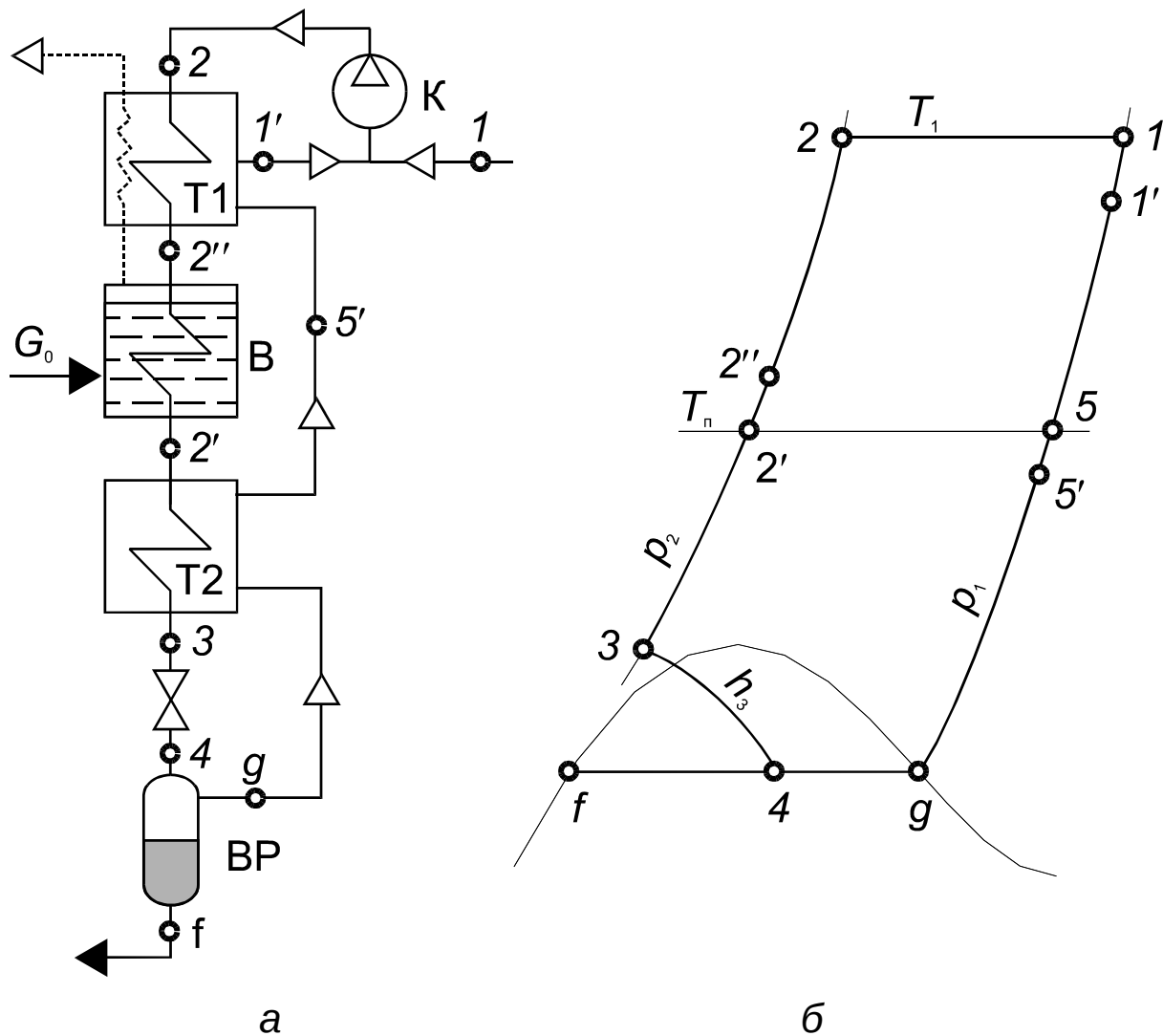


Рис. 2.6. Принципова схема (а) та цикл у діаграмі $T-s$ (б) системи зрідження газів Лінде — Хемпсона з попереднім охолодженням

Охолоджений стиснений газ надходить на теплообмінник Т2, де охолоджується до температури у точці 3 потоком газу низького тиску, який нагрівшись, подається на теплообмінник Т1. Подальші процеси не відрізняються від системи з одноразовим

дроселюванням: охолоджений стиснений газ дроселюється (процес 3–4), частково зріджуючись, рідина відділяється у віддільнику рідини ВР і видаляється з системи, а потік газу низького тиску, нагріваючись у теплообмінниках Т2 та Т1, повертається на стиснення. Видалений зріджений газ компенсується свіжим, що подається на всмоктування компресора К.

Вихід зрідженого газу для системи Лінде — Хемпсона з попереднім охолодженням

$$y = \frac{h_{5'} - h_{2'} - q_{\text{ТН}_2}}{h_{5'} - h_f}, \quad (2.9)$$

де $h_{2'}$, $h_{5'}$ — значення питомих ентальпій газу відповідно у точках циклу 2' і 5', кДж/кг; $q_{\text{ТН}_2}$ — величина теплонадходжень до низькотемпературного теплообмінника Т2, кДж/кг.

Вихід зрідженого газу буде вищим, ніж для звичайної системи з одноразовим дроселюванням, бо за рахунок додаткового відведення теплоти ентальпія газу перед дроселюванням (точка 3), а отже, і після дроселювання (точка 4) зменшиться.

Потрібна питома холодопродуктивність системи попереднього охолодження (без урахування паразитних теплонадходжень до неї)

$$q_0 = y(h_{1'} - h_{5'}) + [(h_{5'} - h_{2'}) - (h_{1'} - h_2) + q_{\text{ТН}_1}], \quad (2.10)$$

де $q_{\text{ТН}_1}$ — величина теплонадходження до теплообмінника Т1, кДж/кг.

Питома робота зрідження для системи з попереднім охолодженням, кДж/кг зрідженого газу,

$$l = \frac{RT_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\eta_T y} + \frac{q_0}{q_{0_d} y}, \quad (2.11)$$

де q_{0_d} — дійсна питома холодопродуктивність системи попереднього охолодження, кДж/кг; η_T — ізотермічний ККД компресора.

За рахунок значно вищого виходу зрідженого газу у питома робота для системи з попереднім охолодженням буде нижчою ніж для звичайної системи з одноразовим дроселюванням.

Істотною перевагою такої системи є те, що у ній можна зрідити гази, для яких температура інверсії нижча за кімнатну (водень, гелій, неон). Так, під час зрідження водню для попереднього охолодження використовують ванну зі зрідженим азотом, що кипить під вакуумом. Для водню та гелію, які мають особливо низькі температури кипіння, використовують цикли з кількома ступенями попереднього охолодження, що розглядатимуться далі.

Каскадна система зрідження була однією з перших систем зрідження газів. Її запропонував Р. Пікте (Швейцарія), а практично впровадили К. Ольшевський, Х. Камерлінг-Оннес (триступенева схема: метилхлорид – етилен – повітря) та інші дослідники. Каскад холодильних машин організований таким чином, що випарник вищого контуру є водночас конденсатором для нижчого. За схемою В. Кізона (1933 р.) холодоагентами машин каскаду є аміак, етилен, метан та азот (рис. 2.7).

Конденсатор аміачної холодильної машини охолоджується водою. Зріджений азот відбирається з ванни, система підживлюється свіжим газоподібним азотом. Така система потребує меншого тиску стиснення, кожне окреме дроселювання відбувається у вужчому діапазоні тисків, що зменшує сумарні втрати при дроселюванні. Головним недоліком цієї системи є складність її монтажу та експлуатації. Вона також непридатна для зрідження водню та гелію — немає такої кріорідини, що забезпечила б достатню для їх зрідження температуру у випарнику. Нині каскадні системи зрідження практично не застосовують.

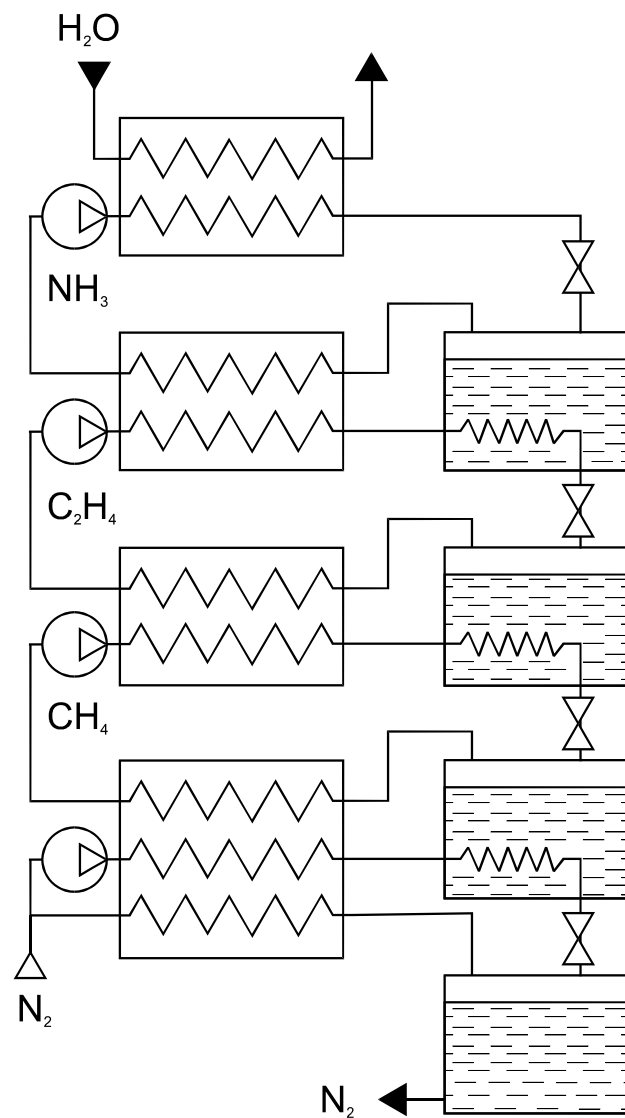
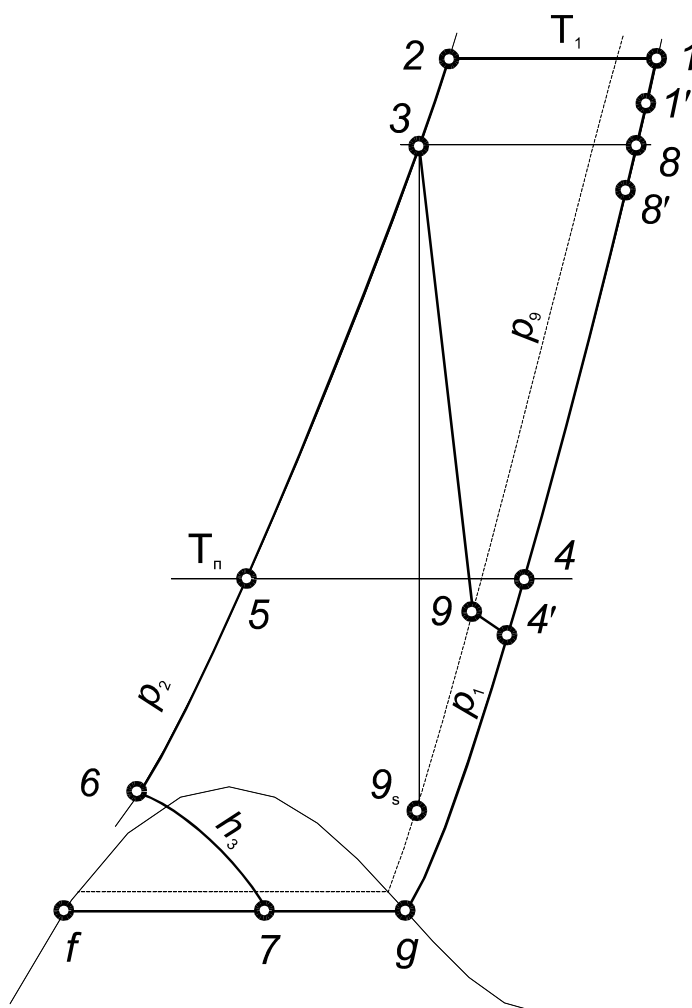


Рис. 2.7. Схема каскадної системи зрідження газів.

Детандерна система зрідження Клода (рис. 2.8) принципово відрізняється від описаних раніше тим, що містить детандер Д — пристрій для розширення стисненого газу з виконанням зовнішньої роботи. Ентальпія газу при цьому зменшується (в ідеальному детандері процес відбувається ізоентропійно), тому температура газу після розширення буде значно нижчою, ніж після дроселювання у тому самому діапазоні тисків. Таким чином, вихід зрідженого газу зростає. Проте зріджувати газ у детандері не можна, оскільки це призведе до руйнування детандера. Тому стиснений газ поділяють на два потоки: дросельний і детандерний. Детандерний потік виконує роботу в детандері, охолоджується і надходить на теплообмінник, де додатково охолоджує інший, дросельний потік газу. Частку детандерного потоку від загальної витрати позначають D .



Вихід зрідженого газу для детандерної системи Клода

64

де D — частка детандерного потоку, яку розраховують з рівнянь теплового балансу для детандерного та дросельного потоків:

$$D = \frac{(h_{1'} - h_f)(h_{4'} - h_5 - q_{\text{тн.др}}) - (h_{4'} - h_f)[h_{1'} - h_2 - (q_{\text{тн.др}} + q_{\text{тн.дт}})]}{(h_{1'} - h_f)(h_{4'} - h_5 - q_{\text{тн.др}}) + (h_{4'} - h_f)(h_3 - h_{4'})} \quad (2.13)$$

Питома робота стиснення для детандерної системи Клода, кДж/кг зрідженого газу,

$$I = \frac{(1 + \delta)RT_1 \ln\left(j \frac{p_2}{p_1}\right)}{\eta_T y} - \frac{D(h_3 - h_{4'})\eta_m}{y}, \quad (2.14)$$

де $j = 1, 1.1, \dots, 1.15$ — коефіцієнт гідравлічних втрат; $\delta = 0,05-0,07$ — частка витікання повітря; η_m — механічний ККД детандера; η_T — ізотермічний ККД компресора.

Існують пізніші модифікації системи Клода. Так у **системі Капіці** (рис. 2.9) застосований турбодетандер, а перший (високотемпературний) теплообмінник — регенеративний. П.Л. Капіца поєднав очищення стисненого повітря від домішок CO_2 та водяної пари з його охолодженням. Ці рішення відкрили шлях до розроблення зріджувальних установок великої продуктивності за використання порівняно низького тиску стиснення ($p_2 = 700$ кПа).

У **системі Коллінза** (див. п. 2.2.3), використовують кілька детандерів. Це дає змогу підвищити її ефективність і використати для зрідження водню, гелію та неону.

У **системі Гейландта** (рис. 2.10) використовують тиск стиснення $p_2 = 20$ МПа. Частка детандерного потоку становить 0,6, а температура перед детандером $T_2 = 300$ К. У цьому разі для змащування детандера можна використовувати звичайні мастила, бо температура у детандері не опускається нижче за 150 К. Ще однією перевагою такої системи є можливість не використовувати перший (високотемпературний) теплообмінник, що спрощує та здешевлює систему в цілому.

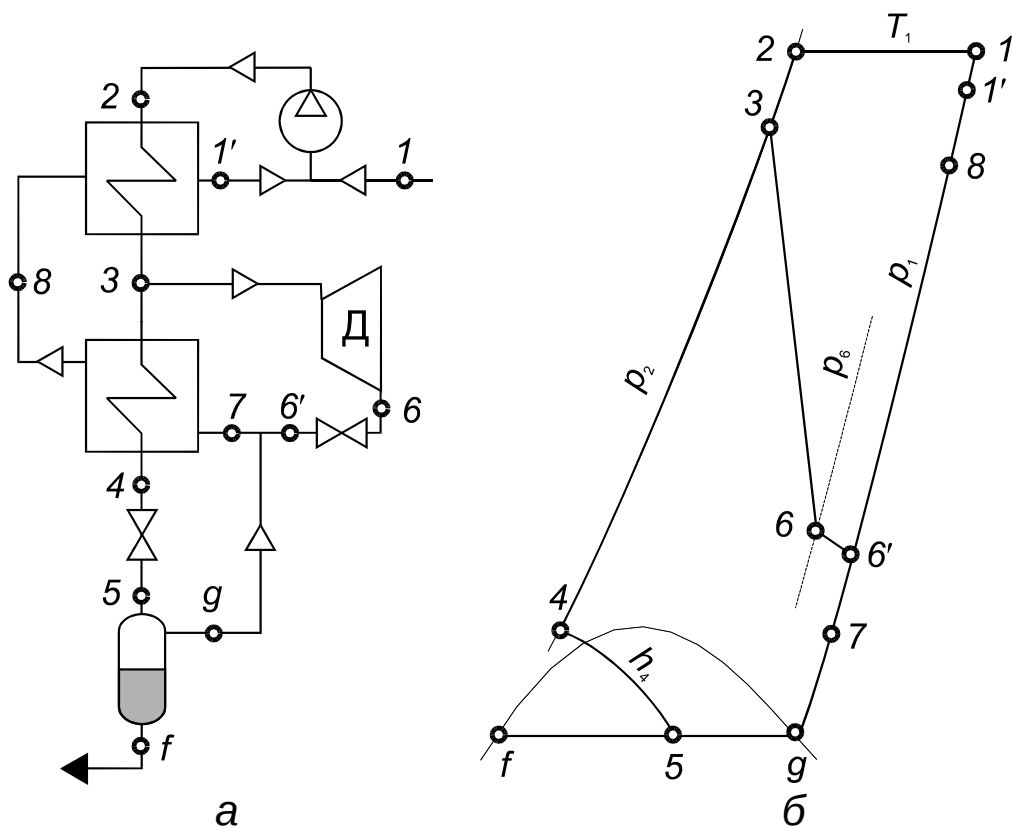


Рис. 2.9. Принципова схема (а) та цикл у діаграмі $T-s$ (б) системи зрідження Капіці

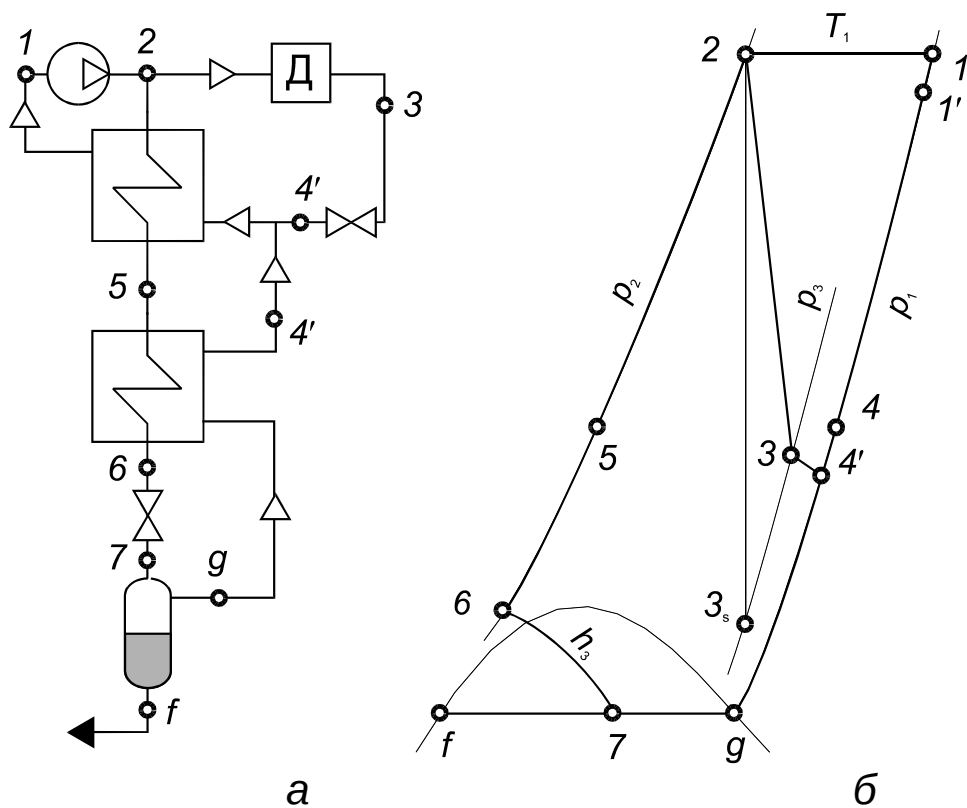


Рис. 2.10. Принципова схема (а) та цикл у діаграмі $T-s$ (б) системи зрідження Гейландта

Детандерна система зрідження газів Клода двох тисків

(рис. 2.11) має особливості. У ній до високого тиску стискається лише дросельний потік газу, а детандерний — до нижчого, проміжного тиску. Позитивним наслідком цього є зменшення питомої роботи на одиницю зрідженого газу.

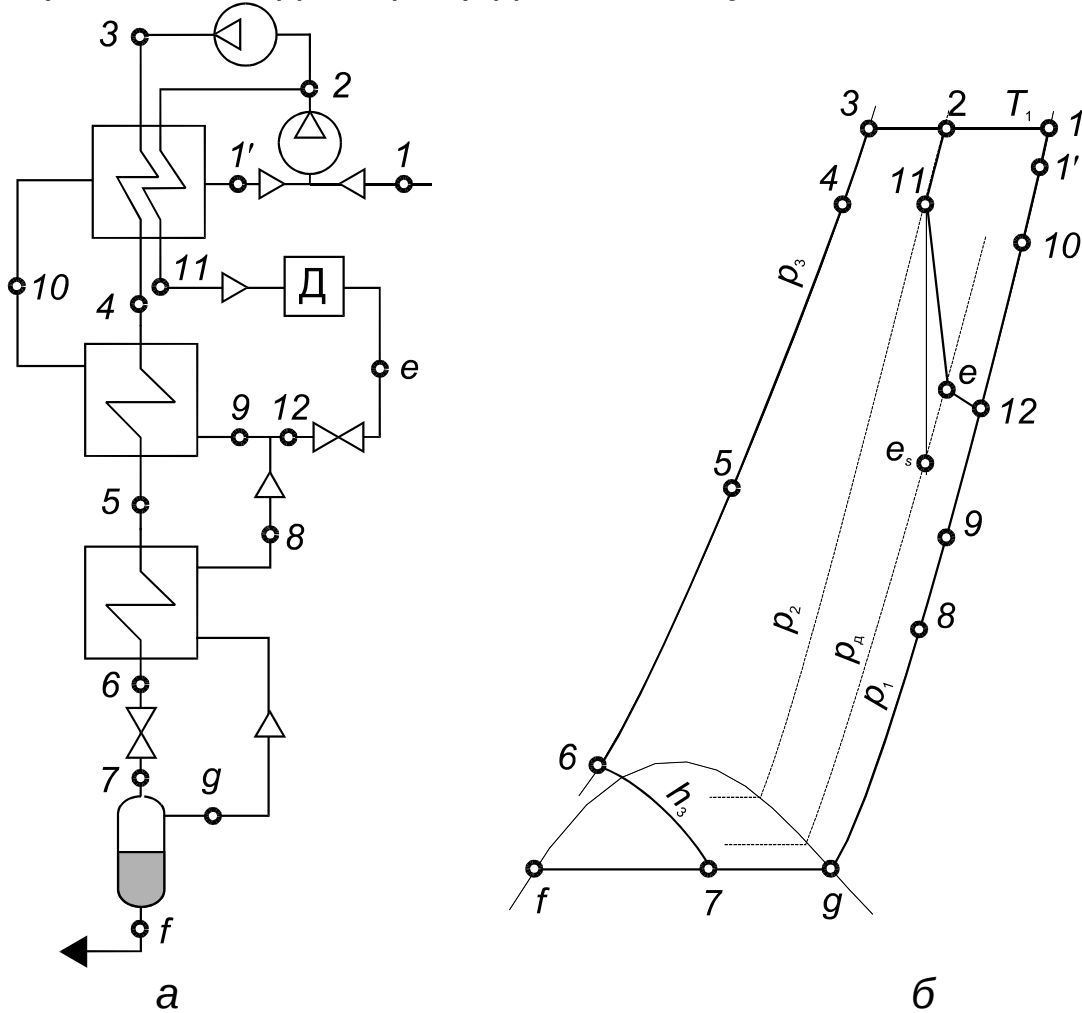


Рис. 2.11. Принципова схема (а) та цикл у діаграмі $T-s$ (б) детандерної системи зрідження Клода двох тисків

Порівняння показників ефективності різних систем зрідження для різних значень ізотермічного ККД компресора η_T , адіабатичного ККД детандера η_S та механічного ККД η_M подано у табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Порівняння ефективності систем зрідження повітря ($p_1 = 101,3$ кПа, $T_1 = 300$ К)

Система зрідження та її параметри	Вихід зрідженого газу y	Питома робота l , кДж/кг	Термодинамічний ККД η_t
Ідеальна система зрідження	1	738,9	1
Система з одноразовим дроселюванням:			
$p_2 = 20,27$ МПа, $\eta_T = 100$ %, $\varepsilon = 1$	0,079	5739	0,129
$p_2 = 20,27$ МПа, $\eta_T = 70$ %, $\varepsilon = 0,965$	0,062	10573	0,07
Система з попереднім охолодженням ($T_3 = 238$ К)			
$p_2 = 20,27$ МПа, $\eta_T = 100$ %, $\varepsilon = 1$	0,158	2928	0,251
$p_2 = 20,27$ МПа, $\eta_T = 70$ %, $\varepsilon = 0,965$	0,143	4691	0,158
Система з дворазовим дроселюванням:			
$p_2 = 6,08$ МПа, $p_3 = 20,27$ МПа, $i = 0.8$, $\eta_T = 100$ %, $\varepsilon = 1$	0,057	3056	0,242
$p_2 = 6,08$ МПа, $p_3 = 20,27$ МПа, $i = 0.8$, $\eta_T = 70$ %, $\varepsilon = 0.965$	0,039	6535	0,113
Те саме, з попереднім охолодженням до 228 К	—	3582	0,201
Детандерна система Клода			
$p_2 = 4,05$ МПа, $x = 0,7$, $\eta_T = \eta_s = 100$ %, $\varepsilon = 1$	0,262	815	0,907
$p_2 = 4,05$ МПа, $x = 0,7$, $\eta_T = 70$ %, $\eta_s = 80$ %, $\eta_m = 90$ %, $\varepsilon = 0,965$	0,198	1906	0,388
Система Гейландта			
$p_2 = 20,27$ МПа, $x = 0,6$, $\eta_T = \eta_s = 100$ %, $\varepsilon = 1$	0,377	873	0,846
$p_2 = 20,27$ МПа, $x = 0,6$, $\eta_T = 70$ %, $\eta_s = 80$ %, $\eta_m = 90$ %, $\varepsilon = 0,965$	0,305	1839	0,402
Каскадна система	—	3526	0,221

The diagram illustrates a three-stage heat exchanger system. Three heat exchangers, labeled T1, T2, and T3, are arranged in series. A primary fluid flows from left to right through these stages. Two cooling circuits, C1 and C2, are used to cool the primary fluid between stages. Circuit C1 cools the fluid between T1 and T2, and circuit C2 cools the fluid between T2 and T3. Each cooling circuit consists of a pump, a heat exchanger (labeled X), and a storage tank. The fluid from the storage tanks is pumped back into the main line. Additionally, there is a pre-cooler at the very beginning, which is cooled by a separate pump and heat exchanger. The final output of the system is a fluid at temperature $3\pi\Gamma$ and flow rate f .

Охолоджувальний потік природного газу стискається у компресорі, після чого охолоджується і частково зріджується у холодильнику Х. Газорідинна суміш надходить на сепаратор фаз С1, рідина з якого (вона збагачена пропаном) дроселюється і змішується зі зворотним газовим потоком, який надходить у трипотоковий теплообмінник Т1. Пара із сепаратора С1 частково зріджується у теплообміннику Т1 і надходить на другий сепаратор фаз С2. Рідина із сепаратора С2, збагачена етаном, розширюється у дроселі та подається на трипотоковий теплообмінник Т2. Пара із сепаратора С2 частково конденсується у теплообмінниках Т2, Т3. У цій точці потік складається переважно

з метану. Він дроселюється і по чергово проходить через теплообмінники Т3, Т2, Т1 для їх охолодження. Основний (зріджуваний) потік газу після стиснення проходить по чергово теплообмінники Т1, Т2, Т3, зріджується, дроселюється до тиску зберігання і надходить до збірника зрідженого природного газу ЗПГ.

2.2.3. Системи зрідження водню, гелію та неону

Для водню, гелію та неону системи без попереднього охолодження не працюють, оскільки максимальна температура інверсії цих газів нижча за кімнатну. Отже, під час дроселювання цих газів за кімнатної температури відбуватиметься не охолодження, а нагрівання. Тому систему без попереднього охолодження неможливо буде запустити, адже потік низького тиску в теплообміннику матиме вищу температуру і температура стисненого газу буде зростати. З іншого боку, ентальпія водню гелію та неону при стисканні зростає ($h_2 > h_1$). Якщо визначити вихід зрідженого водню у системі з одноразовим дроселюванням за формулою (2.5), то він буде від'ємним. Теплоти, відібраної холодним потоком низького тиску, буде недостатньо для охолодження потоку високого тиску.

Ці обставини потребують створення специфічних систем. Для зрідження водню, гелію та неону використовують детандерні системи і системи з одноразовим дроселюванням та попереднім охолодженням. Однією з перших систем зрідження водню була система періодичної дії Дж. Дьюара (рис. 2.13), а для зрідження гелію — система Х. Камерлінг-Оннеса, які за принципом дії подібні до системи зрідження повітря Лінде — Хемпсона з попереднім охолодженням.

Для попереднього охолодження у цих системах найчастіше використовують ванни з кріорідинами. Стиснений водень (неон, гелій), проходячи через змійовик, що розміщується у ванні, охолоджується до температури, нижчої за температуру інверсії, а потім дроселюється.

Для водню найефективнішим виявилось попереднє охолодження газу, що має тиск 15 МПа, зрідженим повітрям, яке кипить за зниженого тиску (температура становить близько 70 К). Для гелію максимальна ефективність досягалася за тиску 3 МПа,

а температура попереднього охолодження (14 K) підтримувалася за рахунок кипіння зрідженого водню (також за зниженого тиску).

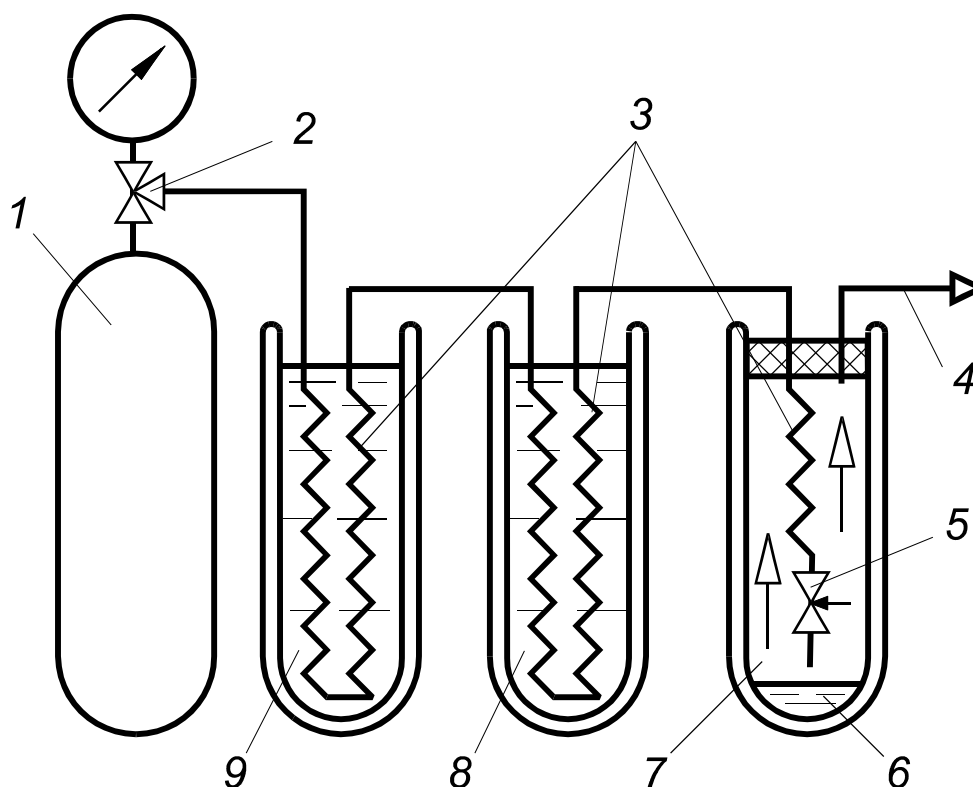


Рис. 2.13. Зріджувач водню Дьюара:

1 — стиснений водень; 2 — вхід газоподібного водню; 3 — змістовики теплообмінники; 4 — вихід газоподібного водню; 5 — дросель; 6 — зріджений водень; 7 — збірник зрідженого водню; 8 — зріджене повітря; 9 — вуглекислота

Використовують також комбіновані системи з ваннами та теплообмінниками (рис. 2.14).

У **системі зрідження водню Лінде-Хемпсона** потік стисненого газу проходить по чергово теплообмінник Т1, ванну В1, у якій зріджений азот кипить за атмосферного тиску (водень можна охолодити до 80 K), теплообмінник Т2, ванну В2, у якій азот кипить під вакуумом (водень можна охолодити до 65 K), та теплообмінник Т3. Така організація охолодження дає змогу відвести певну кількість теплоти попереднього охолодження на вищий температурний рівень, зменшивши сумарну витрату енергії. Для гелію, що має температуру інверсії близько 40 K, у першій ванні охолодження здійснюють рідким азотом під вакуумом, а у другій — киплячим зрідженим воднем (14–20 K). Для

потужних систем замість ванн зі зрідженим азотом та воднем використовують кріорефрижератори.

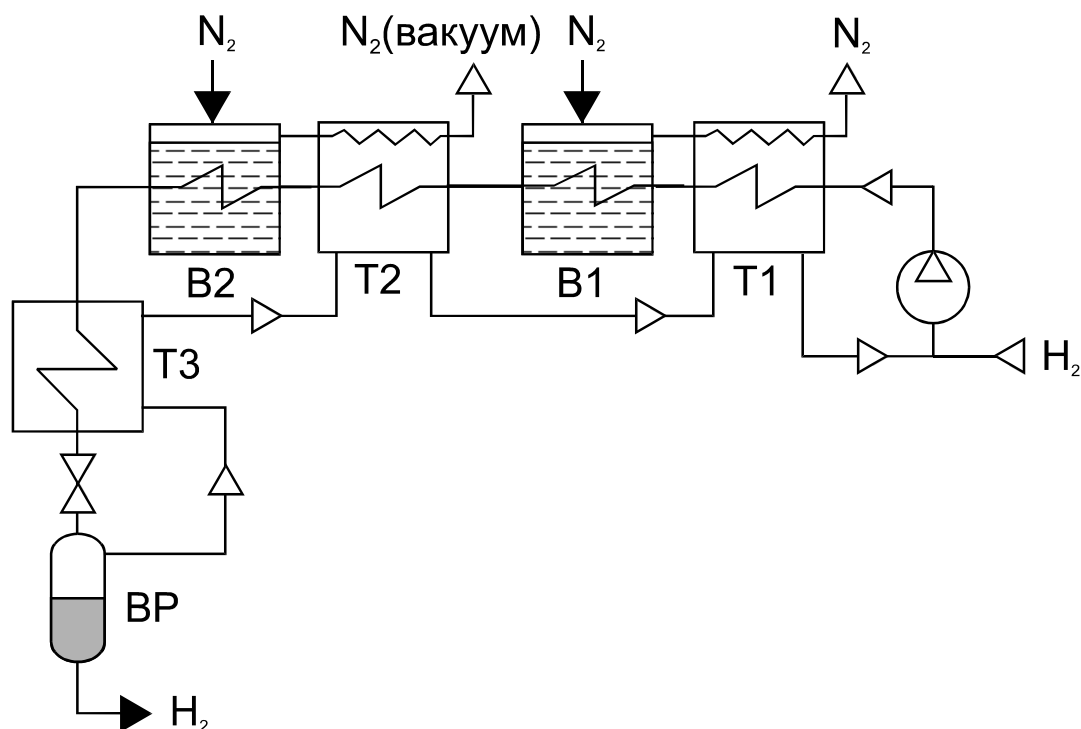


Рис.2.14. Система зрідження водню Лінде—Хемпсона з одноразовим дроселюванням та попереднім охолодженням зрідженим азотом

Основним елементом **системи зрідження водню з гелієвим рефрижератором** є гелієвий кріорефрижератор з детандером та попереднім охолодженням гелію у ванні зі зрідженим азотом. Зріджений азот також використовують для попереднього охолодження водню та очищення його від домішок водяної пари, CO_2 та метану. Стиснений та охолоджений гелій після розширення у детандері охолоджується до температури 10–20 K (при цьому залишаючись газоподібним) і охолоджує у теплообміннику водень, що при цьому конденсується. Перевагою цієї системи є порівняно низькі тиски водню (300–800 кПа), що підвищує безпечність експлуатації установки, а недоліком — підвищена складність.

Слід зазначити, що установки для зрідження водню містять реактор для проведення орто-параконверсії (див. п.1.4).

Для зрідження гелію на початку ХХ ст. використовували системи з одноразовим дроселюванням та попереднім охолодженням зрідженим воднем. Проте термодинамічні

показники цих установок були невисокі через низьку температуру зрідження гелію. Нині використовують інші системи.

Система зрідження гелію Коллінза (рис. 2.15) — вдосконалена детандерна система зрідження, в якій використовується від двох до п'яти детандерів залежно від тиску гелію після компресора. Це дає змогу підвищити вихід зрідженого газу. Для цієї системи наявність попереднього охолодження (для зрідження водню — зрідженим азотом, для зрідження гелію — зрідженим воднем) не обов'язкова, хоча і бажана. За допомогою попереднього охолодження можна збільшити вихід зрідженого гелію майже втричі, а також вдвічі скоротити тривалість заохолоджування установки.

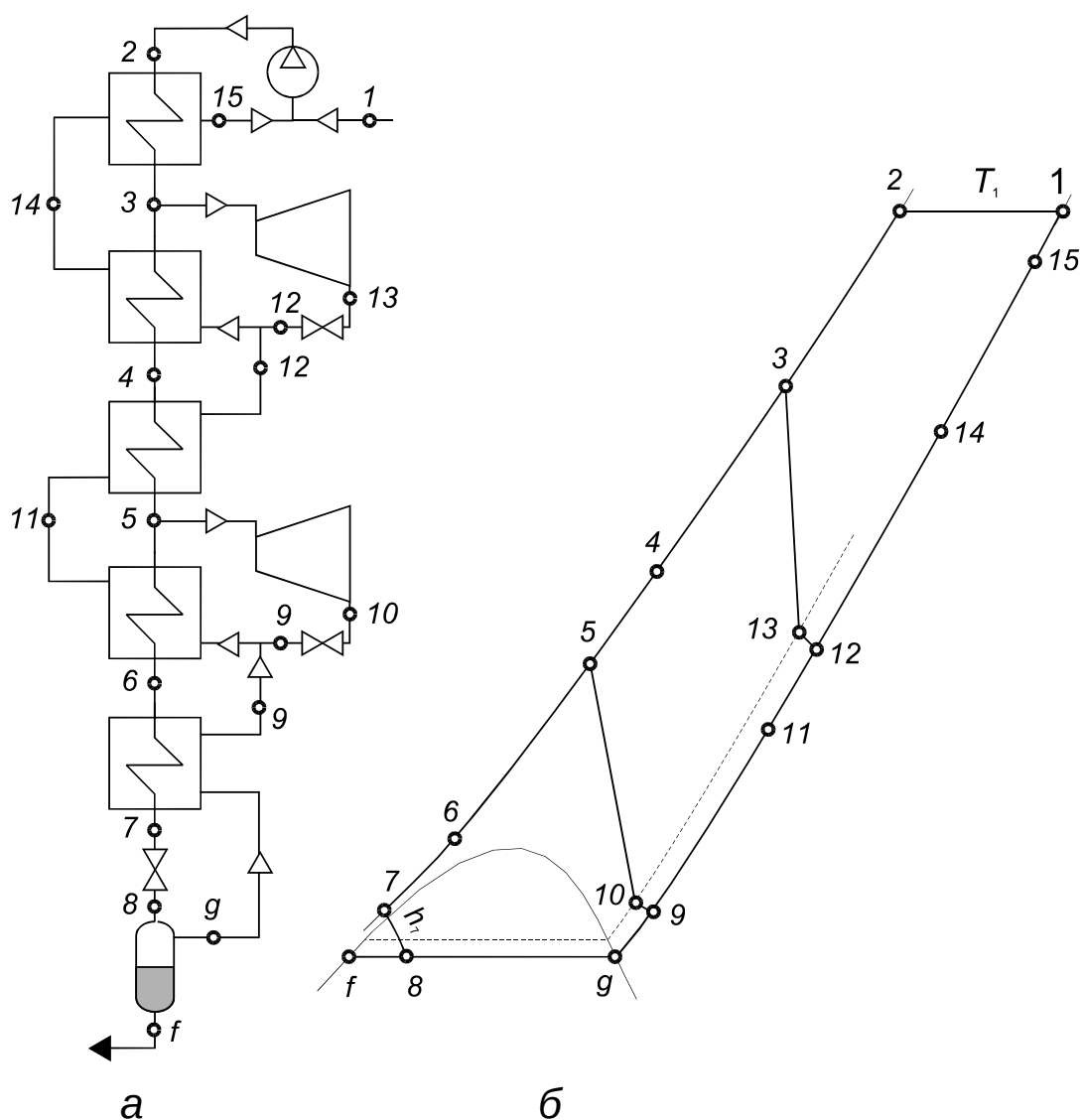


Рис. 2.15. Схема (а) та цикл (б) установки зрідження гелію Коллінза

Зріджувач гелію Саймона (рис. 2.16) призначений для отримання зрідженого гелію у невеликій кількості. У ньому використовують адіабатичне розширення сильно стисненого газу. Цей метод підходить для зрідження гелію, бо завдяки низьким робочим температурам (від 11 К перед розширенням до 4 К після розширення) теплоємність посудини набагато менша порівняно з теплоємністю газу.

