

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет



В. М. АРСЕНЬЄВ, В. М. КОЗІН

**КРІОГЕННА ТЕХНІКА:
ОСНОВИ ТЕОРІЇ І РОЗРАХУНКУ ЦИКЛІВ КРІОГЕННИХ УСТАНОВОК**

Навчальний посібник

Рекомендовано вченою радою Сумського державного університету



Суми
Сумський державний університет
2021

УДК 621.56/.59(075.8)

А 85

Рецензенти:

Л. І. Морозюк – доктор технічних наук, доцент, професор кафедри кріогенної техніки Одеської національної академії харчових технологій;

В. І. Склабінський – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної інженерії Сумського державного університету

*Рекомендовано до видання
вченою радою Сумського державного університету
як навчальний посібник
(протокол № 6 від 24 грудня 2020 року)*

Арсеньєв В. М.

А 85 Кріогенна техніка: основи теорії і розрахунку циклів кріогенних установок : навч. посіб. / В. М. Арсеньєв, В. М. Козін. – Суми : Сумський державний університет, 2021. – 272 с.
ISBN 978-966-657-857-3

Навчальний посібник містить сучасну цілісну та структуровану інформацію з кріогенної техніки, а також відомості про історію виникнення, сучасний стан, сферу застосування та властивості основних кріогенних речовин. Окремий розділ посібника присвячений наявним методам аналізу циклів кріогенних установок, зокрема сучасному методу ексергетичного аналізу. Також у посібнику докладно розглянуто дросельні, детандерні, комбіновані, газорозподільні цикли, цикли газових кріогенних машин, основи низькотемпературного розділення газових сумішей. У кінці навчального посібника подані основні біографічні дані діячів кріогенної техніки й технології, які зробили найбільш вагомий внесок у її розвиток, а також наведено багато прикладів щодо розрахунку кріогенних циклів.

Видання може бути корисним для студентів енергетичних спеціальностей, а також для всіх, хто цікавиться кріогенною технікою й технологією як із теоретичного, так і з практичного погляду.

УДК 621.56/.59(075.8)

ISBN 978-966-657-857-3

© Арсеньєв В. М., Козін В. М., 2021

© Сумський державний університет, 2021

ЗМІСТ

	С.
ПЕРЕДМОВА.....	7
1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КРІОГЕННУ ТЕХНІКУ.....	8
1.1 Сфера кріогенної техніки.....	8
1.2 Етапи розвитку кріогенної техніки.....	11
1.3 Властивості та застосування кріоагентів.....	12
1.3.1 ВОДЕНЬ H_2	12
1.3.2 ГЕЛІЙ He	18
1.3.3 КИСЕНЬ O_2	21
1.3.4 АЗОТ N_2	24
1.3.5 АРГОН Ar	27
1.3.6 НЕОН Ne	30
1.3.7 КСЕНОН Xe	32
1.3.8 КРИПТОН Kr	34
1.4 Контрольні запитання та завдання до розділу 1.....	36
2 ОСНОВИ АНАЛІЗУ ЦИКЛІВ КРІОГЕННИХ УСТАНОВОК.....	37
2.1 Класифікація кріогенних установок.....	37
2.2 Ідеальні цикли кріогенних систем.....	38
2.2.1 Загальні положення.....	38
2.2.2 Кріогенне термостатування.....	40
2.2.3 Охолодження в області кріогенних температур.....	44
2.2.4 Конденсація та кристалізація.....	45
2.2.5 Зріджування кріоагентів.....	46
2.2.6 Розділення газової суміші.....	47
2.3 Методи термодинамічного аналізу реальних циклів.....	51
2.4 Приклади оцінювання ексергетичної ефективності циклів підвищувальних термотрансформаторів.....	57
2.5 Контрольні запитання та завдання до розділу 2.....	63
3 ДРОСЕЛЬНІ ЦИКЛИ КРІОГЕННИХ УСТАНОВОК.....	64
3.1 Цикл високого тиску з одноразовим дроселюванням.....	64
3.1.1 Схема реалізації та процеси.....	64
3.1.2 Вихід на режим гранично досяжної регенерації теплоти.....	66
3.1.3 Питома холодопродуктивність циклу для рефрижераторного режиму.....	67
3.1.4 Коефіцієнт зріджування.....	69
3.1.5 Термодинамічний розрахунок кріорефрижератора, що працює за циклом К. Лінде.....	70
3.1.6 Термодинамічний розрахунок кріозріджувача, що працює за циклом К. Лінде.....	71
3.1.7 Оцінювання перетворень енергії в кріогенній установці, що працює за циклом К. Лінде.....	73
3.2 Цикл високого тиску з одноразовим дроселюванням і зовнішнім попереднім охолодженням.....	75
3.2.1 Причини переходу до схем із зовнішнім охолодженням прямого потоку.....	75
3.2.2 Схеми реалізації циклу.....	76

3.2.3	Питома холодопродуктивність циклу для рефрижераторного режиму.....	78
3.2.4	Коефіцієнт зріджування.....	79
3.2.5	Теплове навантаження на випарник.....	80
3.2.6	Теплові навантаження на регенеративні теплообмінники.....	83
3.2.7	Енергетичні характеристики.....	83
3.3	Цикл із подвійним дроселюванням і циркуляцією частини потоку.....	84
3.3.1	Обґрунтування переваг циклу.....	84
3.3.2	Схеми реалізації циклу.....	85
3.3.3	Коефіцієнт зріджування.....	89
3.3.4	Теплові навантаження на теплообмінні апарати.....	90
3.3.5	Споживана потужність та енергоефективність циклу.....	91
3.4	Цикл із дроселюванням і рідинно-паровим ежектором.....	93
3.4.1	Загальні положення.....	93
3.4.2	Схема реалізації циклу для зріджувального режиму роботи.....	94
3.4.3	Коефіцієнт зріджування.....	95
3.4.4	Узгодження характеристик ежектора із параметрами циклу.....	96
3.4.5	Особливості розрахунку циклу для рефрижераторного режиму роботи.....	99
3.4.6	Показники енергоефективності циклу.....	100
3.4.7	Схема реалізації циклу із застосуванням зовнішнього попереднього охолодження.....	100
3.4.8	Схемне реалізації циклу із застосуванням дворазового дроселювання та циркуляції частини потоку.....	102
3.5	Цикл із використанням багатокомпонентних сумішей.....	103
3.5.1	Загальні положення.....	103
3.5.2	Схема реалізації циклу для чотирикомпонентної суміші.....	104
3.5.3	Енергетичний баланс системи.....	106
3.5.4	Матеріальний баланс системи.....	107
3.5.5	Розрахунок витрат у вузлових точках циклу.....	109
3.5.6	Енергетичний баланс теплообмінних апаратів.....	110
3.5.7	Енергетичні характеристики.....	112
3.6	Особливості розрахунку дросельних циклів кріосистем витратного типу.....	113
3.6.1	Загальні положення.....	113
3.6.2	Оптимізація редукованого тиску.....	115
3.6.3	Розрахунок тривалості роботи мікроохолоджувача для безредукторної системи.....	117
3.6.4	Застосування попереднього охолодження.....	119
3.7	Приклад розрахунку параметрів кріозріджувача азоту, що працює за циклом із попереднім зовнішнім охолодженням, подвійним дроселюванням і з циркуляцією частини потоку.....	121
3.8	Приклад розрахунку дросельно-ежекторного циклу із зовнішнім попереднім охолодженням.....	127
3.9	Приклад розрахунку геометричних параметрів рідинно-парового струминного ежектора.....	136
3.10	Контрольні запитання та завдання до розділу 3.....	142

4 ДЕТАНДЕРНІ ТА КОМБІНОВАНІ ЦИКЛИ.....	144
4.1 Одноступеневий газовий детандерний цикл термостатування.....	144
4.1.1 Схема реалізації циклу.....	144
4.1.2 Питома холодопродуктивність циклу.....	145
4.1.3 Енергоефективність циклу.....	146
4.1.4 Урахування газодинамічних опорів у регенеративному теплообміннику.....	146
4.2 Детандерний цикл для установки зріджування та реконденсації природного газу.....	148
4.3 Комбінований цикл середнього тиску.....	151
4.3.1 Загальні положення.....	151
4.3.2 Схема реалізації циклу.....	152
4.3.3 Масові витрати потоків.....	153
4.3.4 Енергетичний баланс.....	155
4.3.5 Енергоефективність циклу.....	158
4.4 Комбінований цикл високого тиску.....	159
4.4.1 Схема реалізації циклу.....	159
4.4.2 Масові витрати потоків.....	160
4.4.3 Енергетичний баланс.....	161
4.4.4 Енергоефективність циклу.....	164
4.5 Комбінований цикл низького тиску.....	164
4.5.1 Схема реалізації циклу.....	164
4.5.2 Масові витрати потоків.....	168
4.5.3 Енергетичний баланс.....	169
4.5.4 Енергоефективність циклу.....	171
4.6 Приклад розрахунку комбінованого циклу середнього тиску.....	172
4.7 Контрольні запитання та завдання до розділу 4.....	179
5 ГАЗОРОЗПОДІЛЬНІ ЦИКЛИ.....	180
5.1 Загальні відомості.....	180
5.2 Цикл з одноразовим дроселюванням для одержання газоподібних продуктів бінарної суміші O_2-N_2	180
5.2.1 Схема реалізації установки.....	180
5.2.2 Питомі та режимні параметри теплообмінних апаратів.....	185
5.2.3 Енергоефективність циклу.....	187
5.3 Цикл з одноразовим дроселюванням для одержання газоподібного та рідкого кисню.....	189
5.4 Цикл з одноразовим дроселюванням для одержання газоподібного кисню з насосом для рідкого кисню.....	191
5.5 Контрольні запитання та завдання до розділу 5.....	195
6 ОСНОВИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО РОЗДІЛЕННЯ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ.....	196
6.1 Загальні відомості.....	196
6.2 Термодинамічний опис сумішей, що розділяються.....	197
6.3 Процеси розділення компонентів бінарної суміші під час фазових переходів.....	205
6.4 Схемні рішення ректифікаційних колон.....	213
6.5 Режимні параметри ректифікаційних колон.....	218

6.6 Термодинамічний розрахунок кількості ступенів зміни концентрації в ректифікаційній колоні.....	220
6.7 Контрольні запитання та завдання до розділу 6.....	236
7 ЦИКЛИ ГАЗОВИХ КРІОГЕННИХ МАШИН.....	238
7.1 Загальні відомості.....	238
7.2 Прямий та обернений цикли Р. Стірлінга.....	238
7.3 Схеми реалізації циклу Стірлінга у двоциліндровій машині.....	241
7.4 Кріогенна газова машина Мак-Магона – Джиффорда.....	246
7.5 Кріогенна газова машина Вюлем'є – Таконіса.....	251
7.6 Контрольні запитання та завдання до розділу 7.....	257
8 БІОГРАФІЧНІ ДАНІ ДІЯЧІВ КРІОГЕННОЇ ТЕХНІКИ Й ТЕХНОЛОГІЇ, ЯКІ ЗРОБИЛИ НАЙБІЛЬШИЙ ВНЕСОК У ЇЇ РОЗВИТОК...	259
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	269

ПЕРЕДМОВА

Кріогенна область температур, тобто температур нижче ніж 120 K ($-153\text{ }^{\circ}\text{C}$), характеризується своєю унікальністю в тому, що в природних умовах на планеті Земля, такі температури не спостерігаються.

Людський розум у кінці XIX століття здійснив фантастичну ідею охолодження атмосферного повітря (до рівня 80 K) й за минуле століття кріогеніка перетворилася з цікавості фізиків на самостійну галузь науки та техніки.

Дивовижний світ кріогенних температур має дивовижні можливості: за таких умов спостерігаються незвичні явища та ефекти, такі властивості матерії, що містять нові джерела відкриттів і технічних рішень.

Системи, призначені для одержання та використання кріогенних температур, є важливим інструментом прогресу в різних галузях знань. Металургія та хімія, енергетика й електроніка, біологія й медицина, ракетна техніка й космонавтика, ядерна фізика й техніка експерименту використовують кріогенне обладнання та кріогенні продукти в масштабах, що постійно зростають.

Отже, можна вважати, що кріогенна техніка це галузь практичної реалізації фундаментальних знань про фізичний стан речовини в умовах діапазону температур $120\text{--}0\text{ K}$.

В основу цього навчального посібника покладено курс лекцій, які викладають автори упродовж багатьох років у Сумському державному університеті. Мета вивчення кріогенної техніки в межах спеціальності 142 «Енергетичне машинобудування» (освітня програма «Опалення, вентиляція, кондиціонування повітря та штучний холод») полягає в поєднанні знань і принципів одержання штучного холоду на будь-яких рівнях низьких температур. Крім того, практично будь-яка кріогенна установка для зріджування або розділення повітря, природного газу та інших газів і сумішей містить обладнання холодильної техніки для реалізації попереднього охолодження, що свідчить про спільність таких знань.

Необхідно відзначити, що розрахункові моделі всіх викладених у посібнику циклів ґрунтуються на використанні узагальненого методичного підходу, який полягає в розгляді балансових рівнянь енергії на основі першого закону термодинаміки для потокових термодинамічних систем, а не на принципі «надходження–витрата».

Для оцінювання ступеня досконалості енергетичних перетворень у кріогенних циклах автори пропонують залучення ексергетичного методу термодинамічного аналізу. Водночас основний методичний акцент полягає в постійному зверненні до схематизації ексергетичних перетворень для різних кріогенних систем, що дозволяє оцінити їх енергоефективність показниками сучасної прикладної термодинаміки.

Навчальний посібник містить значну кількість прикладів розрахунку різних циклів та може бути використаний під час виконання завдань на практичних заняттях, потокових та кваліфікаційних розрахункових роботах.

Автори дуже вдячні рецензентам за зауваження та поради, висловлені ними під час підготовки посібника до видання.

1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КРІОГЕННУ ТЕХНІКУ

1.1 Сфера кріогенної техніки

Під кріогенною технікою розуміють техніку, що пов'язана з одержанням або використанням температур нижчих за 120 K. У цій області можна виділити декілька температурних рівнів, яким відповідають температури насичення ряду речовин за атмосферного тиску, рисунок 1.1.



Рисунок 1.1 – Температурні рівні кипіння кріогенних речовин за атмосферного тиску

Подані на цьому рисунку робочі речовини є найбільш поширеними в кріогенній техніці. У подальшому викладенні речовини кріогенної техніки будуть називатися *кріоагентами*.

Кріоагенти застосовують у газоподібному, рідкому та твердому станах. У таблиці 1.1 подано теплофізичні властивості деяких кріоагентів [1].

Для відведення теплоти від охолоджуваного або термостатованого об'єкта найчастіше віддають перевагу у використанні зріджуваних газів, тому що в цьому разі досягають найбільшої інтенсивності теплообміну.

Таблиця 1.1 – Теплофізичні властивості деяких кріоагентів

Речовина	Молекулярна маса	Температура кипіння		Густина		Теплота пароутворення	Критичні параметри		Тиск у потрійній точці
				газу	рідини				
		T_s^n	T_s^a	ρ_g^n	$\rho_{ж}^n$	r^n	$P_{кр}$	$T_{кр}$	P_a
$\frac{кг}{моль}$	К	К	$\frac{кг}{м^3}$	$\frac{кг}{м^3}$	$\frac{кДж}{кг}$	МПа	К	кПа	
Криптон	83,80	119,78	115,76	3,741	2 413	107,6	5,51	209,39	73,19
Метан	16,04	111,67	90,66	0,716 8	426	510	4,620 42	190,6	11,67
Кисень	31,998	90,188	54,352	1,428 95	1 142	212,8	5,045 98	154,58	152,0
Аргон	39,948	87,29	83,81	1,783 94	1 393	161,7	5,426 94	150,65	68,92
Фтор	37,997	84,95	53,48	1,635	1 500	165,9	5,218 24	144,31	252,0
Повітря	28,96	78,8	–	1,292 8	873	205,2	3,774 3	132,42	–
Азот	28,013	77,36	63,15	1,250 4	804	199,4	3,599 06	126,25	12,53
Неон	20,183	27,102	24,54	0,899 9	1 206	86	2,652 69	44,6	43,307
Водень нормальний	2,0159	20,38	13,95	0,089 98	70,8	449,8	1,311 98	33,19	7,2
Гелій-4	4,0026	4,215	–	0,178 46	125	20,9	0,229	5,2	–

Примітка: індекс «n» позначає параметри за нормального атмосферного тиску 0,101 325 МПа, індекс «a» – за тиску в потрійній точці

Створення та розвиток кріогенної техніки насамперед пов'язані з розділенням повітря на його основні компоненти. У таблиці 1.2 наведені дані про склад повітря без урахування його вологовмісту, що залежить від метеорологічних умов і не може бути поданий сталою частинною величиною. Цей склад було затверджено Міжнародною угодою як стандартний у 1947 році.

Таблиця 1.2 – Склад атмосферного повітря біля поверхні Землі [2]

Компонент	Хімічна формула	Об'ємна частка, %	Масова частка, %
Азот	N ₂	78,087	75,52
Кисень	O ₂	20,95	23,15
Аргон	Ar	0,93	1,282
Двоокис вуглецю	CO ₂	0,03	0,046
Неон	Ne	18·10 ⁻⁴	12,5·10 ⁻⁴
Гелій	He	5,24·10 ⁻⁴	0,72·10 ⁻⁴
Вуглеводні	C _n H _m	2,03·10 ⁻⁴	1,28·10 ⁻⁴
Метан	CH ₄	1,5·10 ⁻⁴	0,8·10 ⁻⁴
Криптон	Kr	1,14·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻⁴
Водень	H ₂	0,5·10 ⁻⁴	0,035·10 ⁻⁴
Закис азоту	N ₂ O	0,5·10 ⁻⁴	0,8·10 ⁻⁴
Ксенон	Xe	0,08·10 ⁻⁴	0,36·10 ⁻⁴
Озон	O ₃	0,01·10 ⁻⁴	0,015·10 ⁻⁴
Радон	Rn	6·10 ⁻¹⁸	7·10 ⁻¹⁷

У повітродозподільних установках із рідкого повітря на основі процесу низькотемпературної ректифікації одержують насамперед кисень та азот. За умови більш глибокого розділення з потоків кисню та азоту виділяють криптон, неон, ксенон та їх суміші.

Як відомо з термодинаміки, у разі зміни тиску насиченої пари змінюється й температура фазового переходу (кипіння або конденсації). Отже, для одержання постійної температури кріогенного рівня досить сконденсувати газ, а потім підтримувати незмінним тиск насиченої пари. Регулювати температуру рідини за допомогою цього способу можна в діапазоні від кріогенної до температури в потрібній точці.

Допустимий інтервал зміни температури рідини залежить від властивостей кріоагенту. Для більшості з них має місце закономірність, за якою спостерігається зменшення області існування рідини зі зменшенням критичної температури. Так, наприклад, із таблиці 1.1 видно вузьку температурну область існування рідини для інертних газів, таких як аргон і неон – близько 3,5 К.

Зниження температури рідини за рахунок зменшення тиску рівноважної пари методом вакуумування широко застосовують як у дослідницьких лабораторіях, так і в промисловості. У разі тиску в потрібній точці та нижче одержують кріоагент у твердому стані.

Кріоагенти зручно зберігати та транспортувати у сконденсованому стані. З таблиці 1.1 також видно, що густина кріоагенту в рідкому стані в 600–1 000 разів більша від густини відповідних газів за такого самого тиску. Тому системи для зберігання й перевезення рідких кріоагентів є більш компактними та легкими, ніж для кріоагентів у газоподібному стані. Однак зберігання кріоагенту в рідкому стані пов'язане з постійним його випаровуванням за рахунок теплонадходжень унаслідок наявності дуже великого температурного перепаду між рідиною та зовнішнім середовищем. Інтенсивність втрати маси кріоагенту в резервуарах зберігання значно залежить від величини теплоти пароутворення (табл. 1.1). Для малих значень цього параметра, наприклад, для неону буде спостерігатися інтенсивне випаровування навіть за умов малого теплонадходження.

Робота обладнання в області кріогенних температур пов'язана з особливостями, що необхідно враховувати як під час проектування, так і під час експлуатації. Нижче наведені найбільш загальні вимоги.

1. Під час створення кріогенного обладнання необхідно прагнути до максимально можливого зниження його металоемності. Чим нижча металоемність, тим нижчі енергетичні витрати на охолодження в пусковий період.

2. Під час розроблення кріогенного обладнання необхідно враховувати зміну властивостей матеріалів зі зменшенням температури.

3. В області кріогенних температур не допускається застосування мастил для змащування елементів. І взагалі, за можливості треба уникати елементів тертя, тому що для відведення теплоти тертя необхідно витратити відповідну роботу.

4. Для зниження теплонадходжень із навколишнього середовища кріогенне устаткування потрібно здійснювати у вигляді компактних конструкцій і на основі блокових компоновальних рішень.

1.2 Етапи розвитку кріогенної техніки

Історія кріогенної техніки нерозривно пов'язана з розвитком фізики, фундаментальних принципів термодинаміки та великими можливостями в практичних результатах.

Початковою віхою кріогенної техніки можна вважати формулювання Антуаном Лавуазьє в 1780 році принципу конденсації газів. Упродовж наступних сотні років вчені-фізики змогли лабораторним методом сконденсувати майже всі відомі гази за винятком повітря, O_2 , NO , N_2 , H_2 , CH_4 і CO , які віднесли до категорії «постійних газів»

Однак у грудні 1877 року майже одночасно С. Кайєте у Франції та Р. Пікте у Швейцарії вдалося вперше одержати зріджений кисень. В обох експериментах була одержано парокраплинну суміш, що швидко випаровувалася. Проблему накопичення та зберігання рідини вдалося вирішити лише через 6 років польським дослідникам З. Вроблевському та К. Ольшевському. Кількість «постійних газів» скорочувалася, і останнім із цієї групи було зріджено водень англійцем Дж. Дьюаром у 1898 році.

Здавалося, оману вчених про існування «постійних газів» повністю спростовано. Однак на той час стало відомо про існування на Землі ще одного газу – гелію. Цей газ виявився найбільш важко зріджуваним. Лише в 1908 році голландський дослідник Г. Камерлінг-Оннес виконав зрідження гелію. Трохи пізніше він досяг температури рідкого гелію, що дорівнює $1,04 K$, а також відкрив явище надпровідності в середовищі рідкого гелію.

Після успіхів зі зріджуванням кисню починає розвиватися практична галузь кріогенної техніки. У 1895 році К. Лінде в Німеччині та В. Хемпсон в Англії побудували перші зріджувачі повітря безперервної дії, а в 1902 році К. Лінде реалізує ідею розділення рідкого повітря в ректифікаційній колоні.

Цікавість фізиків щодо наближення до позначки $0 K$ практично завершилася в 1963 році досягненням температури $1,2 \cdot 10^{-6} K$ Н. Кюрті та його співробітниками (США).

Кріогенні системи сьогодні стали важливим інструментом прогресу в різних галузях знань. У кріогенній області температур учені та інженери постійно мають справу з незвичайними ефектами та явищами, що допомагають проникати в суть будови матерії, дозволяють використовувати нові методи дослідження, здійснювати принципово нові технологічні процеси.

Упродовж тривалого часу кріогенна техніка була предметом вивчення порівняно невеликого кола вчених. На сьогодні застосування кріогенної техніки є одним із найважливіших напрямів технічного прогресу в різних галузях народного господарства. Металургія та хімія, енергетика й електроніка, біологія та медицина, ракетна техніка й космонавтика, ядерна фізика та техніка експерименту у все більш зростаючих масштабах використовують кріогенне устаткування та кріогенні продукти.

Основи розвитку кріогенної техніки в Україні починалися з перших робіт у кріогенній лабораторії Харківського фізико-технічного інституту.

1.3 Властивості та застосування кріоагентів [54]

1.3.1 ВОДЕНЬ H_2

Загальні відомості

Водень – перший елемент періодичної системи елементів з атомним номером 1, атомна маса 1,008; позначається символом H. Назва являє собою кальку з латинської: лат. *Hydrogenium* (від грец. ὕδωρ – вода і γεννάω – народжую) – «що породжує воду». Зважаючи на латинську назву, другою поширеною назвою водню є «гідроген». Вона була дана французьким натуралістом і засновником сучасної хімії Антуаном Лавуазьє. Назву, більш поширену в країнах пострадянського простору, – водень – було запропоновано хіміком Михайлом Соловйовим у 1824 році за аналогією з «киснем» М. В. Ломоносова.

Водень досить поширений у природі, він був уперше виділений під час взаємодії кислот і металів у XVI–XVII століттях. Одна з перших згадок про виділення цієї речовини трапляється в рукописах Михайла Васильовича Ломоносова. Перші дослідження водню були виконані англійським фізиком і хіміком Генрі Кавендішем у 1766 році, який назвав його «горючим повітрям».

Відомо три ізотопи водню, що мають власні назви: 1H – протій (H), 2H – дейтерій (D) і 3H – тритій (T, радіоактивний).

Проста речовина водень – H_2 – двохатомний безбарвний газ. У суміші з повітрям або киснем горючий і вибухонебезпечний. Нетоксичний, розчинний в етанолі та ряді металів: залізі, нікелі, паладії, титані, платині, ніобії.

Водень – найпоширеніший елемент у Всесвіті. На його частку припадає близько 88,6 % усіх атомів (близько 11,3 % становлять атоми гелію, частка всіх інших разом узятих елементів – близько 0,1 %).

Отже, водень – основна складова частина зірок і міжзоряного газу. В умовах зоряних температур (наприклад, температура поверхні Сонця ~ 6000 °C) водень існує у вигляді плазми, у міжзоряному просторі цей елемент існує у вигляді окремих молекул, атомів та іонів і може утворювати молекулярні хмари, що значно відрізняються за розмірами, густиною та температурою.

Масова частка водню в земній корі становить приблизно 1 % – це десятий за поширеністю елемент. Однак його роль у природі визначається не масою, а кількістю атомів, частка яких серед інших елементів становить 17 % (друге місце після кисню, частка атомів якого дорівнює ~ 52 %). Тому значення водню в хімічних процесах, що відбуваються на Землі, майже так само велике, як і кисню.

На відміну від кисню, що існує на Землі як у зв'язаному, так і у вільному станах, практично увесь водень на Землі знаходиться у вигляді сполук; лише в дуже незначній кількості водень у вигляді простої речовини міститься в атмосфері (0,000 05 % за об'ємом для сухого повітря).

Водень входить до складу практично всіх органічних речовин і наявний у всіх живих клітинах, де за кількістю атомів на водень припадає майже 63 %.

Маючи малу масу, молекули водню мають високу швидкість дифузійного руху (вона наближається до другої космічної швидкості) та, потрапляючи до верхніх шарів атмосфери, вони можуть полетіти в космічний простір.

Фізичні властивості

Водень – найлегший газ: він легший за повітря у 14,5 разів. Тому, наприклад, мильні бульбашки, наповнені воднем, на повітрі злітають догори. Чим менша маса молекул, тим вища їх швидкість за тієї самої температури. Як найлегші молекули водню рухаються швидше за молекули будь-якого іншого газу й тим самим швидше можуть передавати теплоту від одного тіла до іншого. Звідси випливає, що водень має найвищу теплопровідність серед газоподібних речовин. Його теплопровідність приблизно в 7 разів більша за теплопровідність повітря.

Молекула водню двоатомна – H_2 . За нормальних фізичних умов (н. ф. у.) це газ без кольору, запаху та смаку. Густина 0,089 87 г/л (н. ф. у.), температура кипіння $-252,76^\circ C$, питома теплота згоряння $120,9 \cdot 10^6$ Дж/кг, погано розчинний у воді – 18,8 мл/л.

Водень гарно розчинюється в багатьох металах (Ni, Pt, Pd та ін.), особливо в паладії (850 об'ємів H_2 на 1 об'єм паладію Pd). Із розчинністю водню в металах пов'язана його здатність дифундувати через них; дифузія через вуглецевий сплав (наприклад, сталь) іноді супроводжується руйнуванням сплаву внаслідок взаємодії водню з вуглецем (так звана декарбонізація). Цей елемент практично не розчинний у сріблі.

Рідкий водень існує в незначному інтервалі температур від $-252,76$ до $-259,2^\circ C$. Це безбарвна рідина, дуже легка (густина за $-253^\circ C$ становить $0,0708$ г/см³) і текуча (в'язкість за $-253^\circ C$ становить 13,8 сн). Критичні параметри водню дуже низькі: температура $-240,2^\circ C$ і тиск – 12,8 атм. Цим пояснюються труднощі під час зріджування водню. У рідкому стані рівноважний водень складається з 99,79 % параводню та 0,21 % ортоводню.

Твердий водень має температуру плавлення $-259,2^\circ C$, густину $0,0807$ г/см³ (за $-262^\circ C$) і являє собою снігоподібну масу з кристалами гексагональної форми.

Молекулярний водень існує у двох спінових формах (модифікаціях): ортоводню та параводню. У молекулі ортоводню о- H_2 (температура плавлення – $(-259,10^\circ C)$, температура кипіння – $(-252,56^\circ C)$) спіни ядер паралельні, а в параводню р- H_2 (температура плавлення – $(-259,32^\circ C)$, температура кипіння – $(-252,89^\circ C)$) – протилежні один одному (антипаралельні). Рівноважна суміш о- H_2 і р- H_2 за заданої температури називається рівноважним воднем е- H_2 .