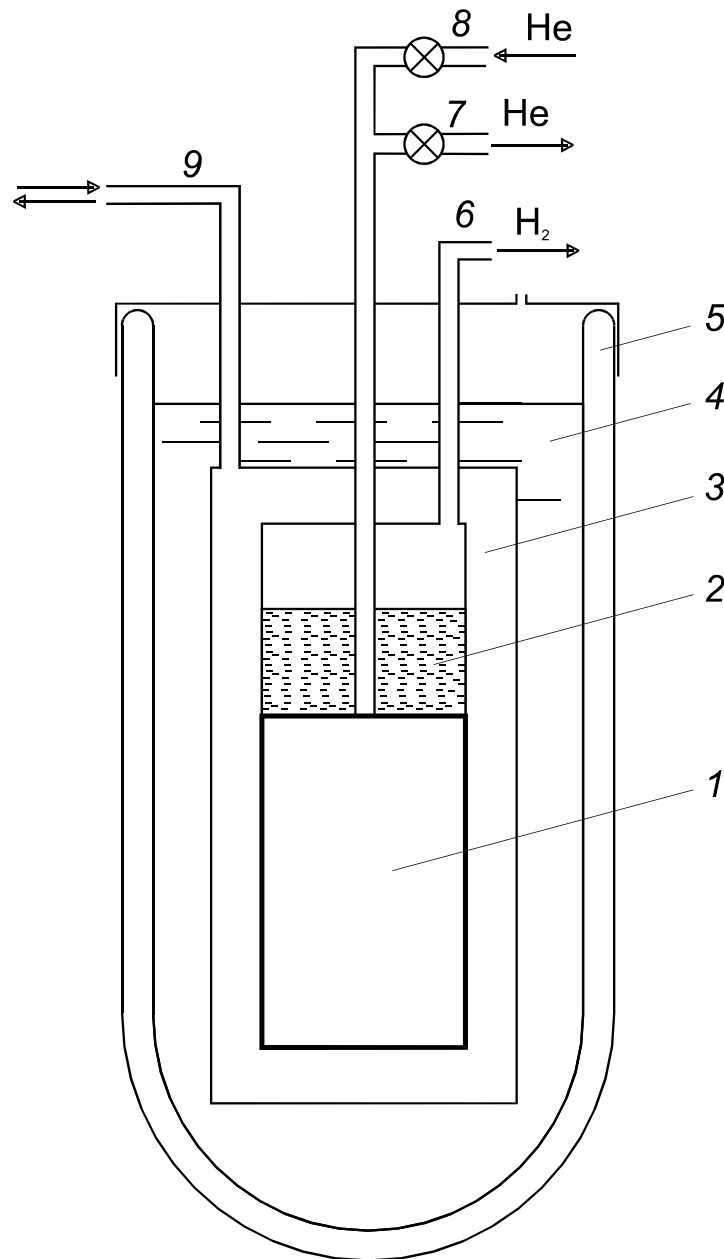


Рис. 2.16. Схема зріджувача гелію Саймона:

1 — посудина, заповнена стисненим до 15 МПа гелієм; 2 — посудина зі зрідженим воднем; 3 — вакуумна оболонка; 4 — зріджений азот; 5 — посудина Дьюара; 6, 7, 8, 9 — трубопроводи

Процес зрідження у системі Саймона відбувається так:

1) газоподібний гелій під тиском близько 15 МПа за температури довкілля через трубопровід 8 (див. рис. 2.16) нагнітається до товстостінної мідної посудини 1;

2) зріджений азот подається до посудини Дьюара 5 і вся система охолоджується до 77 К (при цьому вакуумна оболонка 3 заповнена газоподібним гелієм за атмосферного тиску, що є теплообмінним середовищем між зрідженим азотом та внутрішніми посудинами);

3) газоподібний гелій з вакуумної оболонки 3 відсмоктують вакуум-насосом через трубопровід 9, завдяки чому внутрішні посудини теплоізолюються від довкілля;

4) до водневої внутрішньої посудини 2 заливають зріджений водень, охолоджуючи посудину 1 з гелієм до 20,4 К;

5) пару водню відсмоктують вакуум-насосом через трубопровід 6, знижуючи тиск приблизно до 0,23 кПа. При цьому водень кипить за температури, що знижується, доти, доки не почнеться його затверднення, після чого водень сублімується (кількість водню підбирають таким чином, щоб він повністю сублімувався). Під час кипіння та сублімації водень відводить теплоту від посудини з гелієм 1, за рахунок чого вона охолоджується приблизно до 10 К і стає теплоізованою за цієї температури завдяки повній сублімації водню;

6) стиснений гелій у газоподібному стані випускається через вузький трубопровід 7 у газгольдер, що перебуває за кімнатної температури. При розширенні гелій зріджується і рідина приблизно на 70–90 % заповнює посудину 1.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Що таке система зрідження? Якими показниками характеризується її ефективність?

2. Накресліть та опишіть схему та цикл простої системи зрідження газів з одноразовим дроселюванням (система Лінде — Хемпсона). Як визначити показники ефективності для цієї системи?

3. Накресліть та опишіть схему та цикл системи зрідження газів з подвійним дроселюванням. Наведіть її переваги порівняно із системою з одноразовим дроселюванням.

4. Накресліть та опишіть схему та цикл системи зрідження газів з одноразовим дроселюванням та попереднім охолодженням. Як визначити показники ефективності для цієї системи?

5. Накресліть та опишіть схему та цикл каскадної системи зрідження газів. Наведіть її переваги та недоліки порівняно з іншими системами зрідження.

6. Накресліть та опишіть схему та цикл детандерної системи зрідження газів. У чому її переваги порівняно з іншими системами зрідження? Як визначити показники ефективності для цієї системи?

7. Опишіть схеми систем зрідження газів Капіці і Гейландта. У чому їхні переваги порівняно із системою Клода?

8. Опишіть схему детандерної системи зрідження двох тисків. У чому полягають її переваги?

7. Опишіть систему зрідження природного газу.

8. З яких причин проста система з одноразовим дроселюванням не працюватиме для водню, гелію та неону?

9. Накресліть та опишіть схему системи зрідження водню Лінде — Хемпсона з попереднім охолодженням зрідженим азотом.

10. Охарактеризуйте схему системи зрідження водню з гелієвим рефрижератором.

11. Наведіть схему системи зрідження гелію Коллінза.

12. Наведіть схему системи зрідження гелію Саймона та опишіть процес її роботи.

2.3. Компоненти систем зрідження

2.3.1. Теплообмінники

У системах зрідження теплообмінники виконують функцію регенерації теплоти. Теплота передається від потоку високого тиску до потоку низького тиску. Характерні особливості кріогенних теплообмінників, що зумовлюють конструкції та методики розрахунку:

- малий температурний напір між середовищами (інколи до 1 К);

- значно змінюються теплофізичні властивості теплоносіїв у межах теплообмінника (особливо поблизу кривих насичення та у критичній зоні);

- на ефективність теплообмінників істотно впливають вторинні ефекти, зумовлені нерівномірністю розподілу теплоносіїв за перерізом та поздовжньою теплопровідністю конструкції.

Для теплообмінників, що працюють у області кріогенних температур, важливо зменшити до мінімуму теплонадходження з довкілля, адже відведення теплоти з низьких температурних рівнів потребує великої кількості енергії. Тому істотною вимогою до них є компактність. З іншого боку, теплообмінники працюють на потоках газу високого тиску, отже повинні мати підвищену міцність. З огляду на це, у невеликих лабораторних кріогенних установках набули поширення змійовикові теплообмінники.

Однотрубний теплообмінник Лінде (рис. 2.17, а) має найпростішу конструкцію — труба в трубі. У внутрішній трубі проходить теплий газ високого тиску, між трубами — холодний газ низького тиску. Для компактності труби скручені у змійовик, який теплоізовано. Щоб підвищити ефективність теплообміну, на внутрішню трубу навивають дротяний джгут (рис. 2.17, б), що працює як турбулізатор потоку низького тиску, а також як оребрення (навіть якщо дріт не припаювати, то за рахунок пружної деформації під час навивання забезпечується досить щільний його контакт з трубкою). Для поліпшення теплообміну використовують оребрення з боку меншого коефіцієнта тепловіддачі, а у разі, коли обидва коефіцієнти малі, для підвищення ефективності та компактності теплообмінника застосовують двобічне оребрення. Існує велика кількість способів оребрення: спіральне одно- та багатозахідне (зі стрічки чи дроту),

поздовжні ребра, круглі чи прямокутні поперечні ребра. Використовують труби з міді чи алюмінієвих сплавів з поперечними спіральними ребрами, виготовлені способом холодного прокатування

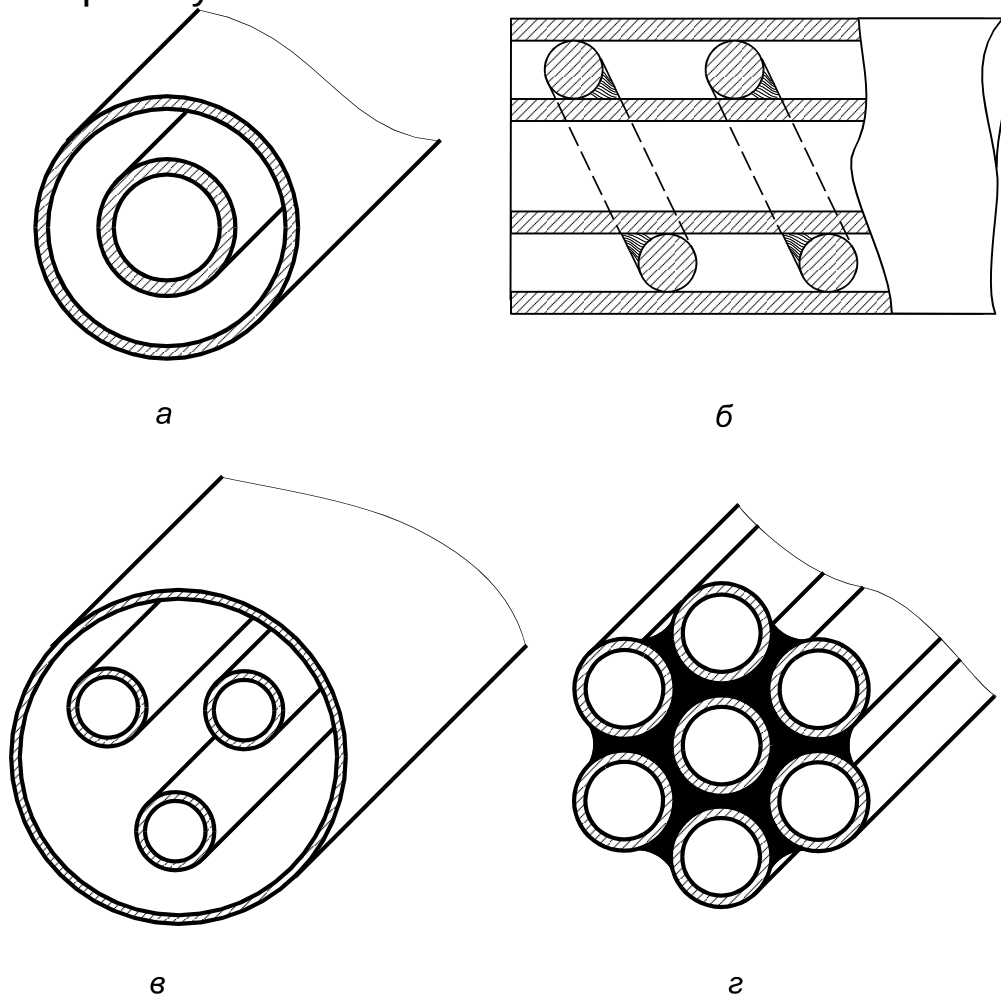


Рис. 2.17. Конструкції змійовиків кріогенних теплообмінників

Багатотрубні теплообмінники, через які рухається три і більше потоків, є у багатьох кріогенних системах. Вони мають конструкцію з кількох труб, розташованих у спільній трубі-кожусі (рис. 2.17, в), або пучка трубок, спаяних методом занурювального паяння (рис. 2.17, г). Для компактності подібні теплообмінники також скручують у змійовик і теплоізольовують.

Для великих кріогенних систем використовують **теплообмінник Джіока-Хемпсона**: кілька змійовиків малого діаметра (потік високого тиску), намотані навколо циліндричного осердя, що перебуває у корпусі. Потік низького тиску проходить у

просторі між циліндром та корпусом, а потік високого тиску — у змійовиках.

Пластинчасто-ребристі теплообмінники (рис. 2.18) виготовляють, спаюючи плоскі та гофровані (прямими чи хвилястими гофрами) пластини з алюмінієвих сплавів. Кількість шарів пластин може бути довільною. Така конструкція дає змогу організувати прямотечію, протитечію, поперечну та змішану течії. Найчастіше використовують протитечійні схеми як найефективніші з погляду теплообміну. Такі теплообмінники мають малу масу, дають змогу організувати теплообмін між кількома потоками речовини. Важливою перевагою пластинчасто-ребристих теплообмінників є їх компактність: в 1 м^3 об'єму теплообмінника можна розташувати $1500\text{--}2500 \text{ м}^2$ площі теплообмінної поверхні.

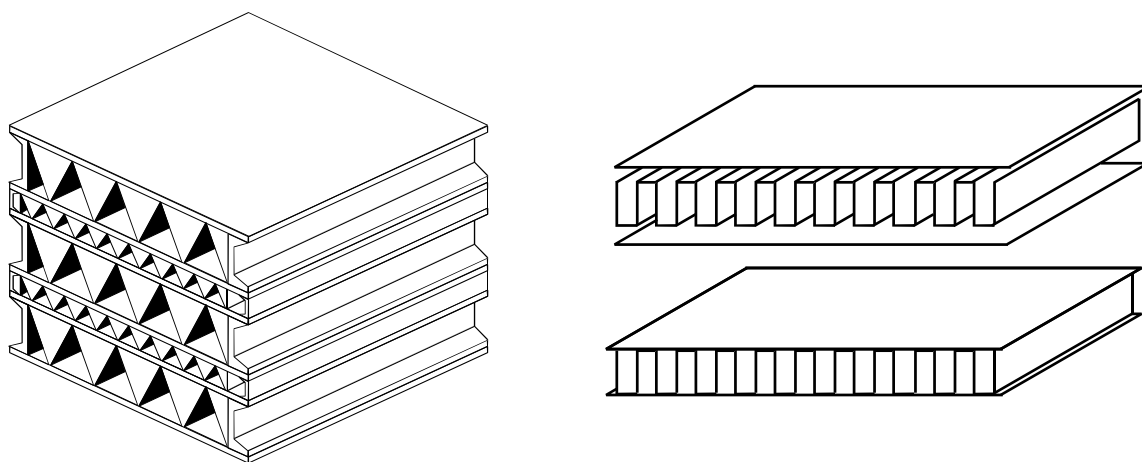


Рис. 2.18. Конструкції пластинчасто-ребристих теплообмінників

Недоліком пластинчасто-ребристих теплообмінників є порівняно мала міцність (граничний тиск становить $2\text{--}3 \text{ МПа}$).

Шаруваті теплообмінники також подібні за конструкцією. Вони виготовлені з перфорованих металевих пластин або сіток, які складають у пакет (блок), чергуючи зі склопаперовими чи фторопластовими прокладками, в яких пробивають отвори, створюючи канали для проходження газових потоків.

Регенеративні теплообмінники (регенератори) також використовують у кріогенних установках. У цих теплообмінниках теплоакумуюча маса насадки по чергою омивається теплим та холодним потоками газів. У регенераторах установок розділення повітря потік повітря не лише охолоджується, а й очищується від водяної пари та діоксиду вуглецю. Для забезпечення

безперервного процесу слід використовувати не менш як два регенератори. Як насадки найчастіше застосовують диски з гофрованої алюмінієвої стрічки або шар шматків базальту чи кварциту розміром 4–14 мм. В окремих випадках, якщо потрібна дуже розвинена поверхня теплообміну, насадку виготовляють у вигляді вати з мідного, латунного чи бронзового дроту діаметром 0,01–0,03 мм.

Ефективність теплообмінника

$$\varepsilon = Q/Q_{\max}, \quad (2.15)$$

де Q , $Q_{\max}$ — відповідно дійсна і максимально можлива кількість теплоти, що передається у теплообміннику за певних умов.

Зі зниженням ефективності теплообмінника зростає значення недорекуперації (див. п.1.2.2).

Як уже зазначалося, ефективність теплообмінника істотно впливає на ефективність системи в цілому, що ілюструє рис. 2.19.

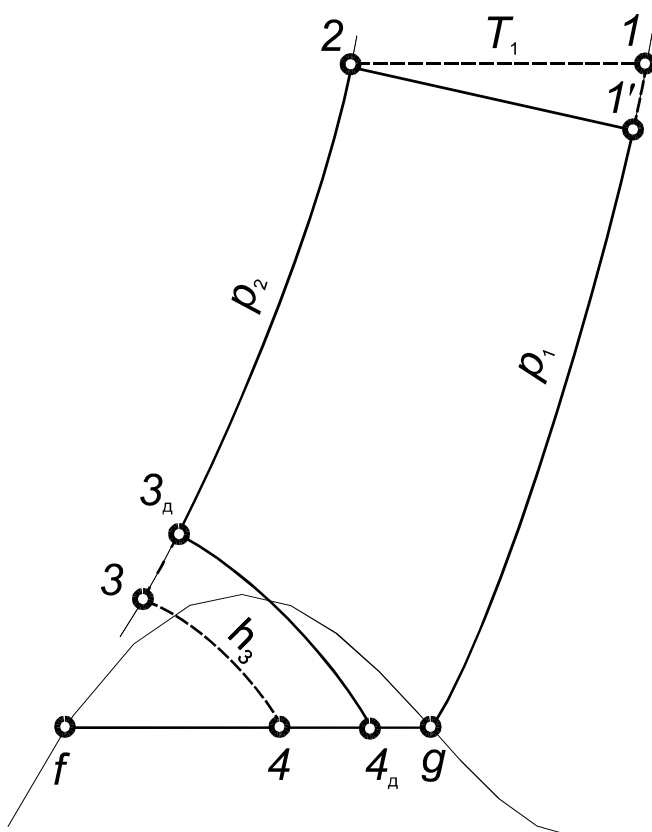


Рис. 2.19. Вплив ефективності теплообмінника на вихід зрідженого газу

Якщо порівняти цикл $1-2-3-4-g-1$ системи з ідеальним теплообмінником ($\varepsilon = 1$) та цикл $1'-2-3_d-4_d-g-1'$ системи з дійсним теплообмінником, то можна помітити, що:

1) ідеальний процес охолодження у теплообміннику відбувається від точки 2 до точки 3, а дійсний (за рахунок меншої кількості переданої теплоти) — до точки 3_д. Температура та питома ентальпія газу в точці 3_д будуть вищими ніж у точці 3;

2) питома ентальпія газу в точці 4_д, що характеризує параметри газу після дроселювання (ізоентальпійний процес), також буде вищою. Отже вміст рідини у газорідинній суміші порівняно з точкою 4 (ідеальна система) буде меншим. Відповідно вихід зрідженого газу для реальної системи буде меншим, ніж для ідеальної:

$$y = \frac{(h_1 - h_2) - (1 - \varepsilon)(h_1 - h_g)}{(h_1 - h_f) - (1 - \varepsilon)(h_1 - h_g)}, \quad (2.16)$$

а питома витрата роботи на одиницю стисненого газу буде більшою на

$$\Delta l_0 = (1 - \varepsilon)(h_1 - h_g). \quad (2.17)$$

Теплонадходження з доквілля до теплообмінника та елементів установки також підвищують питому роботу, зменшуючи вихід зрідженого газу:

$$y = \frac{h_1 - h_2 - Q / m}{h_1 - h_f}, \quad (2.18)$$

де Q — теплонадходження з доквілля, Вт; m — продуктивність системи за стисненим газом, кг/с.

Особливо значний вплив теплонадходжень спостерігається у малих установках, де питомі площі контакту обладнання з доквіллям на одиницю маси газу порівняно великі.

2.3.2. Компресори і детандери

Компресори кріогенних систем мають певні особливості порівняно з компресорами холодильних машин:

високий ступінь стиснення газу (може перевищувати 200);

високі кінцеві тиски стиснення (15–20 МПа);

потреба у високих об'ємних витратах стиснутого газу на першому ступені;

температура початку стискання близька до кімнатної;

неприпустиме потрапляння мастила до стиснутого газу.

Виходячи з цих особливостей, використовують багатоступеневі компресори з водяним чи повітряним охолодженням. Це дає змогу наблизити процес стиснення до ізотермічного. На першому ступені доцільно використовувати турбокомпресори, що можуть забезпечити високі об'ємні витрати, хоч і не дають високих ступенів стиснення. На подальших ступенях, коли тиск газу зростає, а об'єм відповідно зменшується, використовують поршневі компресори. Для газів, що мають високу плинність (наприклад, гелію), з'являються підвищені вимоги щодо щільності, тому поршневі компресори використовують і на першому ступені, а для розширення застосовують поршневі детандери. Для запобігання потраплянню мастила до газу призначені машини, що працюють без рідких мастил (з використанням сухих антифрикційних матеріалів або незмащуваних лабіринтних чи щілинних ущільнень), проте незмащовані машини значно дорожчі. У разі застосування рідких мастил після компресора обов'язково встановлюють систему очищення газу від мастила (мастильні фільтри).

Стиснення водню, гелію, а також продукційних азоту, аргону та кисню здійснюють за допомогою спеціальних компресорів. Так, особливістю кисневих компресорів є повна відсутність мастила, а матеріали для їх виготовлення не повинні горіти у середовищі кисню.

Поршневі детандери та турбодетандери використовують для розширення газу з отриманням зовнішньої роботи. У детандерах застосовують різні способи гальмування для використання роботи газу, що розширюється. Спосіб гальмування вибирають насамперед з міркувань отримуваної потужності. Так, на великих установках застосовують найекономічніший спосіб — гальмування асинхронним електрогенератором з виробленням електроенергії, що повертається до мережі. Менш поширені установки (як правило малої потужності) з газовим та мастильним гальмуванням, енергія в яких розсіюється і корисно не використовується.

Особливістю роботи кріогенних детандерів є те, що наприкінці розширення газ має температуру 50–100 K, що унеможлиблює використання традиційних мастил. У перших детандерах, розроблених Ж. Клодом, були спроби змащувати

пару тертя зрідженим повітрям, проте це значно підвищувало теплообмін між довкіллям та газом, тому від цієї конструкції відмовились, і у подальших конструкціях Ж. Клод використовував шкіряні манжети без змащування.

П. Гейландту вдалося значно підвищити ефективність поршневого детандера за рахунок використання тонкостінної проставки (рис. 2.20). Циліндр детандера був подовжений, а над поршнем 3 були розташовані проміжний поршень 2 і тонкостінна проставка 1, що не торкалася стінок циліндра. Це дало змогу, по-перше, забезпечити роботу ущільнювального поршня 3 за кімнатної температури (а отже, використати традиційні мастила), а по-друге — завдяки проставці забезпечити відведення енергії тертя поршнів 2 і 3 через циліндр назовні, а не до газу, що розширюється.

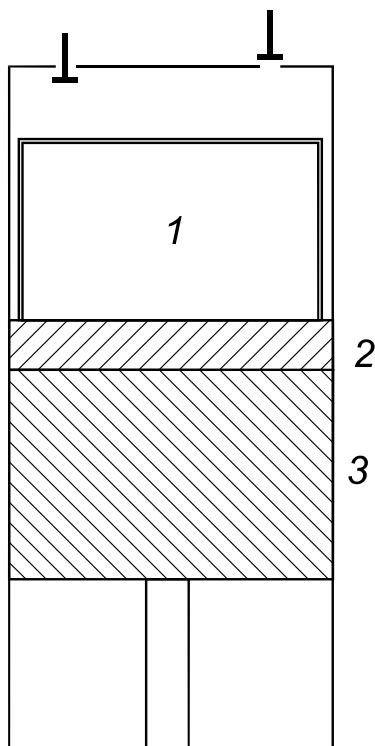


Рис. 2.20. Детандер Гейландта

1 — тонкостінна проставка з низькою теплопровідністю; 2 — проміжний поршень; 3 — ущільнювальний поршень

Турбодетандери — це турбіни з активними та реактивними ступенями, об'єднані з модулем використання роботи детандера — гальмівним модулем. Як гальмівний модуль використовують відцентровий компресор (для стиснення газу) або

електрогенератор (для вироблення електроенергії). Для досягнення потрібної частоти обертання генератора призначений редуктор. Діаметр робочих коліс турбодетандерів, які застосовують у кріогенних установках, становить від 36 до 525 мм. Для опор детандера використовують підшипники з примусовим змащуванням, а для швидкохідних — газостатичні підшипники, до яких подають газ під високим тиском.

В ідеальних детандерах газ розширюється ізоентропійно. Питома робота ізоентропійного розширення газу

$$I = \frac{kRT_1}{k-1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]. \quad (2.19)$$

В ідеальному компресорі газ стискається ізотермічно. Питома робота ізотермічного стиснення газу

$$I = RT_1 \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right). \quad (2.20)$$

Реальні машини порівняно з ідеальними мають додаткові втрати.

Втрати у поршневих машинах:

1. *Втрати у вхідному та вихідному клапанах* — це втрати тиску на подолання гідравлічного опору каналу клапана. Унаслідок цього збільшується потрібний ступінь стиснення у компресорі або зменшується робоча різниця тисків у детандері. Крім того, розширення газу у каналі клапана відбувається не ізоентропійно, а ізоентальпійно, що підвищує кінцеву температуру та ентальпію газу після розширення у детандері та зменшує корисну роботу детандера.

2. *Втрати від неповного розширення* спричинені тим, що випускний клапан відкривається до досягнення поршнем мертвої точки (раннє відсікання). Для поршневих детандерів це один із способів регулювання, бо на останніх 10 % ходу поршня роботи отримують мало (відношення p_2/p_1 мінімальне), а втрати на тертя та теплонадходження — найбільші). Наслідком раннього відсікання є підвищення температури та ентальпії розширеного

газу та відповідне недовиконання роботи порівняно з ідеальним детандером.

3. *Теплонадходження до системи.* Негативний вплив теплонадходжень на ефективність кріогенної системи вже розглядався у п. 1.2.2. Теплонадходження підвищують кінцеву ентальпію газу після розширення у детандері.

4. *Тертя поршня.* Частина енергії, що докладається у компресорі або виділяється у детандері, витрачається на подолання тертя у парі “поршень-циліндр”. Ці втрати залежать від зазору між поршнем та цилиндром, матеріалів, з яких вони виготовлені тощо. Таким чином, збільшується потрібна робота компресора та зменшується корисна робота детандера. Втрати на тертя переходять до робочого тіла у вигляді теплоти, що не вигідно як для компресорів, так і для детандерів.

Втрати у турбомашинах:

1. *Вхідні втрати тиску,* тобто втрати тиску газу у вхідному каналі турбодетандера (подібно до втрат у вхідному клапані поршневого детандера) зменшують його корисну роботу.

2. *Тертя у дисках.* Частина енергії витрачається на подолання тертя між газом і ротором турбіни. Це призводить до зменшення корисної роботи детандера та зростання потрібної роботи на стискання у компресорі.

3. *Втрати у робочому колесі* виникають унаслідок руху газу в міжлопаткових каналах турбіни, залежать від кута нахилу лопаток, швидкості потоку, типу турбіни.

4. *Вихідні втрати* спричинені тим, що потік газу на виході з турбіни має певну ненульову швидкість, а отже, і кінетичну енергію, що розсіюється, перетворюючись на теплову, при гальмуванні потоку.

Усі ці втрати враховують за допомогою коефіцієнтів корисної дії (ККД), що визначають експериментальним способом.

1. Ізотермічний ККД компресора — відношення роботи ідеального (ізотермічного) компресора до роботи реального компресора, визначеної з індикаторної діаграми:

$$\eta_T = \frac{I_{T=\text{const}}}{I_{\text{indicat}}} . \quad (2.21)$$

Для поршневих компресорів і для турбокомпресорів рекомендується брати $\eta_T = 0,75 \dots 0,90$.

2. Адіабатичний ККД детандера — відношення різниць ентальпій газу до і після розширення у реальному та ідеальному (ізоентропійному) детандерах:

$$\eta_s = \frac{h_1 - h_2}{(h_1 - h_2)_{s=\text{const}}} . \quad (2.22)$$

Для поршневих детандерів $\eta_s = 0,75 \dots 0,85$, для турбодетандерів $\eta_s = 0,7 \dots 0,85$.

3. Механічний ККД компресора — відношення роботи компресора за індикаторною діаграмою до дійсної роботи компресора

$$\eta_{\text{м.к}} = l_{\text{indicat}} / l_{\text{дійсн}} . \quad (2.23)$$

4. Механічний ККД детандера

$$\eta_{\text{м.д}} = l_{\text{indicat}} / (h_1 - h_2) . \quad (2.24)$$

5. Повний ККД компресора

$$\eta_0 = \eta_T \eta_{\text{м.к}} . \quad (2.25)$$

6. Повний ККД детандера

$$\eta_0 = \eta_s \eta_{\text{м.д}} . \quad (2.26)$$

Коефіцієнт корисної дії компресора не впливає на вихід зрідженого газу за умови дотримання тиску стискання та достатнього охолодження. Проте за його зростання зменшується витрата енергії у системі. З іншого боку, зростання ККД детандера не лише підвищує його корисну роботу, а і значно підвищує вихід зрідженого газу, бо зменшується ентальпія газу після розширення. Тому постійно ведуться розробки досконаліших конструкцій компресорів і детандерів, які мали б якомога вищі ККД.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Опишіть конструкції теплообмінників, що використовуються у кріогенних системах (змійовикові, пластинчасто-ребристі та ін.).

2. Які типи компресорів і детандерів використовуються у кріогенних системах? Які втрати роботи спостерігаються під час

роботи поршневих компресорів і детандерів? Які втрати роботи спостерігаються під час роботи турбокомпресорів і турбодетандерів?

3. Як впливають ККД компресора, детандера, ефективність теплообмінників та теплонадходження з довкілля на показники ефективності системи зрідження?

2.4. Порядок розрахунку систем зрідження

2.4.1. Загальні принципи розрахунків

Метою розрахунку криогенної установки є визначення оптимальних з енергетичного погляду умов проведення процесу, необхідних для цього розмірів апаратів. Для перевірного розрахунку важливо визначити показники ефективності установки: вихід зрідженого газу та ексергетичний ККД.

Вихідними даними для розрахунків є: початкова температура газу (зазвичай, вона дорівнює температурі довкілля); параметри речовини на виході з установки; інші показники, які визначають за технологічною схемою установки.

Для розрахунку використовують діаграми стану відповідного газу чи газової суміші (див. дод. 1). Вважають, що установка працює у сталому режимі. Після складання матеріального та енергетичного балансів установки та визначення параметрів потоків речовин розраховують окремі елементи установки (теплообмінники тощо). Теплонадходження з довкілля (якщо вони не задані) беруть залежно від типу та продуктивності установки.

2.4.2. Система зрідження з одноразовим дроселюванням

Вихідними даними є: початкова температура газу T_1 , початковий тиск $p_1 = 0,1$ МПа, тиск стиснення — p_2 , теплонадходження з довкілля на 1 кг стисненого газу — $q_{\text{тн}}$, недорекуперація у теплообміннику становить $\Delta T_{\text{нр}}$. Ізотермічний ККД компресора — $\eta_{\text{т}}$.

1. Накреслити схему установки з одноразовим дроселюванням (див. рис. 2.4, а).

2. Побудувати цикл з одноразовим дроселюванням у діаграмі $T-s$ для відповідного газу та визначити тиск, температуру і питому ентальпію газу у точках циклу $1, 1', 2, 3, 4, f, g$ (рис. 2.4, б). Якщо значення питомих ентальпій та ентропій газу визначені в діаграмі

на 1 моль речовини, для перерахунку ентальпій у кілоджоулі на кілограм або ентропій у кілоджоулі на кілограм -кельвін потрібно одержане з діаграми значення поділити на молярну масу газу μ (для повітря $\mu = 28,96$ г/моль). Результати зручно звести до таблиці, форму якої подано в табл. 2.2. Далі індекси біля позначень температур, тисків, ентальпій та ентропій означають номер точки циклу, для якої ці параметри подані.

Таблиця 2.2. Форма таблиці для розрахунку циклу

Точка	Температура T , К	Тиск p , МПа	Ентальпія h	
			Дж / моль	кДж / кг

Температура холодного газу після теплообмінника з урахуванням недорекуперації (точка 1')

$$T_{1'} = T_1 - \Delta T_{\text{нр}}, \quad (2.27)$$

де T_1 — температура газу в точці 1; $\Delta T_{\text{нр}}$ — недорекуперація (недогрівання холодного газу в теплообміннику), К.

3. За формулою (2.5) визначити вихід зрідженого газу (y) за заданих умов (з урахуванням недорекуперації та теплонадходжень).

4. Розрахувати питомі витрати теплого (g_T) та холодного (g_X) газу через теплообмінник, кг/кг стисненого газу,

$$g_T = 1/y; \quad (2.28)$$

$$g_X = g_T - 1. \quad (2.29)$$

5. З теплового балансу теплообмінника визначити ентальпію теплого газу після теплообмінника (точка 3):

$$h_3 = h_2 - \frac{g_X}{g_T} (h_{1'} - h_g), \quad (2.30)$$

де h_g — питома ентальпія газу в точці циклу g , кДж/кг.

За діаграмою $T-s$ за ентальпією і тиском визначити температуру теплого газу після теплообмінника (T_3).

5. За формулою (1.19) розрахувати мінімальну роботу зрідження 1 кг газу для ідеальної системи.

6. За формулою (2.6) визначити роботу зрідження для дійсного зріджувального циклу.

7. Холодильний коефіцієнт дійсного зріджувального циклу

$$\varepsilon = \frac{(h_{1'} - h_2 - q_{\text{TH}})\eta_T}{RT_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)} . \quad (2.31)$$

8. За формулою (1.23) визначити холодильний коефіцієнт ідеального зріджувального циклу.

9. За формулою (1.22) визначити термодинамічний ККД установки.

2.4.3. Система зрідження з одноразовим дроселюванням і попереднім охолодженням

Вихідними даними є: початкова температура газу T_1 , початковий тиск $p_1 = 0,1$ МПа, тиск стиснення — p_2 , теплонадходження з довкілля на 1 кг стисненого газу — q_{TH} , недорекуперація у теплообмінниках — $\Delta T_{\text{нр}_1}$, $\Delta T_{\text{нр}_2}$. Питома холодопродуктивність системи попереднього охолодження q_{0_d} . Температура попереднього охолодження $T_{\text{п}}$.

1. Накреслити схему установки Лінде — Хемпсона з попереднім охолодженням (див. рис. 2.6, а).

2. Побудувати цикл Лінде-Хемпсона з попереднім охолодженням у діаграмі $T-s$ (див. дод. 1) та визначити тиск, температуру і питому ентальпію газу в точках циклу (див. рис. 2.6, б). Визначення провести аналогічно до попередньої системи. Результати занести до таблиці за формою табл. 2.2.

Температури холодного газу після теплообмінників (точки 1' та 5') з урахуванням недорекуперації:

$$T_{1'} = T_1 - \Delta T_{\text{нр}_1} ; \quad (2.32)$$

$$T_{5'} = T_5 - \Delta T_{\text{нр}_2} , \quad (2.33)$$

де $\Delta T_{\text{нр}_1}$, $\Delta T_{\text{нр}_2}$ — недорекуперація у теплообмінниках відповідно T_1 та T_2 .

3. За формулою (2.9) визначити вихід зрідженого газу для системи Лінде — Хемпсона з попереднім охолодженням.

4. За формулою (2.10) визначити потрібну питому холодопродуктивність системи попереднього охолодження.

5 За формулою (2.11) визначити питому роботу стиснення для системи з попереднім охолодженням (l_0).

6. Холодильний коефіцієнт дійсного зріджувального циклу

$$\varepsilon = \frac{h_1 - h_f}{l_0} . \quad (2.34)$$

7. За формулою (1.22) визначити термодинамічний ККД системи з попереднім охолодженням.

2.4.4. Детандерна система зрідження (система Клода)

Вихідними даними є: початкова температура газу T_1 , початковий тиск $p_1 = 0,1$ МПа, тиск стиснення — p_2 . Температура охолодження у теплообміннику $T_1 - T_3$. Частка детандерного потоку газу — D , тиск після детандера p_d . Теплонадходження з довкілля: до детандерного ступеня $q_{\text{тн.дт}}$, до дросельного ступеня $q_{\text{тн.др}}$. Недорекуперація у теплообмінниках $\Delta T_{\text{нр}}$. Коефіцієнт гідравлічних втрат $j = 1,15$. Ізотермічний ККД компресора η_T ; Індикаторний ККД детандера η_s , механічний — η_m .

1. Накреслити схему установки Клода (див. рис. 2.8, а).

2. Побудувати цикл у діаграмі $T-s$ (див. дод. 1) та визначити параметри повітря в точках циклу (див. рис. 2.8, б). Результати занести до таблиці за формою табл. 2.2.

3. Знайти параметри повітря після детандера (точка 9) та подальшого дроселювання (точка 4). Питома ентальпія повітря, кДж/кг:

$$h_4 = h_9 = h_3 - (h_3 - h_{9_s})\eta_s , \quad (73)$$

де η_s — індикаторний ККД детандера; h_3 , h_9 , h_{9_s} — питомі ентальпії повітря у відповідних точках циклу, кДж/кг.

Процес дроселювання відбувається ізоентальпійно, тому $h_9 = h_4$. Температури $T_{4'}$ та T_9 знаходять за діаграмою $T-s$.

4. Температура повітря після теплообмінника Т2 (точка 5)

$$T_5 = T_4 = T_{4'} + \Delta T_{\text{нр}} . \quad (74)$$

5. Рекомендується враховувати, що теплонадходження до детандерного ступеня $q_{\text{тн.дт}}$ надходять до теплообмінника Т2, а теплонадходження до дросельного ступеня $q_{\text{тн.др}}$ — до теплообмінника Т3. Тоді за формулою (2.13) визначити частку

детандерного потоку D , а за формулою (2.12) — вихід зрідженого газу y .

6. З теплового балансу теплообмінника Т1 визначити ентальпію газу в точці 8¢

$$h_{8'} = h_{1'} - \frac{h_2 - h_3}{1 - y} . \quad (2.37)$$

Температуру $T_{8'}$ знайти за діаграмою $T-s$.

7. З теплового балансу теплообмінника Т3 визначити ентальпію газу в точці 6:

$$h_6 = h_5 - \frac{(1 - D - y)(h_{4'} - h_g - q_{\text{тн.др}})}{1 - D} . \quad (2.38)$$

Процес дроселювання відбувається ізоентальпійно, тому $h_7 = h_6$. Значення температур T_6 та T_7 знайти за діаграмою $T-s$.

8. За формулою (2.14) визначити питому роботу стиснення на 1 кг зрідженого газу l з урахуванням витікання повітря та втрат.

9. Перевірити одержані результати, склавши загальний тепловий баланс установки

$$h_2 + Dh_{4'} + q_{\text{тн}} = (1 - y)h_{1'} + Dh_3 + yh_f . \quad (2.39)$$

Незбіжність балансу не повинна перевищувати 1 %, бо інакше розрахунки виконано з помилками.

10. Холодильний коефіцієнт дійсного циклу та термодинамічний ККД установки визначити за формулами відповідно (2.31) та (1.22).

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Які величини є вихідними даними для термодинамічного розрахунку кріогенної системи?

2. Опишіть порядок розрахунку виходу зрідженого газу, питомої роботи, термодинамічного ККД для систем зрідження: з одноразовим дроселюванням, з попереднім охолодженням, детандерної.

2.5. Системи розділення та очищення кріогенних рідин

2.5.1. Фізичні засади процесів розділення

Газова суміш складається з кількох окремих газів — компонентів суміші. Завданням системи розділення є виділення із суміші всіх її компонентів у максимально чистому вигляді. Система очищення передбачає втрату окремих компонентів. Наприклад, спочатку повітря очищують від водяної пари та вуглекислого газу (зберігати ці гази немає потреби, бо їх можна у більшій кількості отримати простішими способами), а потім розділяють на азот, кисень та аргон.

Рушійною силою процесів розділення є різниця концентрацій (парціальних тисків) компонентів.

Оскільки повітря є сумішшю газів (див. табл. 1.5), зріджене повітря є сумішшю кріорідин. Незважаючи на велику кількість компонентів повітря, для зручності розрахунків у кріогенній техніці його найчастіше розглядають як бінарну (подвійну) суміш:

O_2 — 20,9 %; (N_2+Ar) — 79,1 %.

У окремих випадках (зокрема, для розрахунку вилучення аргону) повітря вважають потрійною сумішшю:

O_2 — 20,95 %; N_2 — 78,1 %; Ar — 0,95 %.