Розділити модифікації водню можна адсорбцією на активному вугіллі за температури рідкого азоту. За дуже низьких температур рівновагу між ортоводнем і параводнем майже без повністю зрушено в бік параводню, тому що енергія парамолекули дещо менша від енергії ортомолекули. За 80 К співвідношення форм приблизно 1:1. Десорбований параводень під час нагрівання перетворюється на ортоводень з утворенням рівноважної суміші. За кімнатної температури рівноважна суміш (ортопара 75:25). Без каталізатора перетворення відбувається повільно, що дає можливість вивчити властивості обох модифікацій.

У 1935 році Уінгер і Хунтінгтон висловили припущення про те, що в разі тиску понад 250 тис. атм водень може перейти в металевий стан. Одержання цієї речовини в стійкому стані відкривало дуже привабливі перспективи його

застосування – адже це був би надлегкий метал, компонент легкого та енергоємного ракетного палива. У 2014 році було встановлено, що в разі тиску близько 1,5–2,0 млн *атм* водень починає поглинати інфрачервоне випромінювання, а це означає, що електронні оболонки молекул водню поляризуються.

Можливо, у разі ще більш високого тиску водень перетвориться на метал. У 2017 році з'явилося повідомлення про можливе експериментальне спостереження переходу водню в металевий стан під високим тиском.

Хімічні властивості

Молекули водню досить міцні, і для того, щоб водень зміг вступити в реакцію, необхідно витрати значну енергію (близько 432 *кДж/моль*). Тому за звичайних температур водень реагує лише з дуже активними металами, наприклад, із кальцієм (Ca), утворюючи гідрид кальцію (CaH₂), і з єдиним неметалом – фтором (F₂), утворюючи фтороводень (HF). Із більшістю металів і неметалів водень реагує за підвищеної температури або при іншому впливі, наприклад, при освітленні. У хімічних реакціях водень має відновлювальні властивості.

У разі взаємодії з активними металами (Na, Ca, Mg) водень утворює гідриди виду (MeH_x) – солеподібні тверді речовини, що легко гідролізуються.

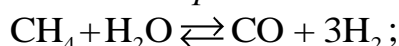
Оксиди металів (MeO_x) (зазвичай, d-елементів) відновлюються до металів (Me).

Молекулярний водень широко застосовують в органічному синтезі для відновлення органічних сполук. Ці процеси називають реакціями гідрування. Ці реакції проводять за наявності каталізатора за умов підвищених тиску та температури. Каталізатор може бути як гомогенним (наприклад, каталізатор Уїлкінсона), так і гетерогенним (наприклад, нікель Ренея, паладій на вугіллі).

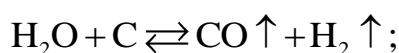
Одержання

Водень у промисловості одержують декількома хімічними способами:

1) *конверсією метану з водяною парою за 1 000 °C*



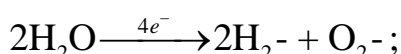
2) *пропусканням пари води над розпеченим коксом за температури близько 1000 °C*



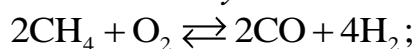
3) *електролізом водних розчинів солей:*



4) *електролізом водних розчинів гідроксидів активних металів (переважно, гідроксиду калію)*



5) *каталітичним окисненням метану киснем*



б) у процесах *крекінгу та риформінгу вуглеводнів* у процесі переробки нафти методом концентрування водню з водневмісних газів (ВВГ), використовуючи різні методи:

а) *низькотемпературна конденсація*: ВВГ охолоджують до температур конденсації метану й етану, після чого водень відокремлюють ректифікацією.

Процес проводять за температури -158°C і тиску 4 МПа. Чистота очищеного водню становить (93–94) % за умов його концентрації у вихідному ВВГ до 40 %;

б) *адсорбційне виділення на цеолітах*: метод на сьогодні найбільш поширений у світі, він досить гнучкий і може використовуватися як для виділення водню з ВВГ, так і для доочищення вже очищеного водню. У першому випадку процес ведуть за умов тиску 3,0–3,5 МПа. Ступінь вилучення водню становить 80–85 % із чистотою 99 %. У другому випадку часто використовують процес «PSA» фірми «Union Carbide». Він уперше був реалізований у промисловості в 1978 році. На сьогодні функціонує понад 250 установок від 0,6 до 3,0 млн $\text{m}^3 \text{H}_2/\text{добу}$. Утворюється водень високої чистоти 99,99 %;

в) *абсорбційне виділення рідкими розчинниками*: метод застосовують рідко, хоча водень одержують високої чистоти 99,9 %;

г) *концентрування водню на мембранах*: на кращих зразках метод дозволяє одержувати водень чистотою 95–96 %, проте продуктивність таких установок невелика;

д) *селективне поглинання водню металами*: метод ґрунтується на здатності сплавів лантану з нікелем, заліза з титаном, цирконію з нікелем та інших поглинати до 30 об'ємів водню.

Застосування

Хімічна промисловість

Хімічна промисловість – це найбільший споживач водню. Близько 50 % світового випуску водню йде на виробництво *аміаку*. Ще близько 8 % використовують для виробництва *метанолу*. З *аміаку* виробляють пластмаси, добрива, вибухові речовини та інше. *Метанол* є основою для виробництва деяких пластмас.

Нафтопереробна промисловість

У нафтопереробці водень використовують у процесах *гідрокрекінгу* та *гідроочищення*, сприяючи збільшенню глибини перероблення сирової нафти й підвищенню якості кінцевих продуктів. Із цією метою використовують близько 37 % усього виробленого у світі водню.

Харчова та косметична промисловість

У виробництві *саломаси* (твердий жир, вироблений із рослинних масел, як заміник тваринного жиру). *Саломаса* є основою для виробництва маргарину, косметичних засобів, мила. Водень зареєстрований як харчова добавка Е 949.

Хімічні лабораторії

Водень використовують у хімічних лабораторіях як *газ-носії* у *газовій хроматографії*. Такі лабораторії є на багатьох підприємствах у харчовій, парфумерній, металургійній та хімічній промисловості. Незважаючи на горючість водню, його використання з такою метою вважають досить безпечним, оскільки водень використовують у незначних кількостях. Ефективність водню як газу-носія при цьому краща, ніж у гелію, за умов істотно меншої вартості.

Авіаційна промисловість

На сьогодні водень в авіації не використовують. Колись дирижаблі та повітряні кулі наповнювали воднем. Але в 30-х рр. ХХ ст. відбулося кілька

катастроф, під час яких дирижаблі вибухали та згорали. У наш час дирижаблі наповнюють гелієм, незважаючи на його більш високу вартість.

Метеорологія

Водень використовують у метеорології для заповнення оболонок метеозондів. У цьому разі водень має перевагу перед гелієм, тому що він дешевший. Ще більш істотним є безпосереднє вироблення водню на метеостанції за допомогою простого хімічного генератора або за допомогою електролізу води. Гелій необхідно доставляти на метеостанцію в балонах, що може бути складно для віддалених місць.

Паливо

Водень використовують як *ракетне паливо*. З огляду на вкрай вузький діапазон температур ($< 7\text{ K}$), за якого водень залишається рідиною, на практиці найчастіше використовують суміш рідкої та твердої фаз (шугоподібний водень).

Ведуться дослідження щодо використання водню як палива для легкових і вантажних автомобілів, хоча тут серйозна проблема полягає у водневому окрихчуванні сталей, що не дозволяє безпосередньо переводити звичайний ДВЗ на цей газ. Водень у ДВЗ менше забруднює навколишнє середовище локально (використання водню з цією метою ускладнює низька ефективність його одержання та приєднаних додаткових витрат на його стиснення, транспортування), але так само, як і бензинові/дизельні аналоги, він споживає та деградує моторне мастило, а також усі інші неекологічні матеріали, що властиво двигунам внутрішнього згорання.

У воднево-кисневих паливних елементах використовують водень для безпосереднього перетворення енергії хімічної реакції на електричну.

Електроенергетика

Водень застосовують для *охолодження потужних електричних генераторів*.

Інше

Атомарний водень використовують для *атомно-водневого зварювання*. Високу теплопровідність водню використовують для заповнення сфер гірокомпасів і скляних колб філаментних LED-лампочок.

Зберігання та транспортування

Водень зазвичай зберігають у зрідженому, абсорбованому або стиснутому газоподібному стані. Основні проблеми, що потребують вирішення під час розроблення технологій зберігання водню, стосуються забезпечення їх рентабельності та безпеки, що безпосередньо пов'язано з хімічними та фізичними властивостями водню, оскільки молекула водню має найменший розмір серед інших молекул газів і тому здатна проникати крізь будь-який звичайний матеріал.

До основних способів зберігання водню відносять:

а) *балони зі стисненим газом* ($T = 300\text{ K}$; $p \leq 200\text{ бар}$). Технологія добре відпрацьована й доступна, вартість відносно невисока. До основного недоліку способу необхідно віднести низький об'ємний вміст (близько $15,4\text{ кг/м}^3$ за умови тиску 200 бар). Використання більш високих тисків обмежується міцністю балонів;

б) *ємності з рідким воднем* ($T = 20,4 \text{ K}$). Технологія доступна та дозволяє забезпечити високу густину (до 71 кг/м^3). До недоліків способу необхідно віднести високі енерговитрати на скраплення, втрати водню на випаровування, необхідність суперізоляції і, як наслідок, висока вартість;

в) *кріоадсорбційний спосіб* на активованому вугіллі ($T = 155 \text{ K}$). Технологія проста й досить відпрацьована. До недоліків способу необхідно віднести низький об'ємний вміст водню ($0,5\text{--}20 \text{ кг/м}^3$), необхідність охолодження та компримування газу;

г) застосування *вуглецевих наноструктур*: нанотрубок, фулеренів. Технологія знаходиться на стадії дослідження та в перспективі може забезпечити високу густину зберігання водню ($30\text{--}100 \text{ кг/м}^3$). До недоліків методу можна віднести недостатню вивченість технології;

д) використання *гідридів металів, сплавів, інтерметалевих з'єднань і композитів*. Спосіб передбачає зручність і безпеку зберігання водню у зв'язаному стані (твердій фазі). Технологія досить добре відпрацьована. Недоліками способу є недостатня ємність, пов'язана з низькою масовою концентрацією водню, а також необхідність підігрівання гідриду з метою виділення водню, нестабільність гідридів із часом (схильність до саморозкладання), порівняно висока вартість способу.

Насамкінець необхідно відзначити, що найбільш перспективним методом вважають зберігання водню в адсорбованому стані у вигляді гідридів (спосіб д), наприклад, на основі магнію Mg_2FeH_6 , літію LiBH_4 або берилію BeH_2 . Більшість матеріалів дозволяють сорбувати не більше 7–8 % водню за масовою часткою, проте зберігання водню у формі, наприклад, гідриду берилію BeH_2 дозволяє адсорбувати до 18 % водню за масою.

Висока вартість матеріалів, застосовуваних для зберігання, зумовлює значні витрати на зберігання водню та його транспортування, яке зазвичай, здійснюють у балонах.

Вимоги безпеки

Водень під час змішування з повітрям утворює вибухонебезпечну суміш – так званий гримучий газ. Найбільшу вибухонебезпеку цей газ має за умов об'ємного відношення водню та кисню 2:1, або водню й повітря приблизно 2:5, тому що в повітрі кисню міститься приблизно 21 %. Також водень пожежонебезпечний. Рідкий водень у разі потрапляння на шкіру може спричинити значне обмороження.

Вважають, що вибухонебезпечні концентрації водню з киснем виникають від 4 % до 96 % за об'ємом, під час змішування з повітрям – від 4 % до 75 % за об'ємом. Такі дані фігурують зараз у більшості довідників, і ними цілком можна користуватися для орієнтовного оцінювання. Однак треба мати на увазі, що більш пізні дослідження (приблизно кінець 80-х) виявили, що водень у великих об'ємах може бути вибухонебезпечний і в разі менших концентрацій. Чим більший об'єм, тим менша концентрація водню є небезпечною.

Джерело цієї широко розтиражованої помилки в тому, що вибухонебезпечність досліджували в лабораторіях на малих об'ємах. Оскільки реакція водню з киснем – це ланцюгова хімічна реакція, яка проходить за вільнорадикальним механізмом, «загибель» вільних радикалів на стінках (або, скажімо, поверхні пилинок) критична для продовження ланцюжка. У разі, коли

можливе створення «межових» концентрацій у великих об'ємах (приміщення, ангари, цехи), треба мати на увазі, що реально вибухонебезпечна концентрація може відрізнятись від 4 % як у більший, так і в менший бік.

Небезпечні фактори та заходи безпеки

Незначні концентрації водню викликають у людини кисневе голодування, задуху, наркотичне сп'яніння. За умов значної загазованості людина може померти.

Поява у приміщенні водню в більшості випадків пов'язана з його використанням самим персоналом під час виконання спеціальних робіт: вимірювальних, технологічних тощо.

Наркотичний ефект від вдихання водню проявляється під тиском понад 2,0 МПа.

1.3.2 ГЕЛІЙ He

Загальні відомості

Гелій (від давн.-грец. ἥλιος – «сонце») – другий порядковий елемент Періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва з атомним номером 2, атомна маса 4,0026. Очолює групу інертних газів у періодичній таблиці. Його позначають символом He (лат. *helium*). Проста речовина гелій – інертний одноатомний газ без кольору, смаку та запаху.

Гелій – один із найбільш поширених елементів у Всесвіті, він займає друге місце після водню та має найнижчу серед усіх відомих речовин температуру кипіння.

Газоподібний гелій був паралельно й незалежно відкритий двома вченими в 1868 році: французьким фізиком П'єром Жансеном та англійським астрономом Норманом Лок'єром, які займалися дослідженнями хромосфери Сонця.

У рідкому стані гелій був одержаний у 1908 році нідерландським фізиком Хейке Камерлінгом-Оннесом під час використання дроселювання після того як газ був попередньо охолоджений у рідкому водні, що кипить під вакуумом.

Твердий гелій був одержаний у 1926 році учнем Х. Камерлінга-Оннеса, німецьким фізиком Віллем Хендріком Кеєзом, який застосував тиск вище 35 атм та охолодив стиснутий гелій у киплячому під розрідженням рідкому гелію.

Фізичні властивості

Гелій є другим за легкістю (після водню) хімічним елементом. Проста речовина гелій – нетоксичний, не має кольору, запаху та смаку. За нормальних умов є одноатомним газом.

Рідкий гелій – безбарвна рідина без запаху з температурою кипіння за нормального атмосферного тиску 101,3 кПа (760 мм рт. ст.) 4,215 К (–268,9°C) та найменшою серед усіх простих речовин густиною 124,9 кг/м³.

За нормальних умов гелій поводить практично як ідеальний газ. Фактично за будь-яких умов гелій є моноатомним. Густина гелію – 4 при н. ф. у. становить 0,178 47 кг/м³. Він має більшу теплопровідність (0,143 7 Вт/(м·К) при н. ф. у.) від інших газів, крім водню, і його питома теплоємність є надзвичайно високою: $c_p = 5,23$ кДж/(кг · К) при н. ф. у., для порівняння – 14,23 кДж/(кг · К) у Н₂).

Під час пропускання струму через заповнену гелієм трубку спостерігають розряди різних кольорів, що залежать переважно від тиску газу в трубці. Зазвичай видиме світло спектра гелію має жовте забарвлення. Під час зменшення тиску відбувається зміна кольорів – рожевого, оранжевого, жовтого, яскраво-жовтого, жовто-зеленого й зеленого.

Гелій менш розчинний у воді, ніж будь-який інший відомий газ. У 1 л води за 20°C розчиняється близько 8,8 мл (9,78 – за 0°C, 10,10 – за 80°C), в етанолі – 2,8 (15°C), 3,2 (25°C). Швидкість його дифузії крізь тверді матеріали в три рази більша, ніж у повітря, і приблизно на 65 % більша, ніж у водню.

Хімічні властивості

Гелій – найменш хімічно активний елемент восьмої групи (інертні гази) Періодичної таблиці Д. І. Менделєєва. Для створення нечисленних хімічних сполук гелію необхідні екстремальні умови, всі вони нестабільні за нормальних умов. Багато сполук гелію існують лише в газоподібному стані у вигляді так званих ексимерних молекул, у яких стійкими є збуджені електронні стани, а нестійкий основний стан.

Одержання

У промисловості гелій одержують із гелієвмісних природних газів (на сьогодні переважно експлуатують родовища, що містять більше 0,1 % гелію). Від інших газів гелій відокремлюють методом глибокого охолодження, використовуючи те, що він зріджується складніше за всі інші гази. Охолодження виконують дроселюванням у кілька стадій, очищаючи його від CO₂ і вуглеводнів. У результаті виходить суміш гелію, неону й водню. Сирий гелій (70–90 % за об'ємом) очищають від водню 4–5 % за допомогою CuO при 650–800 K. Остаточне очищення досягається охолодженням сирого гелію киплячим під вакуумом N₂ і адсорбцією домішок на активному вугіллі в адсорберах, які також охолоджують рідким N₂. Гелій одержують технічної чистоти (99,80 % за об'ємом) і високої чистоти (99,985 %).

Застосування

Інертне середовище для дугового зварювання

Особливо магнію та його сплавів. Багато технологічних процесів та операції не можна виконувати в повітряному середовищі. Щоб уникнути взаємодії одержуваної речовини (або вихідної сировини) з газами повітря, створюють спеціальні захисні середовища, і не існує для цього більш підходящого газу, ніж гелій.

У медицині

Суміші He-O₂ застосовують, завдяки їх низькій в'язкості, для зняття нападів астми та в разі різних захворювань дихальних шляхів.

У хімії гелій використовують під час одержання кремнію (Si), германію (Ge), титану (Ti) і цирконію (Zr).

У дихальних сумішах для робіт під тиском

Оскільки гелій гірше розчинний у крові, ніж азот, великі кількості гелію застосовують у дихальних сумішах для робіт під тиском, наприклад від час морських занурень, під час створення підводних тунелів і споруд. У разі використання гелію декомпресія (виділення розчиненого газу з крові) у водолаза відбувається менш болісно, менш імовірна кесонна хвороба, а також

таке явище, як азотний наркоз, – постійний і небезпечний супутник роботи водолаза.

Військово-промисловий комплекс

Інертний, легкий, рухливий, такий, що добре проводить тепло гелій – ідеальний засіб для *передавлювання з однієї ємності в іншу легкозаймистих рідин і порошків*; саме ці функції виконує він у ракетах і керованих снарядах.

Ядерна промисловість

У гелієвому *захисному середовищі* проходять окремі стадії одержання ядерного палива. У контейнерах, заповнених гелієм, зберігають і транспортують тепловиділювальні елементи ядерних реакторів. За допомогою особливих течієшукачів, дія яких ґрунтується на винятковій дифузійній здатності гелію, виявляють найменші можливості витоку в атомних реакторах та інших системах, що знаходяться під тиском або вакуумом. Як теплоносій у деяких типах ядерних реакторів.

У *харчовій промисловості* гелій зареєстровано як *харчову добавку E 939, як пропелент і пакувальний газ*.

У разі *консервування* в середовищі гелію харчові продукти зберігають свій первинний смак та аромат.

У *зовнішній рекламі* гелій використовують для *заповнення газорозрядних трубок* у суміші з іншими благородними газами.

У точних приладах:

– для *газового змащування підшипників* у різних приладах та обладнанні систем навігації (гіроскопи), у лічильниках нейтронів (гелій-3), у газових термометрах, у рентгенівській спектроскопії, у течошукачах;

– як *компонент робочого тіла в гелій-неонових лазерах*;

– у перемикачах високої напруги як *ізолюючий газ*.

Гелій використовують як *кріоагент* для одержання наднизьких температур (зокрема, для переведення металів у надпровідний стан).

Оскільки гелій негорючий, його додають до водню для заповнення оболонки дирижаблів.

Зрештою, усім відоме застосування гелію як легкого газу для наповнення повітряних куль та оболонок метеорологічних зондів.

Зберігання та транспортування

Гелій перевозять у сталевих балонах (ГОСТ 949-73) коричневого кольору та спеціалізованих контейнерах, призначених для перевезення гелію, усіма видами транспорту відповідно до правил перевезень вантажів, які діють щодо цього виду транспорту.

Рідкий гелій перевозять у спеціальних транспортних посудинах типу СТГ-10, СТГ-25 і СТГ-40 світло-сірого кольору об'ємом 10, 25 і 40 літрів відповідно. Посудини з рідким гелієм потрібно транспортувати та зберігати у вертикальному положенні. Їх можна перевозити залізничним, автомобільним та іншими видами транспорту відповідно до правил перевезень вантажів, що діють щодо цього виду транспорту.

Небезпечні фактори та заходи безпеки

Гелій не токсичний, не горючий, не вибухонебезпечний. Погано впливає лише настільки, наскільки своєю присутністю буде зменшувати концентрацію кисню в організмі, що може створити умови неможливі для дихання. У разі

високих концентрацій у повітрі викликає стан кисневої недостатності й задуху. Рідкий гелій – низькокипляча рідина, що може викликати обмороження шкіри та враження слизової оболонки очей. Тому під час роботи з рідким гелієм необхідно додержуватися тих самих заходів безпеки, що й під час роботи з іншими криогенними рідинами.

Наркотичний ефект від вдихання гелію не проявляється. Під тиском раніше виникають симптоми «нервового синдрому високого тиску».

1.3.3 КИСЕНЬ O₂

Загальні відомості

Кисень (від лат. *Oxygenium*) – елемент 16-ї групи (за застарілою класифікацією – головної підгрупи VI групи), другого періоду періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва, з атомним номером 8, атомна маса 15,999. Кисень – хімічно активний неметал, є найлегшим елементом з групи халькогенів.

Вважають, що кисень був відкритий англійським хіміком Джозефом Прістлі 1 серпня 1774 року методом термічного розкладання оксиду ртуті в герметично закритій посудині. У 1775 році А. Лавуазьє встановив, що кисень є складовою частиною повітря, кислот і міститься в багатьох речовинах.

Слово «кисень» стало калькою терміна «оксиген» (фр. *oxygène*), запропонованого А. Лавуазьє (з грец. ὀξύς – «кислий» і γεννάω – «народжую»), який перекладається як «породжує кислоту», що пов'язано з початковим його значенням – «кислота», який раніше передбачав речовини, що називають відповідно до сучасної міжнародної номенклатури оксидами. Другою поширеною назвою кисню з огляду на давньогрецьку назву став оксиген.

Кисень – найпоширеніший на Землі елемент, на його частку (у складі різних сполук, переважно силікатів), припадає близько 47,4 % маси твердої земної кори. Морські та прісні води містять величезну кількість зв'язаного кисню – 88,8 % (за масою), в атмосфері вміст вільного кисню становить 20,95 % за об'ємом або 23,12 % за масою. Елемент кисень входить до складу понад 1 500 сполук земної кори.

Кисень входить до складу багатьох органічних речовин і наявний в усіх живих клітинах. За кількістю атомів у живих клітинах він становить близько 25 % за масовою часткою – близько 65 %.

Фізичні властивості

При н. ф. у. кисень – це газ без кольору, смаку та запаху; 1 л його має масу 1,429 г. Він трохи важчий за повітря. Погано розчиняється у воді (4,9 мл/100 г за 0°C, 2,09 мл/100 г за 50°C) і спирті (2,78 мл/100 г за 25°C). Добре розчиняється в розплавленому сріблі (22 об'єми O₂ у 1 об'ємі Ag за 961°C). Кисень є парамагнетиком.

Під час нагрівання газоподібного кисню відбувається його зворотна дисоціація на атоми: за 2 000°C – 0,03 %, за 2 600°C – 1 %, 4 000°C – 59 %, 6 000°C – 99,5 %.

Рідкий кисень (температура кипіння –182,98°C) це блідо-блакитна рідина.

Твердий кисень (температура плавлення –218,79°C) – сині кристали.

Існують і інші алотропні форми кисню, наприклад, озон – за нормальних умов газ блакитного кольору зі специфічним запахом, молекула якого складається з трьох атомів кисню (формула O₃).

Хімічні властивості

Сильний окиснювач взаємодіє практично з усіма елементами, утворюючи оксиди. Зазвичай реакція окиснення відбувається з виділенням тепла та прискорюється в разі підвищення температури.

Окиснює більшість органічних сполук.

Кисень не окиснює Au (золото) і Pt (платину), галогенів та інертних газів.

Застосування

Широке промислове використання кисню почалося в середині ХХ століття, після винаходу турбодетандерів – пристроїв для скраплення повітря та його розділення.

У машинобудуванні та будівництві:

- для напилення й наплавлення металів;
- для киснево-ацетиленового газозварювання й газорізання металів;
- для плазмового високоточного розкрою металів;
- для плазмового високоточного розкрою металів.

У нафтовидобуванні

Закачування у пласт для підвищення енергії витіснення (створення ефективного рухомого внутрішньопластового джерела горіння).

У гірничодобувній промисловості та металургії:

- при конвертерному виробництві сталі, кисневому дутті в доменних печах, видобуванні золота з руди, виробництві феросплавів, виплавлення нікелю, цинку, свинцю, цирконію та інших кольорових металів;
- при прямому відновленні заліза;
- при вогневому зачищенні слябів у ливарному виробництві;
- при вогневому бурінні твердих порід;
- при зварюванні та різанні металів.

Кисень у балонах широко використовують для газополум'яного різання та зварювання металів.

У медицині

Кисень застосовують у лікувальній практиці для збагачення дихальних газових сумішей при легневих, серцевих та інших захворюваннях у разі ускладненого дихання.

Підшкірне введення кисню є ефективним засобом лікування таких важких захворювань, як гангрена, тромбофлебіт, слоновість, трофічні виразки.

В оксибарокамерах:

- для заправлення оксигенаторів, кисневих масок, подушок тощо;
- у палатах зі спеціальним мікрокліматом;
- під час виготовлення кисневих коктейлів;
- під час вирощування мікроорганізмів на парафінах нафти.

В екології:

- для очищення (озонування) питної води;
- під час вторинного перероблення металів (газорізання);
- під час продування стічної води киснем;
- для знешкодження (окиснення) хімічно активних відходів в очисних установках;

– у *сміттєспалювальних печах* із кисневим дуттям.

У *хімічній промисловості*:

– для *виготовлення вибухових речовин* – оксиліквітів (просочення рідким киснем);

– для *виробництва ацетилену, целюлози, метилового спирту, аміаку, азотної та сірчаної кислоти*;

– у разі *каталітичної конверсії природного газу* (виробництва синтетичного аміаку);

– під час *високотемпературної конверсії метану* (природного газу).

В *енергетиці*:

– для *газифікації твердого палива*;

– для *збагачення повітря для побутових і промислових котлів*;

– для *стиснення водно-вугільної суміші*.

У *військовій техніці*:

– у *барокамерах*;

– для *роботи дизельних двигунів під водою*;

– як *окиснювач для ракетного палива* застосовують рідкий кисень, пероксид водню, азотна кислота та інші багаті на кисень сполуки. Суміш рідкого кисню й рідкого озону – один із найпотужніших окиснювачів ракетного палива.

У *сільському господарстві*

Виготовлення кисневих коктейлів для збільшення тварин у вазі.

Збагачення киснем водного середовища в рибальстві.

У *харчовій промисловості*

У харчовій промисловості кисень зареєстрований як харчова добавка Е 948, як пропелент і пакувальний газ.

Зберігання та транспортування

Газоподібний кисень зберігається та транспортується в балонах синього кольору з написом «КИСЕНЬ».

Рідкий кисень зберігають і транспортують у спеціальних криогенних ємностях.

Кисень належить до класу особливо небезпечних вантажів. Тому транспорт, що використовують для перевезення кисню повинен бути обладнаний відповідно до правил перевезення небезпечних вантажів.

Вимоги безпеки

Кисень не має шкідливого впливу на навколишнє середовище. Він не токсичний, не горючий і не вибухонебезпечний, однак, він є сильним окиснювачем, різко збільшує здатність інших матеріалів до горіння. Тому для роботи в контакті з киснем можуть використовувати лише дозволені для цього матеріали.

Накопичення кисню в повітрі приміщень створює небезпеку виникнення пожеж. Об'ємна частка кисню в робочих приміщеннях не повинна перевищувати 23 %. У приміщеннях, де можливе збільшення об'ємної частки кисню, має бути обмежено перебування людей і не повинні знаходитися легкозаймисті матеріали. Ці приміщення повинні бути обладнані засобами контролю повітряного середовища та витяжною вентиляцією для провітрювання. Тривала інгаляція газоподібним киснем викликає ураження органів дихання та легенів.

Небезпечні фактори та заходи безпеки

Після перебування в середовищі, збагаченому киснем, не дозволяється палити, використовувати відкритий вогонь і наближатися до вогню. Одяг повинен бути провітрений упродовж 30 хв.

Під час контакту кисню з мастильними матеріалами відбувається вибух, тому забруднення балонів мастилом неприпустиме.

У разі роботи з рідким киснем необхідно додержуватися заходів безпеки під час поводження з рідкими кріопродуктами.