Кожен із компонентів повітря має певну температуру кипіння. Для бінарної суміші *висококиплячим* прийнято називати компонент, що кипить за вищої температури, а *низькокиплячим* — той, що кипить за нижчої. Молярну частку низькокиплячого компонента у рідкій фазі суміші позначають x , а у паровій — y . Для розділення повітря висококиплячим компонентом буде кисень з домішками аргону, а низькокиплячим — азот.

Суміші речовин можуть бути зеотропними (неазеотропними), коли кожен компонент википає окремо, або азеотропними (поводиться як чиста речовина). Азеотропні суміші не можуть розділятися кипінням, але кріорідини їх майже не утворюють.

Під час кипіння зеотропної суміші двох рідких компонентів випарену фракцію можна залишати у контакті з сумішшю або у міру утворення видаляти і конденсувати в холодильнику. В другому випадку процес називають *періодичною простою дистиляцією*. Вона дає змогу отримати у залишку практично чистий висококиплячий компонент, але у малій кількості.

Конденсація — обернений до кипіння процес. Його можна організувати без відведення конденсату або з постійним його відведенням. У другому випадку в паровому залишку можна отримати практично чистий низькокиплячий компонент у малій кількості.

Для аналізу процесів розділення зеотропних сумішей використовують діаграми сумішей T – x (температура — мольна частка) та h – x (ентальпія — мольна частка). Ці діаграми для азотно-кисневої суміші подано у дод. 2.

Розглянемо поведінку азотно-кисневої суміші за зниження температури (рис. 2.21). Якщо почати охолодження з газової фази (точка 1) то температура газової суміші знижуватиметься за незмінного складу ($x = \text{const}$) до досягнення верхньої лінії фазової рівноваги (лінія конденсації), що відповідає температурі конденсації висококиплячого компонента. Якщо температура суміші однакова, то почне конденсуватися висококиплячий компонент.

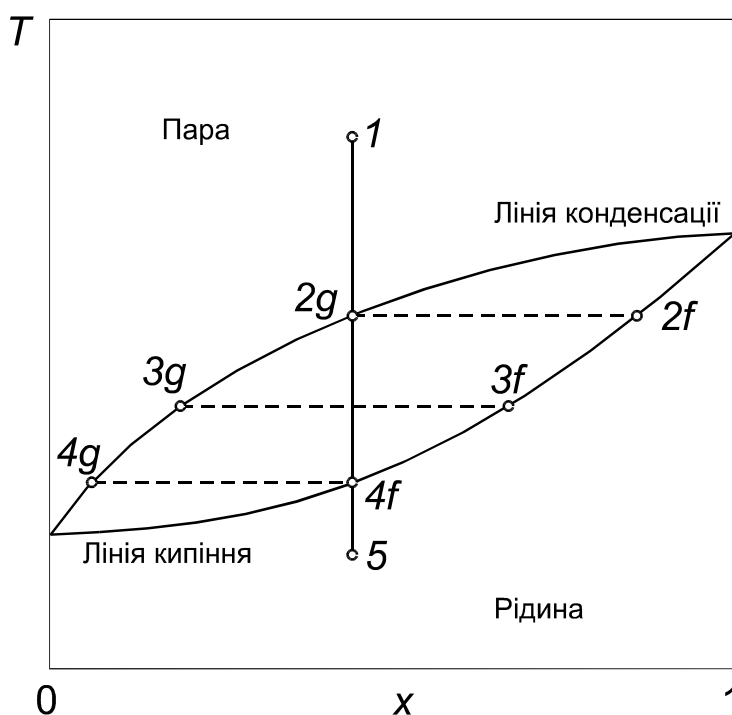


Рис. 2.21. Конденсація зеотропної бінарної суміші

Рідина матиме склад, що відповідає точці $2f$, а склад газу на початку конденсації буде близьким до початкової суміші (точка $2g$). Зі зниженням температури склад як рідини, так і пари буде змінюватися (відповідно точки $3f$ і $3g$) — у них зростатиме вміст

низькокиплячого компонента. Коли вся суміш сконденсується, то рідина матиме такий самий склад, як і початкова суміш (точка 4f) а остання порція пари — склад, що відповідає точці 4g. Процес конденсації відбуватиметься за змінної температури на відміну від чистої речовини. Далі рідина охолоджуватиметься до кінцевої температури (точка 5) без зміни складу.

Якщо розглянути точки 3f і 3g, то можна помітити, що у них парова та рідинна фази мають значно відмінний склад: пара збагачена низькокиплячим компонентом, а рідина — висококиплячим. Якщо розділити пару і рідину та повторити процес фазового переходу (кипіння суміші відбуватиметься у зворотному порядку), то отримаємо ще чистіші компоненти суміші. На багаторазовому кипінні та конденсації ґрунтується ректифікація — основний метод розділення сумішей кріорідин.

2.5.2. Ректифікація

Ректифікацією називають процес тепломасообміну між потоками нерівноважних рідини та пари, що складаються з однакових компонентів. Рідину, що бере участь у ректифікації, називають *флегмою*, а відношення витрат рідини та пари, що проходять через поперечний переріз колони (g_j/G_j), — *флегмовим відношенням*. Як правило, ректифікацію здійснюють у вертикальних ректифікаційних колонах у протитечійному русі (рідина стікає вниз, пара рухається вгору) в адіабатичних умовах за сталого тиску, забезпечивши при цьому якомога більшу площу контакту пари та рідини. У кріогенній техніці для збільшення цієї площі використовують різні насадки (ними заповнюють колону) або тарілки (ковпачкові, ситчасті та ін.). Для забезпечення масообміну до колони слід підводити теплоту, а також відводити її, причому на різних температурних рівнях.

За призначенням колони для розділення бінарних сумішей поділяють на три види: для отримання висококиплячого компонента (вичерпна, або відгінна); для отримання низькокиплячого компонента (зміцнювальна або концентраційна); для отримання обох компонентів (подвійна). Вони відрізняються будовою, схемою введення розділюваного продукту, напрямками теплових потоків (рис. 2.22).

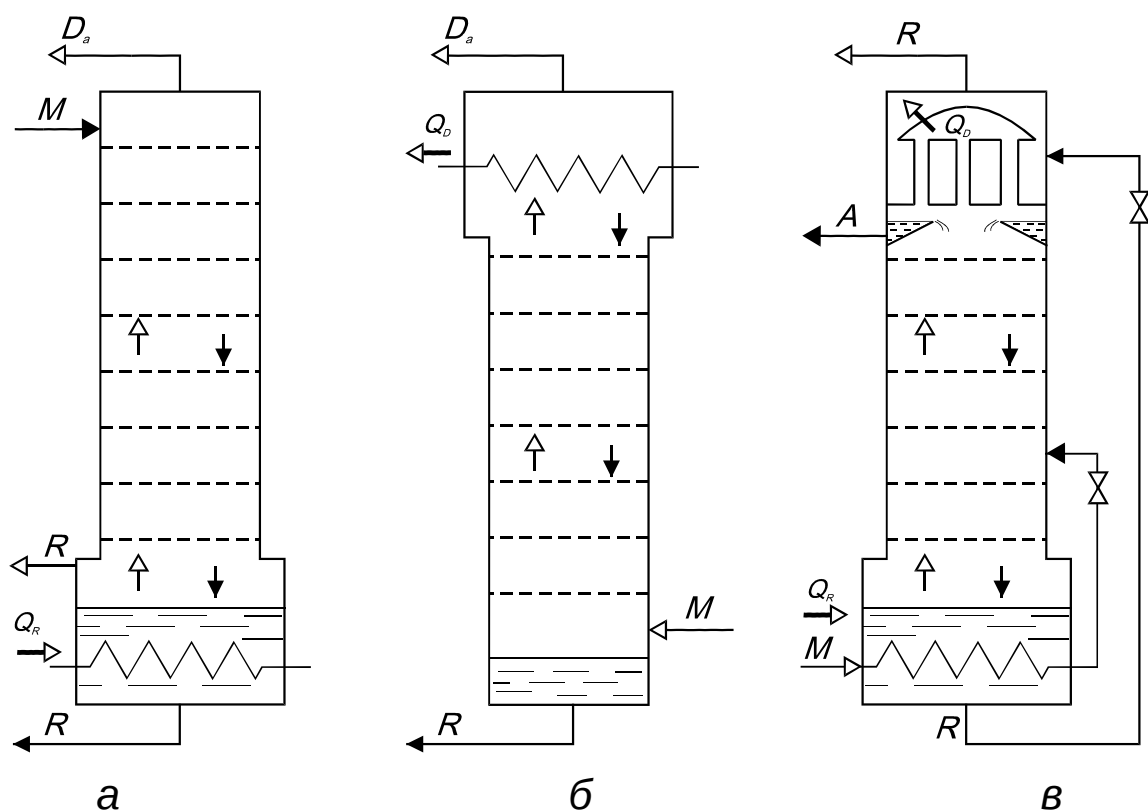


Рис. 2.22. Схеми ректифікаційних колон:

а — вичерпна; б — зміцнювальна; в — для добування рідкого низькокиплячого компонента

У вичерпну колону (рис. 2.22, а) розділювана суміш у рідкому стані подається до верхньої частини. Теплота Q_R підводиться у кубі колони, за рахунок чого частина рідини википає. Пара рухається вгору, збагачується низькокиплячим компонентом і відводиться з верхньої частини колони D_a . Чистий низькокиплячий компонент у такій колоні отримати не можна. Висококиплячий компонент R відводять з куба колони у рідкому стані або у вигляді пари.

До зміцнювальної колони (рис. 2.22, б) суміш вводять до нижньої частини у пароподібному стані. В її верхній частині встановлено конденсатор, у якому відводиться теплота Q_D та конденсується пара. Частина конденсату повертається до колони для забезпечення ректифікації, а залишок пари (продукт, збагачений низькокиплячим компонентом) відбирають з колони D_a .

Подвійна колона складається з двох колон, розташованих одна над одною, причому тиск у верхній колоні нижчий. Будова та принцип дії такої колони розглядатимуться далі. Її спрощеним

варіантом є колона для отримання рідкого низькокиплячого компонента (рис. 2.22, в). Вона має у верхній частині випарник-конденсатор, у якому підтримується нижчий тиск ніж у колоні. Це дає змогу охолоджувати його здросьельованим висококиплячим компонентом. Утворена пара R відводиться з колоні. Флегма у верхній частині колоні складається переважно з низькокиплячого компонента і частково відводиться з колоні A . Випарник-конденсатор може охолоджуватися окремою холодильною машиною.

Розглянемо детальніше будову та принцип дії ректифікаційної колоні з ситчастими тарілками для розділення суміші двох компонентів — висококиплячого та низькокиплячого (рис. 2.23, а). Розділювану суміш подають у пароподібному стані до середньої частини корпусу колоні 2 трубопроводом 3.

Тарілки 8 колоні мають невеликі отвори для проходження пари і пороги 12 для того, щоб на тарілці постійно перебував шар флегми. Переливні пристрої 9, що працюють за принципом гідрозатворів, передбачені для того, щоб пара проходила лише крізь отвори, а не через місця перетікання флегми з тарілки на тарілку.

Пара, що бере участь у ректифікації, містить більшу кількість низькокиплячого компонента, ніж рівноважна пара. Вона підходить до тарілки знизу і рівномірно проходить крізь усі отвори, утворюючи бульбашки (рис. 2.23, б). При проходженні парової бульбашки крізь рідину в ній відбуваються тепломасообмінні процеси (рис. 2.23, в). Від бульбашки відводиться теплота, пара з бульбашки частково конденсується, причому перш за все конденсується і переходить до флегми висококиплячий компонент. З іншого боку, за рахунок отриманої теплоти конденсації флегма випаровується, причому випаровується насамперед низькокиплячий компонент, переходячи до парової бульбашки. Дійшовши до верхньої межі шару флегми, парова бульбашка, що має вже вищий вміст низькокиплячого компонента, виходить у простір колоні та надходить на наступну тарілку, розташовану вище, де вміст низькокиплячого компонента у флегмі також вищий. Зрештою пара надходить до верхньої частини колоні, де розташований охолоджуваний (наприклад за допомогою рефрижератора) конденсатор 5. Частина пари

(передусім, висококиплячий компонент) конденсується. При цьому утворюється флегма, що стікає на тарілки колони. Неконденсована парова фаза (містить більшу частину низькокиплячого компонента) відводиться з колони трубопроводом 4.

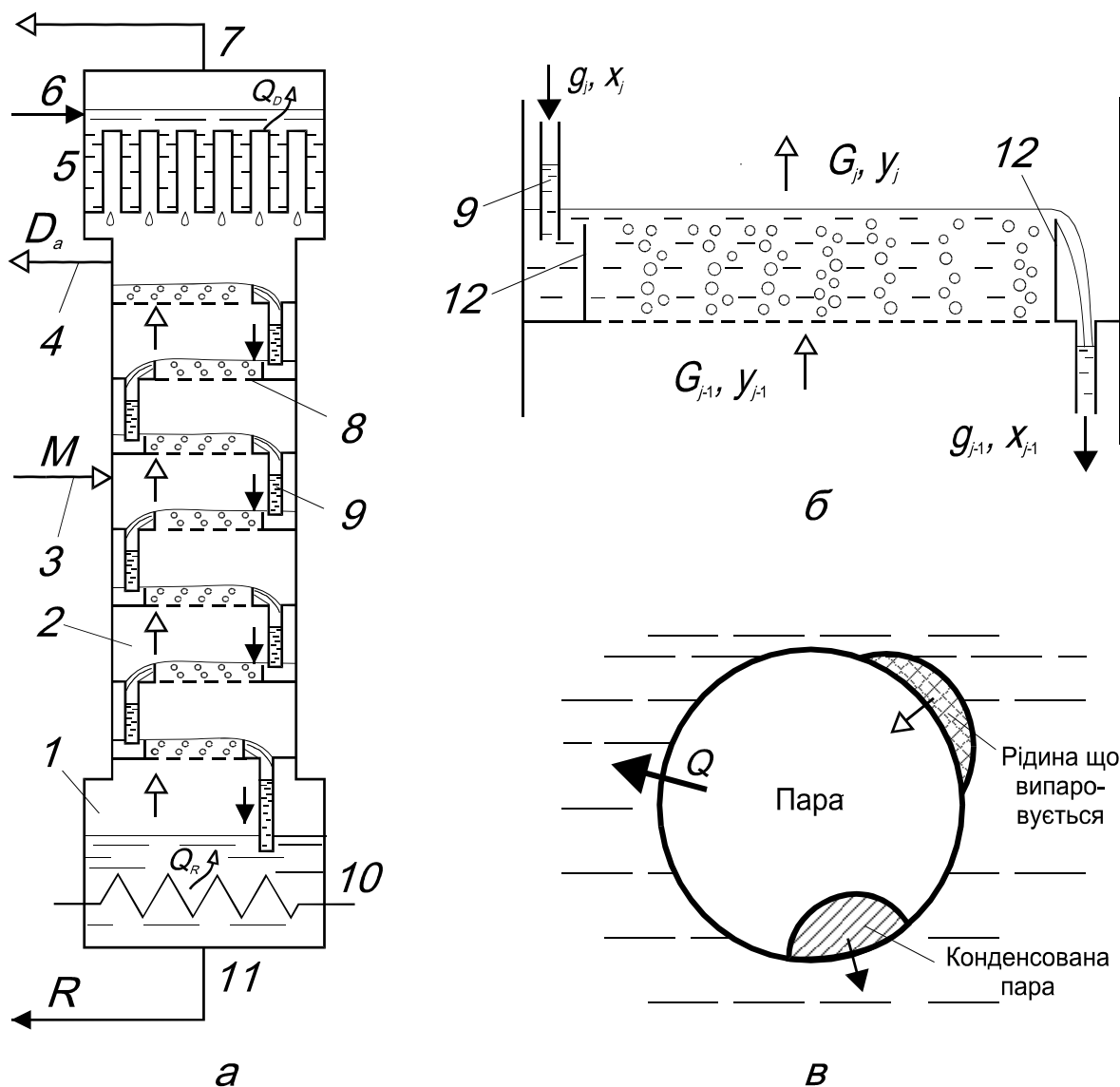


Рис. 2.23. Схема ректифікаційної колони з ситчастими тарілками: а — загальний вигляд; б — тарілка колони; в — тепломасообмінні процеси у паровій бульбашці; 1 — куб; 2 — корпус; 3 — подавання суміші; 4 — відведення парової фази; 5 — конденсатор; 6 — підведення рідкого холодоагенту; 7 — відведення пари холодоагенту; 8 — тарілка; 9 — переливний пристрій; 10 — змійовик-випарник; 11 — відведення кубової рідини; 12 — вхідний та зливний пороги

Флегма переливається по тарілках униз, поступово збагачуючись висококиплячим компонентом та втрачаючи низькокиплячий компонент, і врешті-решт збирається у нижній частині колони — кубі 1 (флегму, що зібралася у кубі, називають ще кубовою рідиною), де через неї проходить змішувик-випарник 10 (у системах розділення кріорідин через нього пропускають стиснене повітря). За рахунок підведення теплоти кубова рідина частково випаровується. Пара, що утворюється (суміш компонентів), надходить на тарілки колони. Завдяки випаровуванню кубова рідина втрачає практично весь низькокиплячий компонент. Далі ця рідина відводиться трубопроводом 11 на збірник кубового продукту. Для отримання газоподібного продукту достатньо випарувати кубову рідину (наприклад, рідкий кисень за рахунок теплонадходжень з довкілля).

Ректифікація дає змогу досягти майже повного розділення суміші (до кінцевого продукту переходить 96–98 % компонента, що міститься у суміші). Чим більша площа контакту рідкої та парової фаз (вона визначається кількістю тарілок у колоні чи сумарною площею насадки) та вища ефективність масообміну, тим вищою буде чистота кінцевих продуктів. Чистота може бути дуже високою, проте абсолютно чисті продукти отримати неможливо, бо для цього потрібні нескінченно великі площа контакту фаз або коефіцієнт масообміну.

Ректифікація широко використовується у промисловості, зокрема ректифікація природного газу є одним із основних способів отримання гелію.

Розрахунки ректифікаційних колон передбачають визначення кількості тарілок для досягнення заданої чистоти продуктів або чистоту продукту, що можна отримати на певній колоні.

2.5.3. Системи розділення повітря

Термодинамічно ідеальна система розділення є зразком для оцінювання інших систем. Розглянемо бінарну суміш компонентів A і B , поміщену у циліндр з двома поршнями, один з яких проникний лише для компонента A , а другий — лише для компонента B (рис. 2.24).

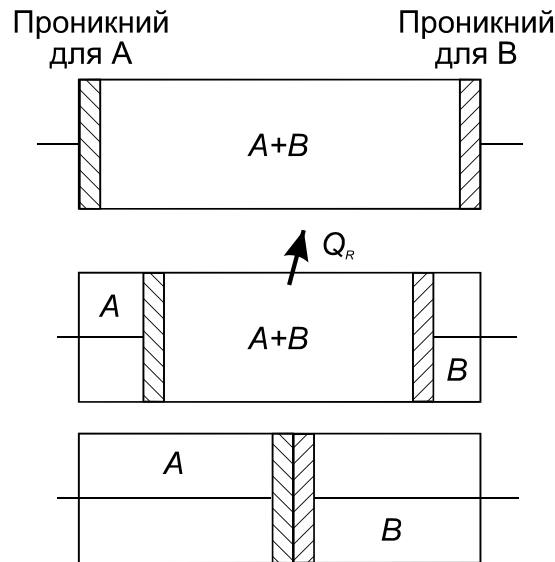


Рис. 2.24. Ідеальна система розділення газової суміші

Якщо зближувати поршні, при цьому відводячи теплоту стиснення, то об'єм суміші зменшуватиметься, тиск її зростатиме, відповідно парціальні тиски компонентів A і B також збільшуватимуться. За рахунок різниці парціальних тисків компонент A проходитиме через лівий поршень, а компонент B — через правий. Коли поршні остаточно зблизяться, у лівій частині циліндра розміщуватиметься лише компонент A , а у правій — лише компонент B .

Якщо розглянути окремо процеси з компонентами, то можна вважати, що лівий поршень ізотермічно стискає від парціального тиску компонента до повного тиску суміші лише газ B , а правий — лише газ A .

Отже, сумарна робота розділення двох компонентів для ідеальної системи

$$I = T_{\text{сум}} \left[\frac{m_A}{m_{\text{сум}}} R_A \ln \left(\frac{p_{\text{сум}}}{p_{1A}} \right) + \frac{m_B}{m_{\text{сум}}} R_B \ln \left(\frac{p_{\text{сум}}}{p_{1B}} \right) \right] \quad (2.40)$$

або для j компонентів:

$$I = RT_{\text{сум}} \sum_{i=1}^j x_i \ln \left(\frac{1}{x_i} \right). \quad (2.41)$$

Одноколонна система (рис. 38) — найпростіша з ректифікаційних систем розділення. Основним її елементом є ректифікаційна колона з тарілками. Повітря стискається до 3–6 МПа для отримання переважно газоподібного кисню або до 20

МПа — зрідженого кисню, очищується в адсорбері від вуглекислого газу та водяної пари (якщо цього не зробити, то ці речовини кристалізуються і заб'ють трубопроводи та арматуру системи). Теплий потік стисненого повітря охолоджується у трипоточковому теплообміннику потоками кисню та азоту, потім додатково охолоджується перед дроселюванням зрідженим киснем у кубі ректифікаційної колони, дроселюється, зріджується і подається на верхню тарілку колони.

Під час розділення повітря з верхньої точки колони відбирають газоподібний азот з невеликими домішками кисню та інших газів, а з нижньої частини — зріджений і газоподібний кисень.

Перевагою одноколонної системи є її простота. Однак на такій установці весь азот і деяка частина кисню втрачається з недоочищеним відхідним газом, що містить 6–10 % кисню та 90–94 % азоту. Для продукційного азоту це недостатня чистота, до того ж, на такій установці не можна отримати зріджений азот. Економічно недоцільно також втрачати кисень з відхідним газом.

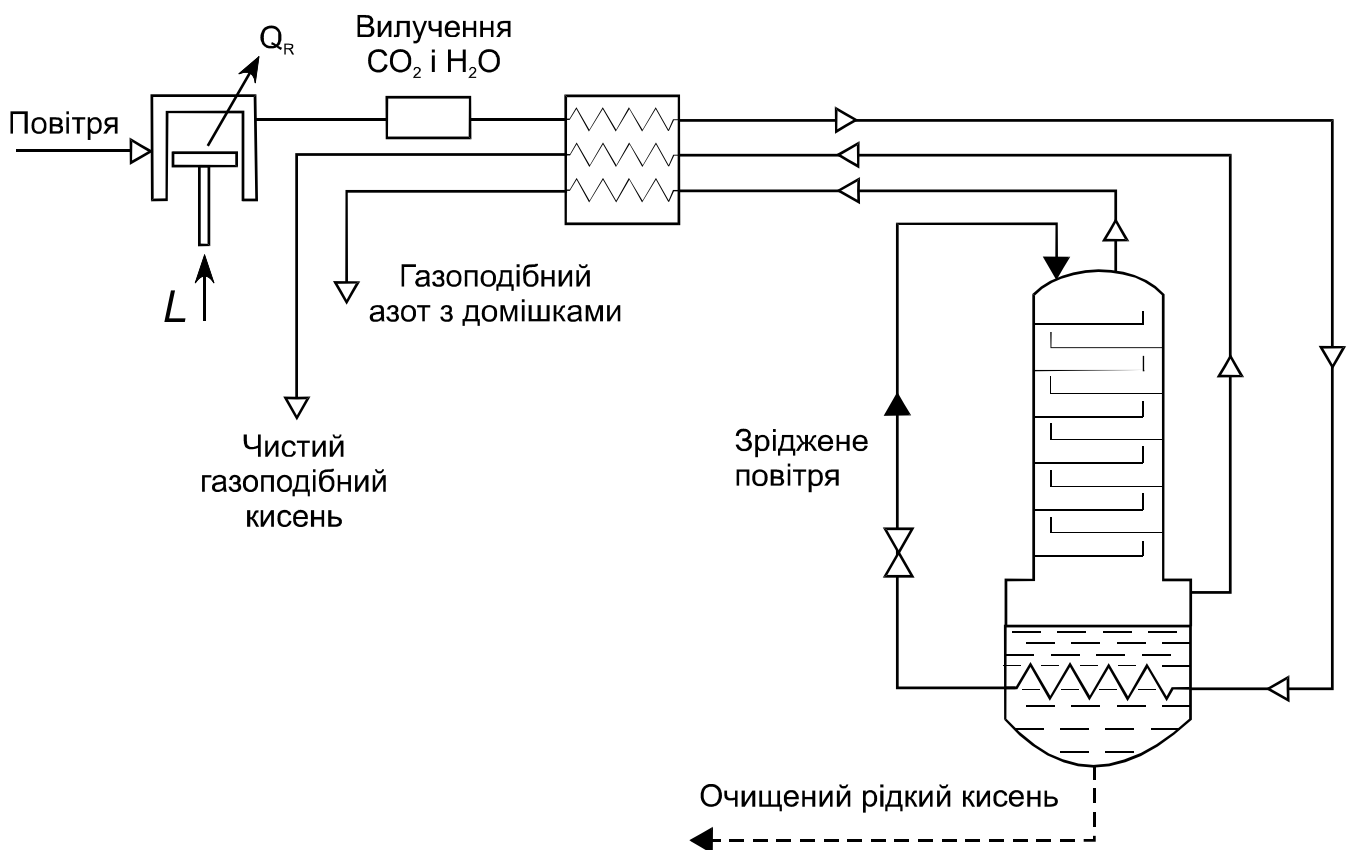


Рис. 2.25. Одноколонна система розділення повітря Лінде

Двоколонна система Лінде (рис. 2.26) позбавлена цих недоліків. Вона складається з двох колон, установлених одна на одну. У верхній колоні підтримується тиск близько 100 кПа, а у нижній — 500–600 кПа. Між колонами встановлено теплообмінник, що виконує функції випарника і конденсатора.

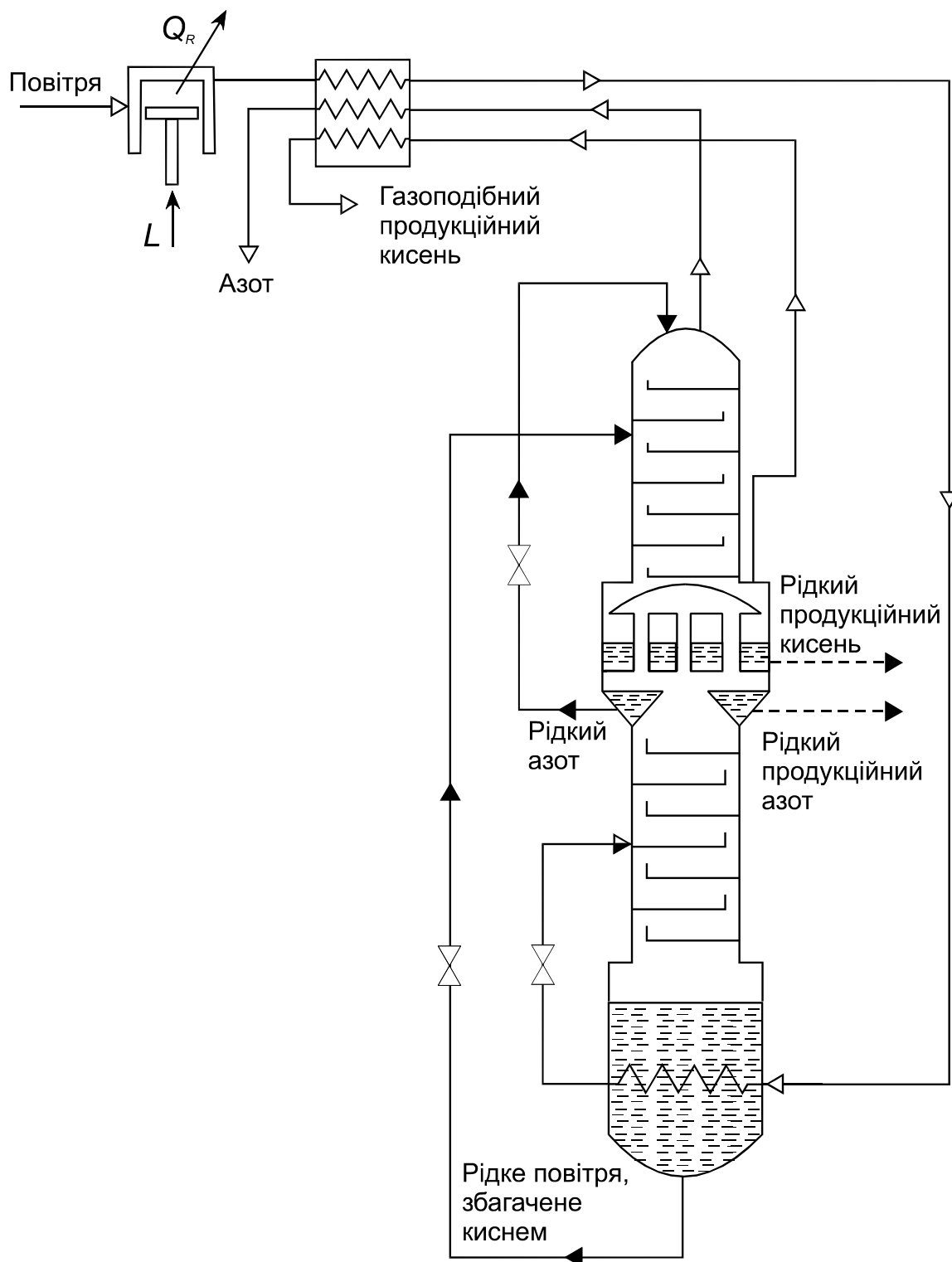


Рис. 2.26. Двоколонна система розділення повітря

Принцип роботи двоколонної установки подібний до одноколонної. Стиснене та очищене від водяної пари та вуглекислого газу повітря охолоджується у змійовику кубовою рідиною нижньої колони, дроселюється, частково зріджується та подається до середньої частини нижньої колони. Рідина крізь тарілки стікає в куб, збагачуючись киснем, а газ, збагачуючись азотом, спрямовується вгору, де у верхній частині нижньої колони практично чистий азот конденсується за рахунок кипіння кисню у кубі верхньої колони. Кількість цього азоту досить велика, тому частина азоту подається до верхньої колони для забезпечення її флегмою, частина відбирається, як продукційний азот, а решта стікає по тарілках нижньої колони.

Збагачене киснем повітря відбирається з куба нижньої колони, дроселюється та подається до середньої частини верхньої колони. Пара, що утворилася внаслідок дроселювання, піднімається вгору крізь тарілки верхньої колони, збагачуючись азотом, а рідина стікає вниз по тарілках, збагачуючись киснем. З випарника верхньої колони вилучається практично чистий рідкий продукційний кисень. Якщо подати його на трипоточковий теплообмінник, то він випарується (утвориться газоподібний продукційний кисень).

Одноколонна система для добування зрідженого азоту є дещо спрощеною модифікацією двоколонної системи. Вона не має верхньої частини верхньої колони з тарілками, проте має випарник-конденсатор, а у просторі над ним підтримується нижчий тиск, ніж у колоні (див. рис. 2.22, в). Така система простіша і дешевша за двоколонну і дає змогу отримати зріджений азот, проте чистота продуктів буде нижчою ніж у двоколонній системі.

Систему Лінде-Франкла (рис. 2.27) розроблено у 1930-ті роки для забезпечення киснем та азотом високої чистоти та у великій кількості сталеливарної та хімічної галузей. Її особливістю є використання регенеративних теплообмінників і детандера. За рахунок цього енергоспоживання такої системи приблизно вдвічі нижче, ніж у двоколонній системі Лінде.

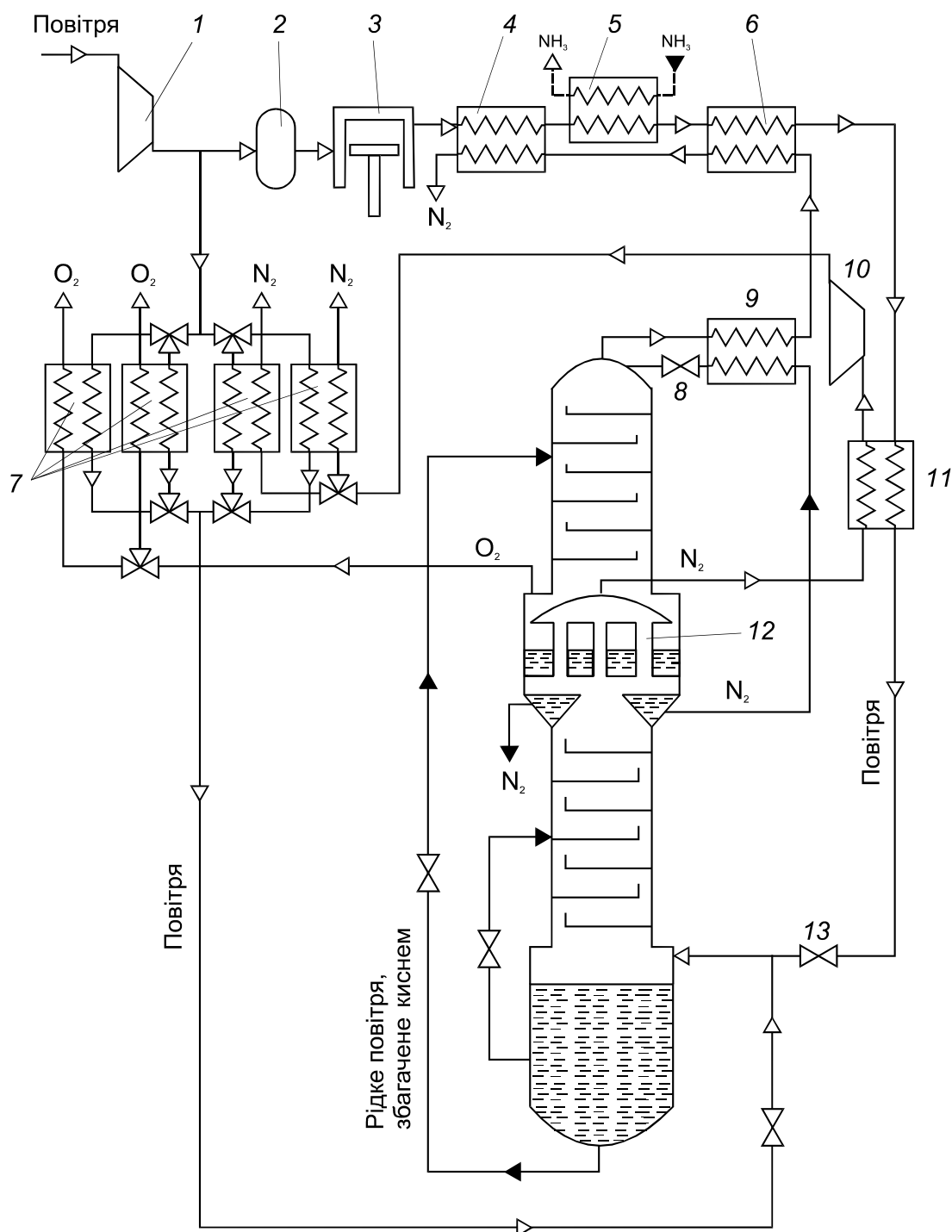


Рис. 2.27. Система розділення повітря Лінде—Франкла:
 1 — турбокомпресор; 2 — скруббер; 3 — поршневий компресор; 4, 5, 6, 9, 11 — теплообмінники; 7 — регенератори; 8, 13 — дросельні вентиля; 10 — турбодетандер; 12 — конденсатор-випарник

Повітря фільтрується та стискається приблизно до 560 кПа у турбокомпресорі 1 (як вже зазначалося, турбокомпресори

ефективно працюють на великих витратах повітря і порівняно малих ступенях стиснення). Приблизно 96 % загальної витрати стисненого повітря надходить на дві пари регенераторів 7, де повітря охолоджується вихідними потоками чистих азоту та кисню. Протягом першого півперіоду роботи регенератора повітря охолоджується, з нього видаляються водяна пара та вуглекислий газ. У другому півперіоді (перемикаються потрібні клапани) поки повітря охолоджується в іншій парі регенераторів, водяна пара та вуглекислий газ випаровуються і видаляються з системи. Охолоджене повітря подається до нижньої колони.

Близько 4 % загальної витрати повітря надходить на скруббер 2, де з нього видаляється вуглекислий газ. Потім ця частина повітря стискається до 12,7 МПа у компресорі 3 і проходить серію теплообмінників: попередній теплообмінник 4, аміачний теплообмінник 5 та два теплообмінники з газоподібним азотом 6 і 11. Охолоджене повітря розширюється у дросельному вентилі 13 і разом з основною частиною повітря подається до нижньої частини нижньої колони (робочий тиск у цій колоні становить 500 кПа). З верхньої частини нижньої колони відбирається практично чистий рідкий азот, переохолоджується у теплообміннику 9 для запобігання скипанню рідини під час дроселювання, дроселюється у вентилі 8 приблизно до 123 кПа і подається у верхню частину верхньої колони. Практично чистий холодний газоподібний азот відбирається з вершини верхньої колони, проходить через теплообмінники 9, 6, 4, охолоджуючи рідину, що подається до верхньої колони, та стиснене повітря, що надходить до нижньої колони. Практично чистий холодний газоподібний азот, що відбирається з вершини нижньої колони, проходить через теплообмінник 11, охолоджуючи повітря перед нижньою колоною, розширюється у детандері 10 приблизно до атмосферного тиску (температура газу при цьому знижується) та через регенератори відводиться на зберігання. Газоподібний кисень, що відбирається з нижньої частини верхньої колони, проходить через регенератори та відводиться на зберігання.

Система розділення з вилученням аргону (рис. 2.28). Аргон є третьою за вмістом складовою повітря. Це — інертний газ, що використовується для створення нейтральних середовищ (зокрема, під час електрозварювання). Його температура кипіння

(87 K) перебуває між температурами кипіння кисню і азоту. Аргон розчиняється і у кисні, і у азоті, але має меншу густину, ніж кисень і азот. Він є небажаною домішкою, бо зменшує чистоту продукційних азоту та кисню. У двоколонній системі аргон збирається у тій частині верхньої колони, де вища концентрація кисню і нижча концентрація азоту (приблизно посередині). Тому відбирати аргоновмісну суміш доцільно з середини верхньої колони.

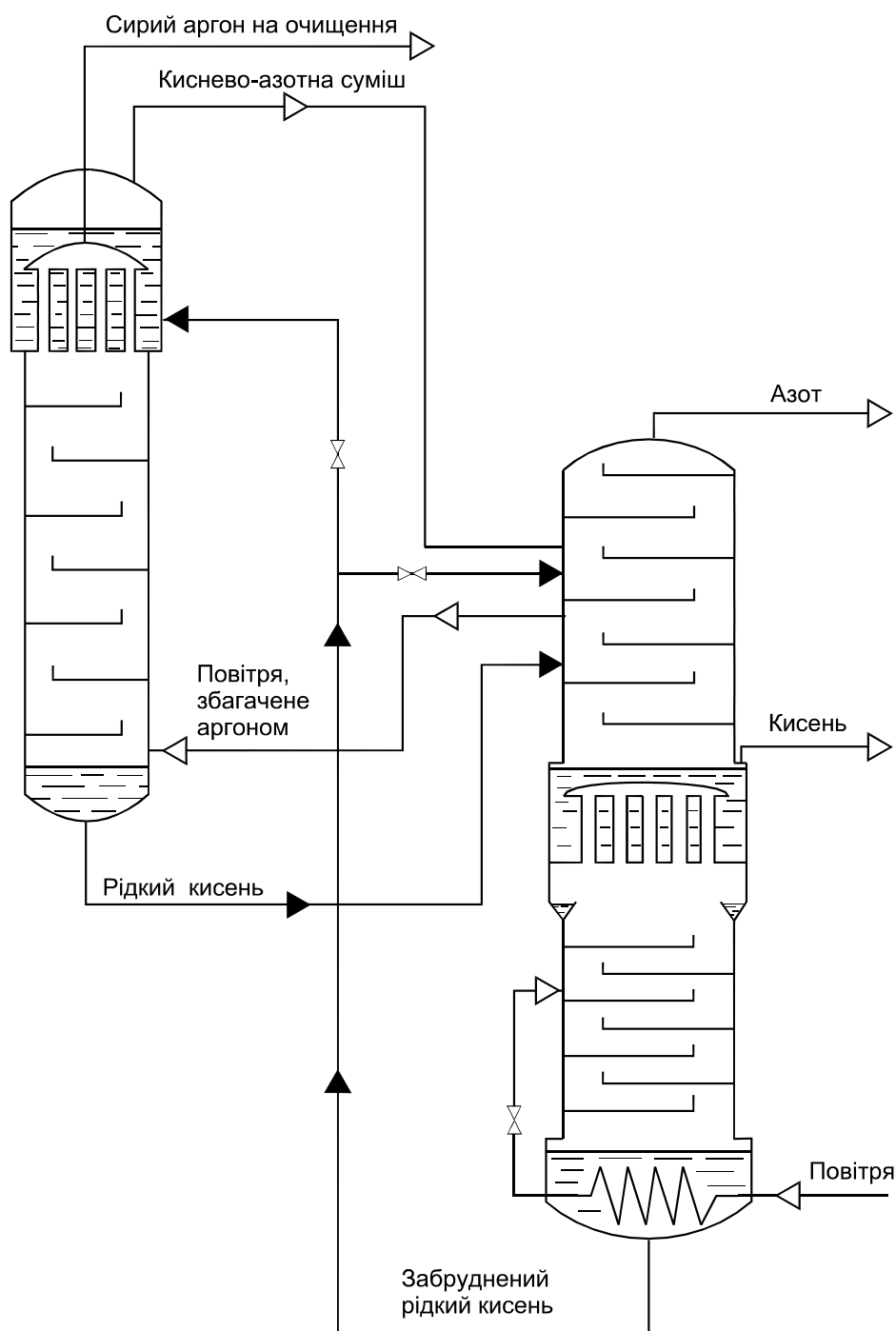


Рис. 2.28. Система розділення повітря з вилученням аргону

У суміші, що спрямовується на аргоновіддільну колону, міститься близько 12 % аргону, а решта — в основному кисень. У аргоновіддільній колоні проходить процес ректифікації суміші, у якому кубовою рідиною є кисень, а кубовим газом — аргон з домішками кисню. Сирий газоподібний аргон відбирають з вершини колони.