1.3.4 АЗОТ N₂

Загальні відомості

Азот – елемент 15-ї групи (за застарілою класифікацією – головної підгрупи п'ятої групи) другого періоду періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва, із атомним номером 7, атомна маса 14,007. Позначають символом N (лат. *nitrogenium*).

Азот був відкритий британським фізиком і хіміком Генрі Кавендішем у 1772 році під час багаторазового пропускання повітря над розпеченим вугіллям і наступним обробленням залишку лугом. Одержаний залишок Г. Кавендіш спочатку назвав задушливим повітрям. За другою версією першовідкривачем азоту став шотландський хімік Даніель Резерфорд, який у 1772 році опублікував магістерську дисертацію, де вказав основні властивості азоту, який він також називав «зіпсованим повітрям».

Назва «азот» (фр. *azote*, за найбільш поширеною версією, від грец. ἄζωτος – неживий) замість попередніх назв («флогістрований», «мефітичний» і «зіпсоване» повітря) запропонував у 1787 році Антуан Лавуазьє. Друга назва азоту відповідно до латинської версії – *nitrogenium*, тобто «що породжує селітру», звідси символ N. Цю назву у французькій формі *nitrogene* запропонував французький хімік Ж. Шапталъ у 1790 році.

Азот – четвертий за поширеністю елемент Сонячної системи (після водню, гелію та кисню). Поза межами Землі азот виявлений у газових туманностях, сонячній атмосфері, на Урані, Нептуні, міжзоряному просторі. У формі двохатомних молекул N₂ становить більшу частину атмосфери Землі, де його вміст – 75,6 % (за масою) або 78,084 % (за об'ємом). У земній корі міститься 0,04 % азоту. Значна кількість азоту знаходиться в розчиненому вигляді в гідросфері Землі.

Хоча назва «азот» означає «який не підтримує життя», насправді це – необхідний для життєдіяльності елемент. Він входить до складу білків (16–18 % за масою), амінокислот, нуклеїнових кислот, нуклеопротеїдів, хлорофілу, гемоглобіну та ін. У складі живих клітин за кількістю атомів азоту близько 2 %, за масовою часткою – близько 2,5 % (четверте місце після водню, вуглецю та кисню). В організмах м'ясоїдних тварин білок утворюється за рахунок споживаних білкових речовин, що містяться в організмах травоядних тварин і в рослинах. Рослини синтезують білок, засвоюючи азотисті речовини, що містяться в ґрунті, переважно неорганічні. Значні кількості азоту надходять у ґрунт завдяки азотофіксуючим мікроорганізмам, що здатні перетворювати вільний азот повітря на сполуки азоту.

Фізичні властивості

За нормальних умов азот – безбарвний газ, не має смаку, кольору й запаху, малорозчинний у воді (2,3 мл/100 г за 0°C, 0,8 мл/100 г за 80°C).

У рідкому стані (температура кипіння –195,8°C) – безбарвна, рухлива, як вода, рідина. Під час контакту з повітрям поглинає з нього кисень.

За температури –209,86°C азот переходить у твердий стан у вигляді снігоподібної маси або великих білосніжних кристалів. Під час контакту з повітрям поглинає з нього кисень, при цьому плавиться, утворюючи розчин кисню в азоті.

Газоподібний азот пожежо- та вибухобезпечний, перешкоджає окисненню, гниттю.

Хімічні властивості

Азот у вільному стані існує у формі двохатомних молекул N₂, що вкрай міцні для реакції дисоціації, якої за нормальних умов практично не відбувається. Навіть за 3 000°C ступінь термічної дисоціації N₂ становить усього 0,1%, і лише за температури близько 5 000°C досягає декількох відсотків (за нормального тиску).

У верхніх шарах атмосфери відбувається фотохімічна дисоціація молекул N₂. У лабораторних умовах можна одержати атомарний азот, пропускаючи газоподібний N₂ за умов сильного розрідження через поле високочастотного електричного розряду. Атомарний азот набагато активніший за молекулярний: зокрема, за звичайної температури він реагує із сіркою, фосфором, миш'яком і з рядом металів, наприклад, зі ртуттю.

Унаслідок великої міцності молекули азоту багато його сполук є ендотермічними, ентальпія їх утворення негативна, а сполуки азоту термічно малостійкі та досить легко розкладаються під час нагрівання. Саме тому азот на Землі перебуває здебільшого у вільному стані.

Зважаючи на свою значну інертність азот за звичайних умов реагує лише з літієм, утворюючи нітрид літію, під час нагрівання він реагує з деякими іншими металами й неметалами, також утворюючи нітриди. Найбільше практичне значення має нітрид водню (аміак).

Одержання

Молекулярний азот у промисловості одержують фракційною перегонкою рідкого повітря. Також широко застосовують азотні установки, у яких використовують метод адсорбційного та мембранного газорозділення.

Застосування

Завдяки низькій температурі кипіння (–196°C) рідкий азот застосовують як холодоагент. Промислове застосування газоподібного азоту зумовлене його інертними властивостями. Якщо в процесі, що традиційно відбувається з використанням повітря, окиснення або гниття є негативними факторами, азот може успішно замінити повітря.

У *гірничодобувній справі* азот можуть використовувати для створення в шахтах вибухобезпечного середовища, для розпирання пластів породи.

У *металургії* під час *кріовипалювання та кріозакалювання металів*, для вакуумної дегазації розплавів, як інертне середовище для безперервного розливання сталі, для травлення холодом. Значні кількості азоту

використовують у коксовому виробництві («сухе гасіння коксу») під час вивантаження коксу з коксових батарей.

У *нафтовидобуванні* як безпечний робочий агент за умов газліфтного способу видобутку нафти та під час запуску свердловин (замінник стисненого повітря), у разі аварій на нафтопроводах (заморожування пориву), для гасіння пожеж на нафтових і газових свердловинах, створення кріольодяних платформ у відкритому морі або на слабких ґрунтах під час виконання буріння.

У *хімічній і нафтохімічній промисловості* як інертне середовище в хімічних процесах, для кріогенного розділення продуктів хімічних реакцій, у кріохімії для одержання соєвого молока високої якості – під час виробництва етилену, поліетилену, пропілену, поліформальдегіду тощо. Для очищення вибухових сумішей, регенеративних каталізаторів, для зберігання та перевезення легкозаймистих рідин. Важливою сферою застосування азоту є його використання для подальшого синтезу найрізноманітніших сполук, що містять азот, таких, як аміак, азотні добрива, вибухові речовини, барвники тощо.

У *машинобудуванні й будівництві* – зміцнення сталевих деталей та інструментів методом низькотемпературного гартування, запресування й випресування деталей холодом, заморожування ґрунтів під час будівництва метро та трубопроводів, виморожування і зняття плиток, глибоке охолодження мінеральної сировини для його подальшого тонкого помелу (наприклад, під час виробництва цементу найвищої якості) та виготовлення туфового покриття.

Під час *виробництва електроніки* азот застосовують для продування ділянок, що не допускають наявності окиснювального кисню.

У *сільському господарстві* як інертне середовище для зберігання харчових продуктів, для зберігання сперми племінних тварин, замороження продуктів у польових умовах.

У *харчовій промисловості* азот зареєстрований як харчова добавка E 941, як газове середовище для упакування та зберігання, холодоагент, а рідкий азот застосовують під час розливання мастил і негазованих напоїв для створення надлишкового тиску та інертного середовища у м'якій тарі.

Під час *пожежогасіння*. Літр рідкого азоту, випаровуючись і нагріваючись до 20°C, утворює приблизно 700 л газу. На цьому факті ґрунтується принцип гасіння пожеж рідким азотом. Випаровуючись, азот витісняє кисень, необхідний для горіння, і пожежа припиняється. Оскільки азот, на відміну від води, піни або порошку, просто випаровується та вивітрюється, азотне пожежогасіння – найефективніший із погляду збереження цінностей механізм гасіння пожеж.

У *медицині* для зберігання крові та крововмісних препаратів для швидкого заморожування й зберігання тканин і різних органів, у технологіях одержання повноцінних порошкових лікарських препаратів, у кріотерапії.

Азот застосовують також для «передавлення» палива в ракетах із баків у насоси або двигуни.

Для накачування автомобільних шин азотом.

Останнім часом усе більшої популярності набуває накачування автошин азотом. Перевага азоту перед повітрям полягає у відсутності окиснювального процесу металокорду шини. Кисень, що міститься в атмосферному повітрі, є

окиснювачем, а висока вологість усередині покришки, яку накачують повітрям, призводить до конденсації вологи в разі перепаду температур. Разом ці фактори призводять до корозії металокорду, отже, зменшується тривалість життя покришки. Вологість азоту наближається до нуля, до того ж, він не є окиснювачем.

Тиск у шині, накачаній повітрям, різко змінюється залежно від її поточної температури, а влітку, природно, він досягає максимальних величин. Коефіцієнт теплового розширення повітря великий, тому для колеса легкового автомобіля підвищення тиску в розігрітій після руху шині може досягати 0,5–0,8 *атм*. Під навантаженням найменша шишка на покришці автомобіля або серйозний прокол може призвести до вибуху, причому якщо лопне передне колесо, то результат буде непередбачуваний. Для азоту коефіцієнт теплового розширення набагато нижчий: тиск у шині в результаті розігрівання змінюється лише на 0,1 *атм*, отже, азот забезпечує стабільний тиск усередині шини за будь-якої температури.

Колеса спортивних автомобілів, починаючи з «Формули-1» і закінчуючи кільцевими гонками, накачують лише азотом.

Зберігання та транспортування

Газоподібний азот зберігають та транспортують у балонах пофарбованих у чорний колір із написом «АЗОТ» жовтого кольору.

Рідкий азот зберігають і транспортують у спеціальних криогенних ємностях.

Азот належить до класу небезпечних вантажів, тому транспорт, що використовують для перевезення азоту повинен бути обладнаний відповідно до правил перевезення небезпечних вантажів.

Небезпечні фактори й заходи безпеки

Сам по собі атмосферний азот досить інертний, щоб безпосередньо впливати на організм людини та ссавців, він не чинить шкідливого впливу на навколишнє середовище, не токсичний, не горючий і не вибухонебезпечний, проте, за умови підвищеного тиску він викликає наркоз, сп'яніння або задуху (у разі нестачі кисню); у разі швидкого зниження тиску азот викликає кесонну хворобу.

1.3.5 АРГОН Ar

Загальні відомості

Аргон – елемент 18-ї групи Періодичної таблиці хімічних елементів (за застарілою класифікацією – елемент головної підгрупи VIII групи) третього періоду періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва, з атомним номером 18, атомна маса – 39,948. Позначається символом Ar (лат. *argon*).

Аргон – інертний газ без кольору, смаку і запаху. Третій за поширеністю елемент у земній атмосфері (після азоту і кисню) – 0,93 % за об'ємом і 1,29 % за масою. Аргон – найпоширеніший інертний газ у земній атмосфері, у 1 m^3 повітря міститься 9,34 л аргону (для порівняння: у такому самому об'ємі повітря міститься 18,2 cm^3 неону, 5,2 cm^3 гелію, 1,1 cm^3 криптону, 0,09 cm^3 ксенону). Є аргон і у воді, до 0,3 cm^3 у літрі морської і до 0,55 cm^3 у літрі прісної води. Його середній вміст у земній корі – 0,04 г на тонну, це в 14 разів більше, ніж гелію, і в 57 – ніж неону. Отже, на Землі аргону набагато більше, ніж усіх інших елементів його групи, разом узятих.

Вміст аргону у світовій матерії оцінюють приблизно в 0,02 % за масою. Аргон (разом із неоном) спостерігається на деяких зірках і в планетарних туманностях. У цілому його в космосі більше, ніж кальцію, фосфору, хлору, у той час як на Землі все навпаки.

Аргон уперше був відкритий у 1785 році англійським фізиком і хіміком Генрі Кавендішем, який, вивчаючи склад повітря, вирішив з'ясувати, чи весь азот повітря окиснюється. Після тривалого повторного електричного розряду на повітря з подальшим видаленням одержаних оксидів азоту за допомогою лугу, Г. Кавендішем було одержано залишок, що не розкладався. За оцінкою вченого, він становив приблизно 1/120 від початкового об'єму повітря, але не був ідентифікований ученим.

Офіційною датою відкриття аргону стало 7 серпня 1894 року в Оксфорді, на зборах Британської асоціації фізиків, хіміків і натуралістів. Першовідкривачами аргону визнані англійський хімік Вільям Рамзай і британський фізик Лорд Релей, які через 10 років були удостоєні Нобелівської премії за дослідження інертних газів.

Фізичні властивості

Аргон – одноатомний газ з температурою кипіння (за нормального тиску) $-185,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (трохи нижча, ніж у кисню, але трохи вища, ніж в азоту). Температура плавлення $-189,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. У 100 мл води за температури $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ розчиняється 3,3 мл аргону, в деяких органічних розчинниках аргон розчиняється значно краще, ніж у воді.

Хімічні властивості

Назва «аргон» (від грец. ἀργός – ледачий, повільний, неактивний) – підкреслює найважливішу властивість елемента – його хімічну неактивність.

Поки що відомі лише 2 хімічні сполуки аргону – гідрофторид аргону та $\text{Cu}(\text{Ar})\text{O}$, що існують за дуже низьких температур. Крім того, аргон утворює ексимерні молекули, тобто молекули, у яких стійкими є збуджені електронні стани, а нестійким є основний стан.

Також із багатьма речовинами, між молекулами яких діють водневі зв'язки (водою, фенолом, гідрохіноном та іншими), утворює сполуки включення (клатрати), де атом аргону, як свого роду «гість», знаходиться в порожнині, утвореній у кристалічній ґратці молекулами речовини-господаря.

Одержання

Одержують аргон як побічний продукт під час розділення повітря на кисень та азот. Зазвичай використовують повітророзподільні апарати дворазової ректифікації, що складаються з нижньої колони високого тиску (попереднє розділення), верхньої колони низького тиску та проміжного конденсатора-випарника. У результаті азот відводиться згори, а кисень – із простору над конденсатором. Легкість аргону більша, ніж кисню, але менша, ніж азоту. Тому фракцію аргону відбирають у точці, що знаходиться приблизно на третині висоти верхньої колони, і відводять у спеціальну колону. Далі відбувається очищення «сирого» аргону від кисню (хімічним методом або адсорбцією) та від азоту (ректифікацією).

Застосування

Аргон набув широке використання завдяки своїй основній властивості – хімічній неактивності.

Спочатку головним споживачем аргону була *електровакуумна техніка*. І нині переважна більшість ламп розжарювання (мільярди штук на рік) заповнюють сумішшю аргону (86 %) та азоту (14 %). Перехід із чистого азоту в цю суміш підвищив світловіддачу ламп. Оскільки в аргоні вдало поєднуються значна густина з малою теплопровідністю, метал нитки розжарювання випаровується в таких лампах повільніше, передача тепла від нитки до колби в них менша. Використовують аргон і в сучасних люмінесцентних лампах для полегшення запалювання, кращої передачі струму та захисту катодів від руйнування.

Однак в останні десятиліття найбільша частина одержуваного аргону йде не на виробництво лампочок, а на *металургію*.

Уже існують металургійні цехи об'ємом у кілька тисяч кубометрів з атмосферою, що складається з аргону високої чистоти. У цих цехах працюють в ізолювальних костюмах, а дихають повітрям, що подається через шланги (видихуване повітря відводиться також через шланги); запасні дихальні апарати закріплені на спинах працівників.

У середовищі аргону проводять процеси, за яких потрібно виключити контакт розплавленого металу з киснем, азотом, вуглекислотою та вологою повітря. Аргонове середовище використовують у разі гарячого оброблення титану, танталу, ніобію, берилію, цирконію, гафнію, вольфраму, урану, торію, а також лужних металів. В атмосфері аргону обробляють плутоній, одержують деякі сполуки хрому, титану, ванадію та інших елементів.

Методом продування аргону через рідку сталь видаляють газові включення. Це покращує властивості металу.

Усе ширше застосовують дугове *електрозварювання* в середовищі аргону. В аргоновому струмені можна зварювати тонкостінні вироби й метали, що раніше вважали важкозварюваними. Під час зварювання в аргоновому струмені немає потреби у флюсах та електродних покриттях, а отже, і в зачистці шва від шлаку й залишків флюсу. Аргон належить до інертних газів, що хімічно не взаємодіють із металом і не розчиняються в ньому. Інертні гази застосовують для зварювання хімічно активних металів (титан, алюміній, магній та ін.), а також в усіх випадках, коли необхідно одержувати зварні шви, однорідні за складом з основним і присадним металом (високолеговані сталі та ін.). Інертні гази забезпечують захист дуги та зварюваного металу, не здійснюючи на нього металургійного впливу.

Аргон використовують у плазмовому зварюванні й різанні металів як плазмоутворювальний газ. Під час мікроплазмового зварювання більшість металів зварюють у безперервному або імпульсному режимах дугою прямої полярності, що горить між вольфрамовим електродом плазмотрону та виробом у струмені плазмоутворювального інертного газу – (найчастіше) аргону.

Електрична дуга в аргоновій атмосфері внесла переверот у техніку різання металів. Процес набагато прискорився, з'явилася можливість різати товсті листи найбільш тугоплавких металів. Аргон, що продувають уздовж стовпа дуги (в суміші з воднем) захищає кромки розрізу та вольфрамовий електрод від

утворення окисних, нітридних та інших плівок. Одночасно він стискає і концентрує дугу на малій поверхні, за рахунок чого температура в зоні різання досягає 4 000–6 000 °С. До того ж, цей газовий струмінь видуває продукти різання.

Оскільки аргон має низьку теплопровідність, його використовують під час заповнення внутрішнього простору склопакетів у *будівництві*.

Захисні функції виконує аргон і під час *вирощування монокристалів* (напівпровідників, сегнетоелектриків).

Прагнення використовувати властивості та можливості надчистих матеріалів – одна з тенденцій сучасної техніки. Для надчистоти потрібні інертні захисні середовища, зрозуміло, теж чисті; аргон – найдешевший і найдоступніший з усіх благородних газів.

Аргон високої чистоти застосовують у *спектроскопічних установках* для аналізу чистоти матеріалів і в аргонних лазерах.

У *харчовій промисловості* аргон зареєстрований як харчова добавка Е 938, як пропелент і пакувальний газ.

Використовують аргон і як вогнегасну речовину в газових *установках пожежогасіння*.

Зберігання та транспортування

Газоподібний аргон зберігають і транспортують у балонах, пофарбованих у сірий колір із написом «АРГОН» зеленого кольору.

Аргон високої чистоти зберігають і транспортують у балонах, пофарбованих у сірий колір із написом «АРГОН ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ» білого кольору.

Рідкий аргон зберігають і транспортують у спеціальних криогенних ємностях.

Аргон стиснутий і рідкий належить до класу небезпечних вантажів. Тому транспорт, що використовують для перевезення аргону повинен бути обладнаний відповідно до правил перевезення небезпечних вантажів.

Небезпечні фактори й заходи безпеки

Інертні гази мають фізіологічний вплив, що проявляється в їх наркотичному впливі на організм. Наркотичний ефект від вдихання аргону проявляється лише за умови барометричного тиску понад 0,2 МПа.

Вміст аргону у високих концентраціях у повітрі, що вдихається, може викликати запаморочення, нудоту, блювоту, втрату свідомості та смерть від асфіксії (у результаті кисневого голодування).

1.3.6 НЕОН Ne

Загальні відомості

Неон (лат. *neon* – новий), Ne – хімічний елемент з атомним номером 10, атомна маса 20,179 7. Неон належить до групи інертних, або благородних, газів (група VIIA періодичної системи Д. І. Менделєєва), він завершує 2-й період.

Природний атмосферний неон складається з трьох стабільних нуклідів: ^{20}Ne (90,92 % за об'ємом), ^{21}Ne (0,257 %) і ^{22}Ne (8,82 %).

Неон – п'ятий за поширеністю елемент Всесвіту після водню, гелію, кисню та вуглецю.

Неон виявлено (разом із ксеноном та аргоном) у 1898 році англійськими вченими У. Рамзаєм і М. Траверсом методом відведення з рідкого повітря водню, кисню, аргону та вуглекислого газу.

Фізичні властивості

Проста речовина неон Ne – інертний одноатомний газ, без кольору та запаху.

Температура кипіння неону (за нормального тиску) – ($-245,9\text{ }^{\circ}\text{C}$), температура плавлення – ($-248,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Критична температура – ($-228,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), критичний тиск $2,65\text{ МПа}$. Густина за н. ф. у. – $1,444\text{ кг/м}^3$.

У 100 мл води за $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ розчиняється близько 10 мл неону.

Вміст неону в атмосферному повітрі становить $1,82 \cdot 10^{-3}\%$ за об'ємом (загальні запаси $7,8 \cdot 10^{14}\text{ м}^3$). У 1 м^3 повітря міститься близько $18,2\text{ см}^3$ неону. У земній корі міститься $7 \cdot 10^{-9}\%$ неону, у морській воді – $2 \cdot 10^{-8}\%$.

Інертні гази мають більш високу електропровідність порівняно з іншими газами та під час проходження через них струму яскраво світяться, зокрема, неон – вогненно-червоним світлом, тому що найяскравіші його лінії лежать у червоній частині спектра.

Хімічні властивості

Неон утворює з водою з'єднання-включення (клатрат) складу $\text{Ne}_6\text{H}_2\text{O}$. Хімічні сполуки неон не утворює.

Відомі так звані ексимерні молекули Ne_2 і NeF , що містять неон. Під час переходу цих молекул із метастабільного стану в незв'язаний генерується лазерне випромінювання.

Одержання

У промисловості неон одержують як побічний продукт під час великомасштабного розділення рідкого повітря на кисень (O) та азот (N).

Застосування

Неон застосовують для наповнення газорозрядних трубок, сигнальних ламп радіотехнічної апаратури, індикаторних ламп, у техніці низьких температур як охолоджувач криогенних установок. Суміш неону та гелію (He) використовують як робоче середовище в газових лазерах. Під час пропускання через трубки, заповнені сумішшю неону й азоту, електричного розряду утворюється червоно-помаранчеве світіння, у зв'язку з цим їх широко використовують у рекламі. Неонові лампи використовують для сигнальних цілей на маяках та аеродромах, тому що їх червоний колір дуже слабо розсіюється туманом і імлою.

Зберігання та транспортування

Упаковка, маркування, транспортування та зберігання неону повинні відповідати ГОСТ 26460-85 «Продукти розділення повітря. Гази. Кріопродукти. Упаковка, маркування, транспортування і зберігання» (зі Зміною № 1), водночас балони, що наповнюються неоном, повинні бути забезпечені мембранними вентилями типу KB-1M або KBБ-53 з латунними або сталевими заглушками.

Стиснуті інертні гази перевозяться у балонах ГОСТ 949-73 «Балони сталеві малого та середнього об'єму для газів на $p_p \leq 19,6\text{ МПа}$ (200 кгс/см^2). Технічні умови» або в автореципієнтах, що складаються зі стаціонарно закріплених на автомашині посудин згідно з ГОСТ 9731-79 «Балони сталеві безшовні великого

об'єму для газів на $p_p \leq 24,5 \text{ МПа}$ (250 кгс/см^2). Технічні умови». Тиск у балонах і реципієнтах – $9,8\text{--}19,6 \text{ МПа}$ ($100\text{--}200 \text{ кгс/см}^2$).

Вимоги безпеки

Неон нетоксичний і невибухонебезпечний. Ксенон важчий за повітря приблизно в чотири рази й може накопичуватися в погано вентильованих приміщеннях біля підлоги та в приямках. Накопичення інертного газу – ксенону в приміщенні може викликати явища, обумовлені кисневою недостатністю. У місцях можливого накопичення ксенону необхідно контролювати об'ємну частку кисню, яка не повинна бути нижчою 19 %.

Умови виробництва та споживання ксенону повинні відповідати правилам безпеки під час виробництва та споживання продуктів розділення повітря ДНАОП 0.00-1.30-88 (НПАОП 24.1-1.30-88) «Правила безпеки при виробництві та споживанні продуктів розділення повітря».

Небезпечні фактори та заходи безпеки

Інертні гази мають фізіологічну дію, що виявляється в їх наркотичному впливі на організм. Наркотичний ефект від вдихання неону не проявляється. Під тиском раніше виникають симптоми «нервового синдрому високого тиску».

Вміст неону у високих концентраціях у повітрі, що вдихається, може викликати запаморочення, нудоту, блювоту, втрату свідомості та смерть від асфіксії (у результаті кисневого голодування).

1.3.7 КСЕНОН Хе

Загальні відомості

Ксенон (лат. *Xenon*, від грец. *xenos* – чужий), Хе, – хімічний елемент з атомним номером 54, атомна маса – 131,29. Інертний, або благородний, газ. Розміщений у групі VIIIA в 5-му періоді Періодичної системи Д. І. Менделєєва.

Цей газ, названий «чужим», практично перевернув із ніг на голову уявлення хіміків про інертні гази. З самого початку він проявив «дивні» властивості: на відміну від інших інертних газів, ксенон першим вступив у хімічну реакцію, першим утворив стійку сполуку та водночас зробив недоречним сам термін «інертні гази». Завдяки нововідкритій речовині раніше створена «нульова» група періодичної системи перестала існувати.

Ксенон виявлено (разом із неоном та аргоном) у 1898 році англійськими вченими У. Рамзаєм і М. Траверсом методом виділення з рідкого повітря водню, кисню, аргону та вуглекислого газу.

Фізичні властивості

Ксенон – газ без запаху, кольору, не горить і не підтримує горіння, не вибухонебезпечний, слабо розчиняється у воді та дуже швидко виводиться з організму через легені.

За нормального тиску температура плавлення ксенону становить $-112 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння – $-108 \text{ }^\circ\text{C}$, під час пропускання через нього електричного розряду він світиться фіолетовим кольором.

Густина за $0 \text{ }^\circ\text{C}$ і 1 ата становить $5,89 \text{ кг/м}^3$, що в 4 рази більше, ніж у повітря і в 3,2 рази більше, ніж у N_2O .

Ксенон знаходиться в земній атмосфері в дуже незначних кількостях, а також зустрічається у газах, що виділяють деякі мінеральні джерела. Деякі

радіоактивні види ксенону, наприклад, ^{133}Xe і ^{135}Xe , одержують як результат нейтронного опромінення ядерного палива в реакторах.

Хімічні властивості

Ксенон, як і всі інертні гази VIII групи Періодичної таблиці Д. І. Менделєєва, складається з одноатомних молекул. Він був відкритий у 1898 році англійськими вченими У. Рамзаєм і М. Траверсом як незначна домішка до криптону.

Як інертний газ він благородний, жодній біотрансформації в організмі не піддається, не вступає ні в які хімічні реакції. Інертність Хе обумовлена насиченістю зовнішньої електронної оболонки, електронні конфігурації його гранично замкнуті та максимально міцні. У жорстких умовах реагує із фтором, утворюючи фториди ксенону.

Одержання

Основним джерелом промислового виробництва ксенону є повітря, де в $1\ 000\ \text{м}^3$ міститься $86\ \text{см}^3$ ксенону.

У промисловості ксенон одержують як побічний продукт розділення повітря на кисень та азот. Після такого розділення, яке зазвичай виконують методом ректифікації, одержуваний рідкий кисень містить незначну кількість криптону та ксенону. Подальша ректифікація збагачує рідкий кисень до вмісту 0,1–0,2 % криптоно-ксенонової суміші, що відділяється під час адсорбції на силікагелю або дистиляцією. Як висновок, ксеноно-криптоновий концентрат може бути розділений дистиляцією на криптон і ксенон.

Основними постачальниками сировини (криптон-ксенонового концентрату) є великі промислові центри металургійної промисловості. Для одержання чистого ксенону використовують криптон-ксеноновий концентрат, що піддається кріогенній ректифікації на газорозподільних установках, що забезпечують одержання ксенону високої чистоти (99,999 %). Через свою незначну поширеність ксенон набагато дорожчий за легші інертні гази.

Застосування

Незважаючи на високу вартість, ксенон незамінний у ряді випадків. Ксенон використовують для *наповнення ламп розжарювання, потужних газорозрядних та імпульсних джерел світла* (висока атомна маса газу в колбах ламп перешкоджає випаровуванню вольфраму з поверхні нитки розжарювання).

Радіоактивні ізотопи (^{127}Xe , ^{133}Xe , ^{137}Xe та ін.) застосовують як *джерело випромінювання в радіографії та для діагностики в медицині*, для виявлення витікання у вакуумних установках. Фториди ксенону використовують для *пасивації металів*.

Ксенон як у чистому вигляді, так і з невеликою добавкою пари цезію-133, є високоефективним *робочим тілом для електрореактивних* (переважно – іонних і плазмових) *двигунів космічних апаратів*.

Із кінця XX століття ксенон почали застосовувати як *засіб для загального наркозу* (досить дорогий, але абсолютно нетоксичний, точніше – не викликає хімічних наслідків, як інертний газ). Як *лікувальний наркоз* ксенон ефективно застосовують для зняття гострих абстинентних станів та лікування наркоманії, а також психічних і соматичних розладів.

Фториди й оксиди ксенону запропоновані як *найпотужніші окиснювачі ракетного палива*, а також як *компоненти газових сумішей для лазерів*.