Очищення сирого аргону від домішок кисню здійснюють двома способами:

1) *каталітичне окиснення*: до сирого аргону додають водень, стискають суміш до 500 кПа та подають у камеру каталітичного згоряння, де за наявності каталізатора утворюється водяна пара; далі водяну пару конденсують, її залишки сорбують оксидом алюмінію, а водень і азот відділяють у ректифікаційній колоні. Чистота рідкого аргону, який відбирають з колони, становить до 40 ‰.

2) *адсорбція кисню на цеоліті*.

Системи розділення повітря з вилученням інертних газів. На потужних установках розділення повітря у вигляді побічних продуктів отримують газові суміші, збагачені інертними газами: ксеноном (Xe), криптоном (Kr), аргоном (Ar), неоном (Ne), гелієм (He). З цих сумішей, що називають *первинним концентратом*, потім отримують чисті інертні гази. Спрощену принципову схему вузла ректифікації із зазначенням місць відбирання первинних концентратів наведено на рис. 2.29.

Неон і гелій (компоненти з найнижчою температурою конденсації) не конденсуються у колоні 5 (за винятком незначного розчинення у зрідженому азоті) і накопичуються у паровій суміші у верхній частині конденсатора нижньої колони 5 за тиску близько 0,56 МПа. Ця суміш (Г), що містить газоподібні N_2 , He (0,8 %), Ne (2 %), відводиться у дефлегматор 2, де охолоджується зрідженим азотом D_a з температурою близько 80 К. При цьому частина азоту з суміші конденсується, а вміст He та Ne зростає приблизно до 50 %.

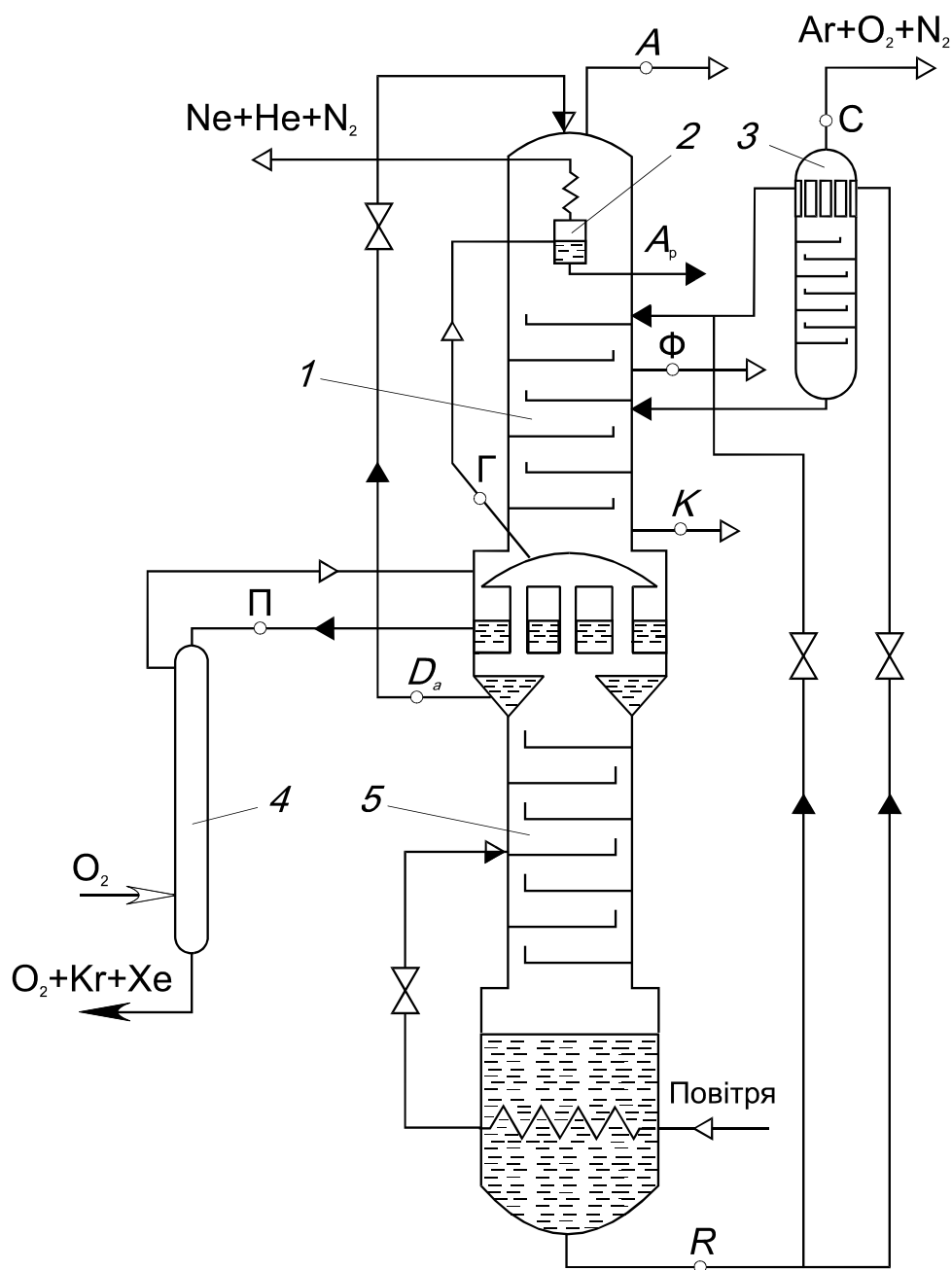


Рис. 2.29. Спрощена схема вузла ректифікації з відбиранням сумішей, збагачених інертними газами

Криптон та ксенон з найвищою температурою конденсації накопичуються у кисні. Їх вміст у кисні у 5 разів вищий, ніж у повітрі. Цей кисень з колони 1 відводиться на колону 4 у вигляді рідини П або пари (тоді колону 4 виготовляють двосекційною). З нижньої частини колони 4 на випарник відводиться збагачена рідина, з якої на випарнику отримують первинний криптоновий концентрат, що містить 0,1–0,2 % (Kr + Xe). Кисень з випарника повертається на колону 4.

Аргон накопичується у середній частині колони 1, бо його температура кипіння перебуває між температурами кипіння кисню та азоту. Властивості потрібної системи $O_2 + N_2 + Ar$ такі, що на деяких тарілках колони 1 його вміст значно перевищує вміст у повітрі. Найбільший вміст аргону, як правило, спостерігається на тарілках, що лежать нижче від точки введення кубової рідини. З колони 1 аргонна фракція Φ у паровій фазі відводиться для концентрування у колону 3, звідки отримують сирий аргон (Ar — 80–95 %, N_2 — 10–3 %, O_2 — решта). Точка виведення аргонної фракції лежить дещо нижче від перерізу з максимальним вмістом аргону. Це дає змогу зменшити у ній вміст азоту. Флегма, потрібна для роботи аргонної колони, утворюється з пари у конденсаторі аргонної колони 3, теплота конденсації передається кубовій рідині R , що кипить у міжтрубному просторі конденсатора флегми. Флегма тече по тарілках униз назустріч парі, а потім відводиться у колону 1. Вилучення інертних газів дає змогу отримати азот та кисень високої чистоти у колоні 1.

2.5.4. Інші системи розділення газових сумішей

Серед інших систем розділення газових сумішей слід виокремити **системи виділення водню з коксового газу**. Цей газ утворюється під час роботи коксових батарей. Його типовий склад наведено у табл. 2.3

Таблиця 2.3. Типовий склад коксового газу

Складова	Вміст за об'ємом, %	Нормальна температура кипіння, К
Водень	46,5	20,3
Метан	26,2	111,7
Азот	13,1	77,4
Оксид вуглецю	6,3	81,6
Діоксид вуглецю	3,2	—*
Кисень	1,0	90,2
Етан	1,0	184,5
Важкі вуглеводні	2,6	—
Решта	0,1	—

* За атмосферного тиску діоксид вуглецю сублімується при 194,7 К

Водень виділяють з коксового газу кріообробленням. Температура кипіння водню значно нижча, ніж інших компонентів, тому достатньо простої системи «випаровування — конденсація».

Система Лінде — Бронна (рис. 2.30 містить аміачний рефрижератор 1, у якому стиснений газ охолоджують до $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (228 K). Потім газ послідовно охолоджують у теплообмінниках 2 до 173 K (при цьому конденсується пропілен), 3 до 132 K (при цьому конденсуються етилен, етан, частково метан), 4 до 93 K (при цьому конденсується більшість метану). Сконденсовані гази відділяють від основного потоку. Залишки метану видаляють у конденсаторі-випарнику 5, що охолоджують рідким азотом від зовнішнього джерела. Залишки оксиду вуглецю видаляють у скрубєрі CO 6, що зверху зрошується рідким азотом. З верхньої частини скрубєра відбирають газ, що містить 75 % водню та 25 % азоту, який відправляють через теплообмінники 3, 2, 1 на збірник. Через теплообмінники також проходить сконденсований і здросельований метан. Якщо треба отримати чистий водень, то азот з отриманої суміші конденсують у додатковому конденсаторі-випарнику, за рахунок кипіння азоту за нижчого тиску.

Система «L’Air Liquid» відрізняється від попередньої наявністю детандера, через який проходить газоподібний водень. Перевагою такого рішення є відсутність потреби у зрідженому азоті для охолодження, а отже, вища економічність. З іншого боку, детандер потребує обслуговування, його наявність ускладнює систему.

У промисловості використовують **систему виділення дейтерію з водню**. Дейтерій (D_2) призначений насамперед для вироблення оксиду дейтерію D_2O (важка вода), який потрібний в ядерній енергетиці, а також для фізичних досліджень. Схему цієї системи наведено на рис. 2.31.

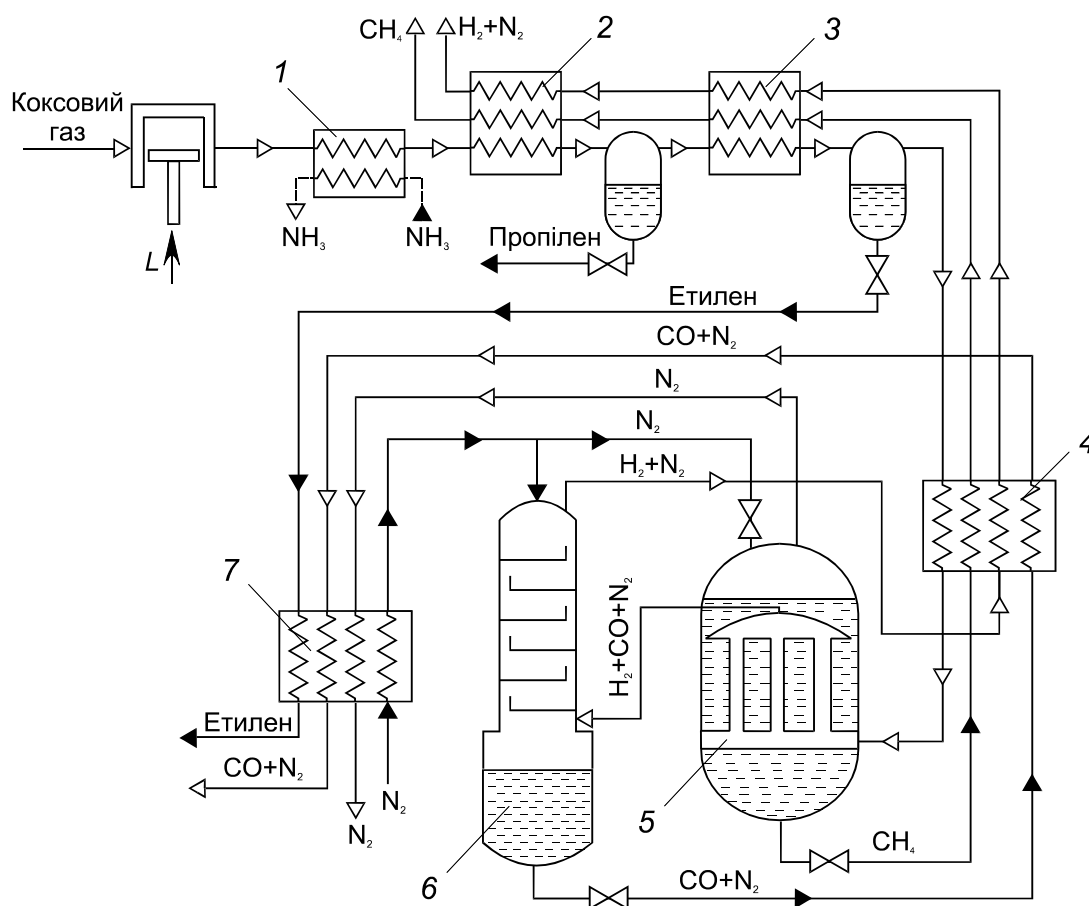


Рис. 2.30. Система виділення водню з коксового газу Лінде — Бронна:

1 — аміачний рефрижератор; 2, 3, 4, 7 — теплообмінники; 5 — конденсатор-випарник; 6 — скрубер СО

Водень, що містить близько 0,03 % гідриду дейтерію (HD), охолоджують до температури насичення та подають до середньої частини колони 1. Флегмою для зрошення у цій колоні є циркуляційний водень високого тиску, що проходить через змійовик колони 1, дроселюється, зріджується і надходить до її верхньої частини. Водночас цей потік компенсує теплонадходження. Із куба колони 1 відводять конденсат, що містить 5–10 % HD, і подають його на колону 2. Нижнім продуктом колони 2 є практично чистий HD, а верхній продукт (газову суміш зі значним вмістом HD) повертають до колони 1 для повнішого його виділення. Отриманий чистий HD нагрівають у теплообміннику 4 та подають до реактора 5, де відбувається реакція



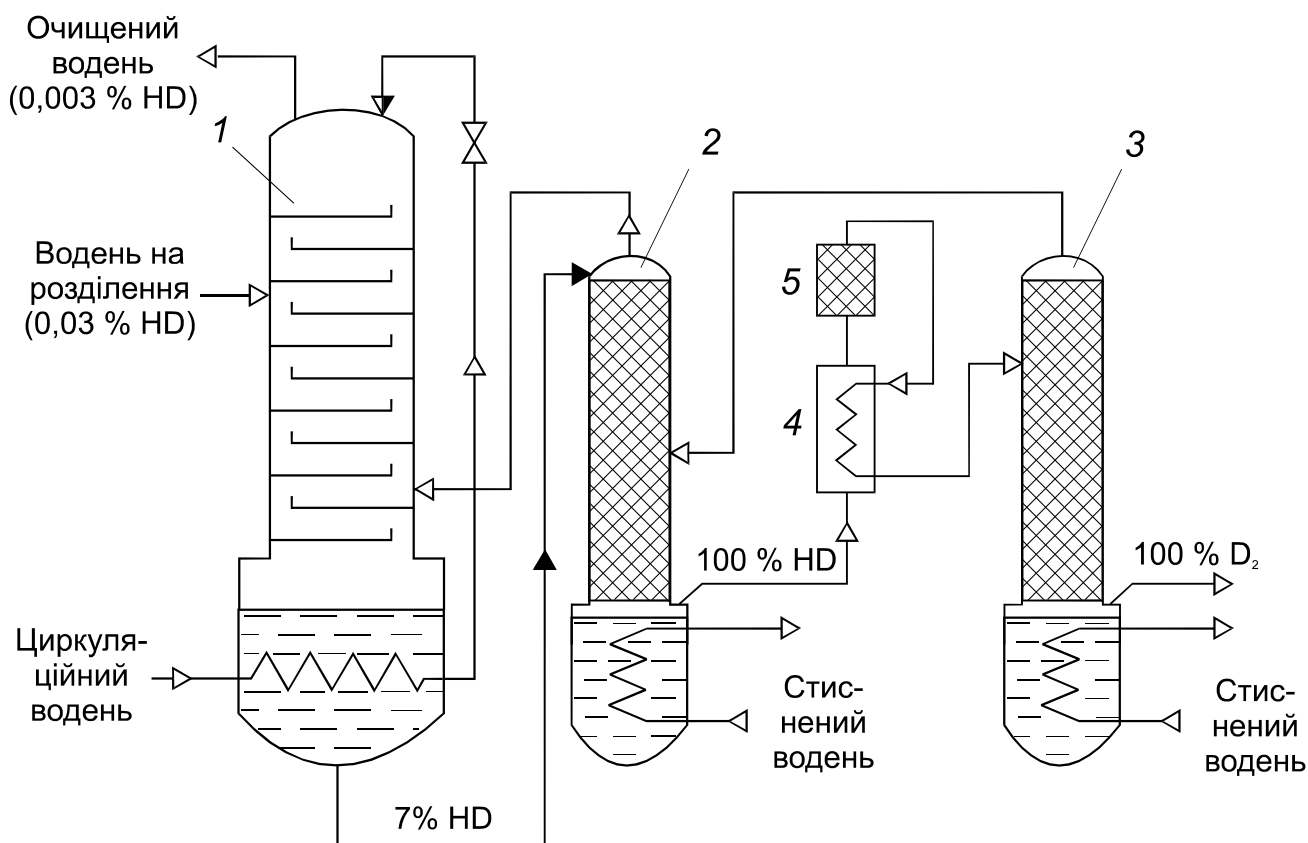


Рис. 2.31. Триколонна схема виділення дейтерію з водню

Отримана потрібна суміш $\text{HD} + \text{H}_2 + \text{D}_2$, що містить близько 25 % дейтерію, надходить до колони 3 для виділення чистого D_2 . Його у газоподібному стані відбирають із куба колони. Верхній продукт колони 3, що містить значну частину HD , повертають до колони 2.

2.5.5. Очищення газів

Очищення охолодженням використовують у випадках, коли основний газ та гази-домішки мають значно відмінні температури конденсації (водяна пара – повітря). Під час охолодження гази-домішки конденсуються і легко відділяються від основного потоку газу.

Фізична адсорбція зумовлена взаємним притягуванням молекул адсорбенту (поглинає) і адсорбату (поглинається). Обернений процес до адсорбції — десорбція. Як правило, під час адсорбції виділяється теплота (екзотермічний процес). Адсорбція

відбувається довільно на поверхні розділу. Для поліпшення адсорбувальних властивостей спеціально створюють адсорбенти з розвиненою поверхнею (сульфовугілля, цеоліт). Адсорбенти поділяють на поруваті, як то силікагелі, сульфовугілля, цеоліти (гідратовані алюмосилікати), і непоруваті (зокрема, метали, графітована сажа, скло).

У кріогенній техніці адсорбцію застосовують для осушення повітря. Встановлюють блок з двох апаратів із сорбентом, один з яких працює у режимі сорбції, а другий — регенерації (десорбції газів при нагріванні сорбенту нагрітим азотом). При цьому поглинається волога, CO_2 , ацетилен.

Використовують також низькотемпературне адсорбційне очищення газів: аргону від кисню, гелію від водню і азоту. Таке очищення дає змогу отримувати гази з вмістом домішок не більш як 10^{-5} - 10^{-6} об. %.

Сорбційне розділення газів застосовується для азеотропних сумішей (етилен+етан, етилен+ CO_2 та ін.). З неонов-гелієвої суміші за 77 K неон сорбується у 20 разів більше, ніж гелій, тому з'являється можливість виділити чистий неон відкачуванням газу чи нагріванням адсорбенту. Для малих продуктивностей адсорбція конкурує з ректифікацією у розділенні повітря на азот і кисень.

Для зберігання газів у малих обсягах використовують *капсулювання*. При нагріванні цеоліту збільшиться діаметр «вхідного вікна» пор, тому при підвищенні тиску газу молекули газу зможуть проникати у порожнини цеоліту. Якщо після цього цеоліт охолодити, то молекули газу виявляться замкненими у порах. Для виділення газу з цеоліту його достатньо нагріти.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Опишіть склад зрідженого повітря.
2. Чим відрізняються зеотропна та азеотропна суміші? Опишіть процеси конденсації та кипіння зеотропної суміші азоту і кисню.
3. Як визначити питому роботу на розділення газової суміші для ідеальної системи?
4. Що таке ректифікація? У чому її перевага перед простим випаровуванням та конденсацією?

5. Накресліть схему ректифікаційної колони та опишіть процеси, що відбуваються у ній.

6. Наведіть схеми систем розділення повітря Лінде з одно- та дворазовою ректифікацією. У чому переваги дворазової ректифікації порівняно з одноразовою?

7. Наведіть схему системи розділення повітря Лінде — Франкла.

8. Наведіть та охарактеризуйте схеми розділення повітря з вилученням аргону та інертних газів. З якою метою вилучають ці гази?

9. Охарактеризуйте способи очищення газів?

2.6. Зберігання і транспортування кріорідин

Як уже зазначалося, у кріотехнологіях найчастіше використовують кріорідини. Після одержання їх потрібно зберігати та транспортувати до споживача. Для цього використовують посудини (кріорезервуари) місткістю від 1 л (для лабораторних досліджень) до кількох сотень кубічних метрів (у ракетно-космічних комплексах). Успіх економічного зберігання кріорідини залежить від її прихованої теплоти пароутворення. Саме ця величина визначає втрати на випаровування рідини залежно від значення теплонадходжень ззовні. Теплота пароутворення має тим менше значення, чим нижча температура кипіння рідкого холодоагенту. Природно, що серед кріорідин найбільш нестійким до теплового впливу є гелій: досить наблизити до кріостата з цією рідиною звичайну електричну лампочку, щоб гелій почав інтенсивно випаровуватися. Таким чином, для ефективної роботи кріостата (тривалого термостатування кріорідини) слід якнайкраще захистити кріорідину від теплонадходжень. Припустимі теплонадходження для різних кріогенних установок подано у дод. 4.

2.6.1. Посудини для зберігання кріорідин

Найпростішим кріорезервуаром є одностінна посудина з теплоізоляцією (пінопласт, скловолокно тощо). Проте кріорідина у такій посудині повністю википає протягом короткого часу (від кількох хвилин до кількох годин).

Нині частіше використовують посудини Дьюара, винайдені Дж. Дьюаром у 1892 р. Втрати кріорідини від випаровування у таких посудинах становлять до 0,1 % за добу.

Кріорезервуар Дьюара (рис. 2.32) складається з двох частин: внутрішня посудина 7, заповнена кріорідиною 10, міститься всередині зовнішньої посудини 3, а між ними — вакуумований простір 9, який для зменшення випромінювального теплообміну між посудинами заповнюють теплоізоляційними матеріалами. Для великих посудин передбачений трубопровід заповнення та спорожнення 6 (може бути один спільний трубопровід, або два окремих). Газоскидна лінія 5 з газовим колектором 4 передбачена для виходу пари кріорідини, що утворюється внаслідок теплонадходжень, для запобігання зростанню тиску у внутрішній

посудині та її руйнуванню. Для посилення конструкції обидві посудини мають кільця жорсткості, відповідно 1 і 8. Огляд і ремонт внутрішньої посудини здійснюють через лаз 2.

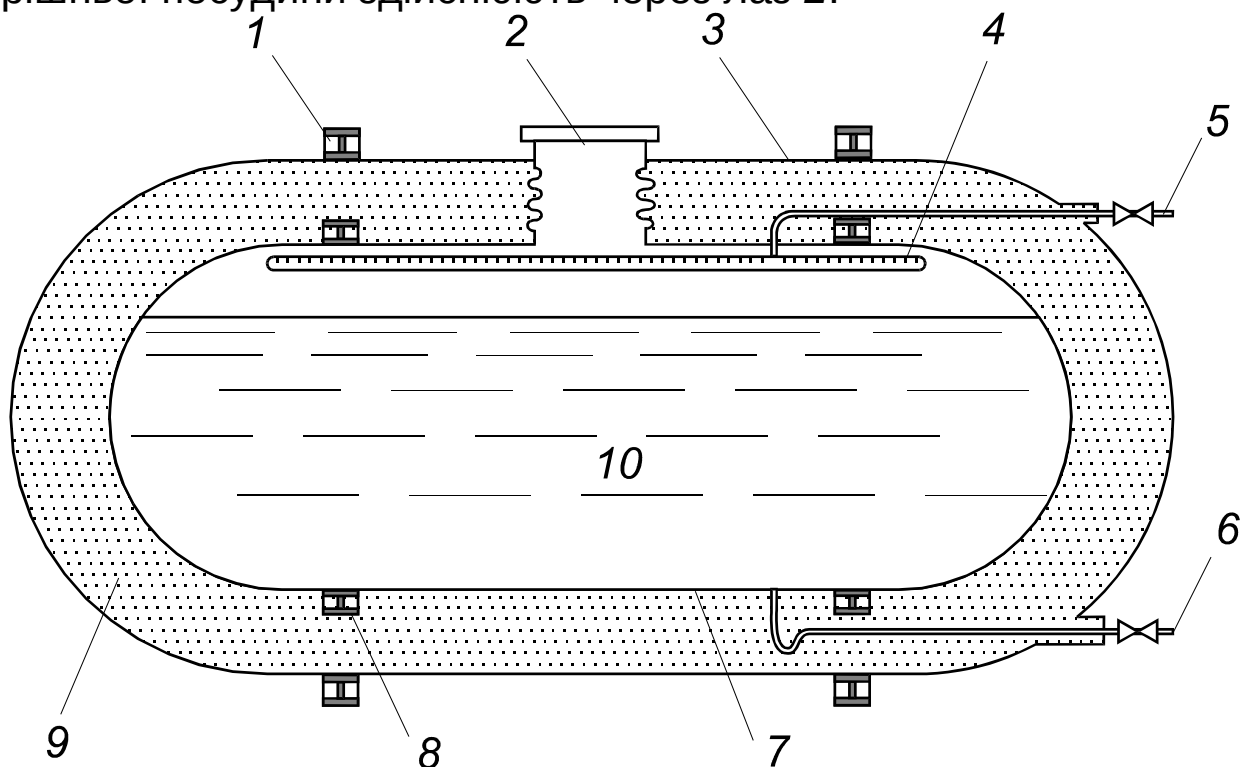


Рис 2.32. Кріорезервуар Дьюара:

1 — кільце жорсткості зовнішньої посудини, головне опорне кільце; 2 — оглядовий лаз; 3 — зовнішня посудина; 4 — газовий колектор; 5 — газоскидна лінія; 6 — трубопровід заповнення та спорожнення; 7 — внутрішня посудина; 8 — кільце жорсткості внутрішньої посудини; 9 — вакуумована теплоізоляція; 10 — кріорідина

Форма кріорезервуарів може бути довільною, але для зменшення площі поверхні резервуара їх виготовляють сферичними чи циліндричними з півсферичними денцями, що мають мінімальне відношення площі до об'єму, а отже, і мінімальні питомі теплонадходження.

Внутрішня посудина безпосередньо контактує з кріорідиною. Тому її виготовляють з матеріалів, стійких до впливу кріогенних температур (спеціальні сталі, дюралюміній, інколи мідь). Ці матеріали дорогі, тому внутрішню посудину прагнуть зробити з якомога тоншими стінками. У цьому разі для забезпечення стійкості оболонки потрібні кільця жорсткості. Інколи, щоб не

заважати системі підвісок, кільця жорсткості розташовують усередині внутрішньої посудини. При цьому в нижній частині кілець роблять отвори, щоб кріорезервуар міг спорожнитися повністю. Внутрішня посудина, як правило, перебуває під невеликим тиском. Кріорідина може видаватися з кріорезервуара самонаддувом (під тиском власної пари), наддувом газу високого тиску чи насосом (для особливо великих систем). У внутрішній посудині має бути газовий простір близько 10 % від загального об'єму для запобігання різкому зростанню тиску та руйнуванню посудини, а також для невеликого запасу за місткістю.

Зовнішня посудина не зазнає впливу кріогенних температур, тому її найчастіше виготовляють з вуглецевої сталі. Проте у місцях виходу трубопроводів потрібні втулки з іржостійкої сталі, адже тут може відбуватися тимчасовий контакт з кріогенними температурами. Обов'язковими для зовнішньої посудини є кільця жорсткості: для утримування ваги внутрішньої посудини та забезпечення стійкості зовнішньої оболонки. Кільця жорсткості зовнішньої посудини водночас є і опорними — на них встановлюють кріорезервуар на фундамент чи платформу. Короткі циліндричні посудини мають два кільця, у довгих між двома опорними розташовують ще кілька кілець.

Внутрішню посудину закріплюють у зовнішній за допомогою *системи підвісок* — розтяжок з високоміцної іржостійкої сталі, бандажів, опор (труб) зі спеціальних пластмас, що працюють на стиснення.

Трубопроводи, що проходять через шар теплоізоляції, є тепловими містками, тому їх слід проектувати таким чином, щоб забезпечити максимальну довжину та мінімальну товщину стінок. У місцях проходження через стінку посудини використовують вакуумні втулки для зменшення теплонадходжень, а також сільфони (найчастіше на втулках) для компенсації термічних подовжень.

Запобіжні пристрої потрібні для запобігання руйнуванню посудин у аварійних ситуаціях. На газоскидному трубопроводі встановлюють запобіжний клапан, налаштований на 110 % від робочого тиску у внутрішній посудині, а також розривні мембрани на внутрішній та зовнішній посудинах.

Незважаючи на низький коефіцієнт теплопередачі стінок кріорезервуара, повністю уникнути теплонадходжень до кріорідини неможливо. Теплота, що надходить, спричинює випаровування кріорідини та її втрати. Газ, що утворився при цьому, видаляється через газоскидну лінію (найчастіше в атмосферу). Особливо істотними є втрати під час перевезення кріорідин — у малих посудинах Дьюара місткістю до 20 л вони можуть становити 10–30 % від початкової маси. У великих кріорезервуарах за рахунок більшої маси кріорідини її питомі втрати значно нижчі.

Щоб зменшити втрати кріорідини використовують кріорезервуари з *газоохолоджуваними екранами* (рис. 2.33) — кілька концентричних труб, у внутрішній з яких міститься кріорідина. Пара кріорідини, що утворюється внаслідок теплонадходжень, по чергово проходить крізь зазори між трубами, сприймаючи теплонадходження та виносячи їх у довкілля. Таким чином, теплонадходження до кріорідини у внутрішній трубі значно зменшуються.

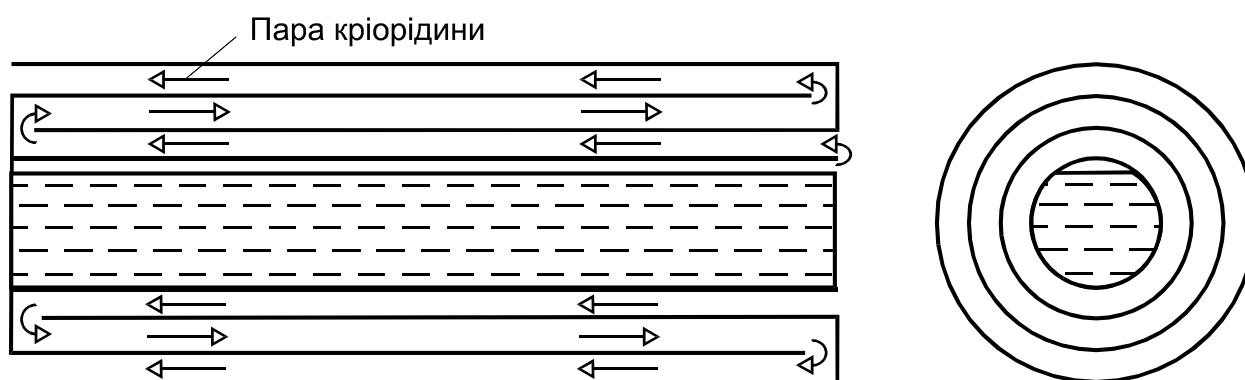


Рис 2.33. Газоохолоджувані екрани

Зменшити втрати кріорідини можна також за допомогою газоскидної лінії у формі змійовика між посудинами. Пара проходить через змійовик, охолоджує теплоізоляційний матеріал і зменшує теплонадходження до внутрішньої посудини. При цьому зростає і довжина газоскидної лінії, а отже зменшуються теплонадходження через трубопровід. Проте таке рішення значно здорожує конструкцію посудини. Найчастіше змійовикову газоскидну лінію використовують для зберігання зрідженого гелію, тоді втрати кріорідини через випаровування знижуються у 4–5

разів, тоді як подібне рішення для азоту скоротить втрати кріорідини лише у 1,2 раза.

Для зберігання кріорідин у лабораторних умовах, а також для підтримання низьких температур під час досліджень використовують *кріостати*. Металевий азотний кріостат складається з двох бачків, один з яких (внутрішній) є ванною для азоту. Внутрішній бачок герметично підвішується на тонкостінній трубці з іржостійкої сталі до горловини зовнішнього бачка. Повітря з прошарку між зовнішнім і внутрішнім бачками відкачується до тиску порядку 1 Па, вакуум тут є теплоізолятором. Зверху внутрішній бачок закритий кришкою (капкою).

Розглянемо фізичні процеси, що визначають підведення теплоти до азоту в кріостаті. Насамперед це теплонадходження за рахунок: теплопровідності залишкового газу у вакуумній оболонці; теплопровідності металевої трубки, на якій підвішений внутрішній бачок; теплопровідності насиченої пари самого газу, що перебуває в контакті з капкою, зовнішній бік якої має кімнатну температуру; теплового випромінювання зі стінок зовнішнього бачка.

При доброму вакуумі перенесення теплоти залишковим газом порівняно незначне. Щоб зменшити тиск цього газу за низьких температур, усередині вакуумної порожнини кріостата, як правило, розміщують невеликий насос, заповнений адсорбентом (активоване вугілля, силікагель та ін.), поглинальна здатність якого зростає зі зниженням температури. Для зменшення перенесення теплоти випромінюванням розроблено кілька методів. Найпростіший із них — зменшення теплоперенесення за рахунок збільшення відбивної здатності внутрішньої поверхні кріостата. Для цього стінки металевих кріостатів ретельно полірують. У правильно сконструйованих і добре виготовлених азотних кріостатах випаровування кріорідини дуже мале — до 0,1 л/год.

Складнішу будову має гелієвий кріостат (рис. 2.34). На відміну від азотного, він складається з трьох контейнерів: зовнішнього вакуумного контейнера, в якому розміщено контейнери для гелію і азоту. Теплова ізоляція тут також здійснюється за допомогою вакууму, але застосовується більший ступінь попереднього відкачування (до 0,03 Па) з подальшим використанням за низьких температур адсорбента (активоване

вугілля). Високий вакуум — це обов'язковий, але зовсім не достатній засіб для економного зберігання гелію, який серед усіх кріорідин має найнижчу теплоту випаровування та найнижчу температуру кипіння. Застосувавши високовакуумну ізоляцію, майже запобігають перенесенню теплоти за рахунок теплопровідності молекул залишкового газу від зовнішніх стінок кріостата до гелієвого контейнера. Для зменшення випромінювання з боку зовнішньої стінки цього ефекту між зовнішньою (теплою) і внутрішньою (холодною) поверхнями кріостата розміщують газоохолоджувані екрани. У гелієвих кріостатах дуже ефективним є екран, охолоджуваний рідким азотом. У цьому разі теплонадходження за рахунок випромінювання до внутрішнього контейнера зменшується приблизно у 250 разів порівняно з теплонадходженням від поверхні з кімнатною температурою.

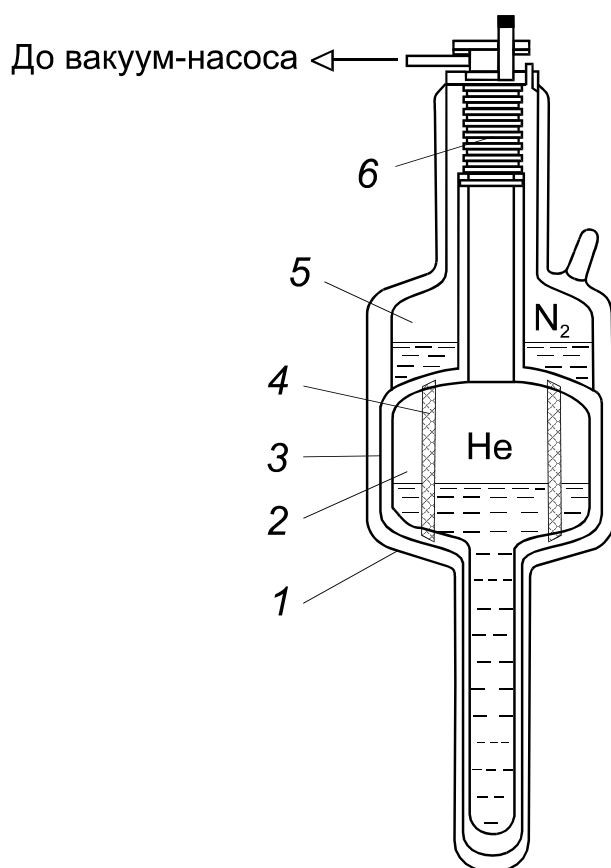


Рис. 2.34. Металевий гелієвий кріостат:

1 — корпус; 2 — гелієвий контейнер; 3 — екран; 4 — адсорбент; 5 — контейнер для азоту; 6 — сильфон.

Корпус 1 є вакуумною посудиною з адсорбентом 4 для вбирання залишкового газу. Гелієвий контейнер 2 підвішується до горловини кріостата на тонкостінному сильфоні 6, виготовленому з металу з поганими теплопровідними властивостями (як правило, з іржостійкої сталі). Контейнер зі зрідженим азотом 5 та припаяний до нього товстостінний мідний екран 3 з усіх боків захищають гелієвий контейнер від теплового випромінення з поверхні зовнішньої посудини.

Корпус кріостата, а також гелієвий та азотний контейнери, як правило, виготовляють з ретельно відполірованої міді, хоча можна застосовувати також інші метали. Зверху гелієвий контейнер закривається герметичною кришкою, на яку кріпляться контрольно-вимірювальні пристрої. В нижній частині кріостата за потреби (наприклад для оптичних досліджень) роблять віконця з кварцевого скла, крізь які при оптичних дослідженнях на зразок подається сфокусований пучок світла від спеціального джерела.

Якщо для досліджень потрібна температура, нижча за нормальну температуру кипіння гелію, то пару над залитим у кріостат рідким гелієм відкачують за допомогою герметичного вакуумного насоса. Вимірюючи тиск насиченої пари, визначають температуру в кріостаті (1–4,2 K).

2.6.2. Теплоізоляція кріорезервуарів

Для ізоляції кріорезервуарів використовують різні матеріали, кожен з яких має певні переваги та недоліки.

Пінопласти (пінополіуретан, пінополістирол, піноскло, піногума тощо) порівняно дешеві, мають досить високу міцність і не потребують жорсткого вакуумованого кожуха. З пінопластів виготовляють листи, шкаралупи, труби. Для кріорезервуарів краще використовувати пінопласти, наповнені CO_2 , який за кріогенних температур десублімується, створюючи вакуум у порах пінопласту. Коефіцієнт теплопровідності таких матеріалів становить 25–55 мВт/(м·K). Недоліками пінопластів є горючість, велика термічна деформація, що призводить до розтріскування, а також те, що в процесі експлуатації можлива дифузія повітря чи

парів кріорідини всередину пінопласту, що призводить до зростання теплопровідності ізоляційної конструкції.

Газонаповнені порошкові та волокнисті матеріали, такі як скловолокно, мінеральна вата, перліт, коркова крихта (20–50 мВт/(м·К)), доцільно використовувати для теплоізоляції поверхонь складної форми за температур понад 82 К. Такі матеріали дешеві, переважно негорючі, проте обов'язково потребують пароізоляції, адже у разі проникнення водяної пари з повітря може відбутися її конденсація (значне підвищення теплопровідності) або замерзання (руйнування конструкції). Інколи для осушення матеріалу використовують продування осушеним азотом. Для збірників низькотемпературних кріорідин (гелій, водень) всередині теплоізоляції можлива конденсація або замерзання навколишнього повітря, чого також слід уникати. З часом порошок також може злежуватися, що призводить до утворення локальних теплових містків.

Вакуумну теплоізоляцію використовують для малих лабораторних посудин. Вона передбачає наявність між зовнішньою та внутрішньою посудинами високого вакууму (абсолютний тиск становить 10^{-3} – 10^{-4} Па). У цьому разі основний теплообмін між посудинами відбуватиметься тепловим випромінюванням. Щоб зменшити теплообмін, на поверхні стінок наносять шар матеріалу з високою відбивною здатністю, а для додаткового зменшення використовують екрани з металізованої плівки чи фольги. Екрани можуть бути пасивні (лист з матеріалу) або активні (окремо охолоджуються зрідженим азотом). Активні екрани застосовують для кріорезервуарів зі зрідженим воднем та гелієм. Незважаючи на додаткові потреби у холоді для охолодження активних екранів, отримують енергетичний виграв за рахунок відведення зовнішніх теплонадходжень зі значно вищого температурного рівня. Потреба у високому вакуумі та використання дорогих матеріалів (зокрема, срібла) здорожують конструкцію. Перевагами вакуумної ізоляції є простота ізоляції поверхонь складної форми, незначні втрати на заохолодження, малий тепловий потік.