В ізотопі ксенон-129 можливо поляризувати значну частину ядерних спінів для створення стану з односпрямованими спінами – стану, що називають гіперполяризацією.

Зберігання та транспортування

Упакування, маркування, транспортування та зберігання ксенону повинні відповідати ГОСТ 26460-85 «Продукти розділення повітря. Гази. Кріопродукти. Упакування, маркування, транспортування і зберігання» (зі Зміною № 1), водночас балони, наповнені ксеноном, повинні бути забезпечені мембранними вентилями типу КВ-1М або КВБ-53 з латунними або сталевими заглушками. Відповідно до ГОСТ 10219-77 «Ксенон. Технічні умови» (зі Змінами № 1, 2, 3) на 1 дм^3 місткості балона допускається наповнення не більше 0,7; 1,45 і 1,7 кг ксенону для робочих тисків балона 9,8; 14,7 і 19,6 МПа відповідно.

Вимоги безпеки

Ксенон нетоксичний і не вибухонебезпечний. Він важчий за повітря приблизно в чотири рази й може накопичуватися в погано вентильованих приміщеннях біля підлоги та в приямках. Накопичення інертного газу – ксенону в приміщенні може викликати явища, обумовлені кисневою недостатністю. У місцях можливого накопичення ксенону необхідно контролювати об'ємну частку кисню, що не повинна бути нижчою за 19 %.

Умови виробництва та споживання ксенону повинні відповідати правилам безпеки під час виробництва та споживання продуктів розділення повітря ДНАОП 0.00-1.30-88 (НПАОП 24.1-1.30-88) «Правила безпеки при виробництві та споживанні продуктів розділення повітря».

Небезпечні фактори і заходи безпеки

Інертні газу мають фізіологічну дію, що виявляється в їх наркотичному впливі на організм. Наркотичний ефект від вдихання ксенону проявляється лише за умови нормального барометричного тиску.

Вміст ксенону у високих концентраціях у повітрі, що вдихається, може викликати запаморочення, нудоту, блювоту, втрату свідомості та смерть від асфіксії (у результаті кисневого голодування).

1.3.8 КРИПТОН Kr

Загальні відомості

Криптон (від грец. *κρυπτός* – прихований) – хімічний елемент з атомним номером 36, атомна маса 83,798. Належить до 18-ї групи Періодичної таблиці хімічних елементів (за застарілою короткою формою періодичної системи належить до головної підгрупи VIII групи, або до групи VIIIA), знаходиться у четвертому періоді таблиці. Позначається символом Kr (від лат. *krypton*).

У 1898 році англійський вчений У. Рамзай виділив із рідкого повітря (попередньо видаливши кисень, азот та аргон) суміш, у якій спектральним методом були відкриті два газу: криптон («прихований», «секретний») і ксенон («чужий», «незвичайний»).

Вміст криптону в атмосферному повітрі становить $1,14 \cdot 10^{-4} \%$ за об'ємом, загальні запаси в атмосфері $5,3 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$. У 1 м^3 повітря міститься близько 1 см^3 криптону.

У літосфері Землі стабільні ізотопи криптому (через ланцюжок розпадів нестабільних нуклідів) утворюються під час спонтанного ядерного ділення тривало існуючих радіоактивних елементів (торій, уран), цей процес збагачує атмосферу цим газом. У газах урановмісних мінералів міститься 2,5–3,0 % криптому (за масою).

Якісно криптон виявляють за допомогою емісійної спектроскопії (характеристичні лінії 557,03 нм і 431,96 нм). Кількісно його визначають мас-спектрометричним, хроматографічним, а також методами абсорбційного аналізу.

Фізичні властивості

Проста речовина криптон – інертний одноатомний газ без кольору, смаку та запаху. За умови тиску 6 атм криптон набуває гострого запаху, що схожий на запах хлороформу. Густина газу за н. ф. у. становить $3,745 \text{ кг/м}^3$ (у 3 рази важчий за повітря). У разі нормального тиску криптон скраплюється за температури 119,93 K ($-153,415^\circ\text{C}$), а твердіє за 115,78 K ($-157,37^\circ\text{C}$). У рідкій фазі він існує лише в діапазоні температур близько чотирьох градусів. Густина рідкого криптому за температури кипіння становить $2,412 \text{ г/см}^3$, густина твердого криптому при абсолютному нулі дорівнює $3,1 \text{ г/см}^3$. Критична температура становить 209,35 K, критичний тиск – 5,50 МПа, критична густина – $0,908 \text{ г/см}^3$. Потрійна точка криптому відповідає температурі 115,78 K, водночас його густина становить $2,826 \text{ г/см}^3$.

Питома теплоємність газу за сталого тиску $20,79 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$. Теплота плавлення $1,6 \text{ кДж/моль}$, теплота випаровування $9,1 \text{ кДж/моль}$.

При н. ф. у. динамічна в'язкість криптому становить $23,3 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$, теплопровідність $8,54 \text{ мВт/(м}\cdot\text{K)}$, коефіцієнт самодифузії $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Криптон проявляє діамагнітні властивості.

Розчинність криптому у воді за стандартного тиску 1 бар дорівнює $0,11 \text{ л/кг}$ (0°C), $0,054 \text{ л/кг}$ (25°C). Криптон утворює з водою клатрати складу $\text{Kr} \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$, що розкладаються за температури вище $-27,7^\circ\text{C}$. Утворює клатрати також із деякими органічними речовинами (фенол, толуол, ацетон тощо).

Хімічні властивості

Криптон хімічно інертний. У жорстких умовах реагує із фтором, утворюючи дифторид криптому.

На сьогодні відомий 31 ізотоп криптому та ще 10 збуджених ізомерних станів деяких його нуклідів. У природі криптон репрезентований п'ятьма стабільними нуклідами та одним слаборадіоактивним: ^{78}Kr (ізотопна поширеність 0,35 %), ^{80}Kr (2,28 %), ^{82}Kr (11,58 %), ^{83}Kr (11,49 %), ^{84}Kr (57,00 %), ^{86}Kr (17,30 %).

Одержання

Одержання криптому з повітря енергоємне. Для одержання одиниці об'єму криптому методом низькотемпературної ректифікації необхідно переробити понад мільйон одиниць об'ємів зрідженого повітря. У результаті одержують продукт у вигляді криптоно-ксенонової суміші. Концентрування суміші виконують у каталітичних печах за $t = 500\text{--}600^\circ\text{C}$. Подальше розділення суміші Kr і Xe виконують у спеціальних ректифікаційних колонах.

Застосування

Криптон застосовують у виробництві надпотужних *ексимерних лазерів* (Kr-F), а також для заповнення ламп розжарювання, що збільшує термін служби нитки накалювання.

Фториди криптому запропоновані як *окиснювачі ракетного палива*.

Криптон використовують у водолазній справі у складі *дихальних сумішей* і за умови підвищеного тиску як *засобу для анестезії*.

Зберігання та транспортування

Упакування, маркування, транспортування та зберігання криптому повинні відповідати ГОСТ 26460-85 «Продукти розділення повітря. Гази. Кріопродукти. Упаковка, маркування, транспортування і зберігання» (зі Зміною № 1), водночас балони, наповнені криптоном, повинні бути забезпечені мембранними вентилями типу KB-1M або KB-53 з латунними або сталевими заглушками.

Криптон як стиснутий інертний газ потрібно транспортувати в балонах ГОСТ 949-73 «Балони сталеві малого і середнього об'єму для газів на $p_p \leq 19,6$ МПа (200 кгс/см²). Технічні умови» або автореципієнтами, що складаються зі стаціонарно закріплених на автомашині посудин відповідно до ГОСТ 9731-79 «Балони сталеві безшовні великого об'єму для газів на $p_p \leq 24,5$ МПа (250 кгс/см²). Технічні умови». Тиск у балонах і реципієнтах – 9,8–19,6 МПа (100–200 кгс/см²).

Вимоги безпеки

Криптон не токсичний і не вибухонебезпечний. Він важчий за повітря приблизно в три рази й може накопичуватися в погано вентильованих приміщеннях біля підлоги та в приямках. Накопичення інертного газу – криптому в приміщенні може викликати явища, обумовлені кисневою недостатністю. У місцях можливого накопичення криптому необхідно контролювати об'ємний вміст кисню, що не повинен перевищувати 19 %.

Умови виробництва та споживання криптому повинні відповідати правилам безпеки під час виробництва та споживання продуктів розділення повітря ДНАОП 0.00-1.30-88 (НПАОП 24.1-1.30-88) «Правила безпеки при виробництві та споживанні продуктів розділення повітря», а також ГОСТ 25057-81 «Криптон-85 газоподібний. Технічні умови».

Небезпечні фактори та заходи безпеки

Криптон має фізіологічну дію, що виявляється в наркотичному впливі на організм. Наркотичний ефект від вдихання криптому проявляється в разі барометричного тиску понад 0,35 МПа.

Уміст криптому у високих концентраціях у повітрі, що вдихається, може викликати запаморочення, нудоту, блювоту, втрату свідомості та смерть від асфіксії (у результаті кисневого голодування).

1.4 Контрольні запитання та завдання до розділу 1

1. Властивості та застосування водню H₂.
2. Властивості та застосування гелію He.
3. Властивості та застосування кисню O₂.
4. Властивості та застосування азоту N₂.
5. Властивості та застосування аргону Ar.
6. Властивості та застосування неону Ne.
7. Властивості та застосування ксенону Xe.
8. Властивості та застосування криптому Kr.

2 ОСНОВИ АНАЛІЗУ ЦИКЛІВ КРІОГЕННИХ УСТАНОВОК

2.1 Класифікація кріогенних установок

В основі класифікації будь-яких термомеханічних систем використовують найвагомійші ознаки, зміна яких приводить до появи нових елементів у структурі системи. Їх кількість досить велика, тож зазвичай виділяють найбільш істотні. Для класифікації кріогенних установок такими ознаками є:

- призначення установки;
- способи охолодження кріоагенту.

За призначенням усі кріогенні установки можна поділити на чотири основні групи:

- рефрижераторні;
- зріджувальні;
- комбіновані;
- газорозподільні.

Рефрижераторні установки призначені для охолодження або термостатування об'єкта, а в деяких випадках для обох цілей одночасно. Як приклад можна вказати кріогенні рефрижераторні установки для охолодження та підтримання заданого температурного рівня в дослідницьких кріостатах, високовакуумних камерах, у біології та хірургії, а також у деяких інших галузях науки й техніки.

Зріджувальні установки використовують для досягнення іншої основної мети кріогеніки – переведення речовин у рідкий стан. Найбільш широко кріогенні зріджувальні системи застосовують для скраплення природного газу, кисню, азоту, водню, гелію. Установки цієї групи розрізняють за температурою конденсації, і особливо, за продуктивністю від декількох до десятків тисяч літрів на годину.

Комбіновані установки одночасно (або послідовно) зріджують газ і створюють термостатування в рефрижераторному режимі. Подібне поєднання функцій робить установки найбільш універсальними, але одночасно й найбільш складними. Переважно вони наявні у вигляді гелієвих зріджувачів-рефрижераторів.

Газорозподільні установки призначені для розділення газових сумішей на складові компоненти з використанням випарно-конденсаційних процесів із конденсацією газової суміші. Найбільш розповсюджена суміш – це атмосферне повітря. Крім нього, також розділяють природні та попутні нафтові гази. Установки створюють з урахуванням властивостей кріоагенту, продуктивності, виду одержуваного продукту й ряду інших факторів.

Наведена класифікація кріогенних установок за призначенням дає наочне уявлення про області застосування кріогенних систем. Однак для врахування термодинамічних факторів необхідно в класифікації груп за призначенням вводити ознаку способу охолодження кріогенної речовини. У цьому разі класифікаційна характеристика установки доповнюється назвою циклу, за яким відбувається термотрансформація теплоти термостатованого об'єкта, або квазіциклу для зріджувальних кріосистем. Згідно із джерелом [4], цикли кріогенних установок поділяють на такі групи:

- цикли на основі енергоперетворень у термомеханічній системі, для якої робочим середовищем є газ або рідина;
- цикли з використанням робочої речовини у твердому стані;
- цикли на основі ізотопів гелію.

У першій групі із зазначених циклів використовують такі термодинамічні процеси охолодження:

- дроселювання;
- розширення в детандері;
- вихлоп зі сталого об'єму;
- ізотермічне розширення з підведенням теплоти;
- випаровування рідкого кріоагенту.

У циклах із використанням речовини у твердому стані застосовують такі процеси охолодження:

- термоелектричне охолодження;
- адіабатне розмагнічування.

Для груп циклів на основі ізотопів гелію використовують особливі властивості зріджених ізотопів гелій-4 і гелій-3, зокрема, процес розчинення гелій-3 у гелій-4.

Перша група циклів є найбільш великою та основною в кріогенній техніці, оскільки в промислових установках використовують саме термомеханічну систему. Адіабатне розмагнічування та розчинення ізотопу гелій-3 у гелій-4 призначені переважно для одержання наднизьких температур (нижче 1 K) у фізичних експериментах.

Подальший розвиток і поглиблення класифікації полягає в більш детальному розгляді кожного типу циклів, тому що один і той самий процес охолодження може бути застосований у різних варіантах.

Подана загальна вихідна схема класифікації спільно з більш детальним її розшифруванням дозволяє встановити місце кожного циклу в усьому різноманітті кріогенних систем.

2.2 Ідеальні цикли кріогенних систем

2.2.1 Загальні положення

Основні завдання, що реалізуються кріогенною технікою, зводяться до таких процесів:

- термостатування на кріогенному рівні температур;
- охолодження речовини або об'єкта;
- конденсації та кристалізації чистої речовини або окремих складових суміші;
- зрідження газів або їх сумішей;
- розділення газових сумішей.

Для вирішення зазначених завдань необхідні робоча речовина (кріоагент) і пристрій для зниження температури речовини. Відповідно до другого закону термодинаміки для будь-якого з цих завдань будуть мати місце компенсаційні витрати енергії для термотрансформації теплоти від кріогенного рівня до рівня температури навколишнього середовища. Кріогенні системи є більш енерговитратними, ніж холодильна техніка помірно низьких температур. Навіть

у теоретичному значенні, якщо всі процеси зворотні, витрати енергії істотні та зростають під час зниження температури.

Відомо, що процес перенесення теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого реалізується за рахунок компенсуючого процесу з витратою енергії та зміною ентропії. Мінімальну роботу компенсуючого процесу для криогенної системи записують у вигляді

$$W_{\min} = T_{н.с} \cdot \Delta S, \quad (2.1)$$

де ΔS – різниця зміни ентропії об'єкта за температури холодного джерела T_x і за температури навколишнього середовища $T_{н.с}$.

У питомих величинах рівняння (2.1) буде подане в такому вигляді:

$$l_{\min} = T_{н.с} \cdot \Delta s. \quad (2.2)$$

Для визначення величини Δs розглянемо в T,s -діаграмі процес підвищувальної термотрансформації теплоти в кількості Q_0 , що відводиться від об'єкта за температури $T_{хол}$ і передається в такій самій кількості іншому об'єкту за $T_{н.с}$, рисунок 2.1.

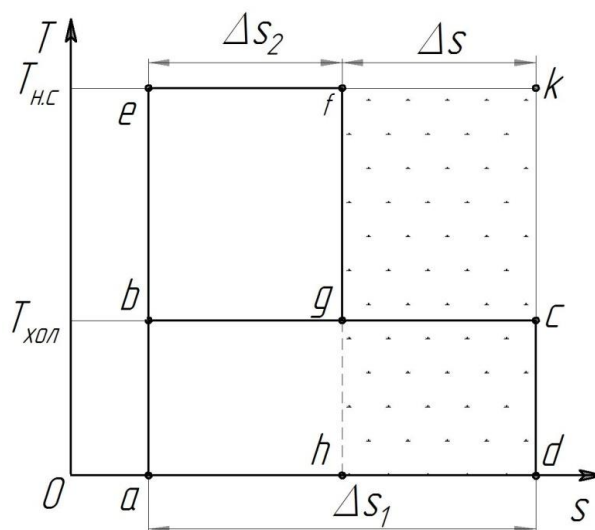


Рисунок 2.1 – Визначення мінімальної роботи для здійснення зворотного термодинамічного циклу

Для 1 кг маси робочої речовини буде актуальною рівність

$$q_0 = T_{хол} \cdot \Delta s_1 = T_{н.с} \cdot \Delta s_2, \quad (2.3)$$

що еквівалентно рівності площ: пл. $(a-b-c-d) =$ пл. $(a-e-f-h)$.

Для можливості здійснення процесу охолодження нижче від температури навколишнього середовища відповідно до другого закону термодинаміки необхідно, щоб виконувалася умова

$$\Delta s \geq |\Delta s_1| - |\Delta s_2|,$$

де величина Δs відповідає зміні ентропії в компенсуючому процесі.

Із (2.3) випливає

$$\Delta s_1 = \frac{q_0}{T_{хол}}; \Delta s_2 = \frac{q_0}{T_{н.с}},$$

звідси одержують

$$\Delta s = \Delta s_1 - \Delta s_2 = q_0 \cdot \left(\frac{1}{T_{хол}} - \frac{1}{T_{н.с}} \right).$$

Отже, мінімальна питома робота може бути розрахована за рівнянням

$$l_{\min} = q_0 \cdot T_{н.с} \cdot \left(\frac{1}{T_{хол}} - \frac{1}{T_{н.с}} \right). \quad (2.4)$$

Мінімальну питому витрату енергії для перенесення теплоти з рівня $T_{хол}$ на рівень $T_{н.с}$ з (2.4) записують у вигляді

$$(l_0)_{\min} = \frac{l_{\min}}{q_0} = \frac{T_{н.с}}{T_{хол}} - 1. \quad (2.5)$$

Відповідно до рисунка 2.1 мінімальна питома робота цієї термотрансформації еквівалентна площі фігури $(h-f-k-d)$ або подана як добуток висоти чотирикутника $T_{н.с}$ на зміну ентропії Δs .

Рівняння (2.5) також показує, що при $T_{хол} \rightarrow 0$, $(l_0)_{\min} \rightarrow \infty$.

У реальних умовах робота компенсуючого процесу завжди більша, ніж W_{\min} , а значення W може перевищувати W_{\min} у 1,5–10 разів і навіть більше.

Перейдемо до розгляду питомої мінімальної роботи, тобто роботи ідеальних циклів для основних завдань криогенної техніки.

2.2.2 Криогенне термостатування

Криогенне термостатування – це процес підтримання сталої температури (на рівні нижче 120 K) у будь-якому об'єкті, речовині або середовищі. На рисунку 2.2 а подано принципову схему установки, що реалізує зворотний (ідеальний) цикл термостатування, а на рисунку 2.2 б – цей цикл у T,s -діаграмі.

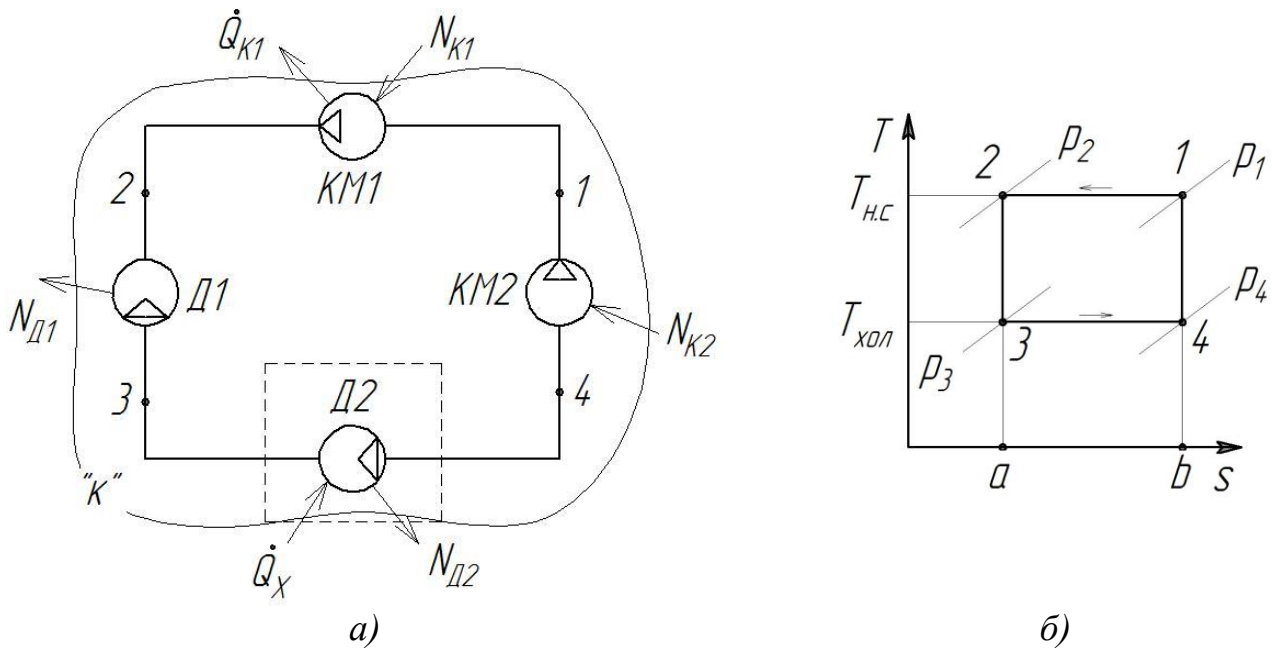


Рисунок 2.2 – Зворотний цикл криогенного термостатування:

а) схема; б) зображення у T, s -діаграмі

Умовні позначення: $KM1, KM2$ – компресори; $D1, D2$ – детандери;

$N_{K1}, N_{K2}, N_{D1}, N_{D2}$ – потоки роботи; \dot{Q}_K, \dot{Q}_X – теплові потоки

Відповідно до схеми (рис. 2.2) у компресорі $KM1$ відбувається ізотермічне стиснення робочої речовини за температури навколишнього середовища. Водночас до компресора підводиться потужність N_{K1} і відводиться тепловий потік \dot{Q}_K . Далі відбувається процес ізоентропного розширення в детандері з відведенням потужності N_{D1} . Детандер $D2$ розміщений у камері з термостатованим середовищем і процес у ньому відбувається за умови безперервного підведення теплового потоку \dot{Q}_X до газу, який розширюється, що робить цей процес ізотермічним. Після детандера $D2$ робоча речовина ізоентропно стискається в компресорі $KM2$ від стану 4 до стану 1.

Кількість теплоти, відведеної на одиницю часу за температури нижче навколишнього середовища називають *корисною холодопродуктивністю*, \dot{Q}_X . Цю величину, віднесenu до одиниці витрати кріоагенту, називають *питомою холодопродуктивністю*, q_X , тобто

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{Q}_X}{q_X}, \text{ кДж / кг}, \quad (2.6)$$

де \dot{m}_a – масова витрата кріоагенту в установці.

Для даної системи в межах контура «к» (рис. 2.2 а) енергетичний баланс записують у вигляді

$$(N_{K1} + N_{K2}) - (N_{D1} + N_{D2}) = \dot{Q}_K - \dot{Q}_X. \quad (2.7)$$

За умови рівності \dot{m}_a в усіх компонентах системи

$$(l_{K1} + l_{K2}) - (l_{D1} + l_{D2}) = q_K - q_X.$$

Зі свого боку різниця питомих робіт компресорів і детандерів для зворотного циклу й повинна відповідати мінімальній роботі, тобто

$$l_{\min} = q_K - q_X, \quad (2.8)$$

де q_K – питома робота ізотермічного процесу стиснення, відведеного до джерела з температурою навколишнього середовища.

Відповідно до рисунка 2.2 б

$$q_K = T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2),$$

$$q_X = T_{хол} \cdot (s_4 - s_3).$$

З огляду на рівність $\Delta s_{1-2} = \Delta s_{3-4}$, одержують

$$l_{\min} = (T_{н.с} - T_{хол}) \cdot (s_4 - s_3). \quad (2.9)$$

Роботі l_{\min} на T,s -діаграмі відповідає площа $(1-2-3-4-1)$, а питомій холодопродуктивності – площа $(a-b-4-3-a)$.

Зворотний цикл із двох ізотермічних і двох ізентропних процесів (цикл Карно) може бути реалізований і в області насиченої пари. У цьому разі компресор $K1$ замінюють на конденсатор, а детандер $D2$ – на випарник. У межах фіксованих температур мінімальну роботу циклу в області насичення також описують рівнянням (2.9).

Крім циклу Карно із двома ізентропами для термостатування можуть застосовуватися так звані узагальнені цикли Карно, що складаються з двох ізотерм і двох конгруентних ліній. Якщо такими лініями є ізобари, то цій умові відповідає зворотний цикл Еріксона; якщо ізохори – зворотний цикл Стірлінга. На рисунку 2.3 подана схема та процеси в T,s -діаграмі для зворотного циклу Еріксона.

Для здійснення циклу необхідні компресор і детандер, а також ідеальний теплообмінний апарат і робоча речовина, що має властивості ідеального газу. У теплообміннику теплота стиснутого газу в ізобарному процесі 2-3 передається розширеному газу також в ізобарному процесі 4-1. Для забезпечення повної рекуперації теплоти без утрат тиску необхідно, щоб температури стиснутого та розширеного газу в усіх перерізах теплообмінника були однакові, а гідравлічні втрати були відсутні.

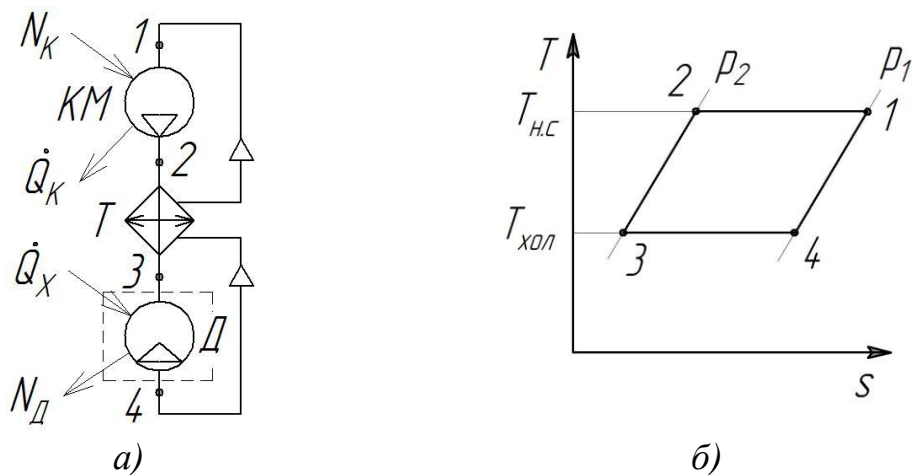


Рисунок 2.3 – Ізобарно-ізоермічний цикл термостатування:
а) схема; б) T, s -діаграма

Енергетичний баланс системи має вигляд:

$$N_K - N_D = \dot{Q}_K - \dot{Q}_X,$$

або

$$l_{\min} = l_K - l_D = q_K - q_X;$$

$$l_{\min} = T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2) - T_{хол} \cdot (s_4 - s_3) \quad (2.10)$$

Для ізоермічного процесу стиснення в компресорі за $T_{н.с}$ питому роботу записують у вигляді

$$l_K = R \cdot T_{н.с} \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right),$$

а для ізоермічного розширення в детандері за $T_{хол}$

$$l_D = R \cdot T_{хол} \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right).$$

Отже, вираз для мінімальної питомої роботи можна звести до вигляду

$$l_{\min} = R \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \cdot (T_{н.с} - T_{хол}). \quad (2.11)$$

З урахуванням того, що зміну ентропії для ізоермічних процесів з ідеальним газом описують виразом

$$s_1 - s_2 = R \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right),$$

рівняння (2.11) зводять до вигляду, аналогічного (2.9)

$$l_{\min} = (T_{н.с} - T_{хол}) \cdot (s_4 - s_3). \quad (2.12)$$

2.2.3 Охолодження в області криогенних температур

Процес охолодження речовини або об'єкта відрізняється від процесу термостатування тим, що температури середовищ, які взаємодіють, змінюються в заданому, або допустимому інтервалі. Процес охолодження можна здійснювати різними способами. Для рідких і газоподібних середовищ процес криогенного охолодження зазвичай реалізується в теплообмінниках, що встановлюють після пристрою, що забезпечує зниження температури кріоагенту. Як приклад можна розглянути охолодження газу в ізобарному процесі, рисунок 2.4.

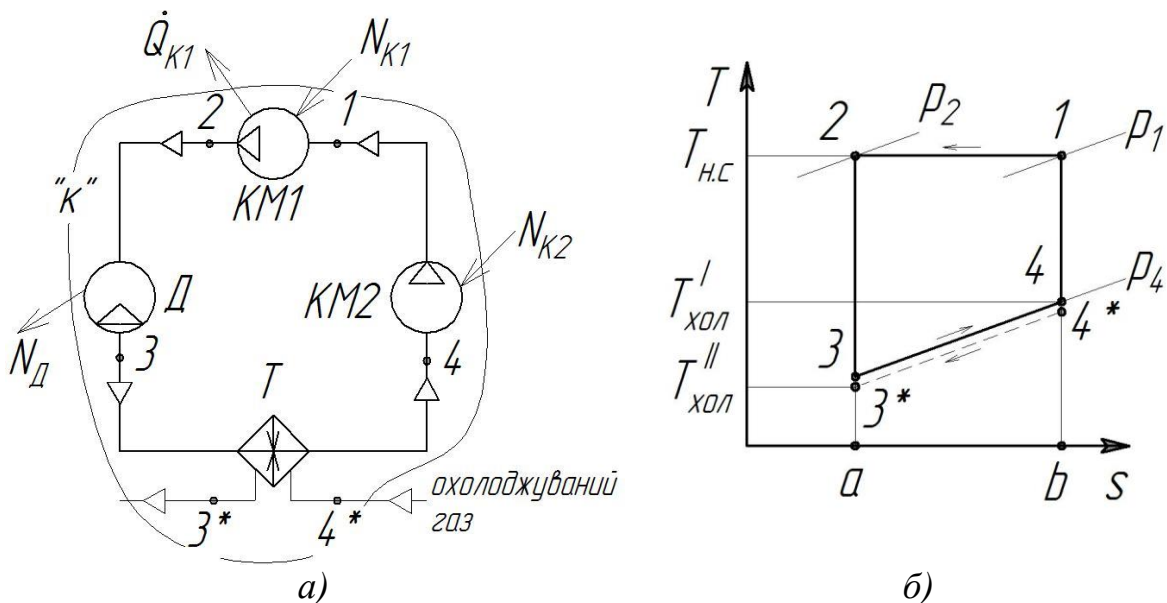


Рисунок 2.4 – Зворотний цикл охолодження:

а) схема; б) зображення в T, s -діаграмі

Умовні позначення: $KM1, KM2$ – компресори; D – детандер; T – теплообмінник

Робоча речовина (кріоагент) ізотермічно стискається в компресорі $KM1$ зі споживанням потужності N_{K1} і з передаванням у навколишнє середовище теплового потоку \dot{Q}_{K1} . Під час подальшого ізоентропного розширення кріоагенту в детандері, D , відбувається його охолодження до рівня температури $T''_{хол}$ з передаванням потужності N_D зовнішньому споживачеві роботи.

У теплообміннику кріоагент нагрівається до температури $T'_{хол}$ за постійного тиску за рахунок відведення теплоти від охолоджуваного газу. У компресорі $KM2$ кріоагент ізоентропно стискається до початкового тиску.

Процес теплообміну в апараті T характеризується відсутністю газодинамічних втрат, а також сталістю різниці температур між кріоагентом у

замкнутому контурі та охолоджуванім газом в усіх перерізах теплообмінника. На рисунку 2.4 б станам 3 і 3*, а також 4 і 4* відповідають однакові координати.

Для знаходження залежності для роботи, що витрачається в циклі розглядають рівняння енергетичного балансу системи в межах контура «к»

$$N_{K1} + N_{K2} - N_D - \dot{Q}_{K1} = H_{3^*} - H_{4^*}, \quad (2.13)$$

де H_{3^*} , H_{4^*} – повні ентальпії потоку охолоджуваного газу на вході та виході з системи.

Для ідеального процесу теплообміну записують

$$H_{4^*} - H_{3^*} = \dot{Q}_T = H_4 - H_3. \quad (2.14)$$

Після підстановки до (2.13) й переходячи до питомих величин одержують:

$$\begin{aligned} l_{K1} + l_{K2} - l_D &= l_{\min}, \\ l_{\min} &= q_{K1} - (h_4 - h_3), \\ l_{\min} &= T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2) - (h_4 - h_3), \end{aligned} \quad (2.15)$$

де h_4 , h_3 – питомі ентальпії кріоагенту у відповідних станах.

Цій роботі на рисунку 2.4 еквівалентна площа (1-2-3-4-1), а кількості відведеної теплоти від газу, що охолоджується, – площа (a-3-4-b-a). Загалом зворотний процес 3-4 може бути не лише ізобарним, і тоді мінімальну роботу записують у вигляді

$$l_{\min} = T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2) - \int_{T_3}^{T_4} c \cdot dT, \quad (2.16)$$

де c – питома теплоємність кріоагенту в процесі 3-4.

2.2.4 Конденсація та кристалізація

Конденсація або кристалізація може бути реалізована за умови постійного тиску, при постійному об'ємі або іншими способами. У разі конденсації або затвердіння чистої речовини або азеотропної суміші температура фазового переходу не змінює свого значення. У цьому разі теплові процеси в кріогенному пристрої подібні до процесів термостатування об'єкта.

У разі конденсації або затвердіння будь-якої домішки з потоку речовини, що являє собою суміш відбувається зміна маси домішки в охолоджуваній

суміші та знижуються температури фазового переходу. Ідеальним циклом у цьому разі буде цикл з охолодженням у теплообміннику, що був розглянутий у розділі 2.2.3.

2.2.5 Зріджування кріоагентів

Зріджування кріогенних речовин за мінімальної витрати енергії можна подати у вигляді двох схем, рисунки 2.5 і 2.6.

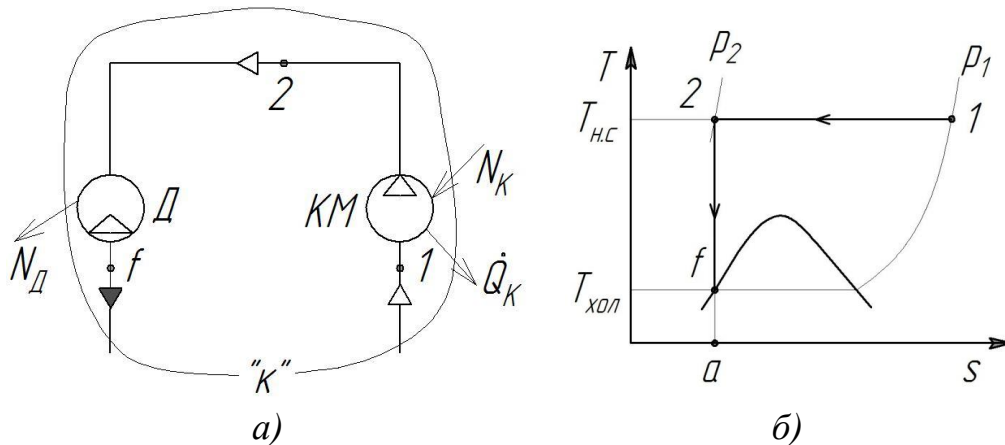


Рисунок 2.5 – Ідеальний кріозріджувач:
 а) схема; б) зображення процесів у T,s -діаграмі
 Умовні позначення: KM – компресор; D – детандер

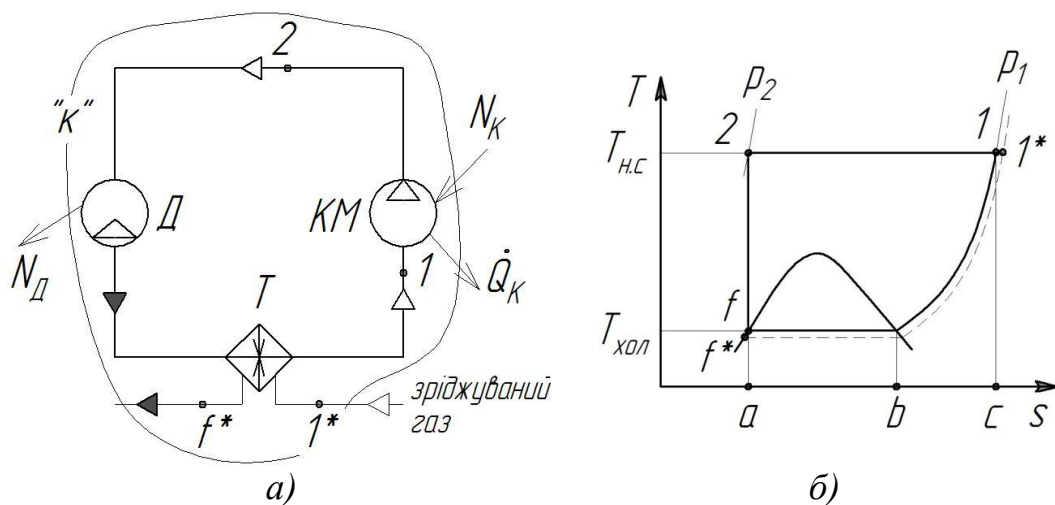


Рисунок 2.6 – Ідеалізоване зріджування газу:
 а) схема; б) зображення циклу у T,s -діаграмі
 Умовні позначення: KM – компресор; D – детандер; T – теплообмінник

Відповідно до поданих схем газ ізотермічно стискається компресором від початкового стану, точка 1 , до дуже високого тиску (процес $1-2$), а потім розширюється в детандері (процес $2-f$) з одержанням на виході рідини стану точки f . Якщо обидва процеси зворотні, то мінімально необхідну для зріджування газу роботу визначають із рівняння енергетичного балансу системи в межах контура « k ».

Для схеми з відкритим контуром кріоагенту (рис. 2.5 а)

$$N_K - N_D - \dot{Q}_K = H_f - H_1.$$

Для схеми (рис. 2.6 а), газ, що стискається, охолоджується та конденсується за рахунок теплообміну з кріоагентом у теплообміннику, процес 1*-4*, а сам кріоагент у контурі циркуляції змінює свій стан від f до 1.

Для ідеального теплообмінника

$$H_f - H_1 = H_{f^*} - H_{1^*}.$$

Отже, рівняння для мінімальної роботи зріджування для обох схем записують у вигляді

$$l_{\min} = q_k - (h_1 - h_f),$$

або

$$l_{\min} = T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2) - (h_1 - h_f), \quad (2.17)$$

де h_1, h_f – питомі ентальпії газу у відповідних станах у точці 1 і точці f.

У таблиці 2.1 наведено дані з мінімальної роботи, що витрачається на зріджування 1 кг або 1 л різних кріогенних газів, і для порівняння наведена приблизна дійсна робота зріджування цих газів.

Таблиця 2.1 – Мінімальна робота, що витрачається на зріджування 1 кг (1 л) кріоагенту

Кріоагент	$h_1 - h_f$	l_{\min}		l	
	$\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$\frac{\text{кВт} \cdot \text{год}}{\text{кг}}$	$\frac{\text{кВт} \cdot \text{год}}{\text{л}}$	$\frac{\text{кВт} \cdot \text{год}}{\text{кг}}$	$\frac{\text{кВт} \cdot \text{год}}{\text{л}}$
Водень	3 953	3,31	0,235	22–42	1,5–3,0
Гелій	1 563	1,9	0,237	16–32	2–4
Метан	912,7	0,307	0,13	0,6–1,0	0,25–0,5
Азот	433,3	0,213	0,172	1,2–1,8	1,0–1,5
Повітря	428,3	0,205	0,179	1,2–1,8	1,0–1,5
Кисень	406,9	0,177	0,202	1,0–1,5	1,2–1,7
Неон	368,6	0,372	0,445	3,5–5,5	3,0–4,5
Аргон	273,1	0,134	0,186	0,8–1,0	1,1–1,4

Примітка. Дані відповідають $p_1 = 0,1013 \text{ МПа}$ и $T_{н.с} = T_1 = 300 \text{ К}$

2.2.6 Розділення газової суміші

Сталий процес розділення газової суміші можна зобразити у вигляді схеми, поданої на рисунку 2.7.

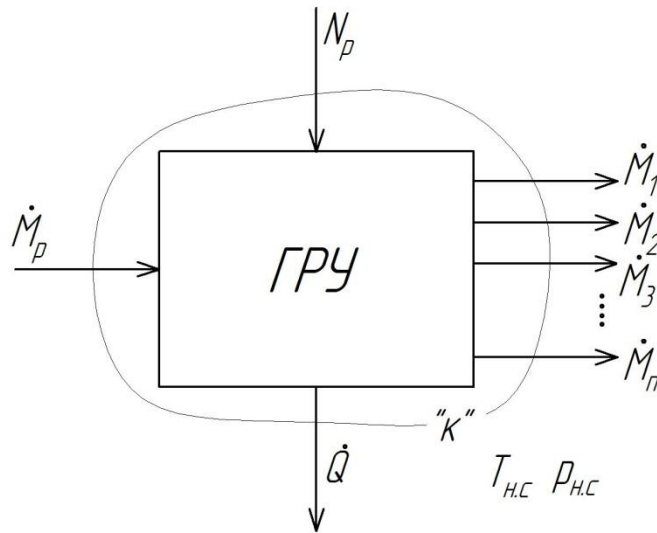


Рисунок 2.7 – Матеріальні та енергетичні потоки в системі розділення газової суміші

Відповідно до даної схеми, у газорозподільну установку (ГРУ) надходить на розділення суміш із мольною витратою \dot{M}_p , що складається з компонентів 1, 2, 3, ..., n. З установки виходять продукти розділення з мольними витратами $\dot{M}_1, \dot{M}_2, \dot{M}_3, \dots, \dot{M}_n$. Установка знаходиться в середовищі зі сталою температурою $T_{н.с}$ і тиском $p_{н.с}$. Між установкою та зовнішнім середовищем можливий теплообмін із потоком теплоти \dot{Q}_p , і для здійснення процесу розділення необхідно витратити потік роботи N_p .

Під час розділення ідеальної газової суміші на чисті компоненти, що мають однакові кінцеві параметри $p_{н.с}$ і $T_{н.с}$ записують такі балансові рівняння для системи в межах, зазначеного на рисунку 2.7 контура «к»:

– матеріальний баланс

$$\dot{M}_p = \sum_{i=1}^n \dot{M}_i ; \quad (2.18)$$

– баланс ентропії, якщо ГРУ знаходиться в стаціонарному стані та всі процеси зворотні

$$\sum_{i=1}^n \dot{S}_i - \dot{S}_p = \frac{\dot{Q}_p}{T_{н.с}} ; \quad (2.19)$$

– енергетичний баланс для відкритої (потокової) системи

$$N_p - \dot{Q}_p = \sum_{i=1}^n \dot{H}_i - \dot{H}_p . \quad (2.20)$$

У цих рівняннях позначені:

H_p, S_p – повні (потоківі) значення ентальпії та ентропії суміші, що піддається розділенню, за умовами входу до ГРУ;

$\sum_{i=1}^n H_i, \sum_{i=1}^n S_i$ – сума повних (потоківих) значень ентальпії та ентропії для n компонентів суміші, що піддається розділенню, за умовами виходу з ГРУ.

Під час ізотермічного протікання процесу розділення й рівності тисків суміші та її компонентів на межі системи балансові рівняння в питомих молярних величинах зводять до такого вигляду:

– рівняння матеріального балансу

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1; \quad (2.21)$$

– балансу ентропії для зворотних процесів

$$T_{n.c} \cdot \left(\sum_{i=1}^n (y_i \cdot \tilde{s}_i) - \tilde{s}_p \right) = \frac{\dot{Q}_p}{\dot{M}_p}; \quad (2.22)$$

– енергетичного балансу

$$\tilde{l}_{p,\min} - T_{n.c} \cdot \left(\sum_{i=1}^n (y_i \cdot \tilde{s}_i) - \tilde{s}_p \right) = \sum_{i=1}^n (y_i \cdot \tilde{h}_i) - \tilde{h}_p. \quad (2.23)$$

Для ідеальної газової суміші

$$\sum_{i=1}^n (y_i \cdot \tilde{h}_i) - \tilde{h}_p = 0$$

і рівняння (2.23) зводять до вигляду

$$\tilde{l}_{p,\min} = T_{n.c} \cdot \left(\sum_{i=1}^n (y_i \cdot \tilde{s}_i) - \tilde{s}_p \right). \quad (2.24)$$

У цих рівняннях позначено:

y_i – мольну частку i -го компонента в суміші;

\tilde{h}_i, \tilde{s}_i – питому мольну ентальпію та ентропію i -го компонента;

\tilde{h}_p, \tilde{s}_p – питому мольну ентальпію та ентропію суміші, що піддається розділенню;

$\tilde{l}_{p,\min} = N_p / \dot{M}_p$ – питому мольну мінімальну роботу розділення суміші ідеально-газового стану.

Ізотермічність процесу розділення газової суміші дозволяє записати рівняння (2.25) у вигляді суми робіт процесів ізотермічного стиснення компонентів від їх парціальних тисків p_i у суміші до парціального тиску в продуктах розділення, що дорівнює $p_{н.с}$

$$\tilde{l}_{p,\min} = R_\mu \cdot T_{н.с} \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot \ln \left(\frac{p_{н.с}}{p_i} \right), \quad (2.26)$$

де R_μ – універсальна газова стала.

Для ідеальних газових сумішей відповідно до закону Дальтона

$$y_i = \frac{p_i}{p_{сум}} = \frac{p_i}{p_{н.с}},$$

що дозволяє записати рівняння (2.26) у вигляді, зручному для обчислень

$$\tilde{l}_{p,\min} = -R_\mu \cdot T_{н.с} \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot \ln y_i. \quad (2.27)$$

Як випливає з рівняння (2.27), мінімальна робота розділення залежить від складу суміші та температури $T_{н.с}$ і не залежить від способу розділення суміші.

Мінімальну роботу розділення можна також розглядати як таку, що умовно віднесена до одиниці потоку маси i -го компонента. У цьому разі розрахунок виконують за рівнянням

$$\left(\tilde{l}_{p,\min} \right)_i = \tilde{l}_{p,\min} / y_i. \quad (2.28)$$

Під час розгляду процесу розділення газової суміші на продукти зі складами, відмінними від чистих компонентів використовують замість формули (2.27) вирази, що враховують мольні частки компонентів і в суміші, і в продуктах розділення [5].

На рисунку 2.8 подано схему розподілення бінарної суміші на два продукти A і B . Позначимо молярну витрату суміші, що розділяється, \dot{M}_p , а продуктів розділення відповідно \dot{M}_A і \dot{M}_B .

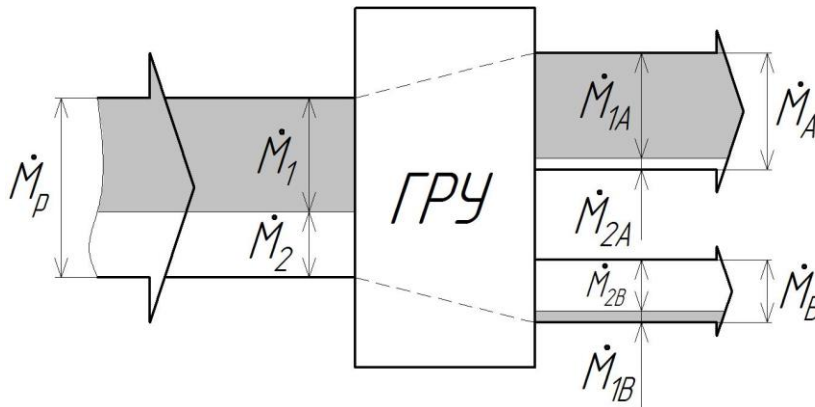


Рисунок 2.8 – Розподіл матеріальних потоків у системі розділення бінарної суміші

Суміш, що розділяється, складається з двох компонентів 1 і 2 з парціальними масовими витратами \dot{M}_1 і \dot{M}_2 . Продукти розділення також містять по два компоненти з відповідними витратами \dot{M}_{1A} , \dot{M}_{2A} і \dot{M}_{1B} , \dot{M}_{2B} .

Молярні концентрації першого компонента в суміші, що розділяється, і в продуктах відповідно

$$y_p = \frac{\dot{M}_1}{\dot{M}_p}; \quad y_A = \frac{\dot{M}_{1A}}{\dot{M}_A}; \quad y_B = \frac{\dot{M}_{1B}}{\dot{M}_B};$$

Для другого компонента одержують

$$1 - y_p = \frac{\dot{M}_2}{\dot{M}_p}; \quad 1 - y_A = \frac{\dot{M}_{2A}}{\dot{M}_A}; \quad 1 - y_B = \frac{\dot{M}_{2B}}{\dot{M}_B}.$$

Рівняння для мінімальної роботи розділення має вигляд

$$\tilde{l}_{p,\min} = -R_\mu \cdot T_{н.с} \cdot (Z_p - Z_A - Z_B), \quad (2.29)$$

де $Z_p = y_p \cdot \ln y_p + (1 - y_p) \cdot \ln(1 - y_p)$;

$$Z_A = \frac{\dot{M}_A}{\dot{M}_p} \cdot [y_A \cdot \ln y_A + (1 - y_A) \cdot \ln(1 - y_A)];$$

$$Z_B = \frac{\dot{M}_B}{\dot{M}_p} \cdot [y_B \cdot \ln y_B + (1 - y_B) \cdot \ln(1 - y_B)].$$

2.3 Методи термодинамічного аналізу реальних циклів

Ідеальні цикли, розглянуті в розділі 2.2, становлять інтерес як еталони порівняння, зразки для можливого вдосконалення реальних систем. Усі процеси, що протікають у реальних умовах, так або інакше є незворотними й наслідком цього є значна відмінність характеристик ідеальних та реальних циклів. Для багатьох процесів характерне одночасне існування кількох

незворотних взаємодій, наприклад, масо- й теплообміну, тертя й нерівноважного розширення або стиснення, змішування тощо. У результаті цих незворотних процесів змінюються параметри робочої речовини й насамперед температура та ентропія. За результатами чисельного порівняння змін зазначених параметрів у зворотних і незворотних процесах можна судити про ступінь незворотності, про втрати енергії в установці в цілому або в окремих елементах і вузлах.

Критерієм відмінності зворотного процесу від незворотного є зміна ентропії всіх тіл, що сукупно брали участь у цьому процесі. Ентропія замкнутої системи ніколи не зменшується. У ході незворотного процесу сумарна ентропія зростає самовільно.

Джерелом незворотності є відхилення системи від стану рівноваги. Однак, якщо процес повернення, виведеної зі стану рівноваги системи, відбувається нескінченно повільно (квазістатично), то можна вважати, що в кожен момент часу має місце рівновага всередині системи й такий процес можна вважати зворотним. Отже, усі реальні процеси незворотні, тому що вони відбуваються за кінцевий час. Фізичним джерелом (причиною) незворотності є нерівність потенціалів, тобто тисків, температур, хімічних потенціалів під час здійснення реальних процесів, а також різні види тертя.

На сьогодні оцінювання ефективності будь-яких термомеханічних систем, зокрема й кріогенних, виконують на основі двох методів термодинамічного аналізу:

- методу потоків ексергії (ексергетичний);
- методу балансу енергії (накопичення, ентропійний).

Обидва методи ґрунтуються на другому законі термодинаміки й по суті вирішують одне й те саме завдання щодо визначення деструкції та втрат ексергії, пов'язаних із незворотністю процесів, що протікають реально.

Застосування того чи іншого методу термодинамічного аналізу залежить від характеристик системи за формою передавання енергії. Для систем з енергообміном у формі, що не характеризується ентропією (енергія упорядкованого руху: механічна робота, хімічна, ядерна, електрична енергія), термодинамічний аналіз зводиться до чисто енергетичного на основі першого закону термодинаміки. Ентропійним методом можна обмежитися для оцінювання енергоефективності більш простих систем з енергообміном у різних формах.

Більш універсальним способом термодинамічного дослідження різних процесів перетворення енергії є ексергетичний метод.

На основі цього методу розроблено найбільш досконалий метод визначення ефективності енергетичних систем – *термоекономічний аналіз*, [6].

Термодинамічну ефективність кріогенних систем також оцінюють величиною втрат енергії від зовнішньої та внутрішньої незворотності. Ентропійний метод термодинамічного аналізу дозволяє обчислити зазначені втрати за величиною приросту ентропії [7]. У разі використання ексергетичного методу шукані втрати дорівнюють різниці ексергії за вхідними та вихідними умовами стану системи. Практична перевага ексергетичного підходу полягає в тому, що обчислене зменшення ексергії дає відразу значення втрат перетворюваної енергії та дозволяє зіставити їх із підведеною кількістю цієї

перетворюваної енергії, тобто одержувати і абсолютне, і відносне значення втрат.

Більш універсальним способом термодинамічного дослідження різних процесів перетворення енергії є ексергетичний метод.

Для оцінювання досконалості процесу або установки в техніці широко використовують поняття коефіцієнта корисної дії (ККД), що дозволяє однією єдиною величиною охарактеризувати досконалисть перетворення енергії. Можливість достовірного оцінювання дають лише вирази, складені з термодинамічно рівноцінних величин, тобто виключно з ексергії. Лише такий ККД (ексергетичний) беруть в ідеальному випадку зворотного процесу таким, що дорівнює одиниці. За відхиленням від цього граничного значення можна оцінювати втрати, які можна було б зменшити або зовсім усунути методом досконалішої реалізації процесу або поліпшення конструкції установки.

Для ексергетичного аналізу кріогенних систем у подальшому викладенні будуть використані формулювання й термінологія, запропоновані М. Мораном, Д. Тсатсаронісом та іншими сучасними представниками світової ексергетичної школи, [8, 9, 10].

Під час проведення ексергетичного аналізу на рівні компонентів системи наразі сформульовані нові поняття замість *вхідний* і *вихідний* ексергетичні потоки, а саме, «паливо» (англ. – *fuel*) і «продукт» (англ. – *product*).

У поняття *ексергії палива* для k -го елемента системи й такого, що позначається $E_{F,k}$, входять:

- ексергія всіх потоків, що обриваються на вході до даного елемента, зокрема ексергія енергетичного потоку, що споживається даним елементом;
- усі зменшення ексергії між входом і виходом із безперервних (транзитних) потоків ексергії;
- усі збільшення ексергії між вхідними та вихідними потоками, що не відповідають цілям цього елемента.

У поняття *ексергії продукту* для k -го елемента системи, що позначається $E_{P,k}$, входять:

- ексергія всіх потоків, що виходять із розглянутого елемента, включно з ексергією енергетичного потоку, виробленою в цьому елементі;
- усі збільшення ексергії між входом і виходом для безперервних енергетичних потоків, що забезпечують цільове призначення елемента.

Поняття «паливо» та «продукт» можуть бути поширені для аналізу системи в цілому ($E_{F,tot}$, $E_{P,tot}$).

Необхідно відзначити одну особливість, характерну для всієї області низькотемпературної техніки, що полягає в наступному. Під час визначення ексергії теплового потоку з використанням фактора Карно за рівнянням

$$E_q = \dot{Q} \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T} \right) = \dot{Q} \cdot \tau_{ex} \quad (2.30)$$

за умови $T < T_{н.с}$, що має місце в апаратах холодильної та криогенної техніки, розрахункове значення ексергії стає від'ємною величиною, через те що $\tau_{ex} < 0$. У фізичному сенсі ексергія не може бути від'ємною, якоюсь антиенергією. У цьому разі знак «мінус» вказує напрямок енергоперетворення. Знаку «плюс» відповідає максимальна робота, яку можна одержати з потоку теплоти у зворотному процесі з навколишнім середовищем, а знаку «мінус» – яку мінімальну роботу треба затратити, щоб відвести від охолоджуваного або термостатованого об'єкта задану кількість теплоти при заданій температурі в умовах зворотності процесів.

Однак, у разі використання понять «паливо» та «продукт» інтерпретація знака «мінус» для величини ексергії потоку теплоти повинна вкладатися в загальні правила, викладені вище. Пропозиції штучно знижувати температурний рівень навколишнього середовища, $T_{н.с}$, до рівня мінімальної температури в цій системі (наприклад, температури кипіння робочої речовини у випарнику) не зовсім є об'єктивними.

Запропоновано вищевикладені правила для «палива» та «продукту» доповнити таким формулюванням:

– якщо тепловий потік на вході в систему має від'ємне значення ексергії, то цей потік належить до категорії «продукт».

Більшість авторів, які описують ексергетичне оцінювання роботи холодильних і криогенних установок, під час складання виразів для ексергетичного ККД логічно відносять потік ексергії у випарних (або інших апаратах, де $T < T_{н.с}$) до категорії корисного, або продукту [11]. Отже, запропоновані доповнення до зазначених вимог складання ексергетичного балансу, не суперечать фізичному змісту та загальноприйнятим припущенням.

Із метою визначення ексергії потоку продукту низькотемпературних систем ($T_x < T_{н.с}$) за правилами Д. Тсатсароніса [12] можна ввести до розгляду деяку умовну аналогію між перенесенням матеріальних і теплових потоків від входу до виходу.

Якщо поширити поняття транзитності для потоку теплоти, що відбирають на низькотемпературному рівні, \dot{Q}_x , то ексергія потоку продукту буде характеризувати збільшення ексергії $E_{\dot{Q}_x}$ до рівня передавання теплоти джерела з більш високою температурою, $T_{гар}$

$$E_P = E_{\dot{Q}_{гар}} - E_{\dot{Q}_x},$$

де $E_{\dot{Q}_{гар}}$ – ексергія потоку теплоти, що передається верхньому (гарячому) джерелу теплоти, наприклад, у конденсаторі холодильної машини, у теплообмінниках компресорної установки криогенної системи та ін.;

$E_{\dot{Q}_x}$ – ексергія потоку низькотемпературного джерела теплоти (ексергетичний еквівалент холодопродуктивності).