Вакуум-порошкові та вакуум-волокнисті теплоізоляції поєднують переваги двох попередніх типів. У таких конструкціях вакуумований кожух заповнюють зернистим чи волокнистим

матеріалом (перліт, силікат кальцію, фіброскло), що дає змогу отримувати коефіцієнт теплопровідності 0,8–1,9 мВт/(м·К). У цьому разі потрібен менш глибокий вакуум, ніж для вакуумної ізоляції. Найчастіше такі теплоізоляції використовують для ізоляції кріорезервуарів зі зрідженим азотом. Особливістю вакуумування при цьому є потреба у фільтрах перед вакуум-насосом для запобігання винесенню порошку до насоса. Слід також уникати злежування порошку і утворення теплового містка.

Різновидом цього типу є *відбивні порошкові ізоляції* — для зменшення теплопереносу випроміненням у вакуумовані порошки додають алюмінієву (ефективніше) чи мідну (безпечніше у разі контакту з киснем) пудру в кількості 40–50 % за масою. При збереженні переваг вакуум-порошкових ізоляцій такі конструкції мають нижчий коефіцієнт теплопровідності (0,33–0,6 мВт/(м·К). Проте вони дещо дорожчі, до того ж алюмінієву пудру не застосовують для кріорезервуарів із зрідженим киснем, оскільки при контакті її з киснем можливий вибух.

Багат шарова екранно-вакуумна теплоізоляція — по чергово склеєні шари алюмінієвої фольги (0,006 мм) та склопаперу (0,05–0,1 мм) або склотканини (0,2 мм). Фольга відіграє роль екрана, відбиваючи випромінення, склопапір має низьку теплопровідність. Як правило, такі конструкції розташовують у вакуумованому кожусі, що значно скорочує дифузійний теплообмін. Ефективний коефіцієнт теплопровідності багат шарової теплоізоляції становить 0,03–0,1 мВт/(м·К). Її перевагами є мала вага, незначні витрати на заохолодження, неможливість злежування, а недоліками — висока вартість, наявність поздовжньої теплопровідності (по фользі), складність теплоізолювання поверхонь складної форми, потреба у глибокому вакуумі. Неякісний монтаж багат шарової теплоізоляції (монтажні щілини, перетискання, порушення ізотермічності окремих шарів тощо) призводить до того, що фактичний ефективний коефіцієнт теплопровідності досягає 0,3–0,5 мВт/(м·К).

Технічні характеристики теплоізоляційних матеріалів, які використовують у кріогенних системах, наведено у дод. 6.

2.6.3. Транспортування кріорідин

Для транспортування кріорідин на великі відстані застосовують посудини Дьюара (як правило, циліндричної форми), встановлені на автомобільне шасі, залізничну платформу чи морський транспорт. На малі та середні відстані кріорідини транспортують *кріотрубопроводами*:

- ♦ неізолюваними — для транспортування на малі відстані і протягом короткого часу (наприклад 1 год. на тиждень). У цьому разі монтувати дорогий кріотрубопровід нерентабельно. На поверхні неізолюваного трубопроводу одразу утворюється шар інею з повітря, що відіграє роль теплоізоляції;

- ♦ ізолюваними поруватими матеріалами (поліуретанова та полістирольна піни, фіброскло), теплоізоляційний матеріал наносять безпосередньо на трубопровід. Такі конструкції потребують захисту від вологи та конденсації повітря;

- ♦ з вакуумною ізоляцією, коли труба оточена герметичним кожухом, всередині якого вакуум чи вакуум-порошкова ізоляція. Ці конструкції найдосконаліші, проте і найдорожчі.

Під час роботи кріотрубопроводів спостерігаються значні коливання температур (кілька сотень кельвінів), а отже, і значні термічні деформації. Для компенсації цих деформацій використовують сифонні чи П-подібні компенсатори.

У довгих секціях кріотрубопроводів використовують опори для дистанціювання внутрішньої труби від зовнішньої. Опори виготовляють з плексигласу чи фторопласту: для труб малого діаметра — трикутної чи квадратної форми з отвором посередині для проходження внутрішньої труби, для труб великого діаметра — з роликами.

Арматура кріотрубопроводів також має деякі особливості. Зокрема, використовують кріовентилі з подовженим шпинделем. Для зменшення теплонадходжень з довкілля через шпиндель його довжину збільшують до 200–300 мм за допомогою циліндричної тонкостінної проставки. Додатковою перевагою такої конструкції є те, що ущільнення шпинделя працює за температури довкілля (дешевша і надійніша конструкція), до того ж маховик перебуває за температури довкілля, що зменшує ризик обмороження персоналу.

Використовують також кріовентилі з подовженим шпинделем та вакуумованим кожухом. Вони зберігають переваги попереднього типу, проте значно зменшуються теплонадходження до кріорідини через арматуру. Недоліком такої арматури є її складність та висока вартість.

При проектуванні кріотрубопроводів слід пам'ятати, що за рахунок теплонадходжень кріорідина випаровуватиметься, отже, потік буде двофазним. Варто звертати увагу на процес заохолодження кріотрубопроводу. На початку його роботи, коли температура труб дорівнює температурі довкілля, кріорідина, що надходить до трубопроводу, повністю випаровується, охолоджуючи частину трубопроводу. Холодна пара охолоджує трубопровід, нагріваючись до температури на виході (вона лежить між температурою насичення кріорідини і температурою довкілля і постійно знижується), після чого виходить з трубопроводу. За довжиною трубопроводу у різні моменти часу спостерігатимуться різні режими двофазної течії. Після завершення заохолодження пара не виходитиме з трубопроводу. Кількість випареної кріорідини, необхідну для заохолодження, та його тривалість визначають розрахунками.

2.6.4. Порядок теплового розрахунку посудини Дьюара

Вихідними даними є: частка заповнення посудини; уявний коефіцієнт теплопровідності теплоізоляції; геометричні розміри внутрішньої та зовнішньої посудин; матеріал, кількість та розміри стрижнів кріплення і трубопроводів; температури кріорідини у посудині та навколишнього середовища.

1. Теплонадходження через ізоляцію навколо обичайки, Вт (термічними опорами тепловіддачі з боків кисню та повітря рекомендується знехтувати через великий термічний опір шару теплоізоляції),

$$Q_1 = \frac{2\pi\lambda_{iz}L(T_{зов} - T_{рід})}{\ln\left(\frac{D_{зов}}{D_{вн}}\right)}, \quad (2.43)$$

де λ_{iz} — уявний коефіцієнт теплопровідності ізоляційного матеріалу, Вт/(м·К); L — довжина обичайки, м; $T_{зов}$, $T_{рід}$ —

температури відповідно зовнішнього повітря та рідини в посудині, К; $D_{\text{зов}}$, $D_{\text{вн}}$ — діаметри відповідно зовнішньої та внутрішньої посудин, м.

2. Теплонадходження через ізоляцію навколо двох півсферичних донець, Вт,

$$Q_2 = 2 \cdot 2\pi\lambda_{\text{із}}(T_{\text{зов}} - T_{\text{рід}}) \frac{D_{\text{зов}} D_{\text{вн}}}{D_{\text{зов}} - D_{\text{вн}}}. \quad (2.44)$$

3. Теплонадходження через стрижні кріплення, Вт,

$$Q_3 = \frac{\pi d_{\text{ст}}^2 \lambda_{\text{ст}}}{4} (T_{\text{зов}} - T_{\text{рід}}) \sum \frac{n_{\text{ст}}}{l_{\text{ст}}}, \quad (2.45)$$

де $\lambda_{\text{ст}}$ — коефіцієнт теплопровідності матеріалу стрижня, Вт/(м·К); $d_{\text{ст}}$ — діаметр стрижнів, м; $n_{\text{ст}}$ — кількість у конструкції стрижнів завдовжки $l_{\text{ст}}$.

4. Теплонадходження через ізольовані трубопроводи, Вт,

$$Q_4 = \sum \frac{\lambda_{\text{тр}} \pi (D_{\text{тр}} - \delta_{\text{тр}}) \delta_{\text{тр}}}{l_{\text{тр}}} (T_{\text{зов}} - T_{\text{рід}}), \quad (2.46)$$

де $\lambda_{\text{тр}}$ — коефіцієнт теплопровідності матеріалу трубопроводу, Вт/(м·К); $D_{\text{тр}}$ — зовнішній діаметр трубопроводу, м; $\delta_{\text{тр}}$ — товщина стінки трубопроводу, м; $l_{\text{тр}}$ — довжина трубопроводу, м.

5. Сумарні теплонадходження до посудини, Вт,

$$Q_{\text{тн}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4. \quad (2.47)$$

6. Маса зрідженого газу, випарованого за 1 с, кг/с,

$$m = \frac{Q_{\text{тн}}}{r}, \quad (2.48)$$

де r — питома теплота випаровування зрідженого газу, Дж/кг.

7. Частка зрідженого газу, випарованого за добу, %,

$$\Delta = \frac{24 \cdot 3600 \cdot m \cdot 100}{M}, \quad (2.49)$$

де M — маса рідини у посудині, кг:

$$M = \frac{A}{100} V \rho_{\text{р}}, \quad (2.50)$$

де A — частка заповнення посудини, %; ρ_p — густина зрідженого газу, кг/м^3 ; V — об'єм посудини, м^3 :

$$V = \pi D_{\text{вн}}^2 \left(\frac{L}{4} + \frac{D_{\text{вн}}}{6} \right). \quad (2.51)$$

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Опишіть конструкцію посудини Дьюара та її окремих елементів (зовнішня та внутрішня оболонки, підвіски, трубопроводи).
2. Які види теплоізоляційних конструкцій використовують у кріорезервуарах? Зазначте переваги та недоліки кожного виду.
3. Опишіть теплоізоляційні конструкції кріотрубопроводів. У яких випадках використовують неізольовані кріотрубопроводи?
4. У чому полягають особливості арматури кріотрубопроводів? Що таке захолювання кріотрубопроводу?

РОЗДІЛ 3. КРІОРЕФРИЖЕРАТОРИ ТА КРІОГЕННІ ТЕХНОЛОГІЇ

3.1. Кріорефрижератори

3.1.1. Кріорефрижератори для температур понад 1 К

Кріорідини, отримані за допомогою систем зрідження та розділення, можна використовувати для безпосереднього охолодження об'єкта (наприклад, зрошенням чи зануренням), але при цьому газ, що випарувався, втрачається. Для безперервного відведення теплоти від об'єкта за кріогенних температур доцільніше застосовувати кріорефрижератори. Найпростіші з них — рефрижератори, основою яких є системи зрідження — призначені для отримання температур понад 1 К. Вони відрізняються від систем зрідження тим, що замість посудини-сепаратора для зрідженого газу встановлено теплообмінник-випарник, який поглинає теплоту об'єкта q_x , або кріорідина із сепаратора відводиться на подібний теплообмінник. Газ, що утворюється у випарнику, через сепаратор і регенеративний теплообмінник відводиться на компресор. Робоче тіло циклу в ідеалі не втрачається. Крім того, з'являється можливість, підтримуючи у випарнику тиск нижчий за атмосферний, отримувати нижчу температуру кипіння ніж при зрошуванні об'єкта кріорідиною.

Для прикладу на рис. 3.1 зображено кріорефрижератор Лінде з одноразовим дроселюванням. Існують також каскадні кріорефрижератори, кріорефрижератори з попереднім охолодженням, кріорефрижератори Клода, подібні до однойменних систем зрідження.

У промисловості та наукових дослідженнях використовують гелієві кріорефрижератори КГУ, призначені для роботи на температурних рівнях 4,2–20 К (технічні дані наведено у дод. 6). Їх основою є схема з багатоступеневим дроселюванням та попереднім охолодженням за допомогою азотного кріорефрижератора. Вони можуть працювати також як зріджувачі гелію.

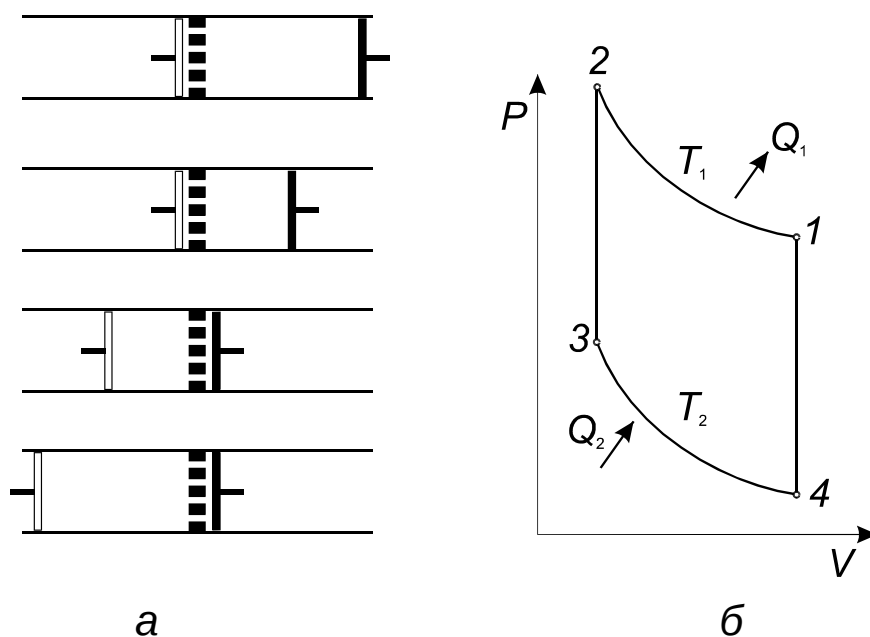


Рис. 3.2. Схема (а) та цикл (б) кріорефрижератора Філіпса

Особливістю кріорефрижератора Вюлемьє — Таконіса (рис. 3.3) є можливість працювати без витрати зовнішньої роботи з використанням трьох джерел теплоти на різних температурних рівнях. Це робить його привабливим у випадках, коли джерел механічної енергії немає, або слід уникнути значних вібрацій.

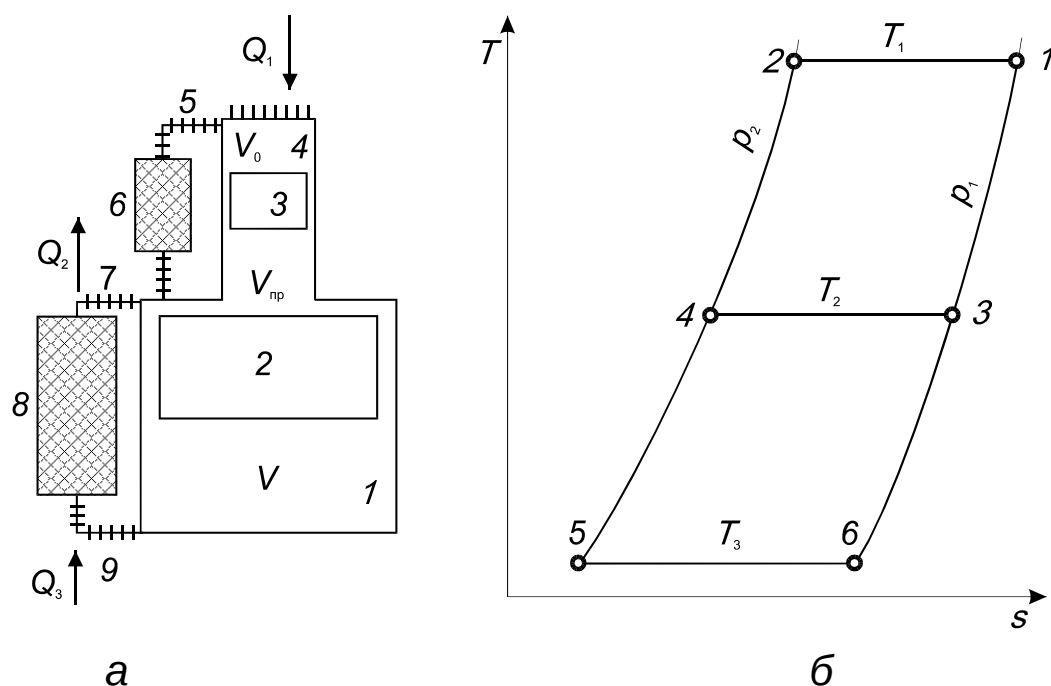


Рис. 3.3 Схема (а) та цикл (б) кріорефрижератора Вюлемьє-Таконіса:

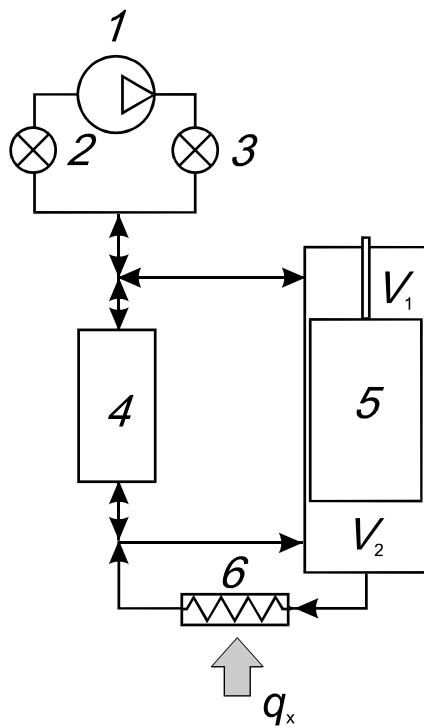
1, 4 — циліндри; 2, 3 — витіснювачі; 5, 7, 9 — теплообмінники; 6, 8 — регенератори

Рефрижератор має два співвісні циліндри різного діаметра 1 і 4, в яких встановлено витіснювачі 2 і 3. У рефрижераторі влаштовано теплообмінники 5, 7, 9 і регенератори 6 і 8. Робочий об'єм машини постійний (якщо не враховувати термічне розширення матеріалів). Тиск у циклі змінюється за рахунок теплообміну з джерелами теплоти. Теплота підводиться до робочого тіла у гарячому циліндрі 4 під час руху витіснювача 3 вниз для підтримання сталої температури газу T_1 (процес 1–2). У той самий час газ, що має температуру, близьку до температури довкілля, проходить з проміжного об'єму $V_{\text{пр}}$ через регенератор 6 до гарячого об'єму V_0 (процес 4–1). Потім витіснювач 3 рухається вгору і виштовхує газ з гарячого об'єму V_0 до проміжного $V_{\text{пр}}$ (процес 2–3). Для підтримання в об'ємі $V_{\text{пр}}$ сталої температури T_2 від нього відводиться теплота Q_2 . Під час руху холодного витіснювача 2 вгору теплота Q_3 підводиться до газу в об'ємі V від низькотемпературного джерела для підтримання сталою температури T_3 (процес 5–6). Газ із об'єму $V_{\text{пр}}$ проходить через регенератор 8 до холодного об'єму V (процес 4–5). Потім холодний витіснювач рухається вниз і газ виштовхується із об'єму V до об'єму $V_{\text{пр}}$ через регенератор 8 (процес 6–3).

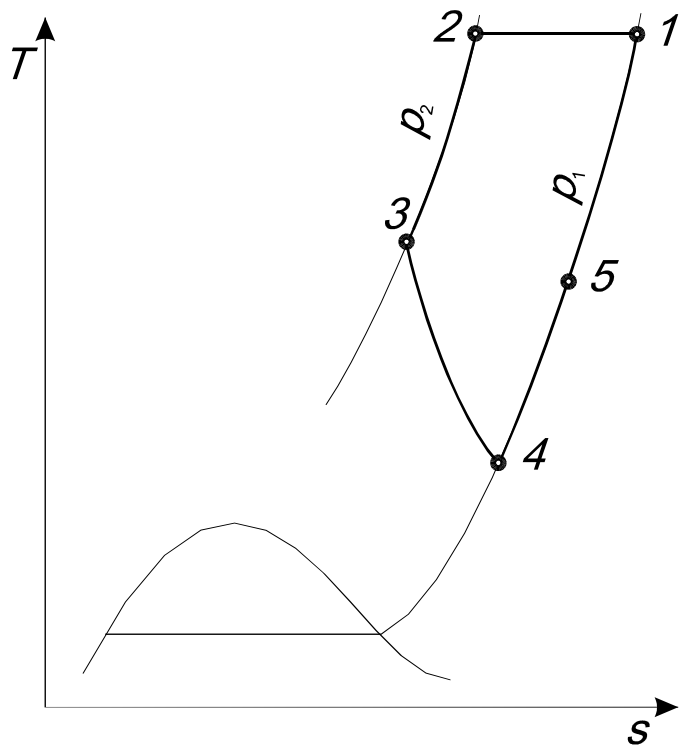
Метод охолодження Саймона передбачає охолодження балона стисненого до 15 МПа гелію у ванні з водневою шугою до 10–20 К та випускання газу крізь вентиль. Газ, що залишається у балоні, охолоджується, оскільки виконує роботу з переміщення газу, що виходить назовні (вихлопу). На такому принципі ґрунтується дія кріорефрижератора Гіффорда—Мак-Магона з витіснювачем (рис. 3.4), який використовують для охолодження елементів радіоелектронних та комп'ютерних мікросхем (температурний рівень 20–50 К, холодопродуктивність до 1 Вт).

Кріорефрижератор Гіффорда—Мак-Магона з витіснювачем працює таким чином (нумерація процесів відповідає циклу).

Процес 1–2. Витіснювач 5 перебуває у нижній частині циліндра (при цьому об'єм $V_2 \approx 0$, а об'єм V_1 — максимальний), впускний клапан 2 відкритий. Тиск у об'ємі V_1 зростає від тиску p_1 до тиску p_2 . Теплота відводиться у довкілля так, щоб процес стискання в ідеалі був ізотермічним.



а



б

Рис. 3.4. Схема та цикл кріорефрижератора Гіффорда—Мак-Магона:

1 — компресор; 2, 3 — клапани; 4 — регенератор; 5 — витіснювач;
6 — теплообмінник

Процес 2–3. При відкритому впускному клапані 2 та закритому нагнітальному клапані 3 витіснювач 5 рухається вгору. При цьому газ із тиском p_2 із об'єму V_1 через регенератор 4 рухається до об'єму V_2 . При цьому газ у регенераторі охолоджується, його об'єм зменшиться, і через впускний клапан до циліндра всмоктуватиметься додатковий об'єм газу (тиск підтримуватиметься сталим).

Процес 3–4. Витіснювач 5 перебуває у верхньому положенні ($V_1 \approx 0$), впускний клапан 2 закритий, нагнітальний клапан 3 відкритий. Газ у об'ємі V_2 розширюється до тиску p_1 . Таким чином, газ, що залишиться у цьому об'ємі під час розширення, виконує роботу з виштовхування решти газу і від нього відводиться енергія. Це викличе охолодження газу в об'ємі V_2 .

Процес 4–5. Витіснювач 5 рухається вниз. При цьому газ з низькою температурою із об'єму V_2 рухається до об'єму V_1 через

теплообмінник 6, відбираючи теплоту від об'єкта охолодження та нагріваючись. Окремі порції газу, що виходить, матимуть дедалі нижчу й нижчу температуру.

Процес 5–1. Газ із теплообмінника 6 через регенератор 4, нагріваючись практично до температури довкілля, повертається на компресор 1. Коли тиск у V_2 знизиться до p_1 , витіснювач перештовхне газ, що залишився, через регенератор 4 у об'єм V_1 . Цикл повторюється.

Перевагами кріорефрижератора Гіффорда—Мак-Магона є відсутність великих перетікань через ущільнення (малий перепад тисків) та простота механічного приводу витіснювача.

Для безперервного одержання температур до 4 K використовують також каскадні установки з вихрових труб Ранка (див. п. 1.1.3), робочими тілами яких є азот, водень та гелій. Незважаючи на дуже малий холодильний коефіцієнт, така установка є простою і надійною. Використовують також установки десорбційного охолодження (див. п. 1.1.3).

Для отримання температур понад 150 K, зокрема для попереднього охолодження, використовують рефрижератори, що ґрунтуються на ефекті Пельтьє (див. п. 1.1.3).

3.1.2. Рефрижератори для одержання температур, нижчих за 1K

Особливістю температурної зони нижче за 1 K (область наднизьких температур) є те, що практично всі речовини (за винятком гелію) у ній перебувають у твердому стані. Тому кріорефрижератори на основі систем зрідження чи стиснення—розширення не можуть у ній працювати. Для отримання наднизьких температур використовують, зокрема, **магнітні рефрижератори** (рис. 3.5), що ґрунтуються на адіабатичному розмагнічуванні парамагнетиків (див. п. 1.1.3). Їх ідею висунули Дж. Даунт і К. Геєр (США) у 1949 р., а перший пристрій був створений у 1953 р.

Парамагнетик 6 (сульфат гадолінію, залізні галуни) поміщають у контейнер з гелієм, що відіграє роль теплообмінного газу, а контейнер — у ванну зі зрідженим гелієм 3 під вакуумом (температура у ванні становить близько 1 K).

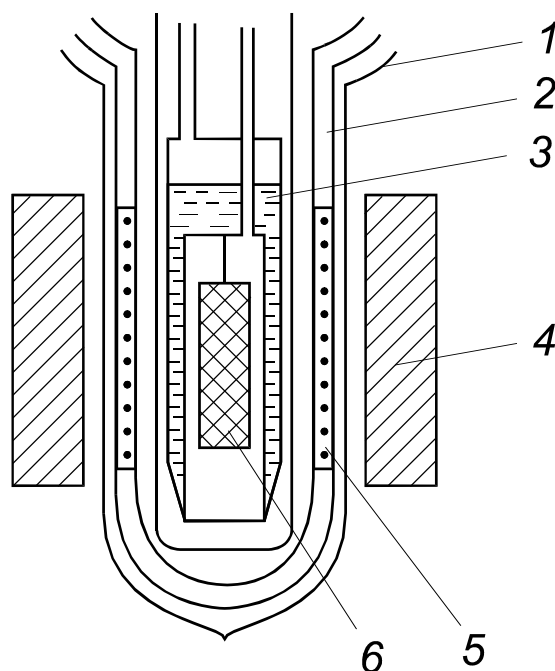


Рис. 3.5. Метод магнітного охолодження:

1 — посудина Дьюара; 2 — зріджений водень; 3 — зріджений гелій; 4 — полюси магніту; 5 — витки магнітного термометра; 6 — парамагнітна сіль

Для теплоізоляції використовують зріджений водень 2. Температура контролюється за допомогою магнітного термометра 5. Після охолодження парамагнетик намагнічують за сталої температури між полюсами магніту 4. Теплота, що виділяється під час намагнічування, передається рідкому гелію. Потім з контейнера відкачують теплообмінний газ, внаслідок чого створюються адіабатичні умови, і знімають магнітне поле. Через розмагнічування температура парамагнетика знижується (значно нижче за 1 K). Процес намагнічування – розмагнічування повторюється циклічно, тому в контейнері можна підтримувати температуру близько 0,01 K протягом тривалого часу.

Принцип роботи **рефрижератора розчинення** (рис. 3.6) ґрунтується на особливих властивостях ізотопів зрідженого гелію. Як зазначалося у п. 1.4, ^3He розчиняється у ^4He , а за $T < 0,827\text{ K}$ ця суміш сама сепарується на дві фази: верхня — чистий ^3He , нижня — слабкий розчин ^3He у ^4He — надплинна фаза. Перехід ^3He до нижньої фази еквівалентний його випаровуванню, при цьому поглинається теплота.

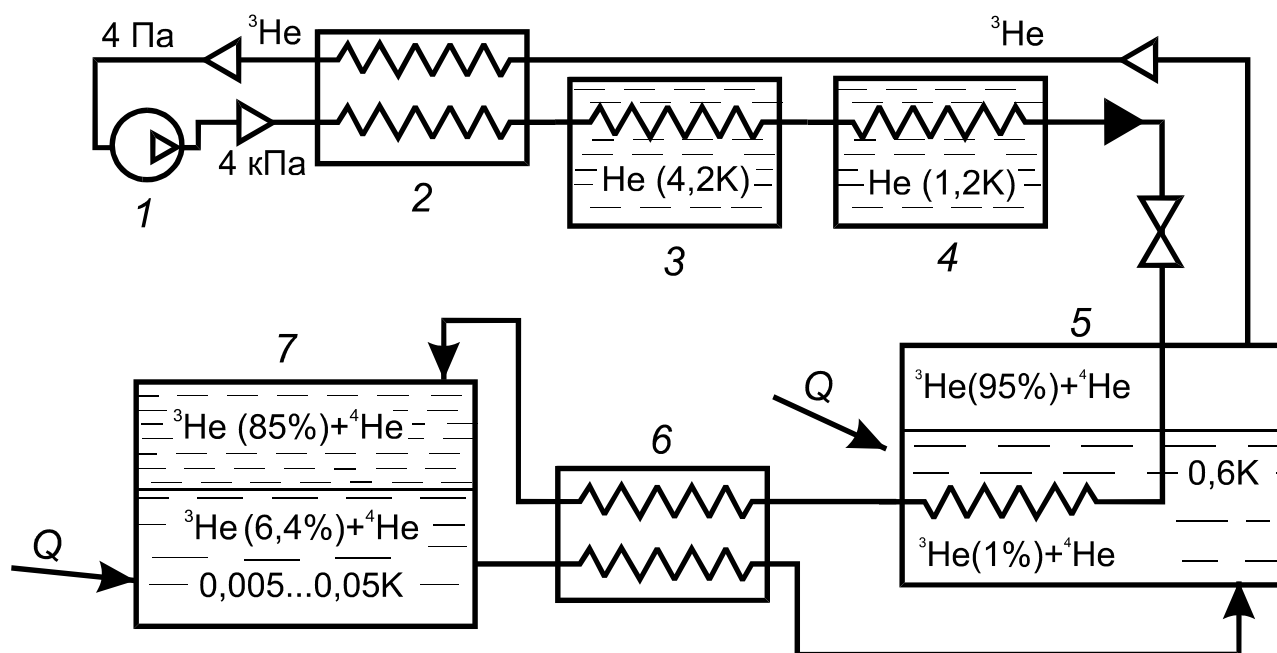


Рис. 3.6. Схема рефрижератора розчинення:

1 — вакуум-насос; 2, 6 — теплообмінники; 3, 4 — ванни з гелієм; 5 — конденсатор; 7 — камера змішування

Практично чистий ^3He стискається у вакуум-насосі 1 від 4 Па до 4 кПа і поетапно охолоджується у теплообміннику 2 та ванні 3 зі зрідженим гелієм (4,2 K), а потім конденсується при проходженні через ванну 4 з киплячим гелієм (1,2 K). Рідкий ^3He дроселюється і додатково переохолоджується у конденсаторі 5, що працює за температури 0,6 K, та у теплообміннику 6. У камері змішування 7 рідкий ^3He змішується з ^4He і ця суміш сама розділяється на дві фази — збагачену ^3He та збіднену ^3He . Молекули ^3He дифундують зі збагаченої фази у збіднену (при цьому для підтримання сталої температури підводиться теплота). Розбавлена суміш повертається через теплообмінник у конденсатор, де підводиться теплота для виділення ^3He із суміші. У рідкій фазі концентрація ^3He становить близько 1 %, а у газовій — 95–98 %.

Протягом останнього часу створено кріорефрижератори розчинення, здатні протягом тривалого часу підтримувати температуру, нижчу за 0,01 K. Істотною перевагою кріорефрижераторів розчинення порівняно з магнітними є те, що у них можна охолоджувати порівняно великі об'єкти у безперервному режимі. Їх використовують як окремі установки, а

також як перший ступінь установки ядерного магнітного охолодження (температури порядку 0,001 К).

3.1.3. Порядок розрахунку кріорефрижератора Лінде

Вихідними даними є: назва робочого тіла; температура робочого тіла перед компресором T_1 , тиск $p_1 = 0,1$ МПа. Тиск стиснення p_2 . Температура кипіння у випарнику T_0 . Недорекуперація у теплообміннику $\Delta T_{\text{нр}}$. Теплонадходження до системи $q_{\text{тн}}$.

1. Накреслити схему рефрижератора (див. рис. 3.1,а). Від схеми зріджувача (див. рис. 2.4,а) вона відрізняється тим, що зріджений газ не відбирається і система свіжим газом не підживлюється.

2. Побудувати цикл у діаграмі $T-s$ (див. дод. 1) та визначити параметри речовини у точках циклу 1, 1', 2, 3, 3'. Тиск у випарнику визначити за діаграмою $T-s$, як тиск насичення для температури кипіння у випарнику, T_0 .

Результати занести до таблиці (див. табл. 2.2).

3. Холодопродуктивність теоретичного циклу, кДж/кг,

$$q_{\text{хт}} = h_1 - h_2. \quad (3.1)$$

4. Втрати від недорекуперації, кДж/кг,

$$q_{\text{нр}} = h_{3'} - h_3 = h_1 - h_{1'}. \quad (3.2)$$

5. Холодопродуктивність дійсного циклу, кДж/кг,

$$q_{\text{х}} = q_{\text{хт}} - q_{\text{нр}} - q_{\text{тн}}, \quad (3.3)$$

де $q_{\text{тн}}$ — теплонадходження до системи, кДж/кг.

6. Теоретичні та дійсні питомі витрати роботи, кДж/кг, відповідно

$$l_{0\tau} = \frac{RT_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{h_1 - h_2}; \quad (3.4)$$

$$l_0 = \frac{RT_1 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{(h_{1'} - h_2 - q_{\text{тн}})\eta_T}. \quad (3.5)$$

7. Холодильні коефіцієнти теоретичного і дійсного циклів

$$\varepsilon_T = \frac{1}{I_{0_T}}; \quad (3.6)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{I_0}. \quad (3.7)$$

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Що таке кріорефрижератор? У яких випадках його застосовують? Наведіть схему та опишіть принцип дії кріорефрижератора Лінде.
2. Наведіть схему та опишіть принцип дії кріорефрижератора Філіпса.
3. Наведіть схему та опишіть принцип дії кріорефрижератора Вюлем'є — Таконіса.
4. Наведіть схему та опишіть принцип дії кріорефрижератора Гіффорда — Мак-Магона. Для чого його використовують?
5. Опишіть систему магнітного охолодження Даунта та наведіть її схему.
6. Що таке рефрижератор розчинення? Опишіть принцип роботи рефрижератора розчинення на суміші ^3He та ^4He .
7. Опишіть порядок розрахунку кріорефрижератора Лінде.

3.2. Кріогенні технології

3.2.1. Розділення газових сумішей та одержання кріорідин

У промисловості часто потрібно розділяти газові суміші: з повітря отримують азот, кисень, аргон, виділяють компоненти природного газу (метан та ін.), отримують водень з коксового газу тощо. Кріорідини та чисті гази, отримані з них, широко використовують у різних кріогенних технологіях як холодоагенти, холодоносії, охолодні середовища. Чистий кисень застосовують у медицині, авіації, ракетно-космічній техніці, для зварювання та різання сталі, у доменних печах та конверторах. Інертні гази (неон, аргон) використовують у електричних лампах і для створення інертних середовищ (зокрема під час зварювання).

Універсальні киснеазотодобувні станції (рис. 3.7) призначені для вироблення газоподібного чи рідкого медичного азоту чи кисню. Отримані гази не мають запаху, вільні від водяної пари, мастила, ацетилену і шкідливих домішок. Установки працюють у стаціонарних умовах (СКДС) або на автомобілях (АКДС). Такі станції встановлюють при підприємствах та організаціях, що потребують кисню або азоту (газоподібного чи зрідженого): металургійні підприємства, аеродроми та космодроми, лікарні, будівельно-монтажні організації та ін. Станції складаються з компресорного, технологічного та допоміжного обладнання. Вони розраховані для роботи в районах з помірним кліматом у діапазоні температур навколишнього повітря 223–323 К (–50...+50 °С).

Станція може працювати в одному з таких режимів: вироблення рідкого чи газоподібного кисню, одночасне вироблення рідкого та газоподібного кисню; вироблення рідкого чи газоподібного азоту, одночасне вироблення рідкого та газоподібного азоту. Одночасне вироблення азоту та кисню не передбачене. У разі зменшення продуктивності за азотом (чи киснем) можливе відбирання до 100 м³/год очищеного повітря тиском до 20 МПа (200 кгс/см²). На перемикання з одного режиму на інший потрібно 40–60 хв.

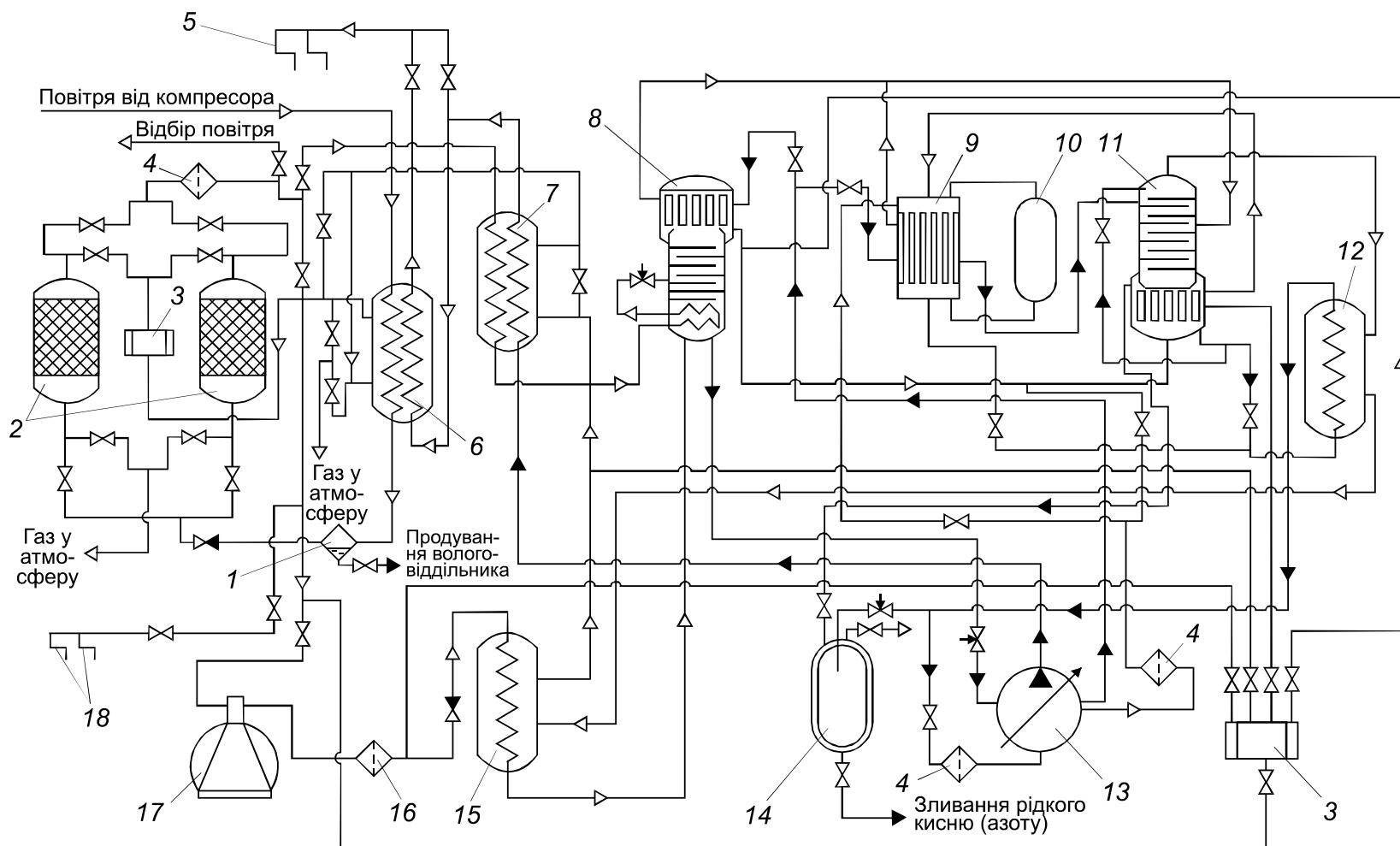


Рис. 3.7. Принципова технологічна схема блока очищення і розділення повітря киснеазотодобувних станцій СКДС та АКДС: 1 — вологовіддільник; 2 — балони блока очищення; 3 — електродігрівник; 4 — фільтр; 5 — наповнювальна рампа; 6 — зріджувач вологи; 7 — теплообмінник; 8 — перша колона; 9 — вторинний конденсатор; 10 — місткість-конденсатор; 11 — друга колона; 12 — переохолоджувач; 13 — насос зріджених газів; 14 — кріорезервуар; 15 — детандерний теплообмінник; 16 — детандерний фільтр; 17 — детандер; 18 — наповнювальна повітряна рампа

Принцип роботи станції ґрунтується на циклі високого тиску з детандером. Повітря, стиснене у компресорі, надходить на блок очищення та осушення. Тиск стиснення для отримання зріджених кисню та азоту становить 18–20 МПа, для отримання газоподібного кисню — 13–14 МПа, для отримання газоподібного азоту — 15,5–18 МПа. Насамперед повітря охолоджується у зріджувачі вологи 6 продуктами розділення повітря. до 278–280 К (5–7 °С). Волога, що сконденсувалася в процесі охолодження, видаляється у вологовіддільнику 1. Потім повітря очищується від залишків вологи, діоксиду вуглецю, вуглеводнів методом адсорбції на синтетичних цеолітах у балонах 2. Балони працюють по чергові: протягом 10 год. один із них очищує газ, а другий — регенерується азотом, нагрітим у електропідігрівнику 3 до 653 К (380 °С). Регенерація триває протягом 3 год, після чого цеоліт у балоні охолоджують тим самим азотом, але без нагрівання. Після цього регенований балон вмикають у роботу, а інший — ставлять на регенерацію.

З очищеного повітря видаляють механічні домішки (насамперед залишки сорбенту) у фільтрі 4. Після фільтра можна відбирати чисте стиснене повітря, яке через рампу 18 заповнює балони. Решта повітря розділяється на два потоки. Один із них подається на теплообмінник 7, охолоджується і частково конденсується, підігріваячи продукти розділення повітря, а потім надходить до змійовика першої ректифікаційної колони 8. У змійовику повітря доохолоджується за рахунок випаровування частини кубової рідини і дроселюється (при цьому частково зріджуючись). Газорідинна суміш надходить на тарілки колони 8, де проходить розділення кисню та азоту. Рідка фаза (кубова рідина), збагачуючись киснем, стікає вниз до куба колони, а газоподібна фаза надходить на конденсатор, розташований у її верхній частині. Другий потік відбирають на детандер 17, після розширення в якому до тиску 0,5–0,6 МПа повітря очищують у фільтрі 16 та подають на теплообмінник 15, де воно охолоджує зворотний потік газу з колони 11, а потім подають до куба колони 8.

Під час вироблення газоподібного кисню збагачена киснем кубова рідина з куба колони 8 дроселюється і частина її насосом 13 подається до міжтрубного простору конденсатора колони 8. У ньому кубова рідина випаровується, за рахунок чого

утворюється азотна флегма для зрошення колони 8. Пари кубової рідини з цього конденсатора надходять на тарілки середньої частини колони 11 і беруть участь у ректифікації. Інша частина кубової рідини надходить до міжтрубного простору вторинного конденсатора 9, у трубках якого конденсується продукційний кисень. Ця кубова рідина частково випаровується й утворена парорідинна суміш з вторинного конденсатора також надходить у середню частину колони 11.

Частина газоподібного азоту, що утворюється внаслідок ректифікації у колоні 8, з її верхньої частини надходить до конденсатора, розташованого у нижній частині колони 11. Тут азот конденсується завдяки частковому випаровуванню кисню, що стікає до міжтрубного простору конденсатора. Тиск випаровування кисню у колоні 11 нижчий за тиск конденсації азоту в колоні 8, тому температура випаровування кисню буде нижчою за температуру конденсації азоту. Зріджений азот відбирається з нижньої частини міжтрубного простору конденсатора, його частина дроселюється на верхню тарілку колони 11 для зрошення.

Внаслідок ректифікації у колоні 11 отримують газоподібний азот і рідкий кисень. Азот з верхньої частини колони почергово проходить переохолоджувач 12, детандерний теплообмінник 15, теплообмінник 7, зріджувач 6. При цьому він підігрівається за рахунок охолодження відповідних потоків. Частина азоту використовується для регенерації адсорбенту в балонах, а решта — викидається в атмосферу. Рідкий кисень випаровується у конденсаторі і в газоподібному стані піднімається по колоні 11, беручи участь у ректифікації. Газоподібний продукційний кисень з нижньої частини колони 11 надходить у вторинний конденсатор 9. Завдяки цьому кисень не виносить із собою шкідливих домішок, які могли б накопичуватися у конденсаторі колони 11 у зрідженому кисні. З вторинного конденсатора рідкий кисень надходить до переохолоджувача 12, де його температура знижується на 6–8 K, а потім через фільтр 4 надходить до насоса зріджених газів 13. Рідкий кисень у насосі стискається до 42 МПа, проходячи через теплообмінник 7 і зріджувач 6, газифікується, нагрівається і закачується у балони на наповнювальній рампі 5.

Під час вироблення зрідженого кисню процес відбувається аналогічно, але насос зріджених газів не працює, а зріджений кисень стікає до кріорезервуара 14, звідки періодично відбирається до тари споживачів. При одночасному виробленні рідкого та газоподібного кисню кількості обох продуктів визначаються продуктивністю насоса зріджених газів 13 і тиском стиснення повітря.

При отриманні газоподібного азоту установка працює майже так само. Відмінність полягає у тому, що продукційний азот відбирається з нижньої частини конденсатора колони 11 і подається до трубного простору переохолоджувача 12. Звідси переохолоджена рідина потрапляє до насоса, стискається, газифікується (так само, як і кисень у попередньому режимі) і надходить на наповнювальну рампу. Під час роботи у цьому режимі відкидний газ містить близько 75 % азоту. Для отримання вищої концентрації продукційного азоту стиснене повітря із змішувача куба колони 8 дроселюють не на восьму (як у кисневому режимі), а на першу тарілку цієї колони.

При отриманні зрідженого азоту насос 13 вимикають, а рідину з переохолоджувача зливають до посудини Дьюара 14, звідки періодично відбирають до тари споживачів. Можна застосовувати також режим з одночасним виробленням зрідженого і газоподібного азоту.

Обладнання станції СКДС-100 встановлюють у типовій будівлі з легким фундаментом під машинне обладнання або в одноповерховій будівлі площею 140–200 м². Тимчасову експлуатацію станції можна здійснювати також під навісом. Технологічне обладнання має бути відділене від компресорного легкою перегородкою чи змонтоване на відстані не менш як 2 м. Усе обладнання станції монтують на заводі поагрегатно, що забезпечує швидкий монтаж і демонтаж станції у разі необхідності її багаторазового переміщення. Станцію СКДС-100М2 можна транспортувати залізницею, автомобільним чи водним транспортом.

До комплекту поставки станцій входять: два повітряних компресори; система охолодження компресорів; блок розділення повітря з детандером і насосом; блок очищення і осушення повітря; газоаналізатори; арматура і система

трубопроводів для компресорного і технологічного обладнання; наповнювальна рампа; комплект запасних частин. Технічні характеристики станцій наведено у дод. 5.

Крім розділення повітря актуальним є зрідження природного газу для транспортування його морським транспортом до країн, у яких не вистачає власних енергоресурсів. Використовують однопотокові схеми зрідження на багатокомпонентних сумішах з попереднім охолодженням та багаторазовим дроселюванням (див. п. 2.1.2). Заводи зрідженого природного газу (їх будують переважно у портах поблизу великих родовищ природного газу) мають великі потужності. Так перший російський завод зрідженого газу на Сахаліні має проектну потужність 9,6 млн т газу на рік, що становить близько 5 % від світового виробництва. Газ постачається енергетичним компаніям Японії, США та Кореї. Щоб краще уявити масштаби підприємства, слід зазначити, що теплообмінники для попереднього охолодження (до 223 К) та головні кріогенні теплообмінники, де відбувається зрідження (113 К), мають діаметр 4,0–4,5 м та висоту 30–40 м. Ще один завод з виробництва зрідженого природного газу проектується у Ленінградській області. Подібні заводи вже діють або будуються у країнах, що мають розвідані потужні газові родовища (Норвегія, Індія, Іран, Перу, Трінідад і Тобаго та ін).

3.2.2. Кріогенні технології у медицині

Кріогенні технології використовуються в медицині у кількох напрямках:

Кріотерапія — консервативна лікувальна методика з використанням неруйнівних засобів. Вона відома здавна. Наприклад, прикладання льоду до вражених місць, холодні ванни тощо. Пізніше як холодоносії для кріотерапії почали використовувати сухе холодне повітря. У 1980-х роках японський лікар Т. Ямагучі розробив метод кріотерапії.

Для загальної кріотерапії використовують кріосауни, де за допомогою кріорефрижератора або повітряної холодильної машини підтримується температура 130–140 К. Перебування у такій камері протягом 2–3 хв дає змогу опустити температуру шкіри до 0 °С. При цьому запускаються природні процеси

регенерації шкіри — організм починає сам інтенсивно боротися з хворобою. Так лікують висипання на шкірі. До того ж, ультранизькі температури позитивно впливають на імунну, а також судинну системи організму. Охолодження звужує судини, а після нього відбувається «аварійне» розширення капілярів, причому не тільки існуючих, а й резервних, що поліпшує кровопостачання тканин та органів, активізуючи процеси обміну речовин. При цьому температура тіла підвищується.

Таким чином лікують захворювання шкіри (псоріаз, екземи тощо), запалення суглобів, хребта, фібромосиндром та багато інших захворювань. Кріосауни використовують також для профілактики різних захворювань і посилення природного імунітету організму, лікування наркоманії та зняття стресового синдрому.

Крім кріосаун, застосовують апарати локальної кріотерапії, що дають змогу здійснити кріомасаж — холодний вплив на окремі ділянки шкіри за допомогою струменя повітря температурою 190–240 К. У такий спосіб у косметології розгладжують зморшки, укріплюють корені волосся. Локальну кріотерапію застосовують також у ортопедії, ревматології, травматології та спортивній медицині.

Кріотерапію можна використовувати як окремо, так і в поєднанні з медикаментозними засобами, що сприяє зниженню необхідних доз ліків.

Кріодеструкція — це руйнування і усунення патологічних утворень (наприклад, пухлин, бородавок, шрамів) рідким азотом. При цьому температура тканин тіла становить 90–120 К. Рідкий азот подається за допомогою спеціальних кріозондів до ділянки, яку слід видалити, патогенні тканини відмирають і руйнуються, прискорюється процес регенерації здорових тканин. Істотною перевагою цього методу порівняно з традиційною хірургією є відсутність потреби у значних розтинах, що є особливо важливим, зокрема, у нейрохірургії, коли мікроскопічний кріозонд вводять через судини до хворої зони мозку, не порушуючи його здорових тканин. Цей метод також використовують у косметичній хірургії.

Слід зазначити, що кріорідини (зокрема зріджений азот) використовують у трансплантології та біології — у посудинах

Дьюара з рідким азотом (77 K) зберігаються клітини, органи (окремо від донорського організму), організми. У медичних закладах використовують також газоподібний кисень, отриманий розділенням повітря (кисневі маски, кисневі коктейлі тощо).

Кріоанестезія — локальне охолодження холодним газоподібним азотом — дає змогу деактивізувати нервові закінчення, таким чином знявши больові відчуття. Її використовують тоді, коли застосування хімічних препаратів неприпустиме, зокрема для спортсменів під час змагань.

3.2.3. Кріогенні технології у транспорті

Для сучасних рідинних реактивних двигунів, що використовуються в *авіації* та *космонавтиці*, важливою проблемою є збільшення потужності. Для досягнення цього слід вести інтенсивне окиснення палива. При цьому атмосферний кисень використовувати неможливо, адже польоти відбуваються у верхніх шарах атмосфери, де об'ємна концентрація кисню низька, або за межами атмосфери, тому окисник має бути на борту транспортного засобу.

Як окисник можна використовувати хімічні сполуки (пероксид водню, азотну кислоту, тетроксид азоту тощо), проте вони дуже токсичні та небезпечні у використанні. Тому часто використовують зріджений кисень, яким заправляють двигуни на землі.

При космодромах та великих аеродромах працюють станції розділення повітря, де отримують зріджені кисень та азот. Кисень, як уже зазначалося, використовують як окисник, а азот — для інтенсивного охолодження дюз реактивних двигунів ракетноносіїв під час старту.

Паливом для космічних ракет є зріджений водень. Висока теплота згоряння водню дає змогу зменшити масу палива, що має бути на борту ракети (нині вона становить близько 90 % від загальної маси ракети), а отже, збільшити частку корисного навантаження. Крім того, продуктом згоряння водню є в основному водяна пара, що забезпечує екологічну чистоту двигуна. Проте водень має низьку температуру конденсації (тому слід встановлювати потужну теплоізоляцію на кріогенних

баках), а також є дуже летким та вибухонебезпечним. Однак ці проблеми вирішують. Так, вибухонебезпечність водню різко зменшується у разі застосування спеціальних присадок (наприклад, добавка 1 % пропілену робить водень безпечним).

Пропонується чотири типи кріогенних двигунів.

Двопаливні двигуни створюються на базі існуючих двигунів. Додається система подавання водню. Вона містить: водневий бак, бустерний насос, водневі магістралі та клапани, систему продування водневих магістралей гелієм, систему регулювання, універсальний турбонасос, випарник, форсунки. Ця система універсальна і може бути використана в кріогенних двигунах наступного покоління, включно з гіперзвуковими. Основний вузол системи — універсальний турбонасос, що може працювати з будь-яким типом двигунів. Зріджений водень подається турбонасосом до випарника, випаровується, нагрівається та рухає турбіну турбонасоса. Потім водень надходить на форсунки камери згоряння. Випарник може розташовуватися за турбіною двигуна чи під обшивкою транспорту. Слід зазначити, що перероблення двигуна полягає лише у встановленні водневих форсунок та випарника. Такий двигун має дві системи живлення паливом і може працювати як на традиційному, так і на кріогенному паливі, але не на двох одночасно.

Кріогенні газотурбінні двигуни створені під використання водню, але мають за прототипи звичайні газотурбінні двигуни. На відміну від них, кріогенні двигуни мають невелику камеру згоряння, більший ресурс турбіни, високий ступінь підвищення тиску в компресорі. Воднева система аналогічна до двопаливних двигунів. Кріогенні газотурбінні двигуни пропонують використовувати на дозвукових літаках, а також на гіперзвукових лайнерах як проміжний двигун (зліт — посадка). В АНТК ім. А.М.Туполева вже створено модель турбіни діаметром 70 мм, що має потужність 4 кВт і частоту обертання 24 000 об/хв.

Гіперзвукові двигуни зовнішнього горіння пов'язані з попередніми типами лише системою подавання палива. Решта компонентів повністю інші. Двигун не має рухомих частин (компресора, турбіни). Роль проточної частини двигуна виконує

корпус літального апарата. Паливо подається безпосередньо на поверхню апарата, де спалахує через високу температуру повітря.

Ракетні двигуни використовують водень і кисень з кріогенних баків. Пропонуються для польоту у відкритому космосі.

Крім використання у двигунах кріотехнології використовують для випробувань елементів космічних апаратів. Для цього розроблено спеціальні термовакuumні камери, де за допомогою кріорефрижераторів підтримуються умови, подібні до космічних (надглибокий вакуум, низька температура), а для імітації сонячного випромінювання встановлено потужні лампи.

Двигуни на зрідженому водні (щоправда, лише як дослідні зразки) вже використовують і для *автомобільного транспорту*. В 1974 р. у США та ФРН з'явилися дослідні зразки автомобілів, що працювали виключно на водні. У 1979 р. німецька компанія BMW у межах програми «Чиста енергія» випустила модель BMW-7, що працювала на чистому водні. Довжина пробігу на одній заправці становила до 300 км.

Нині майже кожна автомобільна компанія має концепт-кар, що працює виключно на водні. Пропонуються також комбіновані рішення: почергове використання водню та бензину (Mazda RX8HRE) чи робота на суміші дизельного палива та водню. За рахунок підвищення температури у камері згоряння останній варіант дає змогу підвищити потужність двигуна та забезпечити повніше згоряння палива.

Іншим напрямом використання водню є застосування його як палива у паливних елементах електромобілів.

Основною проблемою використання водневого палива є його зберігання. Відомі три способи зберігання водню: у вигляді стисненого газу, у вигляді рідини (кріогенний спосіб) та металогідридний спосіб. Стиснення або зрідження водню потребує значних затрат механічної енергії, до того ж за рахунок теплонадходжень зріджений водень досить швидко випаровується (так, у автомобілі BMW-7 170 л зрідженого водню випаровувалися за 3 доби). Тому нині дослідження ведуть у напрямі металогідридів — сполук водню з металами, що можуть поглинати водень, а за певних умов виділяти його.

Водень пропонується використовувати як ефективний *акумулятор енергії* не лише для транспорту. Зокрема, це важливо для поновлюваних джерел енергії (сонячна енергія, енергія вітру), що є нестабільними. У перспективних екологічно чистих розробках його передбачається використовувати у такій послідовності:

1. Отримання електроенергії з поновлюваних джерел;
2. За рахунок цієї енергії отримання водню з води способом електролізу;
3. Отримання металогідридів або зрідження водню;
4. Зберігання металогідридів або зрідженого водню;
5. Виділення водню з металогідридів або його газифікація;
6. Спалювання водню з отриманням енергії та водяної пари (у котлах, двигунах і паливних елементах).

Кріогенні технології використовують не лише у двигунах. Так, у *системах навігації* в підводному та повітряному транспорті, а також у космічних апаратах застосовують кріогенні надпровідні гіроскопи, що розглядатимуться далі.

Для *охолодження кузовів транспортних засобів* використовують азотні системи охолодження САО, САБО та ін. Такі системи (рис. 3.8, а) передбачають розташування у вантажному відсіку чи поблизу нього одного або кількох кріо-резервуарів зі зрідженим азотом та колекторної системи з форсунками для рівномірного розподілу розбризкуваного азоту за об'ємом кузова. При цьому тривалість заохолодження кузова становить близько 10 хв, що важливо для збереження температурного режиму у разі частого відкривання та закривання дверей (наприклад, під час розвезення морожених продуктів по багатьох магазинах торгівельної мережі). Температура підтримується за допомогою реле температури, що відкриває та закриває соленоїдний вентиль подавання азоту з посудини Дьюара на форсунки.

Такі системи найефективніші для внутрішньоміських перевезень, бо потребують частого заправлення зрідженим азотом. Для перевезень на далекі відстані крім внутрішнього кріорезервуара рекомендують використовувати автономні залізничні кріоцистерни зі зрідженим азотом (рис. 3.8, б).

Системи азотного охолодження дають змогу підтримувати температуру в охолоджуваному кузові у діапазоні $-20...+12\text{ }^{\circ}\text{C}$ з точністю до $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Їх перевагами порівняно з фреоновими машинними системами є екологічна чистота, відсутність складних механізмів (а отже, простота і надійність). До того ж, у кузові створюється газове середовище, в якому практично немає кисню, що сприяє поліпшенню зберігання.

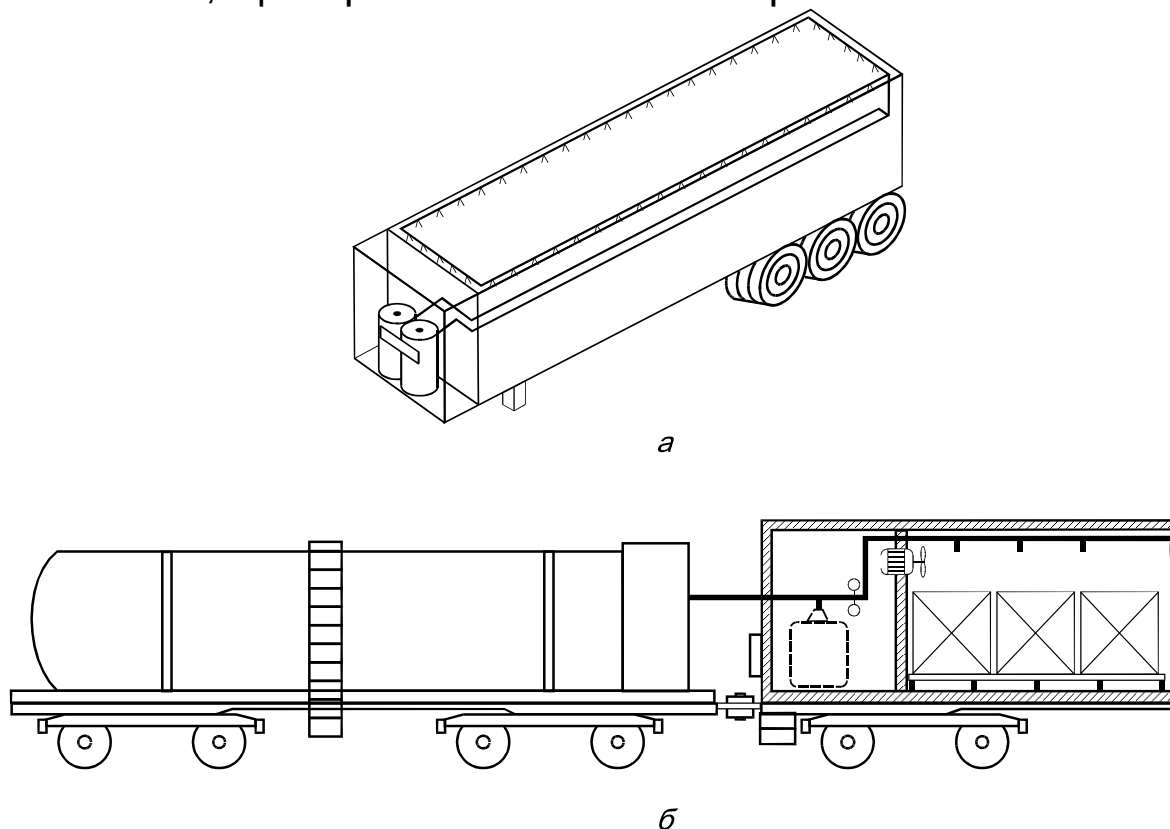


Рис. 3.8. Системи азотного охолодження транспорту:

а — система САБО для охолодження кузовів авторефрижераторів; б — система постачання зрідженим азотом залізничних вагонів

Недоліком є необхідність провітрювання кузова перед тим, як до нього заходити (вміст азоту може досягати 99 %). Крім того, у разі поширення такої системи виникає потреба у створенні мережі станцій заправлення транспорту зрідженим азотом. Розвиток кріогенних систем охолодження транспорту стримує також порівняно висока вартість зрідженого азоту.

Запропоновано методику розрахунку витрати рідкого $G_{\text{аз}}$ та газоподібного $V_{\text{аз}}$ азоту, а також тривалості τ та можливої

відстані S перевезення швидкозамороженої продукції з урахуванням місткості кріорезервуарів V_c , залежно від температури навколишнього повітря ($t_n = -15 \dots +25$ °C). Розрахунки виконані для температури у кузові -20 °C,

Об'ємна витрата газоподібного азоту, $\text{м}^3/\text{с}$:

$$V_{\text{аз}} = \frac{\sum Q}{c_v (t_{\text{вих}} - t_{\text{вх}})}, \quad (3.8)$$

де $\sum Q$ — сумарні теплонадходження до кузова, Вт (в основному через огорожі кузова); c_v — питома об'ємна теплоємність газоподібного азоту, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{K})$; $t_{\text{вих}}$ — температура відпрацьованої пари азоту (дорівнює температурі у кузові), °C; $t_{\text{вх}}$ — температура азоту, що надходить до кузова, °C ($t_{\text{вх}} = -150$ °C).

Масова витрата азоту

$$G_{\text{аз}} = V_{\text{аз}} c f, \quad (3.9)$$

де $f = 0,86$ — кількість газоподібного азоту, що утворюється під час випаровування 1 кг рідкого азоту за заданих умов, $\text{м}^3/\text{кг}$.

Час повного випаровування наявної кількості азоту (тривалість перевезення)

$$\tau = \frac{V_c \rho_{\text{аз}} f}{V_{\text{аз}}}, \quad (3.10)$$

де V_c — об'єм зрідженого азоту, м^3 ; $\rho_{\text{аз}} = 808$ — густина зрідженого азоту, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Можлива відстань перевезення

$$S = \tau u, \quad (3.11)$$

де u — середня швидкість руху транспортного засобу, $\text{км}/\text{год}$ (для автотранспорту — 80 $\text{км}/\text{год}$, для залізничного транспорту — 60 $\text{км}/\text{год}$).

Результати розрахунків наведені у дод. 8.

3.2.4. Надпровідні технології

Надпровідні матеріали застосовують у потужних магнітах прискорювачів заряджених частинок, у ланцюгах живлення потужних електричних печей, де струми досягають десятків кілоампер, у різноманітній апаратурі.

Першим промисловим використанням надпровідності стало створення надпотужних магнітів. Уже в середині 1960-х років було створено магнітні поля понад 100 кГс (звичайні магніти для цього потребували надто великих витрат електроенергії в обмотках та охолодної води для їх охолодження). Наприкінці 1990-х років у Японії було випробувано надпровідну магнітну котушку для реактора керованого термоядерного синтезу в міжнародному проєкті ITER. Обмотку котушки виконано зі стрічки, виготовленої з низькотемпературного надпровідного сплаву Nb–Sn. Котушка мала довжину близько 3 м і діаметр внутрішнього отвору 1,5 м. Магнітне поле на осі котушки становило 13 Т, а струм у обмотці досягав 46 кА. Для найбільшої обмотки ITER потрібно 870 т надпровідника, найдовший відрізок кабелю становить 1,4 км. Виготовити таку кількість надпровідного матеріалу планується сумісними зусиллями кількох країн.

Надпровідні технології відіграють велику роль у пристроях для захисту екіпажу та обладнання космічних станцій від впливу космічного випромінення. На висоті порядку 1500 км починаються природні радіаційні пояси, інтенсивність радіації в яких у десятки тисяч разів перевищує земні норми. Зрештою, найнебезпечнішими є потужні потоки протонів з величезними енергіями, що утворюються при спалахах на Сонці.

В основу захисту космонавтів та апаратури від космічної радіації було запропоновано покласти той самий принцип, завдяки якому здійснюється захист людей на Землі, — застосування магнітного поля. Адже на Землі ми надійно екрановані від дії космічних випромінювань: на кожну частинку, що наближається до нашої планети, діє сила з боку магнітного поля Землі. Внаслідок дії цієї сили частинки починають обертатися навколо Землі на певній висоті, не досягнувши її поверхні.

Магнітний захист є єдино можливим у космосі, оскільки звичайні екрани, що поглинають радіацію, важили б кілька тонн, навіть якби вони були розраховані на невеликий космічний корабель. З другого боку, застосування ненадпровідних магнітних систем було б неможливе через їх громіздкість та споживання великої кількості енергії для живлення обмоток.

Тому перспективи космічного захисту міцно пов'язані з надпровідними магнітами. Вже створено та використовуються надпровідні магнітні системи для захисту супутників та орбітальних станцій.

Діамагнетичні властивості надпровідників використовують для створення опор без тертя, в підшипниках, надпровідних двигунах і точних кріогенних гіроскопах. Найпростіший гіроскоп є насадженим на вісь диском, що швидко обертається навколо цієї осі. Такі прилади мають своєрідну властивість — стійкість напрямку осі обертання. Так, звичайна дитяча дзиґа за досить високої частоти обертання зберігає напрям своєї осі навіть якщо її підкидати на дощечці.

Незмінність положення осі гіроскопа в просторі покладено в основу багатьох гіроскопічних пристроїв, що застосовуються в системах навігації на кораблях, підводних човнах, літаках, у космонавтиці. Проте звичайні гіроскопи мають істотні недоліки: внаслідок тертя в опорах положення їх осі все ж таки трохи змінюється з часом (дрейфує). Цьому дефекту вдалося значною мірою запобігти в кріогенних гіроскопах.

Кріогенний гіроскоп можна уявити собі у вигляді надпровідної кулі, що висить на «магнітній подушці» над соленоїдом. Якщо примусити кулю швидко обертатися, вона набуває властивостей гіроскопа, причому відсутність тертя забезпечує незмінність напрямку осі обертання. Перші надпровідні гіроскопи сконструйовано у 1960-х роках для використання на підводних човнах. Дрейф у цих приладах становив 10^{-4} °/год.

На початок ХХІ ст. кріогенна гіроскопія значно вдосконалилася. Вчені зі Стенфордського університету здійснили унікальний експеримент для перевірки теорії відносності, вимірявши кривизну простору-часу, що спричинюється гравітаційним полем Землі. Вимірювання проводилися на борту космічного апарата, що перебував на полярній орбіті. Теоретично передбачене викривлення простору становить близько $3,2 \cdot 10^{-5}$ рад/год за однією координатою та $1,9 \cdot 10^{-7}$ рад/год — за іншою. Для побудови системи відліку, в якій вимірювання можна було б проводити з необхідною точністю, потрібні були гіроскопи класу точності 10^{-7}

¹³ рад/год. Кріогенний гіроскоп з неконтактним підвішенням сферичного ротора створювався та вдосконалювався протягом 40 років, але необхідної точності досягли. Нині результати півторарічного дослідження обробляються. Проте один результат безперечний: кріогенні гіроскопи з неконтактним підвішенням ротора, що спочатку використовувалися у підводній навігації, дають змогу отримувати будь-яку потрібну для практики точність.

Серед промислових застосувань надпровідних технологій основними є електротехнології, зокрема лінії електропередач (ЛЕП) великої потужності, використання надпровідних обмоток великої потужності в електрогенераторах та електродвигунах. Розглядаються можливості використання надпровідних магнітів для акумулювання електроенергії.

Обмотки потужних лазерів виділяють велику кількість теплоти з порівняно малої площі. При цьому спочатку використовували кріорідини лише для охолодження, а з розвитком і здешевленням надпровідної техніки для обмоток почали використовувати надпровідні кабелі.

Важливим застосуванням кріотехнологій є створення надчутливої вимірювальної апаратури, зокрема для вимірювання напруги близько 10^{-15} В та визначення магнітних полів до 10^{-9} Гс (застосовують для дослідження магнітних властивостей матеріалів, у магнітокардіографії, для геомагнітних досліджень).

Для створення такого обладнання використовують контакти Джозефсона, що ґрунтуються на особливостях проходження електричного струму через шар діелектрика, розташованого між двома надпровідниками. Контакти Джозефсона використовують також як швидкодійні логічні елементи ЕОМ. Це дає змогу досягти малого часу перемикавання, незначних втрат потужності та великої щільності розташування.

Російський винахідник В.С.Кисельовим розробив і запатентував способи генерування змінного електричного струму (генератор) та обертового моменту (електродвигун) на основі надпровідних технологій. Обидва способи ґрунтуються на переміщенні магнітного потоку, що проходить через зону провідності, створену в надпровідному статорі.

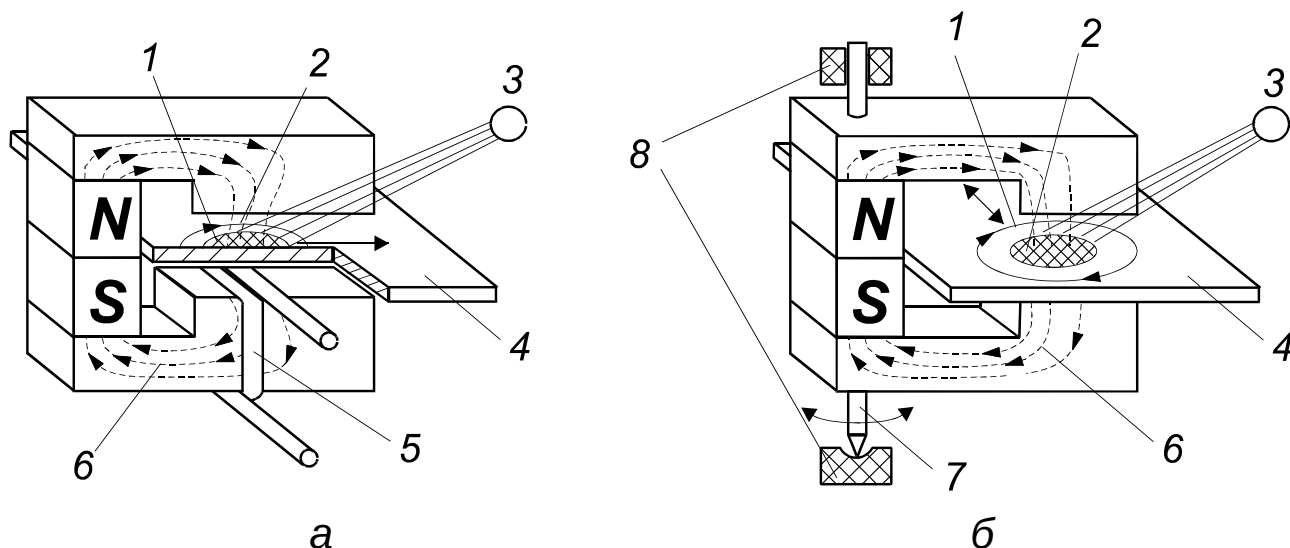


Рис. 3.9. Надпровідні електрогенератор (а) та електродвигун (б)

1 — коловий струм; 2 — «тепла пляма»; 3 — промінь; 4 — надпровідна пластина; 5 — обмотка; 6 — магніт; 7 — вісь; 8 — опора

На пластині надпровідного матеріалу 4 (рис. 3.9), поміщеного у зазор магніта 6, тепловим променем 3 (наприклад, світлом інфрачервоного лазера) створюється «тепла пляма» 2, нагріта до температури, вищої за температуру надпровідного переходу, — утворюється зона нормальної провідності. Надпровідник має властивості діамagnetика — він виштовхує магнітне поле до зони нормальної провідності. Коли «тепла пляма» переміщується по надпровіднику, за нею спрямовується і магнітний потік. Він перетинає витки обмотки 5, що оточують магніт. У обмотці буде наведена електрорушійна сила і виникне електричний струм. Пристрій працюватиме як генератор.

Крім того, навколо зони надпровідності виникає коловий струм 1. Його магнітне поле взаємодіє з полем магніта, створюючи обертальний момент. Якщо магніт закріпити на вертикальній осі 7, встановленій на опорах 8, він почне обертатися під дією цього моменту, відповідно до руху надпровідної плями. Пристрій працюватиме як двигун.

Оскільки перехід деяких матеріалів з нормального стану до надпровідного відбувається стрибкоподібно, при різниці температур у 0,001 К, потужність нагрівача може бути

надзвичайно малою, а швидкість руху плями великою. До того ж, цей пристрій не має рухомих частин, що робить його надійнішим.

Потужні магнітні поля, що створюються за допомогою надпровідників, використані для створення магнітної левітації (система MAGLEV) — за рахунок взаємного відштовхування між рухомим магнітом і струмом, що індукується у провіднику, поїзди, розроблені в Японії та Німеччині, можуть рухатися без шуму та тертя зі швидкістю близько 300 км/год.

Розробляють також технології з високотемпературними надпровідниками, проте, як уже зазначалося, проблемою тут є крихкість матеріалів. Для боротьби з крихкістю використовують стрічки зі сплаву на основі бісмуту. ВТНП-матеріали використовують у лабораторних магнітах та котушках підмагнічування обмежувачів струму. В Росії (MAI, BEI) розроблено електричні машини з роторами, виконаними з ВТНП-кераміки та її комбінації із залізом. Для зменшення тертя використовують магнітну левітацію. Двигуни працюють за температур зрідженого азоту. Вже пройшли випробування моделі потужністю 20 та 38 кВт, ведеться робота зі створення двигуна потужністю 100 кВт.

Найактуальніша галузь використання ВТНП — потужні струмопідведення. Зокрема, є проблемою підведення струму до приладів, що працюють у низькотемпературних зонах. У звичайних провідниках максимальний струм суворо обмежений тепловиділеннями, а у надпровідниках тепловиділень практично немає. Проте у цьому разі виникають інші обмеження, пов'язані з областю робочих температур, зовнішніми магнітними полями та силою струму.

Надпровідні технології широко використані для Великого адронного колайдера у Центрі ядерних досліджень CERN (Швейцарія). Колайдер (прискорювач елементарних частинок) має вигляд кільцеподібного тунелю завдовжки 26,7 км, прокладеного у горах на глибині близько 100 м, і призначений для моделювання умов виникнення Всесвіту: у ньому протони та ядра свинцю зможуть розганятися практично до швидкості світла та взаємодіяти на таких швидкостях. У тунелі використано 1624 надпровідних магніти з низькотемпературних

надпровідників, що мають загальну довжину близько 22 км і працюють за температури 1,9 К. Для охолодження магнітів уздовж тунелю прокладено спеціальний кріотрубопровід. Електричний струм (13 кА) підводять до магнітів за допомогою стрічкових ВТНП. За таких умов теплопідведення до низькотемпературної зони не перевищують 80 мВт.

3.2.5. Кріогенні технології у харчовій і фармацевтичній промисловості

У харчовій промисловості поширюються **безмашинні системи швидкого заморожування** продуктів, у яких використовується твердий CO₂ чи зріджений азот. Найкращі результати отримані для продуктів невеликого розміру, що містять багато води, зокрема фруктів, ягід, креветок та інших морепродуктів, хоча кріогенні швидкоморозильні апарати (ШМА) також успішно використовуються у багатьох країнах для заморожування риби, м'ясних напівфабрикатів і фаршу.

Продукт заморожують до –18...–20 °С, рідше до –25...–30 °С, інколи до –196 °С. Швидке заморожування полягає в якнайшвидшому проходженні зони максимального кристалоутворення (–1...–5 °С) для запобігання руйнуванню клітин. Кріогенні ШМА дають значно вищу швидкість заморожування, ніж традиційні швидкоморозильні апарати з холодильними машинами.

Орієнтовна швидкість заморожування для різних способів

Спосіб заморожування	Швидкість заморожування, см/с
<i>Холодильні машини</i>	
Камери з нерухомим повітрям	0,15
Камери з примусовою циркуляцією повітря	1,15
Заморожування у вихровому потоці повітря	4,80
<i>Кріогенне заморожування</i>	
Зрошення зрідженим азотом	12
Занурення у зріджений азот	120

Загалом кріогенні ШМА можна поділити на зрошувальні та занурювальні (імерсійні). Під час занурення продукту до зрідженого азоту коефіцієнт тепловіддачі значно вищий. Проте істотним недоліком імерсійного заморожування є значний температурний перепад між поверхнею та центром продукту, що виникає при цьому. Через це створюється внутрішнє напруження, що призводить до руйнування структури продукту та утворення тріщин. Тому цей спосіб застосовують переважно для заморожування дрібних продуктів, що мають кулеподібну форму, або продуктів, призначених для подальшого подрібнення. Негативним моментом занурення є можливість накопичення сконденсованого з повітря кисню у ванні з рідким азотом, що може призвести до самозаймання продукту у міру випаровування азоту. До того ж, імерсійне заморожування потребує більшої витрати зрідженого азоту (близько 2 кг/кг продукту), ніж зрошувальне (близько 1 кг/кг продукту). Тому поширеніші зрошувальні та комбіновані ШМА. В окремих випадках використовують апарати, в яких продукт заморожується парою зрідженого азоту, не контактуючи з рідиною.

Кріогенні ШМА можуть бути періодичної чи безперервної дії. В апаратах періодичної дії порції продукту зрошують кріорідиною протягом певного часу. В установках безперервної дії тунельного типу, наприклад у апараті АСТА (рис. 3.10), продукт перебуває на рухомому сітчастому чи стрічковому конвеєрі 6 всередині короба 2 — двостінного каркаса з іржостійкої сталі, заповненого теплоізоляцією зі спіненого поліуретану. Привід конвеєра 7 дає змогу плавно регулювати швидкість його руху, а отже, продуктивність апарата та режим заморожування.

Короб розділений на зони теплоізольованими шторками 5. Спочатку продукт контактує з парою кріорідини, відбувається попереднє охолодження (зона I), потім зрошується кріорідиною (зона II). При цьому поверхневі шари продукту швидко проморожуються, а на останній стадії температури вирівнюються за об'ємом (зона III). Такі установки економічніші порівняно з установками періодичної дії, бо після виходу на режим не потребують додаткових витрат кріорідини на

захоłodження камери. До того ж, для попереднього охолодження використовують пару кріорідини, що підвищує питому холодопродуктивність кріорідини і зменшує потребу в ній.

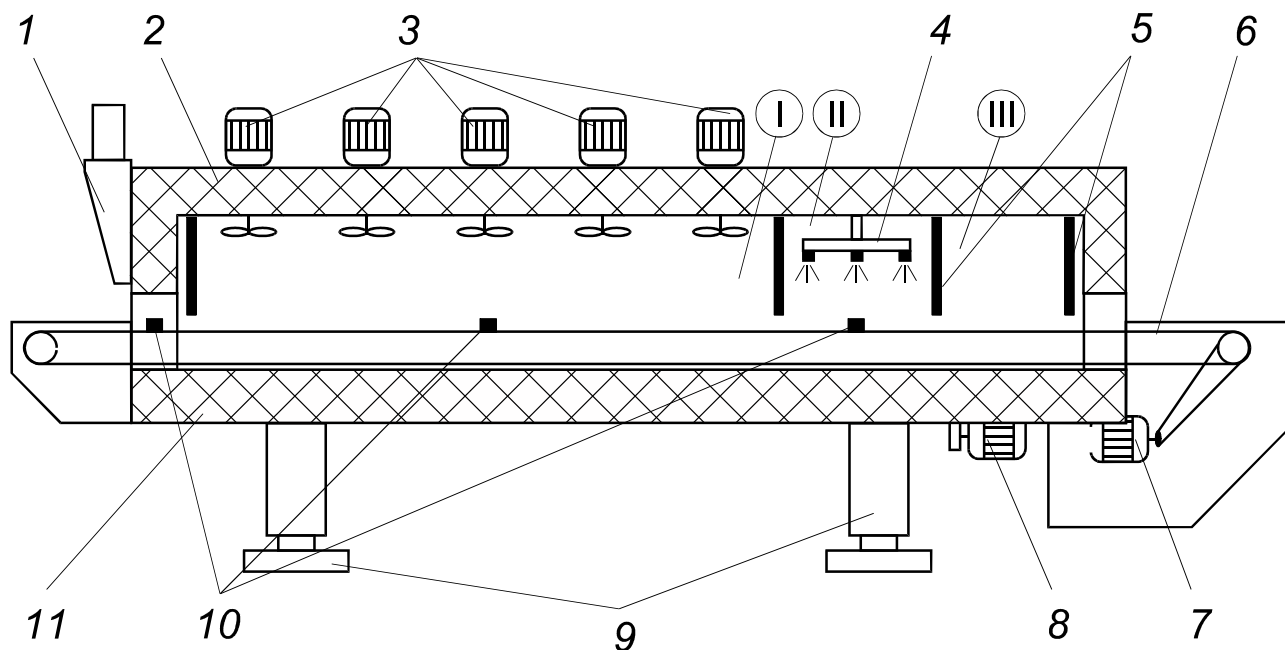


Рис. 3.10. Принципова схема кріогенного швидкоморозильного апарата АСТА

I — зона попереднього охолодження паром азоту; II — зона зрошення зрідженим азотом; III — зона вирівнювання температур; 1 — система відведення відпрацьованого азоту; 2 — теплоізолюваний короб; 3 — циркуляційні вентилятори; 4 — колектор зрідженого азоту з форсунками; 5 — гнучкі холодостійкі шторки; 6 — стрічковий чи сітчастий конвеєр; 7 — привод конвеєра; 8 — привод піднімання теплоізолюваного короба; 9 — опори; 10 — датчики температури; 11 — металева рама з теплоізоляційною плитою).