В окремому разі тепловий потік \dot{Q}_{zap} передається за температури процесу, що наближається до температури навколишнього середовища, отже

$$E_{\dot{Q}_{zap}} \approx 0 \text{ и } E_P \cong -E_{\dot{Q}_x}.$$

З огляду на те, що $E_{\dot{Q}_x}$ є від'ємною величиною, ексергія потоку продукту одержує додатне значення, яке відповідає фізичному змісту перетворення енергії.

Якщо $T_{zap} > T_{н.с}$, тобто $E_{\dot{Q}_{zap}} > 0$, то ексергія потоку продукту додає $E_{\dot{Q}_x}$ і зростання ексергії відведеного теплового потоку, відносно рівня навколишнього середовища.

Під час формування ексергетичних потоків «палива» або «продукту» переважно необхідно складати формалізовані схеми ексергетичних перетворень для компонентів або системи в цілому. На рисунку 2.9 зображена така схема для системи з компресором і теплообмінником-охолоджувачем.

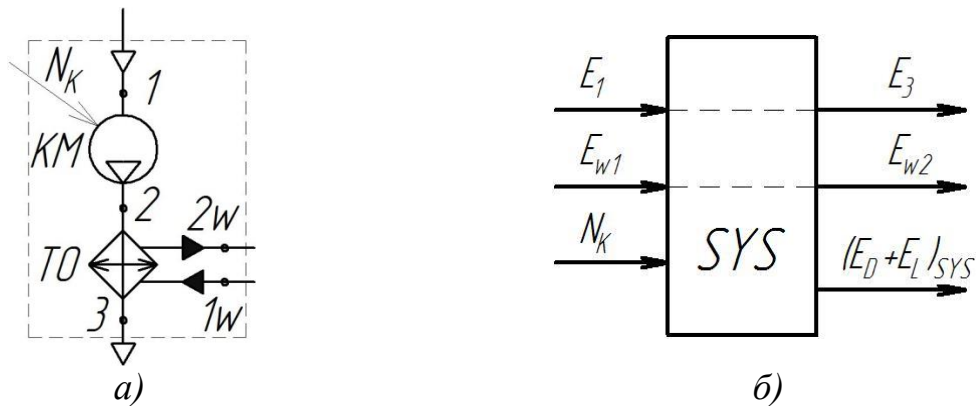


Рисунок 2.9 – Приклад формалізації схеми ексергетичних перетворень системи «компресор KM – теплообмінник-охолоджувач TO »:
а) принципова схема; б) схема перетворення ексергії

Для двох транзитних матеріальних потоків газового (1-3) та рідинного (1w-2w) виконуються умови

$$E_3 > E_1 \text{ и } E_{2w} > E_{1w},$$

отже, ці потоки відносять до «продукту», тобто

$$E_P = (E_3 - E_1) + (E_{2w} - E_{1w}).$$

Фізично має місце збільшення тиску газу та підвищення температури охолоджувальної води.

Що стосується ексергії потоку «палива», то відповідно до правила, викладеного вище

$$E_F = N_K.$$

На рисунку 2.10 подано формалізовані схеми для компонентів.

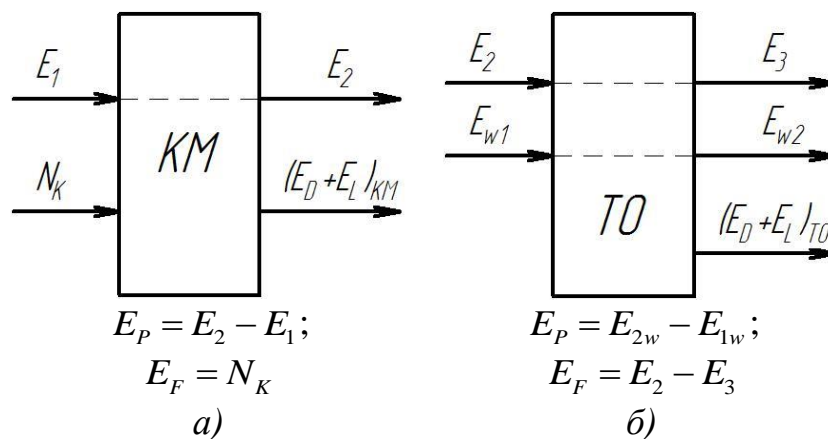


Рисунок 2.10 – Ексергетичні перетворення:
 а) компресора *KM*; б) теплообмінника-охолоджувача *TO*

Більш детально методологія викладених підходів до ексергетичного аналізу термодинамічних систем подана у [13].

На основі понять «паливо» та «продукт» сформульовані такі основні критерії для проведення ексергетичного аналізу для довільного (*k*-го) елемента системи:

– ексергетичний баланс *k*-го елемента

$$E_{F,k} = E_{P,k} + E_{D,k} + E_{L,k}; \quad (2.31)$$

– абсолютна деструкція ексергії (англ. – *energy destruction*) як функція від термодинамічної недосконалості процесу

$$E_{D,k} = T_{н.с} \cdot \Delta S_{gen,k}, \quad (2.32)$$

де $\Delta S_{gen,k}$ – складова зміни ентропії як результат незворотності (вироблена, згенерована).

Отже, деструкція ексергії є додатковою наявною роботою для одержання позитивного ефекту порівняно з теоретичною:

– абсолютні втрати ексергії (англ. – *energy losses*), $E_{L,k}$, що виникають під час зовнішнього контакту елемента системи з навколишнім середовищем (на неадіабатичність умов процесів та ін.)

– головний критерій, що замінює термін ексергетичного ККД – *ексергетична ефективність*

$$\varepsilon_k = \frac{E_{P,k}}{E_{F,k}}, \quad (2.33)$$

або з урахуванням балансового рівняння

$$\varepsilon_k = 1 - \frac{E_{D,k} + E_{L,k}}{E_{F,k}}. \quad (2.34)$$

2.4 Приклади оцінювання ексергетичної ефективності циклів підвищувальних термотрансформаторів

На рівні термодинамічного аналізу, пристрої, що працюють за зворотним циклом, узагальнюються терміном *термотрансформатор* [14].

Якщо як енергетичний ресурс для термотрансформації низькопотенційного теплового потоку використовують механічну роботу, то в цьому разі термотрансформатор розглядають як *підвищувальний*. До цього типу належить більшість холодильних і криогенних машин та установок.

У цьому розділі на прикладах розрахунку ексергетичної ефективності ідеальних термотрансформаторів показано використання правил для складання розрахункових рівнянь потоків ексергії палива та продукту. Засвоєння цих правил і підходів дозволяє правильно виконувати ексергетичний аналіз для реальних криогенних систем. Також наведено розрахунок для парокомпресійної холодильної машини з реальними процесами й середовищами.

Для ідеального циклу термостатування (рис. 2.2) формалізована схема ексергетичних перетворень має поданий на рисунку 2.11 вигляд

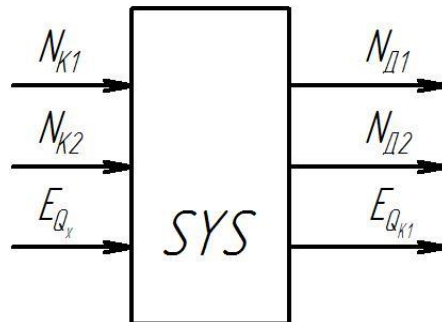


Рисунок 2.11 – Ексергетичні перетворення для системи з ідеальним циклом криогенного термостатування

Які потоки ексергії можна віднести до потоків палива?

Насамперед – це потоки роботи на привід компресорів, тобто N_{K1} і N_{K2} .

Через те що $E_{\dot{Q}_{K1}} > E_{\dot{Q}_x}$, зміна цих величин збільшується від входу в систему до виходу та згідно з правилами, таке збільшення характеризує потік продукту. Безумовно, потоки роботи, що генеруються в детандерах і такі, що передаються зовнішнім споживачам, N_{D1} і N_{D2} , також відносять до потоків продукту.

Отже, можна записати

$$E_F = N_{K1} + N_{K2};$$

$$E_P = (N_{D1} + N_{D2}) + (E_{\dot{Q}_{K1}} - E_{\dot{Q}_x}).$$

Для подальших перетворень E_F і E_P використовують такі положення термодинаміки для ідеально-газового стану робочої речовини ($h_2 = h_1$):

– для ізотермічних процесів стиснення та розширення

$$N = \dot{Q} = \dot{m}_a \cdot T \cdot \Delta s;$$

– для ізоентропних процесів

$$N = \Delta H = \dot{m}_a \cdot \Delta h.$$

Звідки випливає при $\Delta s = s_1 - s_2 = s_4 - s_3$:

$$E_F = \dot{m}_a \cdot (T_{н.с} \cdot \Delta s + h_1 - h_4);$$

$$E_P = \dot{m}_a \cdot (h_2 - h_3 + T_X \cdot \Delta s) + \left[\dot{Q}_{K1} \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_X}\right) - \dot{Q}_X \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_X}\right) \right].$$

Перетворимо другий член рівняння для E_P

$$\dot{Q}_{K1} \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_X}\right) = 0;$$

$$\dot{Q}_X \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_X}\right) = \dot{m}_a \cdot T_X \cdot \Delta s \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_X}\right) = \dot{m}_a \cdot (T_X - T_{н.с}) \cdot \Delta s;$$

$$E_P = \dot{m}_a \cdot (h_2 - h_3 + T_X \cdot \Delta s + T_{н.с} \cdot \Delta s - T_X \cdot \Delta s) = \dot{m}_a \cdot (T_{н.с} \cdot \Delta s + h_2 - h_3).$$

Ексергетичну ефективність записують у вигляді

$$\varepsilon_{id,TC} = \frac{E_P}{E_F} = \frac{\dot{m}_a \cdot (T_{н.с} \cdot \Delta s + h_2 - h_3)}{\dot{m}_a \cdot (T_{н.с} \cdot \Delta s + h_2 - h_3)} = 1.$$

Рівність $h_2 - h_3 = h_1 - h_4$ записується на підставі положення, що для ідеальних газів ізобарна теплоємність залежить лише від температури, $c_p = f(T)$

$$h_2 - h_3 = \tilde{c}_p \cdot (T_2 - T_3); \quad h_1 - h_4 = \tilde{c}_p \cdot (T_1 - T_4)$$

і тому що, $T_2 - T_3 = T_1 - T_4$, тоді $\tilde{c}_p = c_p \Big|_{T_2}^{T_3} = c_p \Big|_{T_1}^{T_4}$.

Отже, доведено, що для ідеальних зворотних процесів розглянутого циклу відсутня деструкція та втрати ексергії, а ексергетична ефективність (ККД) дорівнює одиниці.

Для ідеального циклу охолодження (рис. 2.4) формалізована схема ексергетичних перетворень подана на рисунку 2.12.

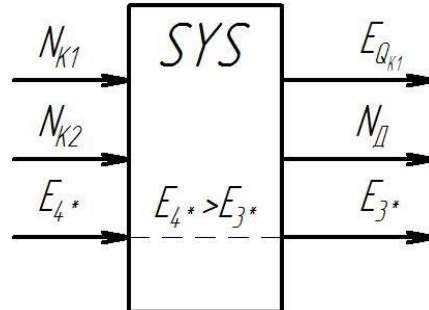


Рисунок 2.12 – Ексергетичні перетворення для системи з ідеальним циклом охолодження середовища у процесі 4*-3* в межах контура «k» на рисунку 2.4

Оскільки ексергія охолоджуваного середовища на вході більша, ніж на виході, то ця зміна ($E_{4*} - E_{3*}$) характеризує потік палива. Отже,

$$E_F = N_{K1} + N_{K2} + (E_{4*} - E_{3*});$$

$$E_P = N_D + E_{Q_{K1}}.$$

У розділі 2.2.3 показано, що $H_{4*} - H_{3*} = H_4 - H_3$ і, отже, для зміни ексергії матеріального потоку записують:

$$E_{4*} - E_{3*} = E_4 - E_3 = \dot{m}_a \cdot [(h_4 - h_3) - T_{н.с} \cdot (s_4 - s_3)].$$

Після підстановки до E_F одержують

$$E_F = \dot{m}_a \cdot [T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2) + (h_1 - h_4) + (h_4 - h_3) - T_{н.с} \cdot (s_4 - s_3)].$$

З урахуванням рівності $s_1 - s_2 = s_4 - s_3$

$$E_F = \dot{m}_a \cdot [(h_1 - h_4) + (h_4 - h_3)] = \dot{m}_a \cdot (h_1 - h_3).$$

Зі свого боку,

$$E_P = \dot{m}_a \cdot (h_2 - h_3) + \dot{Q}_{K1} \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_{н.с}}\right) = \dot{m}_a \cdot (h_2 - h_3).$$

Ексергетична ефективність

$$\varepsilon_{id.охол} = \frac{E_P}{E_F} = \frac{\dot{m}_a \cdot (h_2 - h_3)}{\dot{m}_a \cdot (h_1 - h_3)} = \frac{\tilde{c}_p \cdot (T_2 - T_3)}{\tilde{c}_p \cdot (T_1 - T_3)} = 1,$$

тому що $T_2 = T_1$ і $\tilde{c}_p \sim idem$.

Для ідеального циклу зріджування (рис. 2.5) розглянемо схему ексергетичних перетворень, зображену на рисунку 2.13.

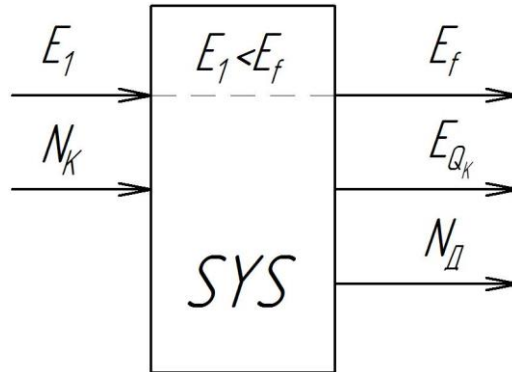


Рисунок 2.13 – Ексергетичні перетворення для системи з ідеальним циклом зріджування кріоагенту

Для матеріального потоку кріоагенту має місце збільшення ексергії на виході порівняно зі входом

$$E_f > E_1$$

за рахунок цього вказану зміну ексергії відносять до категорії потоку продукту

$$E_P = N_D + E_{\dot{Q}_k} + (E_f - E_1).$$

Зі свого боку,

$$N_D = \dot{m}_a \cdot (h_2 - h_f); \quad E_{\dot{Q}_k} = \dot{Q}_k \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_{н.с}}\right) = 0;$$

$$E_f - E_1 = \dot{m}_a \cdot (e_f - e_1) = \dot{m}_a \cdot \left[(h_f - h_1) - T_{н.с} \cdot (s_f - s_1) \right],$$

$$E_P = \dot{m}_a \cdot \left[(h_2 - h_f) + (h_f - h_1) - T_{н.с} \cdot (s_f - s_1) \right].$$

Тому що $s_f = s_2$ (ізоентропний процес) і $h_2 = h_1$ (ідеальний газ), тоді

$$E_P = \dot{m}_a \cdot T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2).$$

Для ексергії потоку палива

$$E_F = N_K;$$

$$E_F = \dot{m}_a \cdot [T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2) + (h_2 - h_1)] = \dot{m}_a \cdot T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2).$$

Ексергетична ефективність

$$\varepsilon_{\text{ід. зрідж}} = \frac{E_P}{E_F} = \frac{\dot{m}_a \cdot T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2)}{\dot{m}_a \cdot T_{н.с} \cdot (s_1 - s_2)} = 1.$$

Як термотрансформатор із реальними термодинамічними процесами розглянемо парокompресійну одноступеневу холодильну машину, подану на рисунку 2.14.

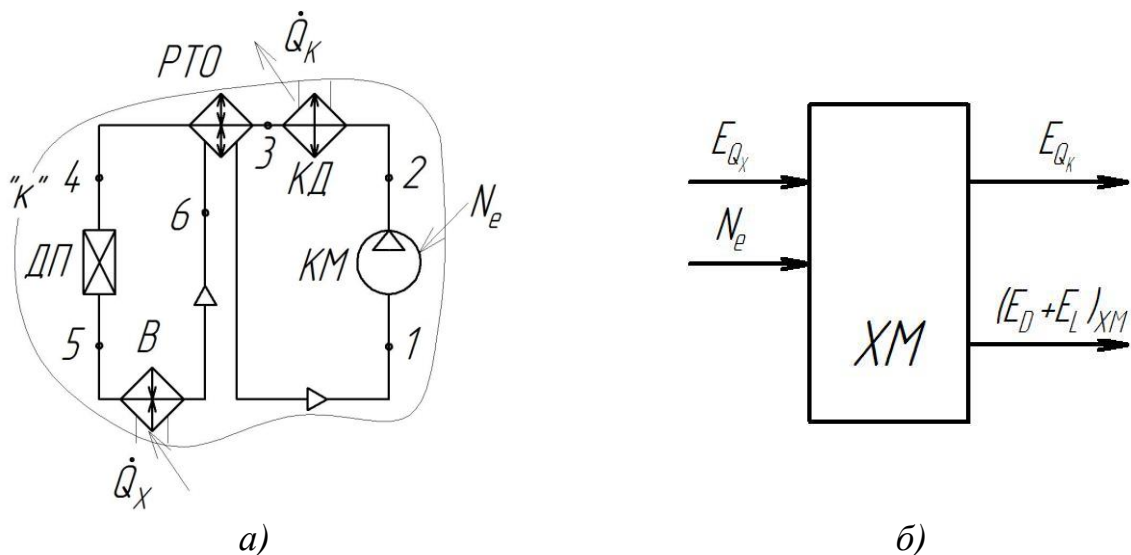


Рисунок 2.14 – Принципова схема (а) та ексергетичні перетворення (б) у циклі холодильної машини

Розрахунок цього циклу виконаний для умов:

– холодопродуктивність, $\dot{Q}_X = 10 \text{ кВт}$;

– холодоагент – R404A;

– температура кипіння холодоагенту, $t_X = -10 \text{ }^\circ\text{C}$;

– температура конденсації холодоагенту, $t_K = 35 \text{ }^\circ\text{C}$;

– перегрівання пари в РТО, $\Delta t_{oh} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$;

– переохолодження конденсату в конденсаторі, $\Delta t_{cu} = 2,4 \text{ }^\circ\text{C}$;

– адиабатний ККД компресора, $\eta_s = 0,7$;

– розрахункові параметри навколишнього середовища, $p_{н.с} = 100 \text{ кПа}$,
 $t_{н.с} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$.

У результаті розрахунку одержані такі режимні параметри:

– теплове навантаження на конденсатор, $\dot{Q}_K = 13,08 \text{ кВт}$, при цьому для зони охолодження, $\dot{Q}_{K1} = 2,67 \text{ кВт}$, а для зони конденсації та переохолодження $\dot{Q}_{K2} = 10,41 \text{ кВт}$;

– середня температура процесу охолодження пари в конденсаторі $\bar{t}_{ox} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (323 K);

– ефективна потужність на валу компресора, $N_e = 3,34 \text{ кВт}$;

– коефіцієнт перетворення

$$COP_{XM} = \frac{\dot{Q}_X}{N_e} = \frac{10}{3,34} = 2,99;$$

– ексергія потоку теплоти, підведеної у випарнику

$$E_{\dot{Q}_X} = \dot{Q}_X \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_X}\right) = 10 \cdot \left(1 - \frac{273}{263}\right) = -0,38 \text{ кВт};$$

– ексергія потоку теплоти, відведеної в конденсаторі в зоні охолодження

$$E_{\dot{Q}_{K1}} = \dot{Q}_{K1} \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{\bar{T}_{ox}}\right) = 2,67 \cdot \left(1 - \frac{273}{323}\right) = 0,413 \text{ кВт};$$

– ексергія потоку теплоти, відведеної в конденсаторі в зоні конденсації і переохолодження

$$E_{\dot{Q}_{K2}} = \dot{Q}_{K2} \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_K}\right) = 10,41 \cdot \left(1 - \frac{273}{308}\right) = 1,486 \text{ кВт};$$

– загальна ексергія потоку теплоти, відведеної в конденсаторі

$$E_{\dot{Q}_K} = E_{\dot{Q}_{K1}} + E_{\dot{Q}_{K2}} = 0,413 + 1,486 = 1,899 \text{ кВт};$$

– ексергія потоку продукту

$$E_P = E_{\dot{Q}_K} - E_{\dot{Q}_X} = 1,899 + 0,38 = 2,279 \text{ кВт};$$

– ексергія потоку палива

$$E_F = N_e = 3,34 \text{ кВт};$$

– ексергетична ефективність

$$\varepsilon_{XM} = \frac{E_P}{E_F} = \frac{2,279}{3,34} = 0,682;$$

– деструкція та втрати ексергії в циклі

$$E_D + E_L = E_F - E_P = 3,34 - 2,279 = 1,061 \text{ кВт};$$

– частка деструкції та втрат

$$y_{(D+L)} = 1 - \varepsilon_{XM} = 1 - 0,682 = 0,318.$$

2.5 Контрольні запитання та завдання до розділу 2

1. Зазначте принципові відмінності криогенних установок за призначенням.
2. Надайте порівняльний аналіз процесів дросельного й детандерного розширення газових середовищ.
3. Поясніть схему установки для вакуумного термостатування.
4. Запишіть рівняння, що характеризують стиснення й розширення ідеального газу в ізотермічних та ізоентропних процесах.
5. Наведіть схему та зображення процесів для установки термостатування за циклом Еріксона.
6. У чому полягає відмінність циклу Стірлінга від циклу Еріксона?
7. Поясніть схему та процеси для циклу криогенного охолодження газів.
8. У чому полягає технічне обмеження створення криозріджувача за схемою компресор–детандер?
9. Поясніть балансові рівняння для установки розділення газової суміші.
10. Обчисліть мінімальну роботу розділення газової суміші $O_2 + N_2$. Об'ємна частка азоту дорівнює 79 %, а температура навколишнього середовища $20^\circ C$.
11. Складіть формалізовану схему ексергетичних перетворень для системи термостатування на рисунку 2.3.
12. Для системи на рисунку 2.3 доведіть, що $\varepsilon = 1$.

3 ДРОСЕЛЬНІ ЦИКЛИ КРІОГЕННИХ УСТАНОВОК

3.1 Цикл високого тиску з одноразовим дроселюванням

3.1.1 Схема реалізації та процеси

Зазначений цикл був уперше реалізований Карлом фон Лінде, у техніці відомий як цикл Лінде. Принцип, на якому ґрунтується побудова цього циклу, розглянуто в розділі 2.2 для ідеального ізобарно-ізотермічного циклу, у якому детандер замінюють на дросельний пристрій. На рисунку 3.1 подано схему циклу Лінде.

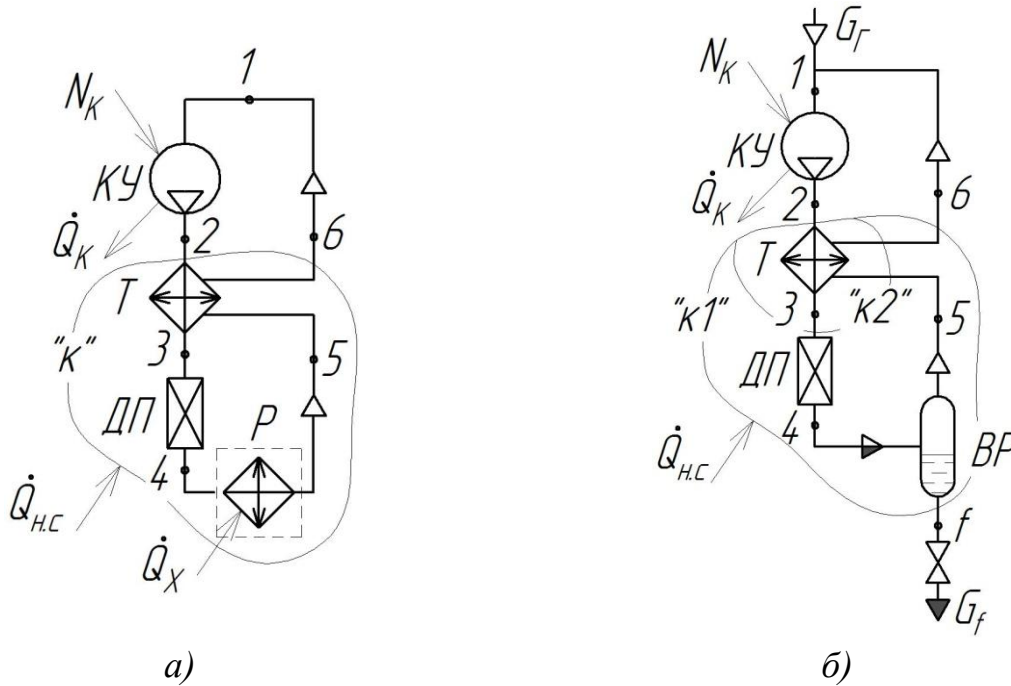


Рисунок 3.1 – Цикл високого тиску з одноразовим дроселюванням:

а) R-режим (рефрижераторний); б) L-режим (зріджувальний)

Умовні позначення: КУ – компресорна установка; Т – теплообмінник; ДП – дросельний пристрій; Р – рефрижератор (теплообмінник споживача холоду); ВР – віддільник рідини

На рисунку 3.2 подано зображення циклу в T, s - і e, h -діаграмах для сталого режиму роботи (рефрижераторного або зріджувального)

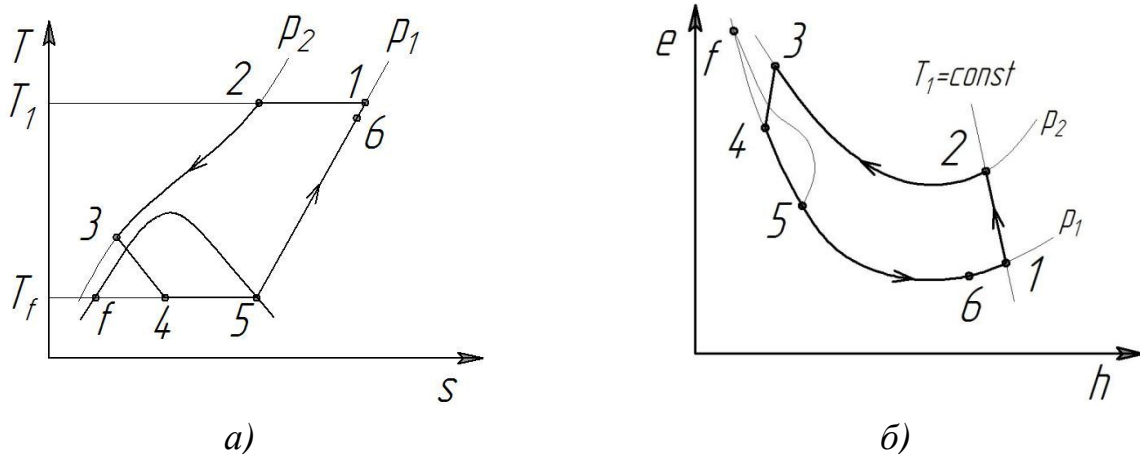


Рисунок 3.2 – Теоретичний цикл високого тиску з одноразовим дроселюванням:

а) у T, s -діаграмі; б) у e, h -діаграмі

Досягнення криогенного рівня температури, T_f , в установках у цій схемі забезпечується за рахунок принципу регенеративного теплообміну між потоком стиснутого газу (прямим потоком із тиском і потоком після дроселювання p_1). Застосування процесу безпосереднього дроселювання стиснутого газу за початкової температури T_1 дає лише незначне зменшення температури, проте поєднання дроселювання й регенеративного теплообміну забезпечує бажаний результат досягнення рівня температури в області насичення кріоагенту.

Для сталого рефрижераторного режиму роботи установки згідно з цим циклом має місце нижченаведена послідовність протікання всіх процесів. У компресорній установці за рахунок енергії, що підводиться від зовнішнього джерела, N_K , стискається газ від тиску p_1 до тиску p_2 . Для циклів високого тиску величина становить близько 150–250 бар, що вимагає застосування багатоступеневого стиснення. У теоретичному циклі процес стиснення розглядається як ізотермічний процес 1-2, за якого зовнішньому джерелу з охолоджувальним середовищем передається тепловий потік \dot{Q}_K у міжступеневому й кінцевому теплообмінниках компресорної установки.

Після охолодження в теплообміннику в інтервалі температур від T_2 до T_3 стиснутий газ дроселюється зі зменшенням температури до T_f і переходить до стану насиченої пари (точка 4). У рефрижераторі за рахунок теплового потоку \dot{Q}_X , відведеного від охолоджуваного середовища та тіл у термостатованому об'єкті відбувається кипіння рідкої фази кріоагенту, процес 4-5, до стану сухої насиченої пари. Реалізована в цьому процесі питома холодопродуктивність повинна відповідати різниці ентальпій ($h_5 - h_4$).

Кріоагент після рефрижератора у вигляді зворотного потоку нагрівається від стану 5 до стану 6 і повертається в компресорну установку. Отже, цикл замикається; водночас підігрівання від стану 6 до стану 1, що компенсує недорекуперацію зворотного потоку на теплому кінці теплообмінника, реалізується у всмоктувальній лінії компресора.

Для зріджувального режиму роботи криогенної установки згідно з цим циклом має місце сепарація рідкої фази кріоагенту у віддільнику рідини (стан f) і відведення рідини з масовою витратою G_f за межі установки.

Для підтримування сталого зріджувального режиму в установку підводять потік газоподібного кріоагенту G_T за рахунок всмоктувальної здатності компресора, водночас має забезпечуватися рівність $G_T = G_f$.

Необхідно відзначити одну особливість, що притаманна зріджувальному режиму: масова витрата зворотного потоку за рахунок виведення рідини з витратою G_f менша, ніж масова витрата прямого потоку, що пройшов через компресорну установку. Зазначений зв'язок масових витрат може бути репрезентований рівнянням

$$\dot{m}_{ze} = \dot{m}_{np} - G_f \quad (3.1)$$

або, якщо позначити частку рідини, що одержують із газоподібного потоку у вигляді виразу

$$X = G_f / \dot{m}_{np}, \quad (3.2)$$

то рівняння (3.1) зводять до вигляду

$$\dot{m}_{ze} = (1 - X) \cdot \dot{m}_{np}. \quad (3.3)$$

Величину G_f називають *продуктивністю криогенної установки за рідким продуктом*, а частку X – *коефіцієнтом зріджування циклу*.

3.1.2 Вихід на режим гранично досяжної регенерації теплоти

Графічна інтерпретація переходу криогенної системи від пускового стану до сталого режиму репрезентована у вигляді зображення послідовності процесів дроселювання та регенеративного теплообміну, рисунок 3.3.

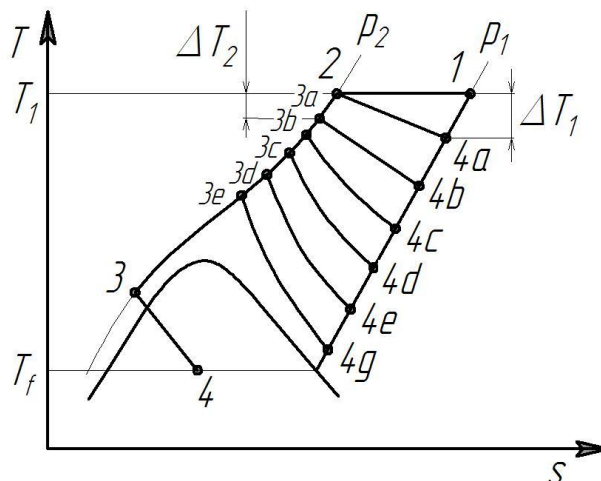


Рисунок 3.3 – Процес зміни умов дроселювання в пусковий період роботи криогенної установки

У початковий момент пускового періоду криогенної установки всі її елементи, зокрема й теплообмінник мають однакові температури, що дорівнюють температурі навколишнього середовища або наближаються до неї. Отже, дроселювання першої циркулюючої порції газу буде відповідати процесу по лінії $h_2 = \text{const}$, або на рисунку 3.3 процес 2-4a. У результаті дроселювання перша порція газу охолоджується на величину ΔT_1 і з температурою T_{4a} надходить у вигляді зворотного потоку до теплообмінника, підігріваючись у ньому до температури T_1 буде охолоджувати другу порцію газу, що надходить із компресора в стані, що відповідає точці 2.

Кінцевий стан другої порції газу прямого потоку після теплообмінника перед дроселюванням відповідає балансовому рівнянню (за умови виключення з розгляду недорекуперації зворотного потоку в теплообміннику)

$$h_2 - h_{3a} = h_1 - h_{4a},$$

і в результаті температура прямого потоку знижується до T_{3a} . Із зазначеного балансу також впливає, що зміна температури прямого та зворотного потоку підпорядковується нерівності

$$\Delta T_2 < \Delta T_1$$

з огляду на те, що теплоємність газу за умови більш високого тиску p_2 більша, ніж теплоємність у разі більш низького тиску p_1 .

Дроселювання другої порції газу, охолодженої до температури T_{3a} відбувається по лінії $3a-4b$, що призводить до одержання ще більш низької температури входу зворотного потоку в теплообмінник. Процес охолодження продовжується доти, доки температура не знизиться до мінімального значення T_f ; робоча речовина після дроселювання знаходиться вже у двофазному стані, а криогенна система виходить на усталений режим роботи зі сприйняттям теплового потоку \dot{Q}_x , що йде на процес пароутворення рідкої фази.

Граничний сталий стан у точці 3 залежить як від початкових параметрів газу, p_1 , p_2 , T_1 , так і від умов та інтенсивності теплонадходжень із навколишнього середовища й недосконалості теплообміну.

3.1.3 Питома холодопродуктивність циклу для рефрижераторного режиму

Для системи в межах контура «k» (рис. 3.1 a) рівняння енергетичного балансу має вигляд

$$\dot{Q}_x + \dot{Q}_{н.с} = H_6 - H_2, \quad (3.4)$$

або в питомих параметрах

$$q_x + q_{н.с} = h_6 - h_2, \quad (3.5)$$

де $q_{н.с} = \dot{Q}_{н.с} / \dot{m}_a$ – питома теплонадходження з навколишнього середовища, відносно масової витрати газу через компресор.

Позначимо величину недорекуперації теплоти для зворотного потоку на теплому кінці теплообмінника $q_{нр}$ і запишемо вираз для її визначення

$$q_{нр} = h_1 - h_6. \quad (3.6)$$

Отже, питома холодопродуктивність циклу на підставі (3.5) і (3.6) може бути визначена рівнянням

$$q_X = (h_1 - h_2) - q_{н.с} - q_{нр}. \quad (3.7)$$

Для ідеалізованих умов теплообміну між потоками й відсутності теплонадходжень із навколишнього середовища теоретичну питому холодопродуктивність визначають за формулою

$$(q_X)_T = h_1 - h_2 = \Delta h_T, \quad (3.8)$$

де величина Δh_T має назву *ізотермічний ефект дроселювання*.

Сума питомих величин $q_{н.с}$ і $q_{нр}$ являє собою втрату холодопродуктивності, як це впливає з порівняння рівнянь (3.7) і (3.8). Отже, можна записати

$$q_X = \Delta h_T - \sum q_{втр}, \quad (3.9)$$

де $\sum q_{втр} = q_{н.с} + q_{нр}$.

Знаючи величину питомої холодопродуктивності можна знайти стан газу перед дроселюванням для сталого режиму функціонування установки. Для ізобарного процесу пароутворення справедливо записати

$$q_X = h_5 - h_4, \quad (3.10)$$

а дроселювання характеризується процесом $h_4 = h_3$, тоді одержують

$$h_3 = h_5 - q_X. \quad (3.11)$$

Рівняння (3.11) показує, що стан у точці 3 залежить від втрат холодопродуктивності.

На підставі аналізу процесів у циклі, що розглядається, можна зробити нижченаведені висновки:

- у процесі ізотермічного стиснення реального газу створюється потенційна можливість охолодження робочої речовини за умови повернення його до початкового тиску;

- дросельний пристрій не створює холодопродуктивності, а лише забезпечує її реалізацію;

- регенерація теплоти між прямим і зворотним потоком у теплообміннику дозволяє перенести ізотермічний ефект дроселювання на більш низький температурний рівень;

- за умови рівності $\Delta h_T = \sum q_{втр}$ криогенна установка характеризується нульовою холодопродуктивністю, тобто енергоспоживання в компресорній установці витрачається лише на компенсацію втрат без створення корисної

холодопродуктивності. Зазначеній рівності відповідає тиск стиснутого кріоагенту у інтервалі 4–6 МПа.

3.1.4 Коефіцієнт зріджування

Для знаходження розрахункової залежності для коефіцієнта зріджування розглянемо частину системи в межах контура «k1» на рисунку 3.1 б.

Відповідно до енергетичного балансу у формі першого закону термодинаміки для поточних систем можна записати

$$\dot{Q}_{н.с} = H_6 - H_f - H_2, \quad (3.12)$$

де H_6 , H_f , H_2 – повні ентальпії потоків, що перетинають межі виділеної системи.

Рівняння (3.12) у питомих величинах і з урахуванням виразів (3.1)–(3.3) має вигляд

$$q_{н.с} = (1 - X) \cdot h_6 + X \cdot h_f - h_2, \quad (3.13)$$

звідси одержують

$$X = \frac{h_6 - h_2 - q_{н.с}}{h_6 - h_f},$$

або після підстановки рівняння (3.6)

$$X = \frac{h_1 - h_2 - q_{н.с} - q_{нр}}{h_1 - h_f - q_{нр}}. \quad (3.14)$$

Чисельник рівняння (3.14) являє собою питому холодопродуктивність циклу, а знаменник – теплоту, яку необхідно відвести від 1 кг кріоагенту, щоб його перевести з газоподібного стану 1 у стан рідини f за умов початкового (вихідного) тиску. Графічно, величина коефіцієнта зріджування відповідає відношенню площі над процесом 4-5 до площі під ізобаричним процесом зріджування 1-5- f .

Для визначення стану кріоагенту в точці 3 не можна використовувати рівність (3.11), тому що вона ґрунтується на умові, що в процесах 1-2 і 4-5 має місце рівність масових витрат кріоагенту. У зріджувальному режимі процес 4-5 взагалі не є термодинамічним, а процесом механічного розділення фаз двофазного потоку. У цьому разі визначення стану кріоагенту в точці 3 може бути виконано на базі енергобалансу системи в межах контура «k2» (рис. 3.1 б). Цей контур виділяє теплообмінник з усієї системи і припустимо, що все теплонадходження до системи з навколишнього середовища зосереджене в теплообміннику, тобто

$$\dot{Q}_{н.с, tot} = \dot{Q}_{н.с}^T.$$

Зазначене рівняння енергобалансу для теплообмінника записують у вигляді

$$\dot{Q}_{н.с}^T = (H_3 - H_2) + (H_6 - H_5), \quad (3.15)$$

або

$$\dot{m}_a \cdot q_{н.с}^T = \dot{m}_a \cdot (h_3 - h_2) + (\dot{m}_a - G_f) \cdot (h_6 - h_5). \quad (3.16)$$

Після ділення членів рівняння (3.16) на \dot{m}_a одержують

$$q_{н.с}^T = (h_3 - h_2) + (1 - X) \cdot (h_6 - h_5)$$

звідси

$$h_3 = h_2 - (1 - X) \cdot (h_6 - h_5) + q_{н.с}^T. \quad (3.17)$$

3.1.5 Термодинамічний розрахунок кріорефрижератора, що працює за циклом К. Лінде

Для схеми кріорефрижератора (рис. 3.1 а) як вихідні дані задають:

- робочу речовину циклу (кріоагент);
- холодопродуктивність термостатованого об'єкта, \dot{Q}_X ;
- початковий і кінцевий тиск кріоагенту, p_1, p_2 ;
- початкову температуру кріоагенту, T_1 ;
- питомих теплонадходження з навколишнього середовища, $q_{н.с}$;
- температурний інтервал недорекуперації теплоти за зворотним потоком, $(T_1 - T_6)$.

На основі побудови циклу у T,s -діаграмі визначають значення питомих ентальпій та ентропій у вузлових точках циклу.

За допомогою рівняння (3.7) обчислюють питому холодопродуктивність циклу, а на основі залежності (3.11) – величину питомої ентальпії в стані точки 3.

Для розрахунку повних навантажень на обладнання за рівнянням (2.6) визначають масову витрату кріоагенту в контурі його циркуляції.

Теплове навантаження на теплообмінник обчислюють за допомогою залежності

$$\dot{Q}_T = \dot{m}_a \cdot q_T, \quad (3.18)$$

де $q_T = h_2 - h_3$ – питомих теплове навантаження на теплообмінник.

Тепловий потік, що відводиться у процесі стиснення в компресорі

$$\dot{Q}_K = \dot{m}_a \cdot q_K, \quad (3.19)$$

де $q_K = T_1 \cdot (s_1 - s_2)$ – питомий тепловий потік під час протікання ізотермічного процесу стиснення кріоагенту в компресорній установці.

Під час розрахунку споживаної потужності компресора використовують величини ізотермічного та механічного ККД компресорів, $\eta_{із}^k, \eta_{мех}^k$ [15]

$$N_e = \frac{\dot{m}_a \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\eta_{із}^k \cdot \eta_{мех}^k}, \quad (3.20)$$

де R – газова стала для обраного кріоагенту.

Оцінювання енергетичної ефективності циклу виконують методом розрахунку коефіцієнта перетворення (холодильного коефіцієнта)

$$COP = \frac{\dot{Q}_X}{N_e}. \quad (3.21)$$

Ступінь термодинамічної досконалості циклу являє собою відношення

$$\eta_{ТД} = N_{\min} / N_e, \quad (3.22)$$

де $N_{\min} = \dot{m}_a \cdot l_{\min}$ – потужність, розрахована за мінімальною роботою ідеального циклу термостатування (рівняння (2.11)).

Уточнений розрахунок цього циклу виконують з урахуванням газодинамічних опорів за прямим Δp_{np} і зворотним $\Delta p_{зв}$ потоками.

Рекомендовані значення:

$$\Delta p_{np} = 100\text{--}300 \text{ кПа};$$

$$\Delta p_{зв} = 20\text{--}40 \text{ кПа}.$$

3.1.6 Термодинамічний розрахунок кріозріджувача, що працює за циклом К. Лінде

Для схеми кріозріджувача (рис. 3.1 б) як вихідні дані розглядають такі величини:

– робочу речовину, яку необхідно перевести з газоподібного до рідкого стану;

- продуктивність установки за рідким продуктом, G_f ;
- початковий і кінцевий тиск робочої речовини, p_1, p_2 ;
- початкову температуру робочої речовини, T_1 ;
- величину питомого теплонадходження з навколишнього середовища, $q_{н.с}$;
- температурний інтервал недорекуперації теплоти за зворотним потоком, $(T_1 - T_6)$.

Як і для рефрижераторного режиму виконують побудову циклу в T,s -діаграмі та знаходять значення питомих ентальпій та ентропій у вузлових точках циклу, зокрема точку f .

Далі за рівнянням (3.14) визначають величину коефіцієнта зріджування, а за рівнянням (3.17) – значення питомої ентальпії в стані точки 3 .

Для розрахунку повних навантажень на обладнання визначають масову витрату кріоагенту прямого потоку

$$\dot{m}_a = \dot{m}_{np} = \frac{G_f}{X}. \quad (3.23)$$

Під час розрахунку питомі теплові навантаження в процесах 1-2 і 2-3 зазвичай відносять до 1 кг прямого потоку, звідки одержують

$$\dot{Q}_T = \dot{m}_a \cdot q_T; \quad (3.24)$$

$$\dot{Q}_K = \dot{m}_a \cdot q_K, \quad (3.25)$$

де $q_T = h_2 - h_3$ – питома теплове навантаження на теплообмінник із боку прямого потоку;

$q_K = T_1 \cdot (s_1 - s_2)$ – питомий тепловий потік під час проходження ізотермічного процесу стиснення кріоагенту у компресорній установці.

Розрахунок споживаної потужності компресора виконують аналогічно до рефрижераторного режиму роботи, а саме – з використанням методу ККД та рівняння (3.20).

Оцінювання енергетичної ефективності циклу здійснюють за значенням величини питомої витрати енергії, що витрачається на одержання рідкого продукту, параметр l_0

$$l_0 = \frac{N_e}{G_f}. \quad (3.26)$$

Ступінь термодинамічної досконалості циклу оцінюють методом порівняння питомих робіт ідеального та реального циклів зріджування

$$\eta_{ТД} = \frac{l_{\min}}{l_{\delta}}, \quad (3.27)$$

де l_{\min} визначають за допомогою рівняння (2.17), а питому роботу реального циклу за виразом

$$l_{\delta} = \frac{N_e}{\dot{m}_a}. \quad (3.28)$$

Уточнений розрахунок циклу зріджування виконують з урахуванням газодинамічних опорів потоків, а також, витрат енергії на функціонування допоміжного обладнання компресорної установки.

3.1.7 Оцінювання перетворень енергії в криогенній установці, що працює за циклом К. Лінде

Залежно від режиму роботи криогенної установки, показники енергоперетворень і розрахункові рівняння для них подають у вигляді двох блоків, наведених нижче.

Рефрижераторний режим R-режим

Коефіцієнт перетворення

$$COP = \dot{Q}_x / N_e$$

Ступінь термодинамічної досконалості

$$\eta_{ТД} = l_{\min} / l_e$$

Ексергетична ефективність (ККД)

$$\varepsilon_{ex} = E_p / E_f$$

Зріджувальний режим L-режим

Питома витрата енергії на отримання 1 кг рідини з газу

$$l_0 = N_e / G_f = l_e / X$$

Ступінь термодинамічної досконалості

$$\eta_{ТД} = l_{\min} / l_e$$

Ексергетична ефективність (ККД)

$$\varepsilon_{ex} = E_p / E_f$$

Під час розрахунку цих показників величини \dot{Q}_x і G_f є заданими.

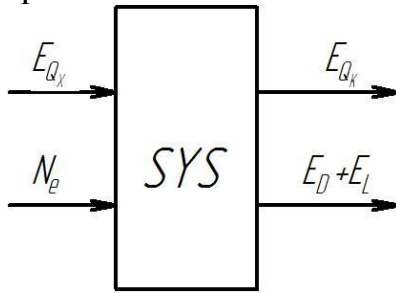
Визначення ефективної питомої роботи, і потужності виконують за допомогою рівнянь, наведених у розділах 3.1.5 і 3.1.6. Розрахунок мінімальної питомої роботи для ідеальних циклів поданий у розділі 2. Для схемних рішень циклу К. Лінде з урахуванням позначень на рисунках 3.1 а і 3.1 б:

$$l_{\min} = (T_1 - T_f) \cdot (s_1 - s_2)$$

$$l_{\min} = T_1 \cdot (s_1 - s_2) - (h_1 - h_f)$$

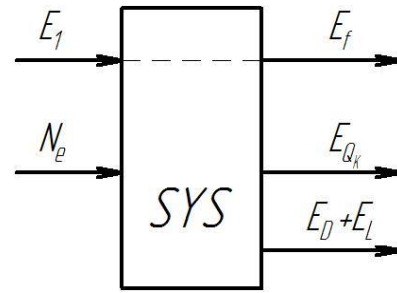
Для розрахунку ексергії потоків палива та продукту, подані формалізовані

схеми й рівняння:



$$E_F = N_e;$$

$$E_P = E_{\dot{Q}_x} - E_{\dot{Q}_x}$$



$$E_F = N_e;$$

$$E_P = (E_f - E_1) + E_{\dot{Q}_x}$$

Продукт розглядають як транзит $E_f > E_1$, тому що $e_f > e_1$ відповідно до теплоти від T_f до T_1 . e, h -діаграми на рисунку 3.2.

Нижче подано приклад розрахунку показників енергоефективності для таких вихідних даних:

кріоагент – азот (R728); $p_1 = 1 \text{ бар}$; $p_2 = 200 \text{ бар}$; $T_1 = 300 \text{ K}$; $T_f = 77 \text{ K}$; $q_{н.с} = 5 \text{ кДж/кг}$; $\Delta t_{HP} = 5 \text{ K}$; $\eta_{is} = 0,6$; $T_{н.с} = 273 \text{ K}$; $p_{н.с} = 1 \text{ бар}$

$$\dot{Q}_x = 1 \text{ кВт}$$

$$G_f = 15 \text{ кг/год}$$

Із діаграми для R728 знаходять:

Точки стану	н. с	1	2	б	f
h , кДж / моль	7 950	8 700	7 800	8 560	-3400
s , кДж / (моль · K)	189,5	192	144	–	80

$$\begin{aligned} q_x &= h_1 - h_2 - q_{н.с} - q_{HP} = \\ &= 8700 - 7800 - 28 \cdot 5 - (8700 - 8560) = \\ &= 620 \text{ кДж / моль} = 22,143 \text{ кДж / кг}; \\ \dot{m}_a &= \dot{Q}_x / q_x = 1 / 22,143 = 0,04516 \text{ кг / с}; \\ \dot{Q}_k &= \dot{m}_a \cdot R \cdot T_1 \cdot (s_1 - s_2) = \\ &= 0,04516 \cdot 0,2969 \cdot 300 \cdot (192 - 144) / 28 = \\ &= 23,226 \text{ кВт}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} l_e &= R \cdot T_1 \cdot \ln(p_2 / p_1) / (\eta_{is} \cdot \eta_{мех}) = \\ &= 0,2969 \cdot 300 \cdot \ln(200) / (0,6 \cdot 0,9) = \\ &= 873,928 \text{ кДж / кг}; \end{aligned}$$

$$N_e = \dot{m}_a \cdot l_e = 0,04516 \cdot 873,928 = 39,467 \text{ кВт};$$

$$X = \frac{q_x}{h_1 - h_f - q_{HP}} = \frac{620}{8700 + 3400 - 140} = 0,0518;$$

$$\dot{m}_a = \frac{G_f}{X} = \frac{15}{3600 \cdot 0,0518} = 0,0802 \text{ кг / с};$$

$$l_e = 873,928 \text{ кДж / кг (як і для R-режиму)}$$

$$N_e = \dot{m}_a \cdot l_e = 0,0802 \cdot 873,928 = 70,13 \text{ кВт};$$

$$l_0 = \frac{l_e}{X} = \frac{873,928}{0,0518} = 16871,2 \text{ кДж / кг};$$

$$l_0 = \frac{16871,2}{3600} = 4,686 \frac{\text{кВт} \cdot \text{год}}{\text{кг}};$$

$$\boxed{COP_e = 1 / 39,467 = 0,02853};$$

$$l_{\min} = (300 - 77) \cdot (192 - 144) / 28 =$$

$$= 382,285 \text{ кДж / кг};$$

$$\boxed{\eta_{ТД} = \frac{382,285}{873,928} = 0,437};$$

$$E_{\dot{Q}_x} = 1 \cdot \left(1 - \frac{273}{77}\right) = -2,545 \text{ кВт};$$

$$E_{\dot{Q}_k} = 23,226 \cdot \left(1 - \frac{273}{300}\right) = 2,09 \text{ кВт};$$

$$E_p = 2,09 - (-2,545) = 4,635 \text{ кВт};$$

$$E_F = 39,467 \text{ кВт};$$

$$\boxed{\varepsilon_{ex} = \frac{4,635}{39,467} = 0,117};$$

$$E_D + E_L = E_F - E_p = 34,832 \text{ кВт};$$

$$y_{D+L} = 1 - \varepsilon_{ex} = 1 - 0,117 = 0,883.$$

$$l_{\min} = 300 \cdot (192 - 144) - (8700 + 3400) =$$

$$= 2300 \text{ кДж / моль} = 82,143 \text{ кДж / кг};$$

$$\boxed{\eta_{ТД} = \frac{82,143}{873,928} = 0,094};$$

$$E_1 = G_f \cdot \left[(h_1 - h_{h.c}) - T_{h.c} \cdot (s_1 - s_{h.c}) \right] =$$

$$= \frac{15}{3600 \cdot 28} \cdot \left[(8700 - 7950) - \right.$$

$$\left. - 273 \cdot (192 - 189,5) \right] = 0,01 \text{ кВт};$$

$$E_f = G_f \cdot \left[(h_f - h_{h.c}) - T_{h.c} \cdot (s_f - s_{h.c}) \right] =$$

$$= \frac{15}{3600 \cdot 28} \cdot \left[(-3400 - 7950) - \right.$$

$$\left. - 273 \cdot (80 - 189,5) \right] = 2,759 \text{ кВт};$$

$$\dot{Q}_k = \dot{m}_a \cdot T_1 \cdot (s_1 - s_2) =$$

$$= 0,0802 \cdot 300 \cdot (192 - 144) / 28 = 41,246 \text{ кВт};$$

$$E_{\dot{Q}_k} = \dot{Q}_k \cdot \left(1 - \frac{T_{h.c}}{T_1}\right) =$$

$$= 41,246 \cdot \left(1 - \frac{273}{300}\right) = 3,712 \text{ кВт};$$

$$E_p = 2,759 - 0,01 + 3,712 = 6,461 \text{ кВт};$$

$$E_F = 70,13 \text{ кВт};$$

$$\boxed{\varepsilon_{ex} = \frac{6,461}{70,13} = 0,092};$$

$$E_D + E_L = E_F - E_p =$$

$$= 70,13 - 6,461 = 63,669 \text{ кВт};$$

$$y_{D+L} = 1 - \varepsilon_{ex} = 1 - 0,092 = 0,908.$$

На підставі одержаних показників можемо зробити висновок, що порівняння енергоефективності для різних режимів коректне лише за величиною ексергетичної ефективності.

3.2 Цикл високого тиску з одноразовим дроселюванням і зовнішнім попереднім охолодженням

3.2.1 Причини переходу до схем із зовнішнім охолодженням прямого потоку

Витратні та енергетичні характеристики циклу з простим дроселюванням можна значно поліпшити за рахунок зниження температури стиснутого газу після компресора методом поєднання регенеративного теплообміну зі зворотним потоком та охолодження кріоагенту зовнішнім холодоносієм у додатковому теплообміннику.

Уведення зовнішнього попереднього охолодження може забезпечувати два функціональні завдання в криогенній установці:

- збільшити дросель-ефект Δh_T для речовин у яких температура інверсії вище за температуру ізотермічного стиснення (повітря, O_2 , N_2 тощо);
- забезпечити додатне значення Δh_T для речовин у яких температура інверсії нижча від температури ізотермічного стиснення (Ne , H_2 і He).

Зазначене попереднє охолодження можна здійснити будь-яким зовнішнім холодильним або криогенним циклом. Додатковий теплообмінник, уведений до структури криогенної установки, зазвичай виконує функцію випарника для зовнішньої охолоджувальної системи. Кількість ступенів зовнішнього попереднього охолодження залежить від рівня температури інверсії, і для Ne , H_2 і He можна отримати додатній дросель-ефект лише з використанням декількох ступенів попереднього охолодження, наприклад, для гелію не менше двох.

Уведення теплообмінника із зовнішнім охолоджувальним середовищем у циклі К. Лінде вимагає нового рішення щодо розміщення (основного) теплообмінника. Із метою виключення значної недорекуперації регенеративний теплообмінник не повинен встановлюватися після випарника. Установлення випарника після регенеративного теплообмінника вимагатиме застосування більш низькотемпературної зовнішньої охолоджувальної системи з відповідним підвищеним рівнем енергетичних витрат. Компромісним рішенням для схеми циклу з одним ступенем зовнішнього попереднього охолодження є розділення регенеративного теплообміну на дві частини

3.2.2 Схеми реалізації циклу

На рисунку 3.4 зображено розглянутий цикл криогенної установки з одним ступенем попереднього охолодження.

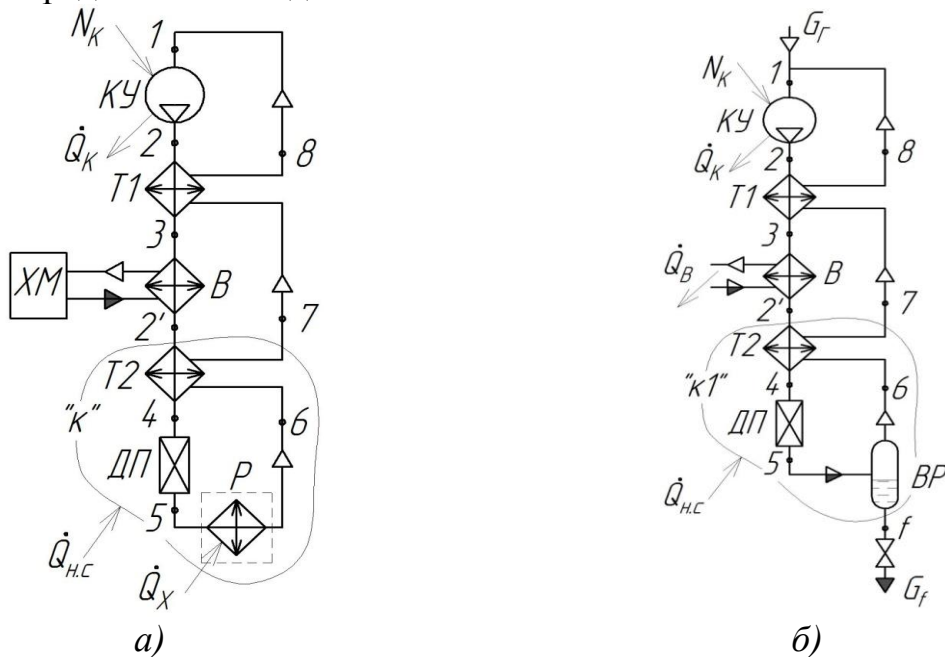


Рисунок 3.4 – Дросельний цикл з одним ступенем зовнішнього попереднього охолодження:

а) рефрижераторний режим; б) зріджувальний режим

Умовні позначення: КУ – компресорна установка; T1, T2 – секції регенеративного теплообмінника; В – випарник; ХМ – холодильна машина; ДП – дросельний пристрій; Р – рефрижератор; ВР – віддільник рідини

На рисунку 3.5 подано зображення теоретичного циклу в T, s -координатах.