Зріджений азот зберігають у кріорезервуарі (його за потреби поповнюють із зовнішніх джерел) і подають до робочого об'єму зони II через систему форсунок 4. Для зрошення використовують різні форсунки з великим конусом факела, що можуть здійснювати дрібнодисперсне розпилювання рідкого азоту.

Утворену в зоні II пару азоту подають до зони I за допомогою циркуляційних осьових вентиляторів 3. Відпрацьований газоподібний азот відводять через систему вентиляційних коробів 1, установлених з боку входу продукту. Для ефективнішого використання кріорідини, поліпшення теплообміну й отримання більш рівномірного температурного поля в продукті потоки продукту та азоту рухаються у протитечії. Залежно від можливостей подальшого використання холодного газоподібного азоту (наприклад, подавання до холодильної камери зберігання продукції) його температура становить 223–273 К.

Тривалість заморожування в апаратах АСТА, наприклад, пельменів становить 8 хв. Висока швидкість заморожування дає змогу практично повністю зберегти харчову цінність, смак та зовнішній вигляд продукту, а також включити процес заморожування до потокової лінії вироблення продукту.

У деяких морозильних апаратах продукт після чи замість зрошування занурюється у ванну з рідким азотом. Під час проходження через рідкий азот продукт швидко проморожується до температур –150...–195 °С.

В інших конструкціях апаратів (якщо потребувалося повне збереження структури та біохімічного складу) продукт спочатку занурювався у ванну зі зрідженим азотом, а потім доморожувався на конвеєрі холодним азотом чи у повітряному ШМА (останній спосіб дає змогу скоротити витрату кріорідини). При цьому на поверхні продукту швидко утворюється щільна кірка льоду, що перешкоджає випаровуванню вологи з його внутрішніх шарів. Проте така конструкція не надто поширилася, бо значна частина продуктів руйнувалася під дією внутрішнього тиску, що виникав за рахунок швидкого збільшення об'єму під час замерзання води у клітинах.

Існують установки з повторним використанням азоту — газ, що утворився у камері відсмоктується вентилятором, очищується від домішок та подається на зріджувальну установку.

Роботи з удосконалення кріогенних ШМА передбачають скорочення питомої витрати кріорідини (наприклад, за рахунок збільшення коефіцієнта теплопередачі всередині тунелю).

Значну увагу приділяють також автоматизації роботи морозильного апарата. Фірма Air Liquid спеціально розробила систему керування, що дає змогу точно дозувати витрату азоту залежно від типу і швидкості продуктів, які подаються до тунелю. Якщо тунель навіть на короткий час виявляється порожнім (зокрема, внаслідок збою у системі подачі заморожуваних продуктів), то витрата азоту різко зменшується і забезпечує лише компенсацію зовнішніх теплонадходжень до тунелю.

Розробляють і нові технології виготовлення заморожених напівфабрикатів з використанням зрідженого азоту. Так, бельгійська фірма Pinguin використовує технологію кріоглазурування соусом і прянощами. Шматочки овочів заморожують у зрідженому азоті, а потім змішують у барабані з соусом (вершковим, сирним, томатним тощо) чи прянощами. За настільки низької температури соус швидко та міцно примерзає до овочів, які зберігають свою форму. Таким чином, окремі шматочки швидко та рівномірно вкриваються шаром мороженого соусу чи спецій. Регулюючи температуру, тривалість оброблення, частоту обертання, можна змінювати товщину шару глазури.

Метод глазурування Coating, створений німецькою фірмою Linde Gas AG, дає змогу провести змішування, глазурування та заморожування сипких продуктів за одну технологічну операцію. Компоненти (макаронні вироби, шматочки м'яса чи овочів) засипають до барабана, що обертається. При цьому температура, як правило, становить $-18...-20$ °C. Компоненти змішуються за одночасного зрошення зрідженим азотом, що, випаровуючись, охолоджує продукт до -50 °C. Потім заморожені шматочки продукту в барабані зрошують соусом, що міцно примерзає до їхньої поверхні, причому обертання барабана дає змогу запобігти змерзання шматочків. Для створення товстого шару глазури (іноді його маса становить 150 % від маси продукту) цикл охолодження — зрошення повторюють кілька разів. Процес глазурування регулюють зміною частоти обертання барабана та витрати зрідженого азоту.

Заморожування з використанням зрідженого азоту порівняно з використанням парокомпресійних холодильних машин має такі переваги:

- ◆ нижчі капітальні затрати до 50 % (без урахування капітальних затрат на будівництво станції розділення повітря);
- ◆ високу продуктивність, що легко може регулюватися у 3–5 разів — що сприяє гнучкості виробництва, особливо потрібній для малих підприємств;
- ◆ триває у 4–5 разів швидше (так малина заморожується до -20°C за 20 с, полуниця — за 40 с);
- ◆ втрати продукту в 2–3 рази менші за рахунок швидкого утворення льодяної кірки на поверхні (зменшує всихання) і зменшення витікання клітинного соку під час дефростації;
- ◆ азот насичує поверхневі шари продукту, вповільнюючи його окиснення;
- ◆ не руйнується структура клітин, тому клітинний сік практично не витікає після розморожування, отже, максимально зберігаються всі поживні речовини та вітаміни. Так, м'ясо, дефростоване після замороження у зрідженому азоті на центрифугі втрачало 27,6 % рідини (свіже — 26,9 %) тоді як дефростоване після заморожування у тунельному ШМА при -18°C — близько 33 %;
- ◆ заходження апаратів триває 20–30 хв (тунельні апарати з парокомпресійними машинами заходжуються протягом кількох годин);
- ◆ відсутність потреби у значній кількості електроенергії на місці заморожування, що дає змогу організувати заморожування свіжих продуктів безпосередньо за місцем вироблення, вирощування чи вилову, максимально зберігши їх харчову цінність (наприклад, в азотних швидкозаморозильних установках на базі автопоїздів);
- ◆ простота конструкції, а отже, підвищена надійність, мала кількість обслуговного персоналу;
- ◆ у 6–8 разів менша потреба у виробничій площі;
- ◆ простота автоматизації.

Головним недоліком криогенних ШМА є порівняно висока вартість зрідженого азоту (близько 4 грн/л), що значно підвищує

собівартість заморожування, якщо врахувати, що питома витрата зрідженого азоту становить 100–120 % до маси продукту. Для зменшення собівартості використовують комбіноване заморожування. На першому етапі продукт зрошують кріорідиною, при цьому на його поверхні швидко утворюється льодяна кірка. Структура поверхневих шарів продукту завдяки надшвидкому заморожуванню змінюється мало. На другому етапі продукт доморожують у апараті з інтенсивною циркуляцією повітря. У цьому разі утворена льодяна кірка запобігає значним втратам маси від всихання, а збережена структура поверхневих шарів дає змогу значно зменшити втрати клітинного соку під час розморожування.

Технічні характеристики деяких кріогенних ШМА наведено у дод. 7.

Важливим показником ефективності кріогенного морозильного апарата є термічний ККД η — відношення кількості теплоти, відведеної від заморожуваного продукту до загальної кількості теплоти, підведеної до кріорідини.

Порядок розрахунку заморожування у кріогенному ШМА:

1. Визначити кількість теплоти, що її слід відвести від продукту для заморожування,

$$Q = G[r_f w \omega + c_0(t_{\text{п}} - t_{\text{кр}}) + c(t_{\text{кр}} - t_{\text{ср.к}})], \quad (3.12)$$

де G — витрата заморожуваного продукту, кг/с; $r_f = 3,3 \cdot 10^5$ — питома теплота кристалізації води, Дж/кг; w — вологовміст продукту, кг/кг; ω — частка вимороженої води; c_0, c — питомі теплоємності відповідно охолодженого та замороженого продукту, Дж/кг; $t_{\text{п}}, t_{\text{кр}}, t_{\text{ср.к}}$ — відповідно початкова, кріоскопічна та середня кінцева температури продукту, що заморожується, °С.

2. Задатися початковими значеннями термічних ККД на етапах обдування та зрошення, відповідно η_1 та η_2 , а також сумарного ККД η (можна прийняти $\eta_1 = \eta_2 = \eta = 1$).

3. Визначити витрату зрідженого азоту на заморожування

$$M = \frac{Q}{\eta[r + (h_{\text{вих}} - h'')]} \quad (3.13)$$

де $h_{\text{вих}}$, h'' — питомі ентальпії газоподібного азоту відповідно на виході з апарата та у стані насичення при 77 К, Дж/кг (визначають за термодинамічними таблицями чи з діаграм); $r = 1,98 \cdot 10^5$ — питома теплота пароутворення азоту за атмосферного тиску, Дж/кг.

3. Визначити кількості теплоти, що можуть бути відведені від продукту на етапах обдування Q_1 та зрошення Q_2 ,

$$Q_1 = \eta_1 M(h_{\text{вих}} - h''); \quad (3.14)$$

$$Q_2 = \eta_2 Mr. \quad (3.15)$$

4. Визначити тривалість попереднього охолодження до досягнення криоскопічної температури на поверхні продукту та середню об'ємну температуру, яку продукт матиме у цей момент. Для розрахунку використовувати формули, наведені у [1].

5. Визначити частку об'єму продукту, що має бути заморожена на ділянці обдування (вона збігається з часткою відведеної теплоти на цій ділянці за винятком теплоти, витраченої на охолодження продукту),

$$V_1 = \frac{Q_1 - c_0(t_{\text{п}} - t_{\text{кр}})}{Q}. \quad (3.16)$$

6. Вибрати крок за часткою замороженого об'єму Δv , прийняти початкове значення температури пари азоту $t_{\text{хл}} = t_{\text{ср.к}}$

7. Провести чисельне інтегрування у межах від 0 до v_1 системи рівнянь теплового балансу (тривалості виморожування та нагрівання парів азоту):

$$\Delta\tau(v) = \frac{r_f w \omega \rho R^2}{\lambda(t_{\text{кр}} - t_{\text{хл}})} \cdot \left\{ \frac{\Phi v}{Bi} + \frac{\Phi^2 v}{2\Phi - 1} - \frac{\Phi \cdot [1 - (1 - v)^{2\Phi}]}{2 \cdot (2\Phi - 1)} \right\}; \quad (3.17)$$

$$\Delta t_{\text{хл}} = \frac{1}{Mc_{\text{аз}}} \left\{ Q dv + \frac{M(t_{\text{зовн}} - t_{\text{хл}}) \Pi R_{\text{аз}} (t_{\text{хл}} + 273) \Delta\tau}{R_{\text{із}}^1 p S_{\text{ап}}} \right\}, \quad (3.18)$$

де $Bi = \frac{\alpha R}{\lambda}$ — критерій Біо; ρ — густина продукту, кг/м^3 ; R —

визначальний розмір шматка продукту, м; $\Phi = \frac{V_{\text{пр}}}{S_{\text{пр}} R}$ —

безрозмірнісний коефіцієнт форми тіла; $V_{\text{пр}}$, $S_{\text{пр}}$ — відповідно об'єм шматка продукту, м^3 , та площа його зовнішньої поверхні, м^2 ; α — коефіцієнт тепловіддачі на ділянці обдування, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; λ — коефіцієнт теплопровідності продукту, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $c_{\text{аз}} = 1040$ — питома теплоємність газоподібного азоту, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; $p = 10^5$ — тиск у апараті, що дорівнює атмосферному, Па ; $R_{\text{аз}} = 297$ — газова стала для азоту, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; $S_{\text{ап}}$ — площа поперечного перерізу апарата, м^2 ; Π — периметр поперечного перерізу апарата, м; $R_{\text{із}}^1$ — термічний опір шару теплоізоляції на ділянці обдування, $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$; $t_{\text{хл}}$ — температура азоту, $^{\circ}\text{C}$.

Внаслідок чисельного інтегрування отримаємо тривалість заморожування на ділянці обдування та температуру парів азоту після цієї ділянки.

Одночасно з цим інтегруванням слід провести інтегрування виразу для термічного ККД ділянки (для початкового значення взято $\eta_1 = 1$):

$$\Delta\eta_1 = \frac{\Pi R_{\text{аз}} (t_{\text{зовн}} - t_{\text{хл}})(t_{\text{хл}} + 273)\Delta\tau}{R_{\text{із}}^1 p S_{\text{ап}} (h_{\text{вих}} - h'')} \quad (3.19)$$

Внаслідок інтегрування буде знайдене значення термічного ККД на ділянці обдування η_1 .

8. Визначити тривалість етапу зрошування з урахуванням того, що коефіцієнт тепловіддачі під час зрошування азотом значно зростає порівняно з обдуванням),

$$\tau_2 = \frac{r_f w_{\text{ор}} R^2}{\lambda(t_{\text{кр}} - t_{\text{хл}})} \cdot \left\{ \frac{\Phi^2 v}{2\Phi - 1} - \frac{\Phi[1 - (1 - v)^{2\Phi}]}{2(2\Phi - 1)} + \right. \\ \left. + \Phi \frac{2(v(Bi_1 + Bi_2) + 1) \cdot (v^2 Bi_1 Bi_2 + 1) - 2 + 15v^2 (Bi_1 + Bi_2)^2}{(2v Bi_1 Bi_2 + Bi_1 + Bi_2)^2} \right\} \quad (3.20)$$

де Bi_1 , Bi_2 — критерії Біо, розраховані для коефіцієнтів тепловіддачі α_1 та α_2 (відповідно з боку стрічки та з боку азоту). Рекомендується брати $\alpha_1 = 50 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; $\alpha_2 = 500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$

9. Визначити термічні ККД на ділянці зрошування η_2 та сумарний η :

$$\eta_2 = 1 - \frac{(t_{\text{зовн}} - t_{\text{хл}}) \Pi \tau_2}{R_{\text{із}}^2 \rho_{\text{аз}} S_{\text{ап}} r}; \quad (3.21)$$

$$\eta = \frac{(Q_1 + Q_2) \eta_1 \eta_2}{Q_1 \eta_2 + Q_2 \eta_1}, \quad (3.22)$$

де $\rho_{\text{аз}} = 4,61$ — густина газоподібного азоту за температури кипіння, $\text{кг}/\text{м}^3$; $R_{\text{із}}^2$ — термічний опір шару теплоізоляції на ділянці зрошування, $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$.

10. Perezadatisia отриманими значеннями ККД і повторювати розрахунок пп. 3–9 доти, доки отримані значення не збігатимуться із заданими на початку розрахунку з достатньою точністю.

Сублімаційне висушування продуктів використовують тоді, коли з продукту потрібно видалити воду при мінімальному його нагріванні й максимальному збереженні структури. Продукт розміщують на полицях субліматора з температурою від -40 до $+40$ °С. Плита десубліматора (на ній виділяються льодяні кристали) має температуру $-40 \dots -80$ °С (охолодження може здійснюватися за допомогою каскадної холодильної машини чи кріорідин). У камері підтримується вакуум (абсолютний тиск до 40 Па). При цьому волога видалається у процесі сублімації — перетворення льоду на пару. Відсутність рідкої фракції та низькі температури унеможливають життєдіяльність мікроорганізмів та біохімічні перетворення в продукті. Тому сублімаційне висушування дає змогу зберегти більше біологічно активних речовин та вітамінів порівняно з тепловим. Сублімаційне висушування використовують і в фармацевтичній промисловості — наднизькі температури дають можливість повною мірою зберегти властивості препаратів, біологічно активних речовин тощо.

За наднизьких температур заморожені продукти стають крихкими. Ця властивість використовується для

кріоподрібнення. Невеликі зусилля стискання дають змогу отримати дрібнодисперсний порошок. Таким чином отримують сухі порошки з фруктів та овочів, що зберігають практично всі поживні речовини плодів і використовуються для виготовлення молочних продуктів, напоїв, харчових концентратів тощо. Створено системи кріоподрібнення пластичних харчових продуктів (порошок з частинками розміром до 1 мм). Кріоподрібнення здійснюють на вібромлинах або на молоткових млинах після заморожування продукту до 230–240 К з використанням вприскування зрідженого азоту. Застосовують також кріоподрібнення желатину з діаметром частинок понад 0,35 мм на порошок дисперсністю до 0,15 мм з метою кращого гелеутворення. Для цього використовують попереднє охолодження зрідженим азотом до 173 К. Витрата зрідженого азоту на системи кріоподрібнення становить 0,5–5 кг/кг продукту, вартість подрібнення продукту — від 35 до 200 доларів за тону.

Кріогрануляція разом з сублімаційним висушуванням дає змогу з рідких пастоподібних чи пюреподібних матеріалів отримати гранули (наприклад, для харчоконцентратної промисловості). Типова технологія передбачає розпилювання матеріалу з форсунки в атмосфері охолодженого повітря або азоту (температури 80–120 К). Краплі матеріалу замерзають у польоті у вигляді гранул чи порошку, залежно від тонкості розпилення. Отримані гранули чи порошок надходять до вакуум-камери для сублімаційного висушування. Проблемою цієї технології є те, що утворені гранули мають різний розмір, а отже важко підібрати для них режим сублімаційного висушування. Крім того, надто дрібні фракції порошку під час висушування виносяться з камери, забиваючи фільтр, що призводить до втрат матеріалу та підвищення витрати енергії. Вирішенням цієї проблеми стало заморожування у кріорідинах з використанням краплегенератора — системи капілярів, що за сталої швидкості витікання забезпечують утворення крапель сталої діаметра.

Кріогранулятор Cryogen Rapid (рис. 3.11) має вигляд похилого теплоізовованого жолоба прямокутного перерізу 1 з перегородками, що упорядковують рух крапель продукту.

Зріджений азот з посудини Дьюара 10 витісняється газоподібним азотом, що утворюється за рахунок роботи електронагрівача змінної потужності 9, і трубопроводом 12 подається у накопичувач 13, звідки крізь регулювальний вентиль 11 подається у жолоб. Змінна потужність нагрівача дає змогу підтримувати рівень зрідженого азоту в накопичувачі сталим.

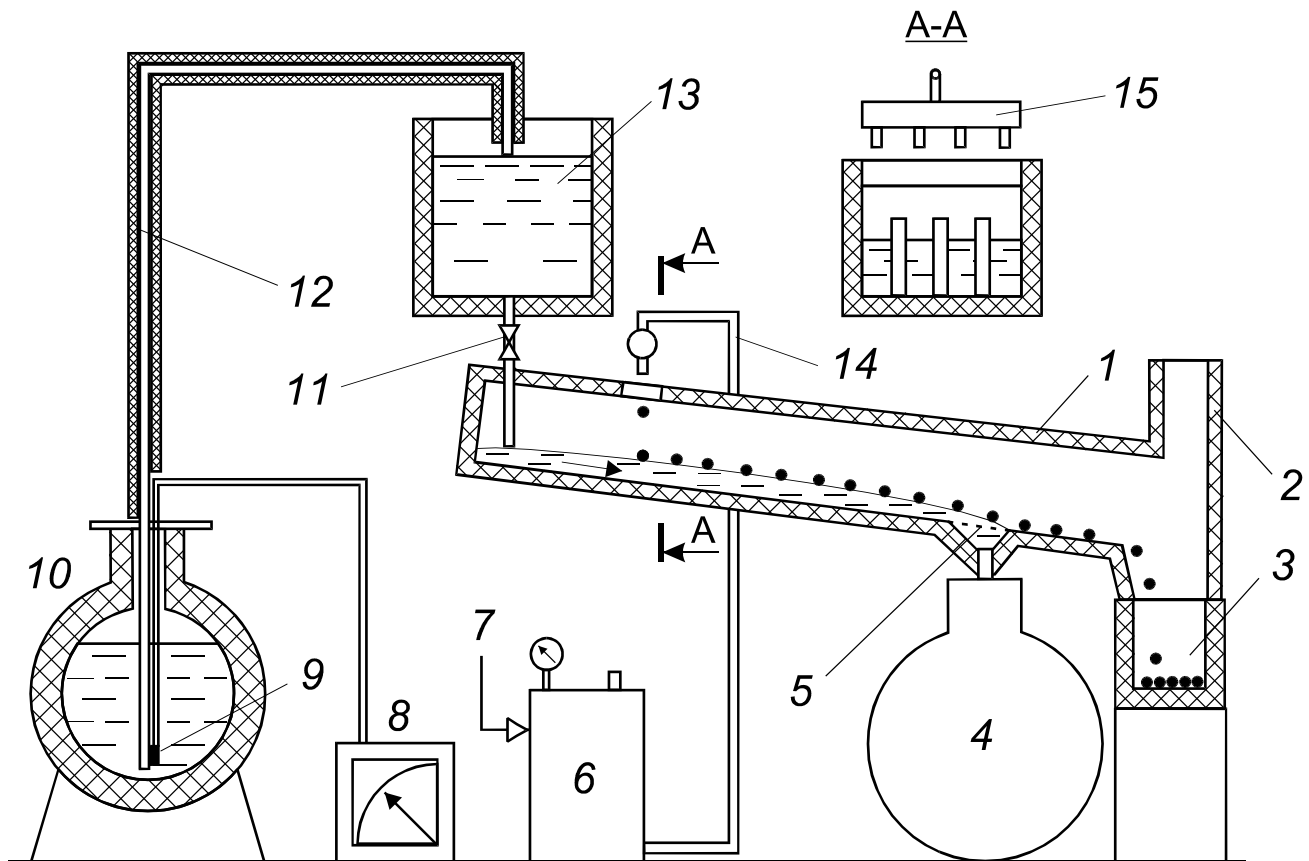


Рис. 3.11. Кріогранулятор Cryogen Rapid:

1 — теплоізовований корпус; 2 — відведення газоподібного азоту; 3 — збірник продукту; 4, 10 — посудини Дьюара; 5 — сітка-сепаратор; 6 — збірник рідкого продукту; 7 — подавання стисненого азоту з ресивера; 8 — трансформатор; 9 — електронагрівач; 11 — регулювальний вентиль зрідженого азоту; 12 — трубопровід зрідженого азоту; 13 — накопичувач зрідженого азоту; 14 — трубопровід продукту; 15 — краплегенератор

Продукт трубопроводом 14 надходить до краплегенератора 15 зі збірника 6, у якому підтримується сталий тиск

за допомогою стисненого азоту 7, що надходить з ресивера, тиск у якому підтримується компресором. Краплегенератор виведений за межі охолоджуваного контуру. Це потрібно для того, щоб у його капілярах не замерзав продукт. У краплегенераторі утворюються краплі однакового розміру, що падають у жолоб на поверхню зрідженого азоту, зберігаючи при цьому кулеподібну форму за рахунок сил поверхневого натягу. При контакті теплої краплі зі зрідженим азотом крапля швидко заморожується, а азот одразу випаровується, утворюючи газовий прошарок між краплею та шаром рідини у жолобі. Завдяки цьому прошарку, незважаючи на вищу густину краплі (близько 1000 кг/м^3) порівняно зі зрідженим азотом (близько 800 кг/м^3), крапля не тоне. Таким чином, замороження краплі триває на поверхні зрідженого азоту під час руху жолобом.

У нижній частині жолоба встановлено сітку-сепаратор 5 для відділення гранул замороженого продукту. Залишки зрідженого азоту стікають у посудину Дьюара 4 і можуть використовуватися повторно. Випарений холодний газоподібний азот відводиться з камери і може бути використаний, зокрема, для охолодження камери зберігання гранул.

Додатковими перевагами цього методу порівняно з розпилювальними грануляторами є висока продуктивність (до 1000 кг/год), однаковий розмір гранул (поліпшує якість грануляту та його товарний вигляд), зменшення питомої витрати зрідженого азоту.

3.2.6. Кріогенні технології в інших галузях

Кріотехнології широко використовують також в інших галузях, зокрема під час виготовлення виробів методом *відливання з пластмас*. Для зменшення маси виробів, витрати пластмаси та прискорення заохолодження відливок використовують ін'єкції газу (найчастіше охолодженого азоту). За технологією *Kool Gas* азот охолоджують у кріогенному теплообміннику до 120 K , після чого вводять у пластмасу. Така технологія прискорює затверднення виробів на 40% , причому не виникають дефекти і точніше дотримується товщина стінок виробів.

Особливо цінними кріорідини є у *системах охолодження мікросхем*, коли площа поверхні теплообміну не може бути великою, а отже, потрібний великий коефіцієнт тепловіддачі (що важко здійснити) та велика різниця температур між об'єктом охолодження та охолодним середовищем. Зокрема, швидкодійні процесори виділяють велику кількість теплоти. Водночас їх температура не повинна підніматися понад встановлені значення (20–40 °C). До того ж, ставиться вимога щодо зменшення розмірів процесора, а отже, зменшення доступної площі поверхні охолодження. Тому на потужних комп'ютерах замість традиційних вентиляторів-кулерів використовують охолодження за допомогою азотних чи неонових кріорефрижераторів з температурами кипіння близько 50 K. На менш потужних процесорах можна використовувати малі фреонові холодильні машини з температурами кипіння 0...–30 °C.

Кріоподрібнення, про яке згадувалося раніше, успішно використовують і для *перероблення відходів*. Найяскравішим прикладом є перероблення використаних автомобільних шин з металевим кордом. Розділення корду та гуми було проблемою, тому раніше шини просто спалювали або закопували у ґрунт, завдаючи значної шкоди довкіллю. При охолодженні до кріогенних температур гума стає крихкою і при стисненні під час проходження через валки руйнується. Крихти гуми, що мають рівну поверхню, та сталевий корд розділяються на ситі. Сталевий корд використовується як металобрухт, а гумова крихта є цінною сировиною для будівництва кортів, бігових доріжок, дорожнього покриття тощо. Гумову крихту можна також використовувати як добавку до гуми під час вироблення гумових виробів (покришок, шлангів, килимків, підошов, покриття для дахів та ін.). За такого способу утилізації не відбувається шкідливих викидів у довкілля. Основною продукцією заводів з переробки автомобільних шин є високоякісна гумова крихта, високоякісний метал (корд), текстиль. Побічною продукцією є кисень та аргон, що утворюються внаслідок розділення повітря.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Опишіть схему та порядок роботи універсальної киснеазотодобувної станції СКДС.
2. З якою метою та у який спосіб зріджують природний газ?
3. Як використовують криогенні технології у біології та медицині? Що таке кріотерапія та кріодеструкція?
4. Опишіть сфери застосування криогенних систем у лазерній техніці, радіоелектроніці та комп'ютерній техніці.
5. Які перспективи використання кріорідини в авіації та космонавтиці?
6. Як використовують надпровідні технології в електротехніці?
7. Опишіть конструкцію та принцип роботи безмашинних систем заморожування харчових продуктів. У чому їхні переваги та недоліки порівняно з холодильними машинами?
8. Як здійснюють сублімаційне висушування? Які переваги воно має порівняно з тепловим?
9. Як і для чого здійснюють кріоподрібнення харчових продуктів?
10. Для чого використовують кріогрануляцію? Опишіть схему кріогранулятора.
11. Як використовують кріотехнології у радіоелектроніці, на транспорті, у системах переробки відходів.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А

Абрикосівські вихори
Адіабатичне відкачування
пари
Адіабатичне розмагнічування
Азот
Акумулювання енергії
Аргон

В

Вихід зрідженого газу
Вихорова труба
Відливання
Властивості кріорідин
Водень
Втрати
– від неповного
розширення
– від тертя поршня
– від тертя у дисках
– гідравлічні
– тиску, вхідні та вихідні
– у клапанах
– у робочому колесі
– через недорекуперацію
– через
теплонадходження

Г

Газоохолоджуваний екран
Гелій
Глибина проникнення
Границя міцності
– плинності
– стомлюваності

Д

Десорбційне охолодження
Детандер
Діаграма
– $T-s$
– $h-x$
– $T-x$
Дроселювання

Е

Електричний опір
Електропровідність
Ефект
– Джозефсона
– Джоуля — Томсона
– Мейснера
– Пельтьє
Ефективність теплообмінника

З

Заохолодження
кріотрубопроводу
Зберігання кріорідин
Зрідження газів
Зрідження природного газу

І

Історія розвитку кріогеніки

К

Капсулювання
Кисень
Коефіцієнт Джоуля — Томсона
– ізоентропійного
розширення
– корисної дії (ККД)
адіабатичний
– – – ексергетичний

- – – ізотермічний
- – – механічний
- – – повний
- – – термічний
- – – термодинамічний
- теплопровідності
- холодильний

Колона

- ректифікаційна
- вичерпна
- зміцнювальна
- подвійна

Компонент суміші

- висококиплячий
- низькокиплячий

Компресійне охолодження

Компресор

Конденсація

- зеотропної суміші

Контакт Джозефсона

Крива інверсії

Кристалізація

Критичне поле

Кріоанестезія

Кріовентиль

Кріогеніка

Кріогенна система

Кріогенний гіроскоп

- двигун
- ШМА

Кріоглазування

Кріогрануляція

Кріодеструкція

Кріоподрібнення

Кріорезервуар

- з газоохолоджуваними

екранами

Кріорефрижератор

– Вюлемьє — Таконіса

– Гіффорда — Мак-

Магона

– КГУ

– Лінде

– магнітний

– розчинення

– Філіпса

Кріорідина

Кріостат

Кріотерапія

Кріотрубопроводи

Кубова рідина

Куперівська пара

М

Метан

Модуль Юнга

Н

Надплинність

Надпровідний

електрогенератор

- електродвигун

Надпровідники 1-го та 2-го
роду

Надпровідні магніти

Надпровідність

- високотемпературна

Недорекуперація

Неон

О

Охолодження

– кузовів транспортних
засобів

- мікросхем

Очищення охолодженням

– сорбційне

П

Перероблення відходів

Пластичність

Пластично-крихкий перехід

Повітря

Показники ефективності

Посудина Дьюара

Правило Сільсбі

Р

Ректифікація

Рефрижератор розчинення

Робота

– мінімальна

– – зрідження газу

– питома

– реальна

– розділення газової

суміші

С

Система виділення

– водню з коксового газу

– – Лінде — Бронна

– – L’Air Liquid

– дейтерію з водню

Система зрідження

– водню з гелієвим

рефрижератором

– Гейландта

– детандерна (Клода)

– – двох тисків

– Дьюара

– ідеальна

– Капіци

– каскадна

– Коллінза

– Лінде — Хемпсона

– – для зрідження водню

– – з подвійним

дроселюванням

– – з попереднім

охолодженням

– природного газу

– Саймона

Система MAGLEV

Система розділення

– ідеальна

– повітря з вилученням

аргону

– – – інертних газів

– – Лінде двоколонна

– – – одноколонна

– – – – для отримання

зрідженого азоту

– – Лінде — Франкла

Сублімаційне висушування

Суміш

– азеотропна

– бінарна

– зеотропна

Т

Тарілка

Температура

– інверсії

– переходу

Теорія надпровідності БКШ

Теплоємність

– питома

– електронна

– магнітна

– фононна

Теплоізоляція

- багат шарова
- вакуумна
- вакуум-волокниста
- вакуум-порошкова
- відбивна порошкова
- газонаповнена
- пінопластова

Теплообмінник

- багатотрубний
- Джіока — Хемпсона
- змійовиковий
- однострубний Лінде
- пластинчасто-

ребристий

- регенеративний
- шаруватий

Теплопровідність

- електронна
- фононна

Термовакuumна камера

Термоелектричне охолодження

Термостатування

Транспортування кріорідин

Трубка Фарадея

Турбодетандер

Турбокомпресор

У

Ударна в'язкість

Універсальні

киснеазотодобувні станції

Ф

Флегма

Флегмове відношення

Фонон

Фтор

Ч

Частка детандерного потоку

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ДО КУРСУ

Основна

1. Бараненко А.В., Куцакова В.Е., Борзенко Е.И., Фролов С.В. Примеры и задачи по холодильной технологии пищевых продуктов. Теплофизические основы. СПб.: ГИОРД, 2008.— 272 с.
2. Баррон Р.Ф. Криогенные системы. — М.: Энергоатомиздат, 1989.
3. Беляков В.П. Криогенная техника и технология.— М.: Энергоиздат, 1982.
4. Бродянский В.М. Семенов А.М., Термодинамические основы низкотемпературной техники.—М.: Энергия, 1980.
5. Григорьев В.А., Крохин Ю.И. Тепломассообменные аппараты криогенной техники.— М.: Энергоиздат, 1982.
6. Криогенные системы /А.М.Архаров, В.П. Беляков, Е.И.Микулин и др. — М.: Машиностроение, 1987.

Додаткова

7. Илюхин В.В. Физико-технические основы криоразделения пищевых продуктов.— М.: Агропромиздат, 1990.—208 с.
8. Справочник по физико-техническим основам криогеники / Под ред. М.П.Малкова. — М.: Энергоатомиздат, 1985.

ДОДАТКИ

1. Діаграми $T-s$ для газів

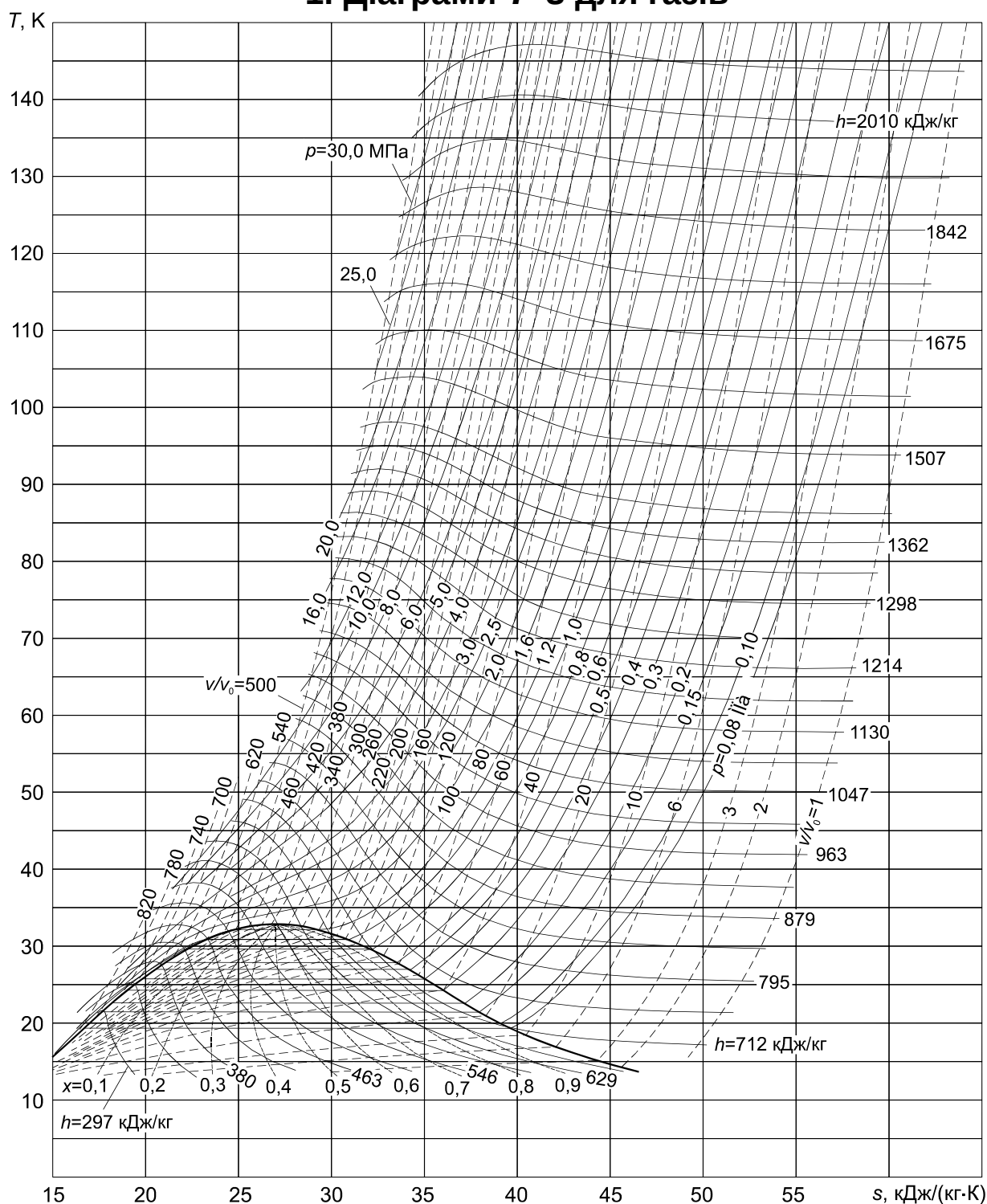


Рис. Д.1.1. Діаграма $T-s$ для водню (від 15 до 150 K), $v_0 = 11,126 \text{ м}^3/\text{кг}$ – питомий об'єм водню за нормальних умов

* Діаграми наведеної з навчальною метою. Для відповідальних розрахунків використовуйте довідники чи спеціалізоване програмне забезпечення.

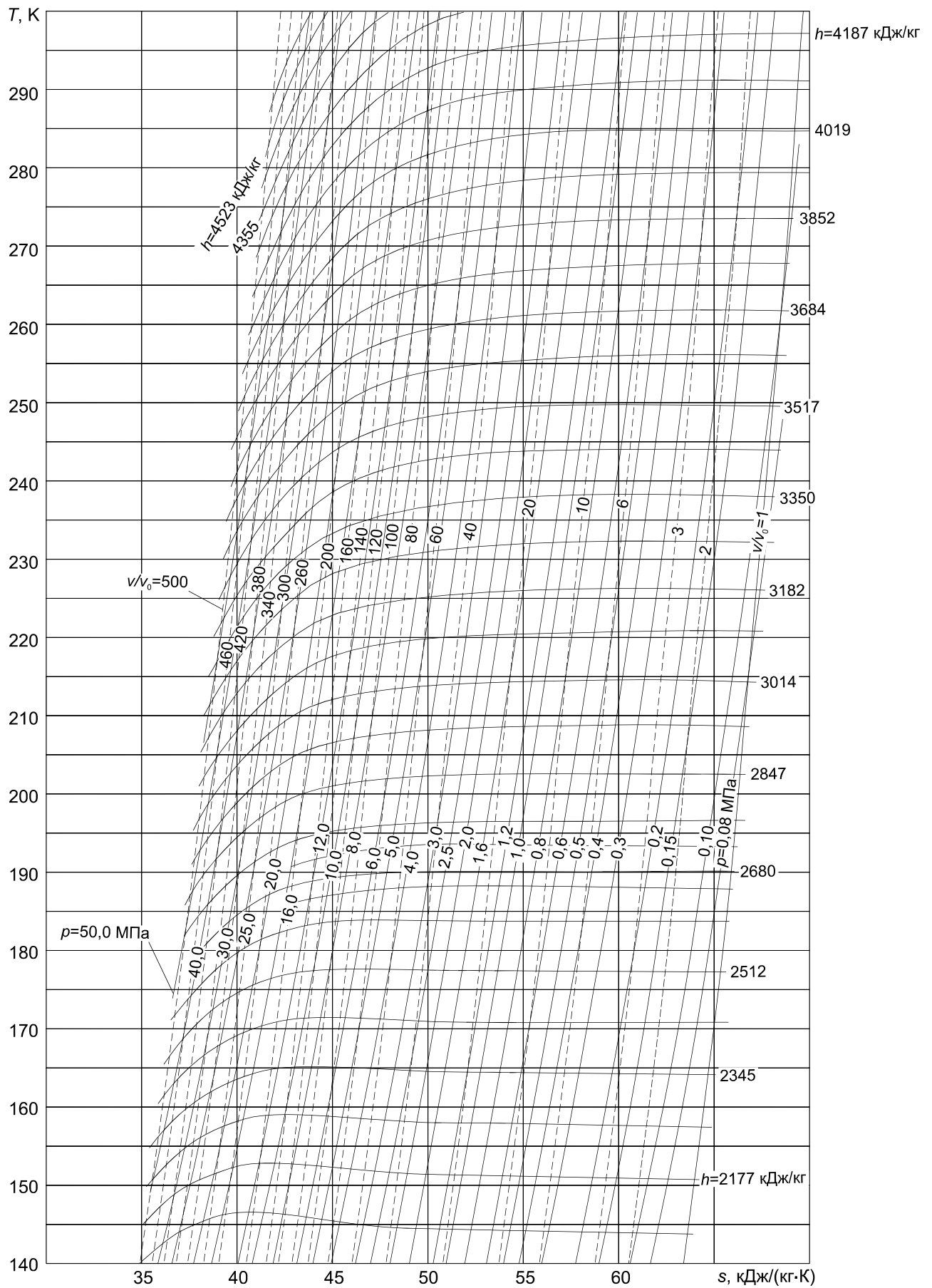


Рис. Д.1.2. Діаграма T - s для водню (від 140 до 300 К)

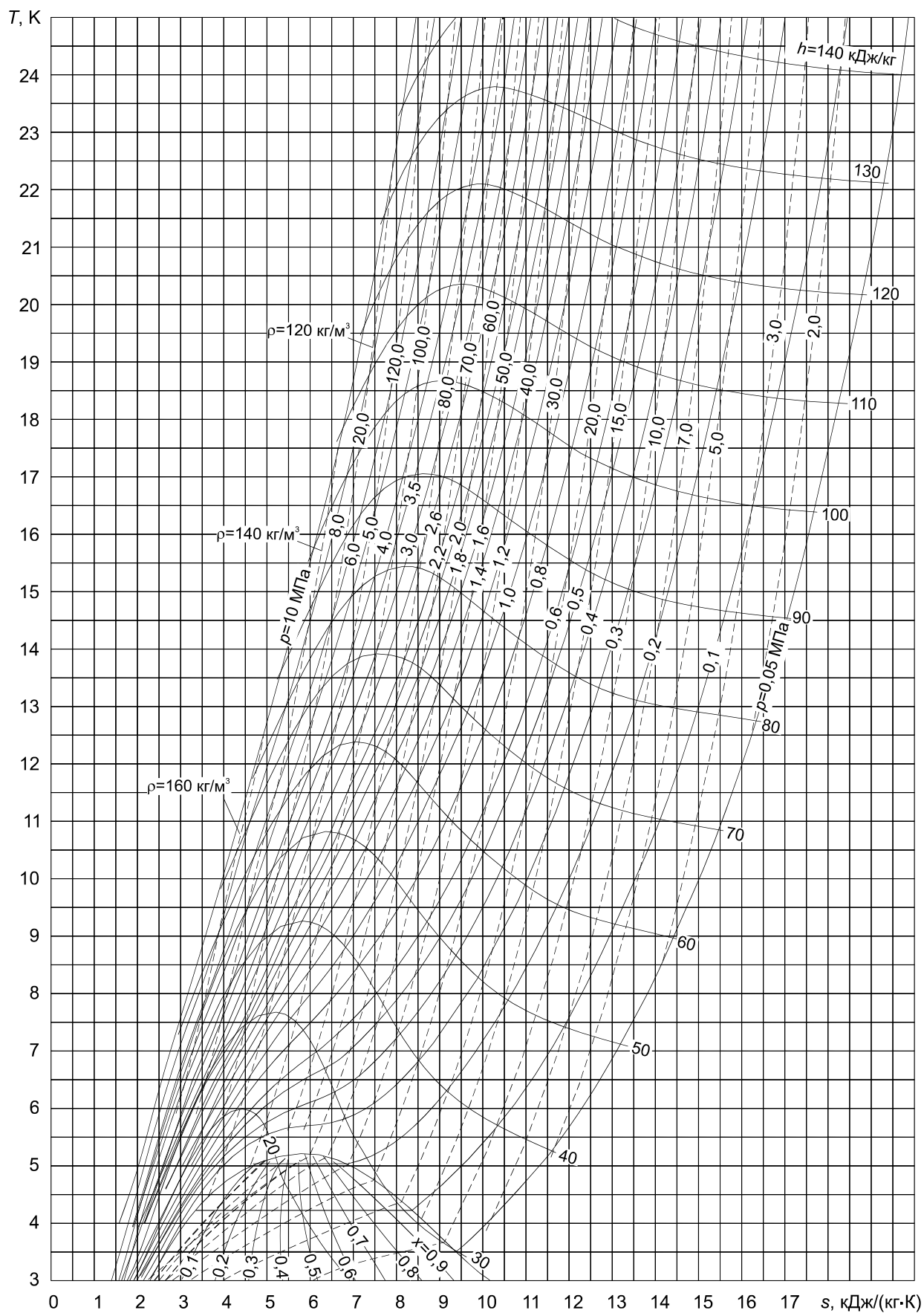


Рис. Д.1.3. Діаграма T – s для гелію (від 3 до 25 K)

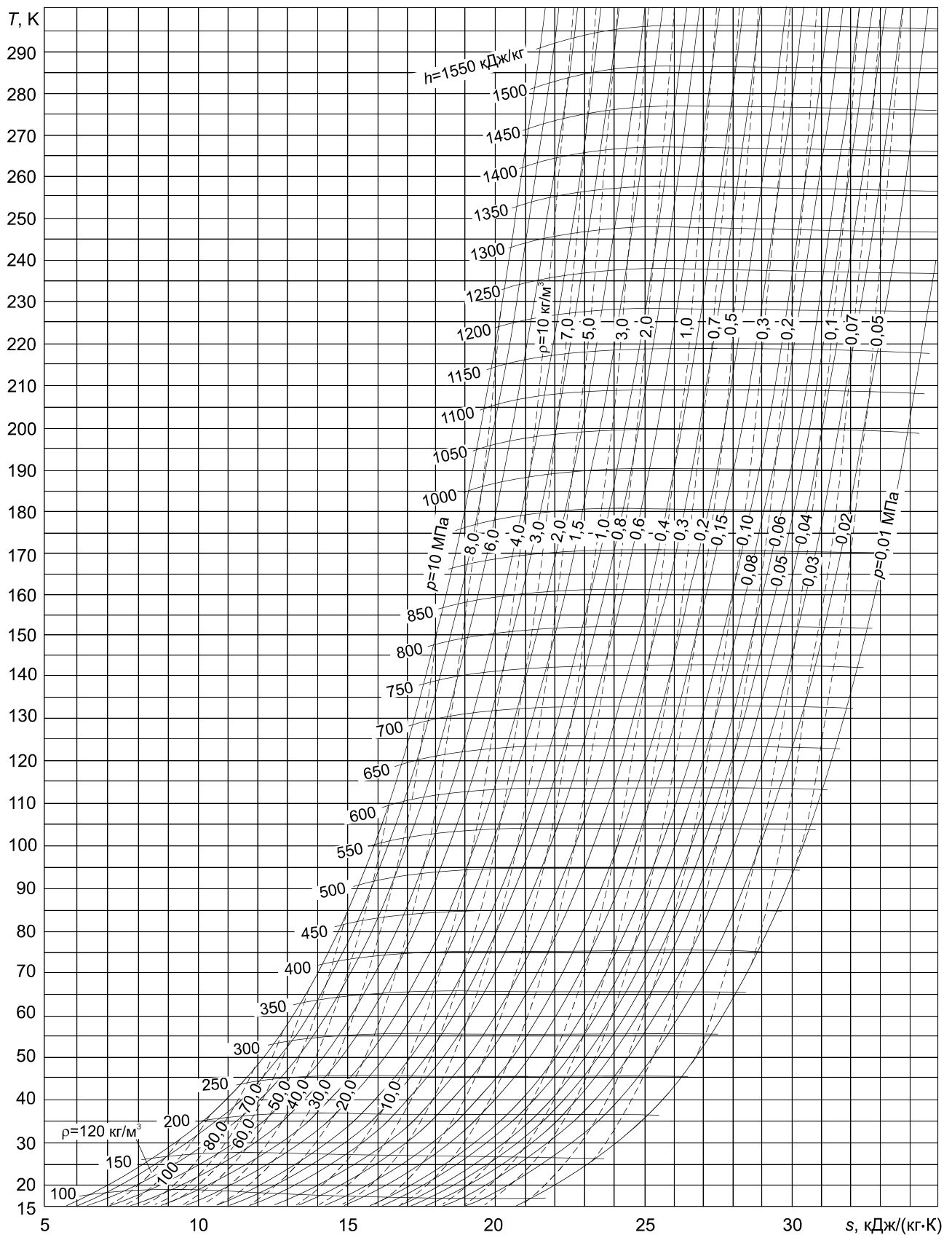


Рис. Д.1.4. Діаграма T – s для гелію (від 15 до 300 К)

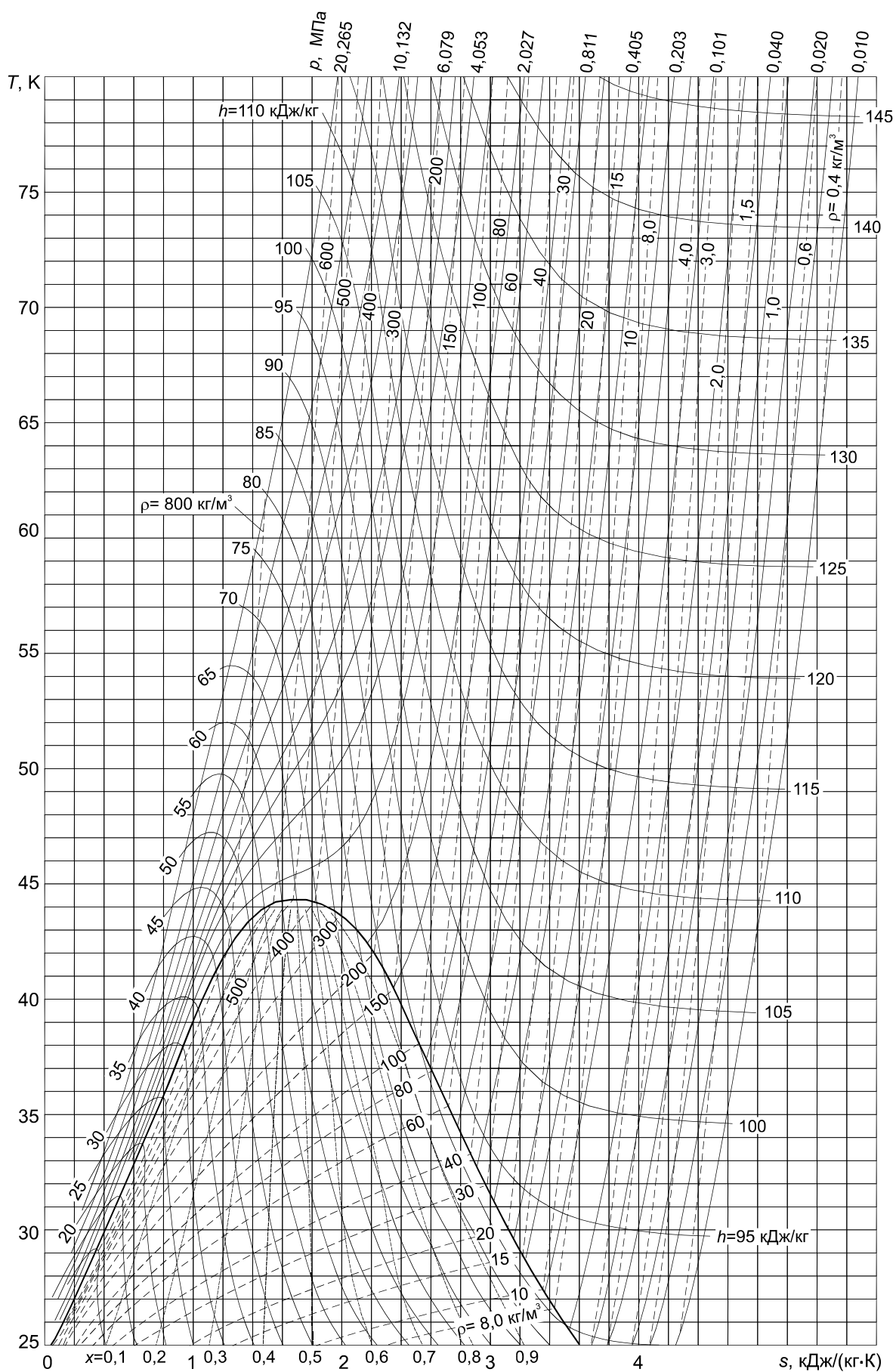


Рис. Д.1.5. Діаграма T - s для неону (від 25 до 80 K)

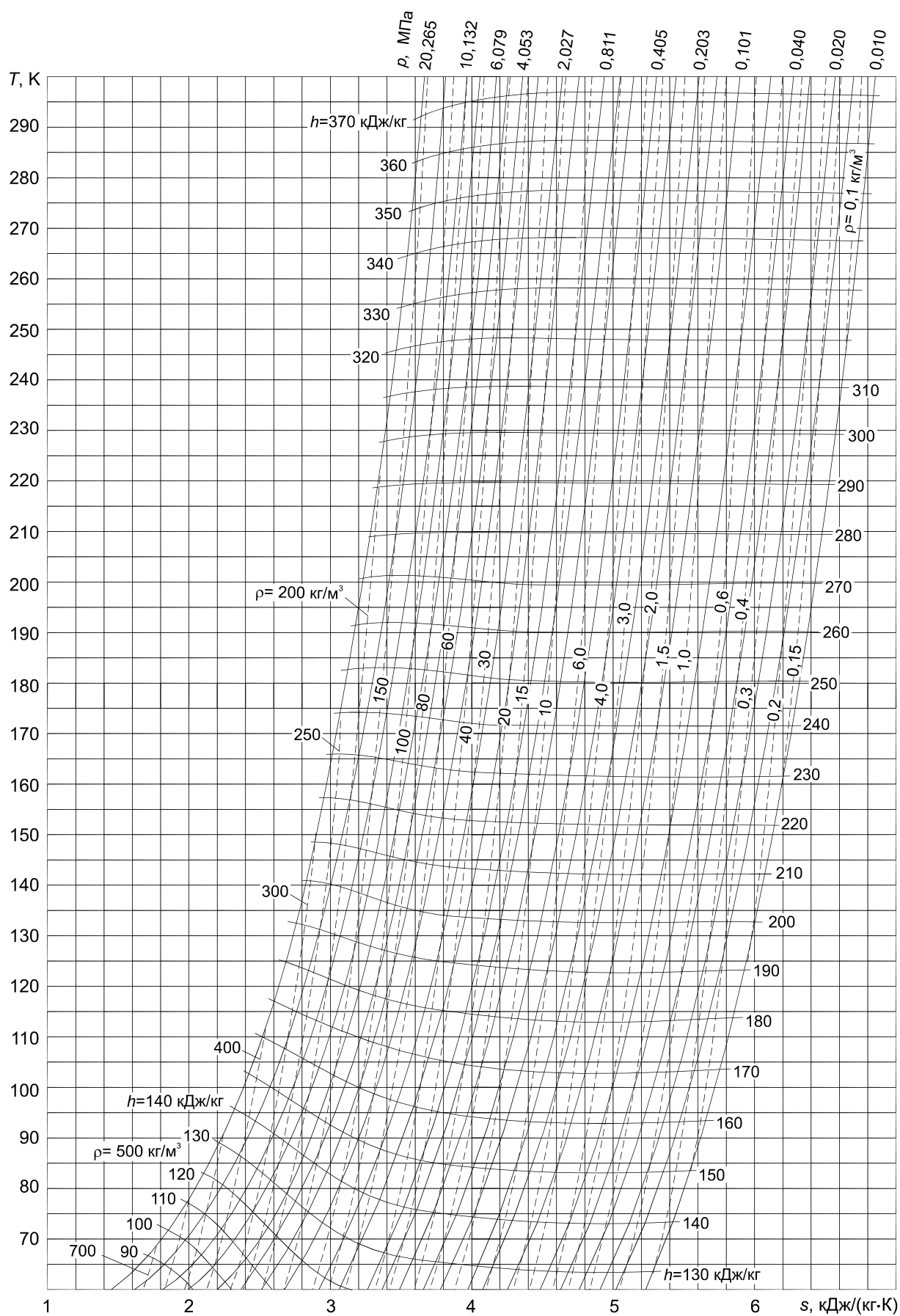


Рис. Д.1.6. Діаграма T – s для неону (від 60 до 300 К)

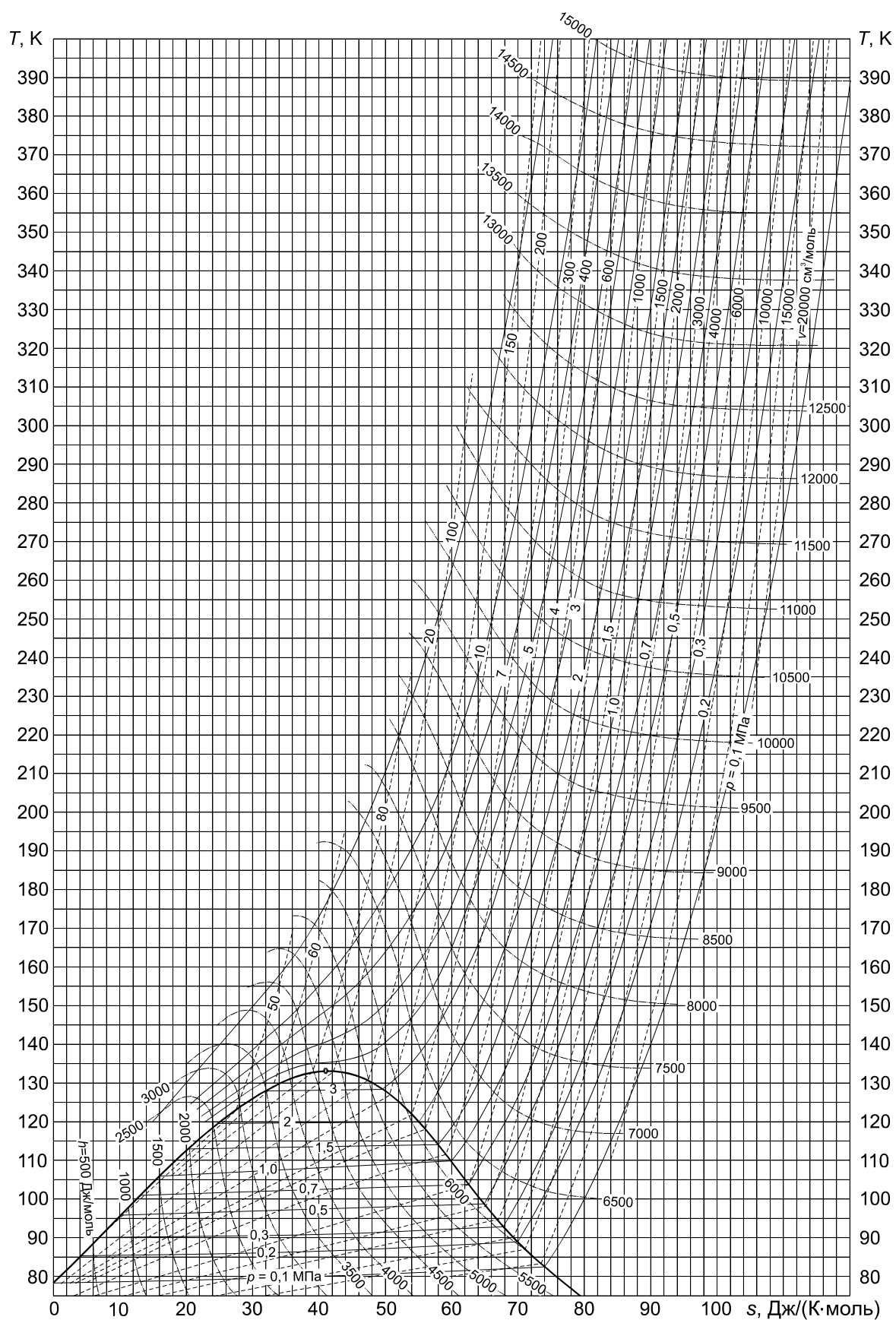


Рис. Д.1.7. Діаграма T – s для повітря (від 60 до 300 К), 1 моль = 28,96 г

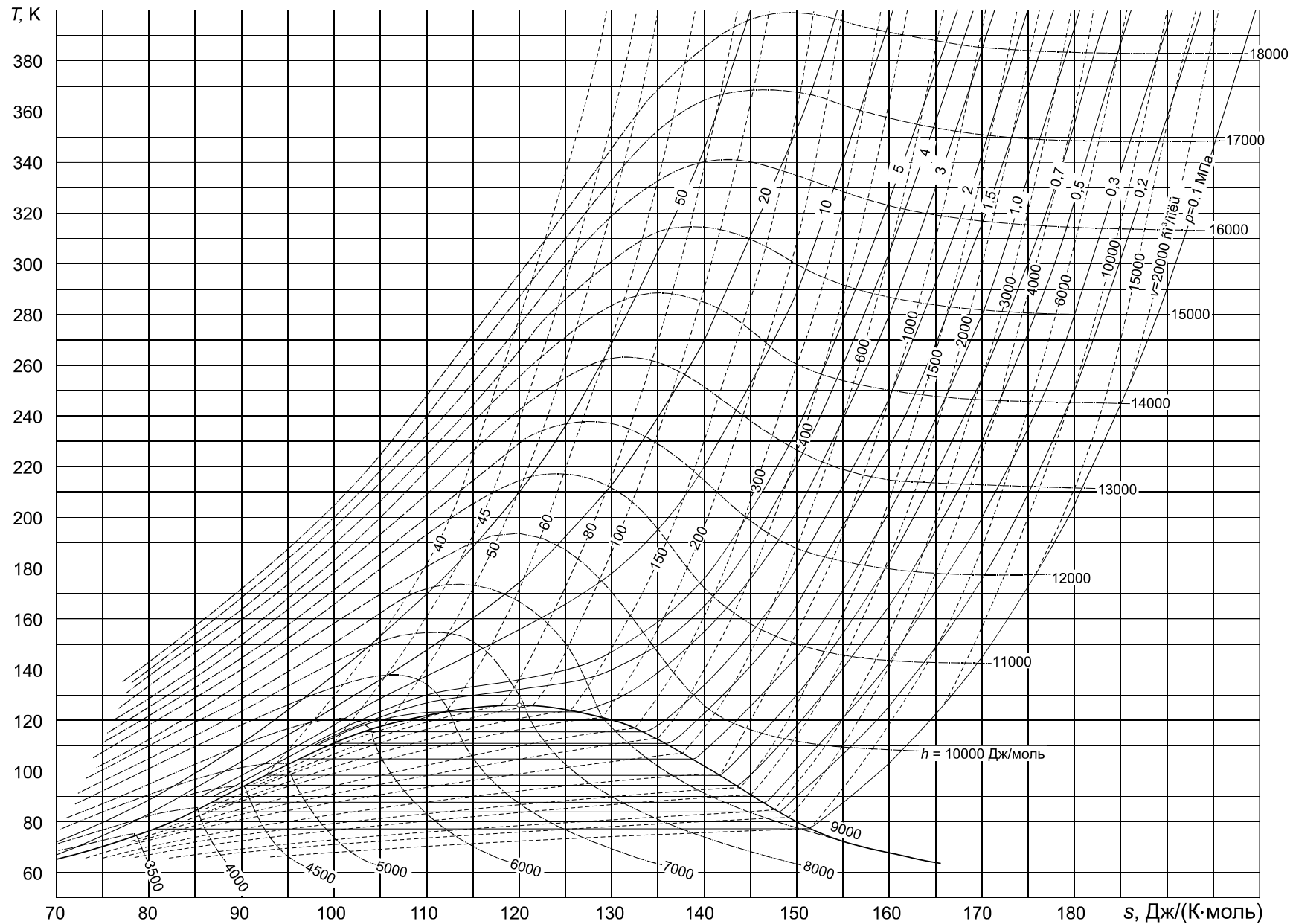


Рис. Д.1.8. Діаграма T – s для азоту (від 70 до 400 K), 1 моль = 28,016 г

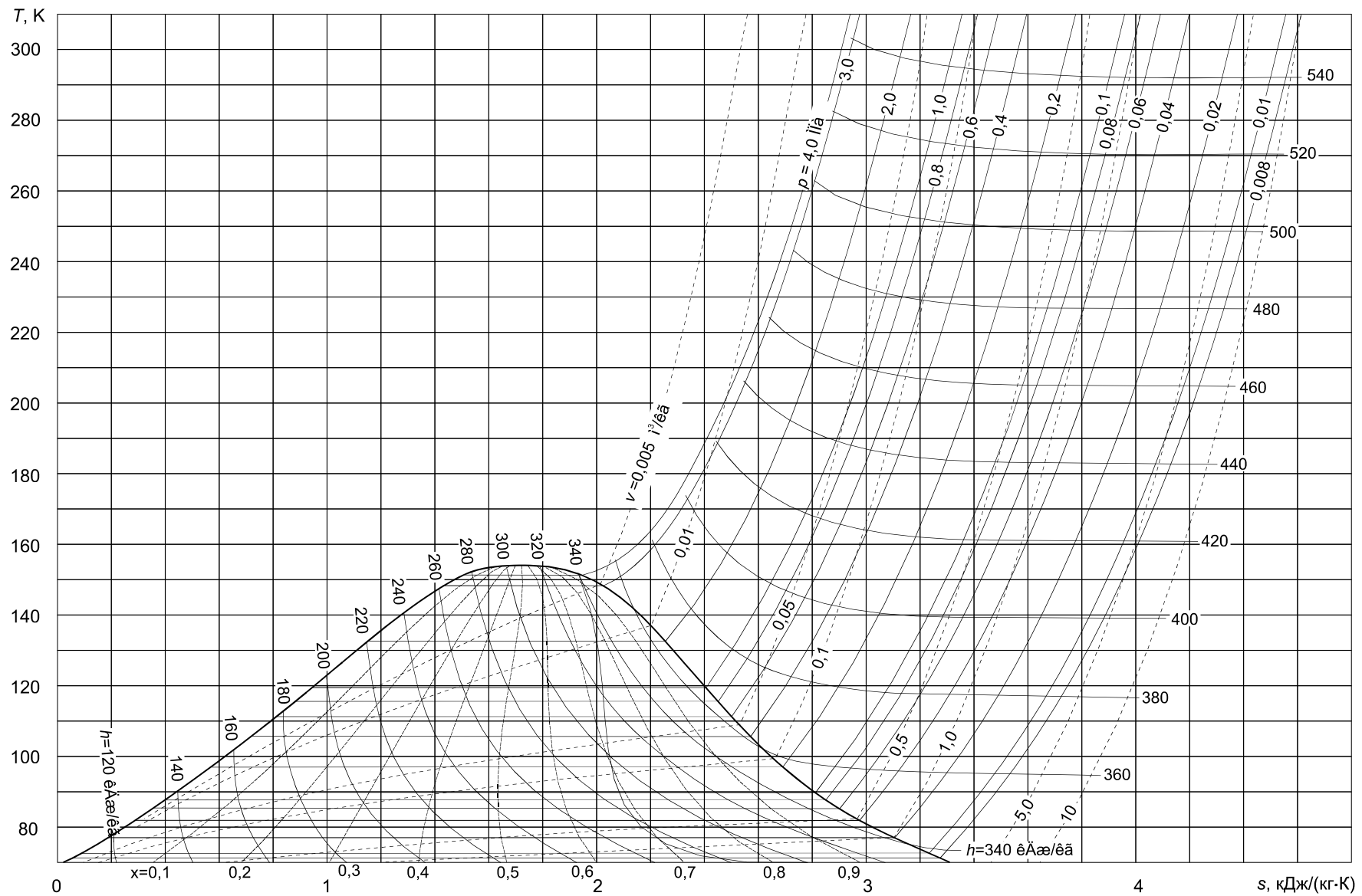


Рис. Д.1.9. Діаграма T - s для кисню (від 75 до 305 K), 1 моль = 28,016 г

2. Діаграми стану азотно-кисневої суміші ($p=101,3$ кПа)

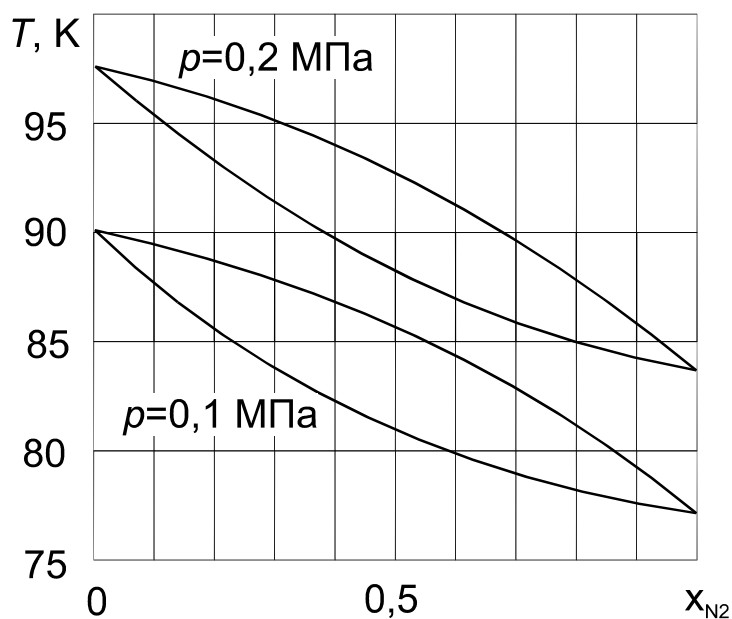


Рис. Д.2.1. Діаграма T - x

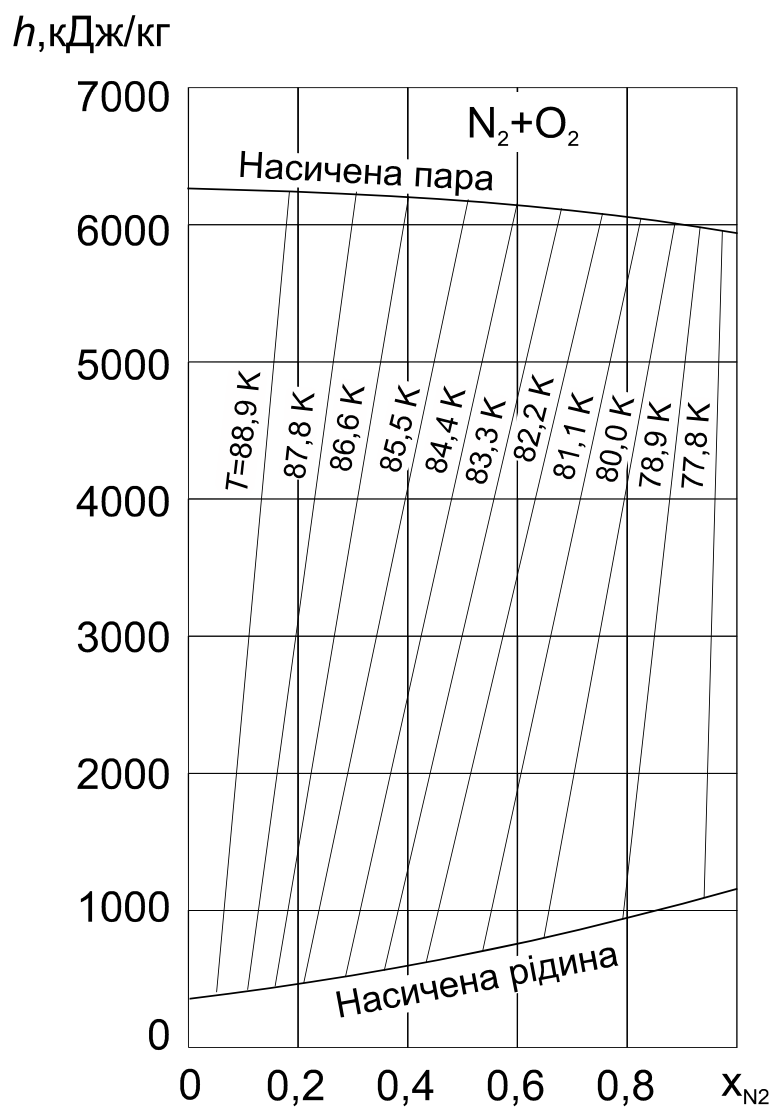


Рис. Д.2.1. Діаграма h - x

3. Температура переходу в нульовому полі та критичне поле при абсолютному нулі для надпровідників

Матеріал	T_0, K	$H_K(0), Tл^*$	Метал	T_0, K	$H_K(0), Tл$
<i>Метали:</i>			<i>Сплави:</i>		
Алюміній	1,19	0,0102	Hg – Cd	4,1	0,041
Кадмій	0,55	0,00288	Pb – In	7,3	0,359
Галій	1,09	0,0055	Pb – Tl	7,3	0,448
Гафній	0,35	–	Sn – Bi	3,8	0,0807
Індій	3,40	0,0285	Sn – Cd	3,6	0,0381
Іридій	0,14	0,0021	Sn ₃ – Sb ₃	4,0	0,0673
Лантан	6,10	0,1600	Sn – Zn	3,7	0,0305
Молібден	0,95	–	Tl ₂ – Bi ₅	6,4	0,0702
Свинець	7,19	0,0803	Tl – Mg	2,75	0,0220
Ніобій	9,20	0,1735 / 0,4040	<i>Сполуки:</i>		
Ртуть	4,15	0,0411	Au ₂ Bi	1,7	0,0085
Осмій	0,66	0,0065	CuS	1,6	0,0104
Реній	1,70	0,0193	LiBi	2,5	–
Рутеній	0,49	0,0066	KBi ₂	3,6	0,0234
Торій	1,37	0,0150	NaBi	2,2	0,0198
Олово	3,72	0,0305	Ta ₃ Sn	8,35	– / 24,5
Талій	2,37	0,0180	Nb ₃ Al	17,1	– / 25,0
Титан	0,39	0,0100	Nb ₃ Sn	18,1	– / 22,0
Уран	0,68	–	Nb ₃ Ge	23,2	– / 40,0
Ванадій	5,41	0,0430 / 0,0820	MgB ₂	39,0	– / 25,0
Цинк	0,85	0,0055	Pb ₁ Mo _{5,1} S ₆	14,4	– / 60,0
Цирконій	0,55	0,0047	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92,0	0,1 / 100

* Для надпровідників 2-го роду наведено нижнє та верхнє критичні поля (H_{K_1}/H_{K_2})

4. Теплонадходження до кріогенних установок

Таблиця Д.4.1. Установки розділення повітря

Продуктивність за газоподібним повітрям, м ³ /год	Питомі теплонадходження, Вт/м ³ повітря
< 2000	2,3–3,5
5000–10000	1,75–1,16
> 10000	1,4–0,93

Таблиця Д.4.2. Зріджувачі водню та гелію з вакуумною теплоізоляцією та екраном, охолоджуваним зрідженим азотом

Назва	Продуктивність за зрідженим газом, л/год	Питомі теплонадходження, Вт/л	У тому числі теплонадходження, Вт/л		
			до екрана та апаратів вище за азотний рівень	по теплових містках	до екранованих апаратів
Зріджувачі водню	2–10	1,35–1,25	1	0,2	0,05
Зріджувачі гелію	5–20	35–40	34,9–40	0,4	0,125

5. Технічні характеристики промислових кріогенних установок

Киснеазотодобувна станція СКДС-100

Продуктивність:

за рідким азотом, кг/год	100
за рідким киснем, кг/год	95
за газоподібним азотом, м ³ /год	135
за газоподібним киснем, м ³ /год	100
за газоподібним очищеним	

повітрям 100

(при $p = 20$ МПа), нм³/год

Чистота продуктів залежно від режиму, %:

азоту	99,9
кисню	99,5

Тиск газоподібних продуктів, МПа:

рідких	0,07
газоподібних	15–40

Тривалість: монтажу та підготовки до пуску, діб

16–18

пуску, год

4,5

відігрівання, год

6

Споживана потужність, кВт

200

Маса станції, т

14,3

Строк служби до списання, років

20

Таблиця Д.5.1. Зріджувачі гелію КГУ

Показник	КГУ-150/4,5	КГУ-250/4,5	КГУ-500/4,5
Продуктивність, л/год (кг/год)	40 (5)	90 (11,2)	140 (17,5)
Встановлена потужність, кВт	105	200	220
Витрата зрідженого азоту, л/год	60	120	150
Розрахункова питома витрата енергії, кВт/(л/год)	3	2,8	2,3
ККД η_e , %	5,1	6,1	7,4
Маса, т	9,7	37	39

Таблиця Д.5.2. Кріорефрижераторні гелієві установки

Показник	КГУ- 1,5/4,2	КГУ- 150/4,5	КГУ- 500/15	КГУ- 250/4,5	КГУ- 500/4,5
Температурний рівень, К	4,2	4,5	11–20	4,5	4,5
Тиск стиснення, МПа	до 2,5	2,0–2,5	1,5– 2,0	2,0–2,5	2,0–2,5
Встановлена потужність, кВт	8	105	90	200	220
Витрата зрідженого азоту, л/год	10	32	60	80	80
Розрахункова питома витрата енергії, кВт·год/Вт	5	0,8	0,12	0,62	0,46
ККД η_e , %	1,5	1,2	6,3	6,6	14,0
Маса, т	2,2	10,6	13	37	39

Таблиця Д.5.3. Посудини Дьюара для зріджених кисню та азоту

Марка	Призначення	Місткість, л	Втрати від випаровування (за азотом), г/год	Тип теплоізоляції	Маса, кг
АСД-5	Зберігання та	5	22	Вакуумно-порошкова	6
АСД-16	транспортування	16	34		10
АСД-25	рідких N ₂ , O ₂ , Ar	25	40		13
АСД-50	Зберігання біоматеріалів	50	80		47
АСД-100	Зберігання та транспортування рідких N ₂ , O ₂ , Ar	100	90		65
ЦСД-5	Зберігання рідких	5	85	Комбінована	6
ЦСД-10	N ₂ , O ₂ , Ar у	10	80		8
ЦСД-16	лабораторних	16	80		10
ЦСД-50	умовах	50	180		35
СД-5М	Зберігання та	4,35	18	Багатошарова екранно-вакуумна	4,5
СД-20М	транспортування біоматеріалів у	20	20		13
СД-50М	рідкому азоті	52	36		26,5

6. Властивості кріогенних теплоізоляційних матеріалів за температур граничних поверхонь 293 та 90 К

Теплоізоляція	Густина, кг/м ³	Ефективний коефіцієнт теплопровідності $\lambda_{\text{еф}}$, мВт/(м·К)	
		$p=10^{-2}$ Па	$p=10^{10}$ Па
<i>Порошкова та волокниста теплоізоляція</i>			
Аерогель	140	1,5	2,7
	120	1,4	2,3
	110	1,4	2,1
Біла сажа	360	3,1	—
	250	2,1	—
	180	1,5	1,7
	170	0,9	—
Перліт	100	2,7	10,0
	50	1,5	5,6
Міпора	50	2,1	4,2
Скловата	100	5,0	16,2
<i>Багатошарова екранно-вакуумна теплоізоляція</i>			
Алюмінієва фольга + склопапір завтовшки 0,05 мм; щільність укладання 25 екранів на 1 см	—	0,03	—
Алюмінієва фольга + склотканина завтовшки 0,2 мм; щільність укладання 15 екранів на 1 см	—	0,09	—

Додаток 7. Технічні дані кріоморозильних апаратів

Показник	Кріогенна тунельна холодильна установка ВАТ ІТЦ «Рибхолодтехніка»	АСТА-30	АСТА-250	АСТА-800
Продукт	Рибні напівфабрикати, морепродукти	Ендокринно- ферментна сировина	М'ясні напівфабри- кати	Ягоди, нарізані овочі
Продуктивність, кг/год	300–400	30	250	800
Температура продукту (початкова/кінцева), °С	30 / –18	30 / –18	30 / –16	30 / –18
Витрата зрідженого азоту, кг/кг харчової сировини	1,1–1,3 (залежно від сировини)	1,0	1,0	1,0
Автоматичне підтримання в тунелі температури у межах, °С	–30 ... –150	–	–	–
Встановлена потужність, кВт	< 5	0,5	5,0	6,5
Конвеєр з іржостійкої сталі	Сітчастий	Сітчастий	Сітчастий	Стрічковий
Ширина конвеєра, мм	800	400	650	760
Швидкість руху конвеєра, м/хв	0,1–1,0	0,04–0,2	0,15–0,6	1,0–15,0
Габаритні розміри (без системи відсмоктування парів азоту) , мм	10500 x 1430 x 1560	5000 x 1200 x 2100	8200 x 1500 x 2500	8600 x1400 x 2250

Додаток 8.**Технічні дані кріогенних транспортних засобів [7]****Таблиця Д.8.1. Технічні характеристики ізотермічних кузовів**

Тип транспортного засобу	ГАЗ-3110, ВИС-2105	ГАЗ-3302, (Крио-газ)	ГАЗ-3307, ЗИЛ-5301 (САО)	САБО-2	Автономний вагон	П'яти-вагонна секція БМЗ з цистерною
Габаритні розміри вантажного відсіку, мм*: довжина ширина висота	1800 1200 1000	2000 1750 1800	3000 2400 2500	14000 2200 2700	19000 2700 2700	19000 2700 2700
Об'єм вантажного відсіку $V_{гр}$, м ³	2,2	7	18	80	138	4x138
Вантажопідйомність G , т	0,5	1	3	20	40	4x40
Об'єм кріорезервуара з азотом V_c , м ³	0,1	0,25	0,3	0,4	0,4	25
Товщина ізоляції $d_{із}$, мм	50	50–100	100	100	200–250	200–250

* Розміри наведено орієнтовно.

Таблиця Д.8.2. Результати розрахунку витрати азоту і тривалості перевезення продукції

Тип транспортно-го засобу	Температура навколишнього повітря t_n , °C	Витрата азоту		Тривалість перевезення τ , год	Можлива відстань S , км
		об'ємна $V_{аз} \cdot 10^{-3}$, м ³ /с	масова $G_{аз} \cdot 10^{-3}$, кг/с		
ВИС	-15	0,098	0,11	196	15600
	-5	0,29	0,34	65	5200
	+5	0,49	0,57	39	3100
	+15	0,68	0,8	28	2200
	+25	0,88	1,03	22	1700
Криогаз	-15	0,21	0,24	230	18300
	-5	0,63	0,73	77	6100
	+5	1,05	1,22	46	3700
	+15	1,47	1,71	33	2600
	+25	1,89	2,2	26	2000
САО	-15	0,39	0,46	146	11700
	-5	1,18	1,38	49	3900
	+5	1,98	2,3	29	2300
	+15	2,77	3,22	21	1700
	+25	3,56	4,1	16	1300
САБО-2	-15	1,4	1,66	54	4300
	-5	4,27	4,97	18	1450
	+5	7,1	8,3	11	860
	+15	9,96	11,6	8	600
	+25	12,8	14,9	6	500
Автономний вагон	-15	2,1	2,44	37	2299
	-5	6,3	7,32	12	700
	+5	10,5	12,2	7	440
	+15	14,7	17,1	5	300
	+25	18,9	22	4	250
П'ятивагонна секція БМЗ з цистерною	-15	2,1	2,44	2200	34500
	-5	6,3	7,32	766	11500
	+5	10,5	12,2	460	6900
	+15	14,7	17,1	328	4900
	+25	18,9	22	255	3800

Навчальне видання

Масліков Максим Михайлович

КРІОГЕННА ТЕХНІКА І ТЕХНОЛОГІЯ

Редактор *Л.М. Орішич*

РВЦ НУХТ. 01601 Київ-33, вул. Володимирська, 68
www.book.nuft.edu.ua

Свідоцтво про реєстрацію серія ДК № 1786 від 18.05.04 р.