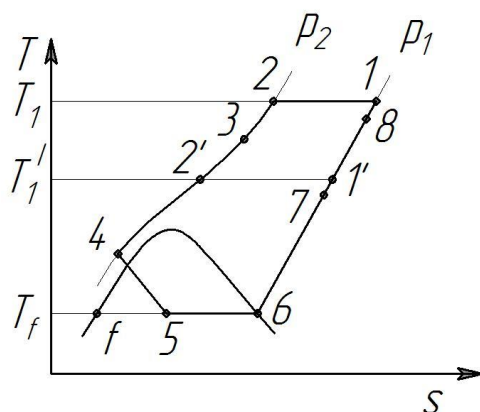


Рисунок 3.5 – Дросельний цикл з одним ступенем зовнішнього попереднього охолодження в T, s -діаграмі

Як впливає із рисунків 3.4 і 3.5, стиснутий газ після охолодження у верхній секції регенеративного теплообмінника $T1$ надходить до випарника холодильної машини, з якого він виходить з температурою $T_2 = T_1$. Отже, теплота стиснутого газу у процесі $3-2'$ йде на випаровування холодоагенту в холодильній машині. Подальше охолодження кріоагенту відбувається в нижній секції теплообмінника $T2$. Після дроселювання рідка фаза кріоагенту або кипить у рефрижераторі, або сепарується у віддільнику рідини й виводиться споживачеві залежно від режиму роботи установки.

Зворотний потік проходить послідовно секції теплообмінника й надходить на всмоктування в компресор. Масова витрата зворотного потоку для зріджувального режиму зменшується порівняно з прямим потоком на величину продуктивності установки за рідким продуктом G_f . Компенсація зазначеної витрати відбувається на всмоктуванні в компресор методом надходження потоку кріоагенту в газоподібному стані G_r , що дорівнює G_f .

У рефрижераторному режимі корисна холодопродуктивність забезпечується за рахунок процесу фазового переходу в рефрижераторі, процес 5-6.

Схема циклу з двома ступенями попереднього охолодження зображена на рисунку 3.6.

Застосування декількох рівнів попереднього охолодження характерне для кріогенних речовин із дуже низькою температурою конденсації, а саме для водню та гелію. У поданій на рисунку 3.6 схемі, зріджування водню забезпечується за рахунок використання як зовнішнього охолоджуючого середовища рідкого азоту, що подається від відповідної установки у випарники (ванни) $B1$ і $B2$. Процес кипіння азоту у випарник відбувається за різних температур за рахунок підтримання у $B2$ меншого тиску за допомогою вакуум-насоса. Холодна пара азоту циркулює через відповідні порожнини теплообмінників $T1$ і $T2$, що дозволяє більш інтенсивно охолоджувати прямий потік водню в зазначених теплообмінниках.

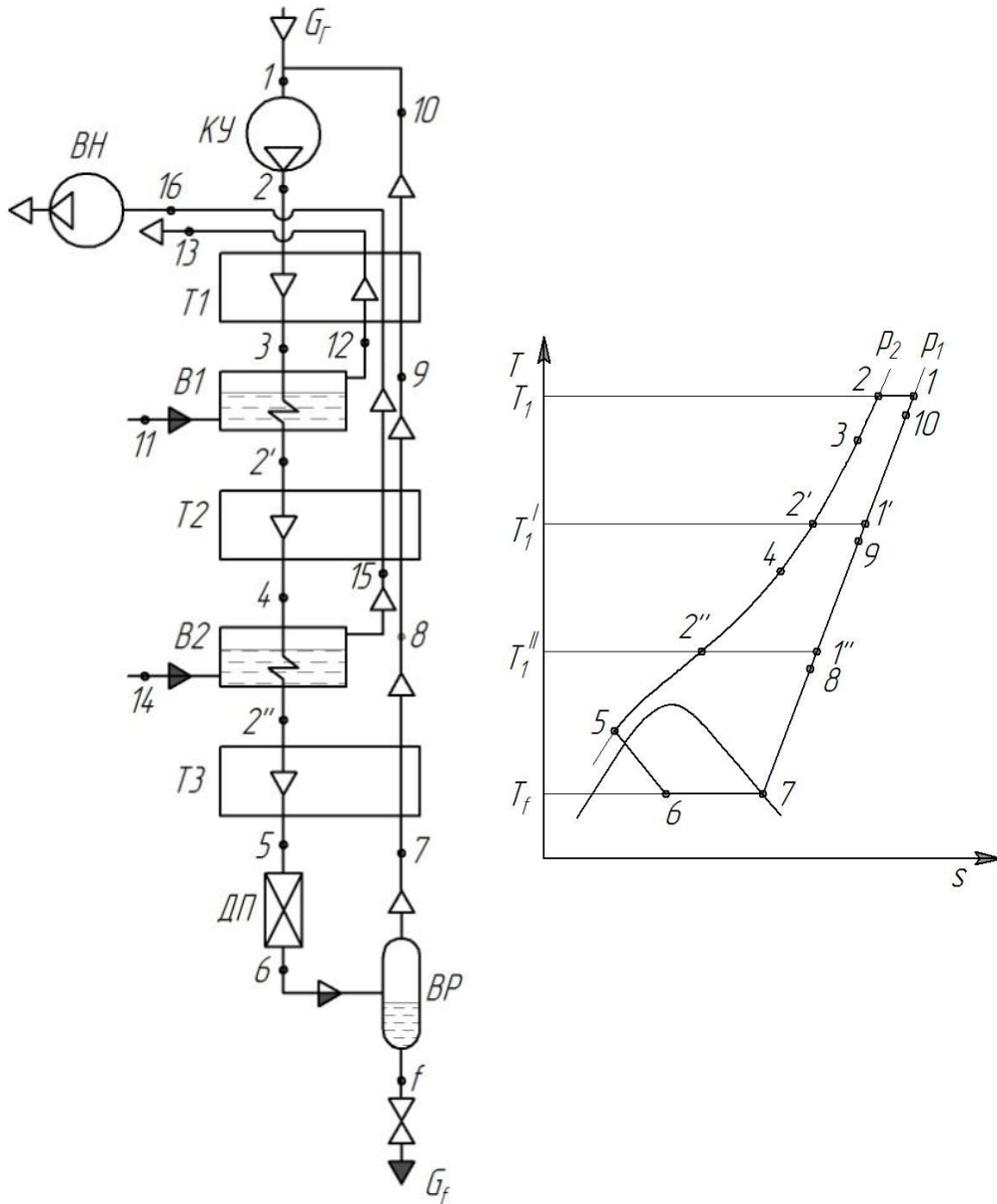


Рисунок 3.6 – Установа та цикл зріджування водню з двома рівнями попереднього охолодження

Умовні позначення: КУ – компресорна установа;

T1, T2, T3 – теплообмінники; B1, B2 – випарники рідкого азоту;

ДП – дросельний пристрій; ВР – віддільник рідини; ВН – вакуум-насос

3.2.3 Питома холодопродуктивність циклу для рефрижераторного режиму

Для системи в межах контура «к» (рис. 3.4 а) рівняння енергетичного балансу має такий вигляд:

$$\dot{Q}_X + \dot{Q}_{н.с}^{T2} = H_7 - H_2, \quad (3.29)$$

або переходячи до питомих параметрів

$$q_X + q_{н.с}^{T2} = h_7 - h_2,$$

де $q_{н.с}^{T2} = \frac{\dot{Q}_{н.с}^{T2}}{\dot{m}_a}$ – питоме теплонадходження з навколишнього середовища, що припадає на низькотемпературну частину установки (дросельний ступінь) і віднесений за індексацією до теплообмінника $T2$.

Зазначене теплонадходження є частиною загального теплонадходження з навколишнього середовища, $\dot{Q}_{н.с}^{tot}$

$$q_{н.с}^{tot} = \frac{\dot{Q}_{н.с}^{tot}}{\dot{m}_a} = q_{н.с}^{T1} + q_{н.с}^B + q_{н.с}^{T2}.$$

Величини $q_{н.с}^{T1}$ і $q_{н.с}^B$ – відповідно питомі теплонадходження з навколишнього середовища, віднесені до теплообмінника $T1$ і випарника B . Під час розрахунків у першому наближенні зазвичай задаються рівністю величин зазначених складових, або з деяким збільшенням пропорції для $q_{н.с}^{T2}$.

Для теплообмінника $T2$ матиме місце недорекуперація за зворотнім потоком

$$q_{нр}^{T2} = h_1 - h_7.$$

Питома холодопродуктивність з урахуванням недорекуперації

$$q_X = (h_1 - h_2) - q_{н.с}^{T2} - q_{нр}^{T2}. \quad (3.30)$$

Зважаючи на те що $h_1 - h_2 > h_1 - h_2$, а $q_{н.с}^{tot} + q_{нр}^{T1} > q_{н.с}^{T2} + q_{нр}^{T2}$, питома холодопродуктивність циклу із зовнішнім попереднім охолодженням більша, ніж для циклу з простим дреселюванням К. Лінде.

3.2.4 Коефіцієнт зріджування

Відповідно до енергетичного балансу для системи в межах контура « $k1$ », рисунок 3.4 б

$$\dot{Q}_{н.с}^{T2} = H_7 + H_f - H_2, \quad (3.31)$$

і переходячи до питомих величин

$$q_{н.с}^{T2} = (1 - X) \cdot h_7 + X \cdot h_f - h_2.$$

З урахуванням виразу для недорекуперації для теплообмінника $T2$

$$q_{нр}^{T2} = h_1 - h_7,$$

одержують розрахунковий вираз для коефіцієнта зріджування розглянутого циклу

$$X = \frac{(h_{1'} - h_{2'}) - q_{н.с}^{T2} - q_{нр}^{T2}}{h_{1'} - h_f - q_{нр}^{T2}}. \quad (3.32)$$

Як і для циклу К. Лінде, чисельник виразу для коефіцієнта зріджування є питомою холодопродуктивністю циклу, а знаменник – питомою теплотою процесу ізобарного охолодження кріоагенту зі стану $1'$ у стан рідкої фази у разі тиску p_1 (стан f). Порівняння із циклом Лінде вказує на істотне збільшення коефіцієнта зріджування під час уведення попереднього охолодження за рахунок зростання величини в чисельнику та зменшення в знаменнику рівняння (3.32).

Для заданої продуктивності установки за рідким продуктом після обчислення коефіцієнта зріджування визначають необхідну масову витрату кріоагенту за прямим потоком

$$\dot{m}_a = \frac{G_f}{X}.$$

3.2.5 Теплове навантаження на випарник

Для випарника кріогенної установки, що працює в будь-якому режимі, записують енергетичний баланс у вигляді

$$\dot{Q}_{н.с}^B - \dot{Q}_B = H_{2'} - H_3,$$

або в питомих величинах, що належать до масової витрати кріоагенту, який циркулює через компресор

$$q_B = (h_3 - h_{2'}) + q_{н.с}^B.$$

Для знаходження ентальпії в стані точки 3 для рефрижераторного режиму роботи записують рівняння енергетичного балансу безпосередньо для теплообмінника $T1$ відповідно до схеми на рисунку 3.7.

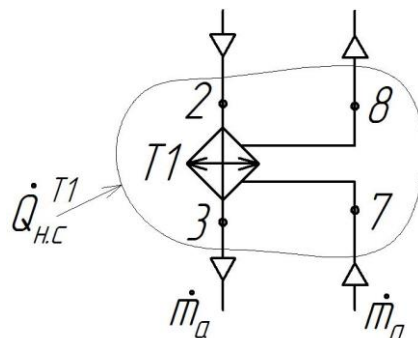


Рисунок 3.7 – До розрахунку стану кріоагенту на вході у випарник (режим роботи – рефрижераторний)

$$\dot{Q}_{н.с}^{T1} = (H_3 - H_2) + (H_8 - H_7). \quad (3.35)$$

Після переходу до питомих величин

$$q_{н.с}^{T1} = (h_3 - h_2) + (h_8 - h_7). \quad (3.36)$$

З урахуванням недорекуперації на теплообмінниках $T1$ і $T2$

$$\begin{aligned} q_{нр}^{T1} &= h_1 - h_8; \\ q_{нр}^{T2} &= h_{1'} - h_7, \end{aligned}$$

рівняння (3.36) набирає вигляду

$$h_3 = h_2 - (h_1 - h_{1'}) + q_{нр}^{T1} - q_{нр}^{T2} + q_{н.с}^{T1}. \quad (3.37)$$

Теплове навантаження на випарник кріогенної установки є необхідною холодопродуктивністю холодильної машини, що забезпечує попереднє охолодження та може бути розрахована за рівнянням

$$\dot{Q}_B = \dot{m}_a \cdot \left[(h_{1'} - h_{2'}) - (h_1 - h_2) + (q_{н.с}^{T1} + q_{н.с}^B) - (q_{нр}^{T2} - q_{нр}^{T1}) \right],$$

або з урахуванням виразу для $\dot{m}_a = \dot{Q}_X / q_X$

$$\dot{Q}_B = \dot{Q}_X \cdot \frac{(h_{1'} - h_{2'}) - (h_1 - h_2) + (q_{н.с}^{T1} + q_{н.с}^B) - (q_{нр}^{T2} - q_{нр}^{T1})}{(h_{1'} - h_{2'}) - q_{н.с}^{T2} - q_{нр}^{T2}}. \quad (3.38)$$

Із метою повнішого використання резерву холоду, що створюється холодильною машиною, потік холодоагенту після випарника спрямовують до теплообмінника $T1$, рисунок 3.8.

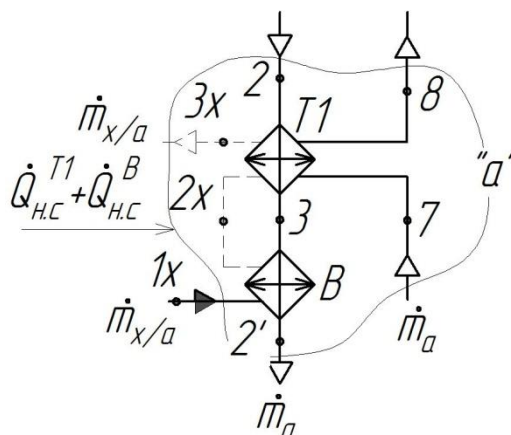


Рисунок 3.8 – Використання перегрівання холодоагенту в теплообміннику $T1$

Енергетичний баланс системи в межах контура «а», рисунок 3.8, записують у вигляді

$$\dot{Q}_{н.с}^{T1} + Q_{н.с}^B = (H_{2'} - H_2) + (H_8 - H_7) + (H_{3X} - H_{1X}). \quad (3.39)$$

Розв'язання рівняння (3.39) відносно масової витрати холодоагенту

$$\dot{m}_{x/a} = \dot{m}_a \cdot \frac{(h_2 - h_{2'}) + (h_7 - h_8) + q_{н.с}^{T1} + q_{н.с}^B}{h_{3X} - h_{1X}},$$

або з урахуванням недорекуперації в теплообмінниках T1 і T2

$$\dot{m}_{x/a} = \dot{m}_a \cdot \frac{(h_{1'} - h_{2'}) + (h_1 - h_2) + (q_{н.с}^{T1} + q_{н.с}^B) - (q_{нр}^{T2} - q_{нр}^{T1})}{h_{3X} - h_{1X}}. \quad (3.40)$$

Під час роботи криогенної установки в зріджувальному режимі рівняння (3.35)–(3.40) вимагають відповідного коригування з урахуванням зменшення масової витрати зворотного потоку. Так, наприклад, для розрахунку ентальпії в стані точки 3 розрахункова схема видозмінюється, як це показано на рисунку 3.9.

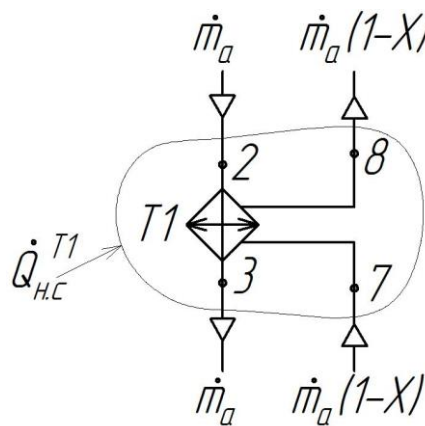


Рисунок 3.9 – До розрахунку стану криоагенту на вході у випарник (режим роботи – зріджувальний)

Відповідно до поданої схеми рівняння енергетичного балансу в питомих величинах матиме вигляд

$$q_{н.с}^{T1} = (h_3 - h_2) + (1 - X) \cdot (h_8 - h_7) \quad (3.41)$$

звідси

$$h_3 = h_2 - (1 - X) \cdot (h_8 - h_7) + q_{н.с}^{T1}. \quad (3.42)$$

Теплове навантаження на випарник

$$\dot{Q}_B = \dot{m}_a \cdot \left\{ (h_2 - h_{2'}) + (1 - X) \cdot \left[(h_{1'} - h_1) + q_{н.с}^{T1} - (q_{нр}^{T2} - q_{нр}^{T1}) + q_{н.с}^B \right] \right\},$$

або з урахуванням виразу для $\dot{m}_a = G_f / X$

$$\dot{Q}_B = G_f \cdot \frac{(h_2 - h_{2'}) + (1 - X) \cdot \left[(h_{1'} - h_1) + q_{н.с}^{T1} - (q_{нр}^{T2} - q_{нр}^{T1}) + q_{н.с}^B \right]}{X}. \quad (3.43)$$

3.2.6 Теплові навантаження на регенеративні теплообмінники

Загальні рівняння для теплових навантажень на теплообмінники $T1$ і $T2$ записують у вигляді

$$\dot{Q}_{T1} = \dot{m}_a \cdot q_{T1};$$

$$\dot{Q}_{T2} = \dot{m}_a \cdot q_{T2},$$

а питомі теплові навантаження

$$q_{T1} = h_2 - h_3;$$

$$q_{T2} = h_{2'} - h_4.$$

Отже, для розрахунку теплових навантажень на теплообмінники, що розглядаються, необхідно знати стан кріоагенту в точках 3 і 4.

У розділі 3.2.5 подано вирази для розрахунку цих величин, рівняння (3.37) і (3.42).

Для визначення ентальпії в точці 4 складають розрахункові схеми, аналогічні рисункам 3.7 і 3.9, і на основі відповідних енергобалансів виводять такі залежності:

– для рефрижераторного режиму

$$h_4 = h_6 - (h_{1'} - h_{2'}) + q_{н.с}^{T2} + q_{нр}^{T2}; \quad (3.44)$$

– для зріджувального режиму

$$h_4 = h_{2'} + (1 - X) \cdot (h_6 - h_{1'} + q_{нр}^{T2}) + q_{н.с}^{T2}. \quad (3.45)$$

3.2.7 Енергетичні характеристики

Потужність, споживану компресором для стиснення кріоагенту, визначають за рівнянням (3.20). Що стосується енерговитрат у системі попереднього охолодження, то вони залежать від типу холодильної машини, рівня температури $T_{1'}$ і холодопродуктивності або продуктивності за рідким продуктом кріогенної установки.

Для обраного типу та схеми холодильної машини, що реалізує зовнішнє попереднє охолодження, виконують розрахунок споживаної потужності за методиками, викладеними у відповідній літературі, наприклад, [16].

Розрахунок або підбір холодильної машини виконують на параметри:

– температура кипіння холодоагенту у випарнику, $T_0 = T_1 - (5 - 10)^\circ\text{C}$;

– холодопродуктивність, $\dot{Q}_0 = \dot{Q}_B$;

– температура конденсації залежно від виду охолоджувального середовища, $T_K = (30 - 35)^\circ\text{C}$.

Оцінювання енергетичної ефективності циклу для рефрижераторного режиму роботи виконують методом визначення коефіцієнта перетворення, який розраховують за залежністю

$$COP = \frac{\dot{Q}_X}{N_e + N_{XM}}, \quad (3.46)$$

де N_e – потужність, споживана компресорами для стиснення кріоагенту;

N_{XM} – потужність, споживана компресорами холодильної машини.

Ступінь термодинамічної досконалості циклу визначають за рівнянням:

$$\eta_{T/\partial}^{P\Phi} = \frac{\dot{m}_a \cdot l_{\min}}{N_e + N_{XM}}, \quad (3.47)$$

де l_{\min} обчислюють за рівнянням (2.11).

Для оцінювання енергоефективності циклу в зріджувальному режимі роботи виконують розрахунок величини питомої витрати енергії, l_0 :

$$l_0 = \frac{N_e + N_{XM}}{G_f} \quad (3.48)$$

і ступеня термодинамічної досконалості циклу, $\eta_{T/\partial}^{3P}$

$$\eta_{T/\partial}^{3P} = \frac{\dot{m}_a \cdot l_{\min}^{3P}}{N_e + N_{XM}}, \quad (3.49)$$

де l_{\min}^{3P} – мінімальна робота ідеального циклу зріджування кріоагенту, яку визначають за рівнянням (2.17).

3.3 Цикл із подвійним дроселюванням і циркуляцією частини потоку

3.3.1 Обґрунтування переваг циклу

Підвищення показників енергоефективності дросельних циклів можна забезпечити за рахунок раціонального вибору тисків потоків і застосування особливої схеми організації циклу.

Виконаємо аналіз рівняння для коефіцієнта перетворення теоретичного циклу із простим дроселюванням

$$COP_T = \frac{\Delta h_T}{R \cdot T_1 \cdot \ln(p_2 / p_1)} = f(p_2, p_1).$$

Тут питома робота пропорційна $\ln(p_2 / p_1)$, а ізотермічний дросель-ефект у першому наближенні – різниці тисків $(p_2 - p_1)$.

Збільшення тиску на всмоктуванні в компресор p_1 за умови збереження сталості тиску нагнітання p_2 призводить у рівнянні для COP_T до значного зменшення знаменника порівняно з чисельником, і в результаті має місце зростання коефіцієнта перетворення. Так, для повітря при $t_1 = 20^\circ\text{C}$ і $p_2 = 200\text{бар}$ збільшення з 1 до 10бар приводить до зростання COP_T у 3,2 рази.

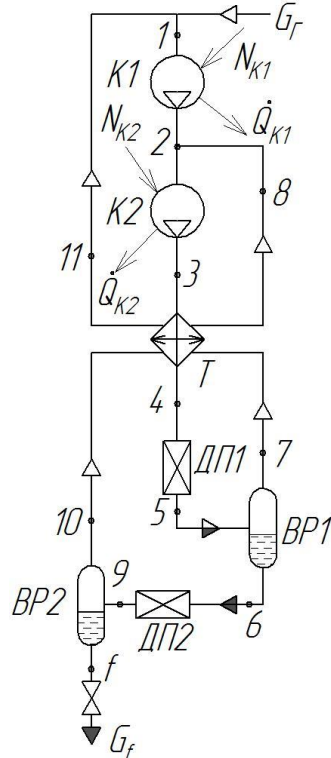
Такий цикл можна здійснити за звичайною схемою або за схемою із зовнішнім попереднім охолодженням підвищивши тиск зворотного потоку, однак це можливо лише в замкнутому рефрижераторному варіанті.

У разі одержання рідкого продукту, який майже завжди використовують за тиску навколишнього середовища, неминучі дроселювання рідини від тиску зворотного потоку до атмосферного та часткова втрата рідини за рахунок процесу самовипаровування.

Для виключення цієї втрати одну частину стиснутого газу дроселюють до більш високого (проміжного) тиску, а іншу частину – до атмосферного тиску.

3.3.2 Схеми реалізації циклу

На рисунку 3.10 подано схему реалізації циклу з подвійним дроселюванням і циркуляцією частини потоку для зріджувального режиму роботи.



Умовні позначення:

$K1, K2$ – компресорні установки низького й високого тиску;

T – трипотоковий теплообмінник;

$ДП1, ДП2$ – дросельні пристрої;

$BP1, BP2$ – віддільники рідини

Рисунок 3.10 – Цикл із подвійним дроселюванням і циркуляцією частини потоку за умови проміжного тиску

На рисунку 3.11 подано зображення цього циклу в T, s -діаграмі для сталого зріджувального режиму роботи.

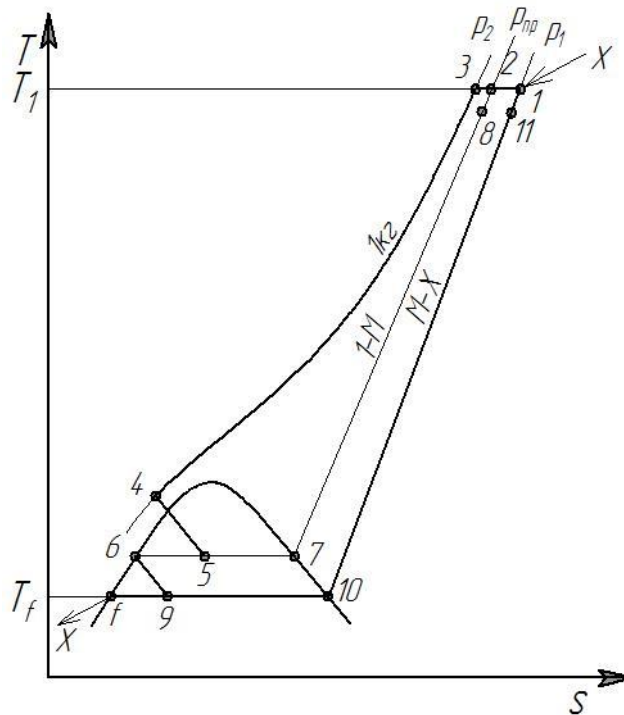


Рисунок 3.11 – Цикл із подвійним дроселюванням і циркуляцією частини потоку за умови проміжного тиску в T, s -діаграмі

Відповідно до схеми (рис. 3.11), кріоагент у газоподібному стані стискається в компресорній установці $K1$ в інтервалі тисків від p_1 до проміжного тиску p_{np} . У стані точки 2 до нього приєднується циркуляційний потік. Сумарний потік стискається в компресорній установці $K2$ до високого тиску p_2 , і в стані точки 3 надходить до теплообмінника T , де він охолоджується до температури T_4 . Після дроселювання в ДП1 до проміжного тиску потік прямує на сепарацію у віддільник рідини $BP1$. Парова частина в стані точки 7 надходить зворотним потоком у теплообмінник T , а сконденсована частина в стані точки 6 дроселюється в ДП2 до початкового тиску p_1 із подальшим розділенням у віддільнику рідини $BP2$ на рідину стану f і пару стану 10 . Потік пари в разі тиску p_1 нагрівається в теплообміннику T і перед компресором $K1$ змішується з потоком кріоагенту, що надходить в установку із іншої зовнішньої системи його виробництва або зберігання.

На відміну від попередніх циклів у циклі з подвійним дроселюванням і циркуляцією частини потоку, прямий потік характеризується зміною масової витрати у вузлах змішування й розділення.

Для узгодження частинних співвідношень масових витрат у цьому циклі вводять до розгляду параметр M , що являє собою

$$M = \frac{\dot{m}_I}{\dot{m}_{II}}, \quad (3.50)$$

де \dot{m}_1, \dot{m}_{II} – масові витрати кріоагенту для відповідних компресорних ступенів стиснення, $K1$ і $K2$.

У віддільнику рідини $BP1$ відбувається перше розділення прямого потоку після $K2$ на дві частини:

– потік рідини, що надходить на друге дроселювання в кількості $M \cdot \dot{m}_{II}$;

– потік пари під час тиску p_{np} , що надходить до теплообмінника в кількості $(1-M) \cdot \dot{m}_{II}$.

У віддільнику рідини $BP2$ прямий потік після дроселювання у $ДП2$ знову розділяється на дві частини:

– потік рідини, що відводиться з установки в кількості G_f ;

– потік пари під час тиску p_1 , що надходить до теплообмінника в кількості $M \cdot \dot{m}_{II} - G_f$.

У вузлі змішування перед входом у компресор $K1$ до потоку після теплообмінника T приєднується потік газу з витратою G_r , що дорівнює G_f , у результаті чого одержують

$$M \cdot \dot{m}_{II} - G_f + G_r = M \cdot \dot{m}_{II} = \dot{m}_1.$$

Для вузла змішування між $K1$ і $K2$

$$\dot{m}_1 + (1-M) \cdot \dot{m}_{II} = M \cdot \dot{m}_{II} + (1-M) \cdot \dot{m}_{II} = \dot{m}_{II}.$$

Як і в попередніх циклах, коефіцієнт зріджування подають у вигляді співвідношення між продуктивністю установки за рідким продуктом і масовою витратою кріоагенту в прямому потоці. Однак враховуючи дискретність зміни цієї масової витрати в цьому циклі, як визначальну величину використовують значення масової витрати через компресор високого тиску $K2$. Отже, одержують вираз

$$X = \frac{G_f}{\dot{m}_{II}}. \quad (3.51)$$

З урахуванням (3.50) і (3.51) масові витрати зворотних потоків через теплообмінник описують виразами:

– потік у разі p_{np} : $\dot{m}_{36}^{p_{np}} = (1-M) \cdot \dot{m}_{II}$;

– потік у разі p_1 : $\dot{m}_{36}^{p_1} = (M-X) \cdot \dot{m}_{II}$.

Вибір рівня проміжного тиску та частки M вимагає виконання оптимізаційних розрахунків щодо досягнення максимуму термoeкономічної ефективності.

На рисунках 3.12 і 3.13 подані схема реалізації та зображення розглянутого циклу із застосуванням одного ступеня зовнішнього попереднього охолодження.

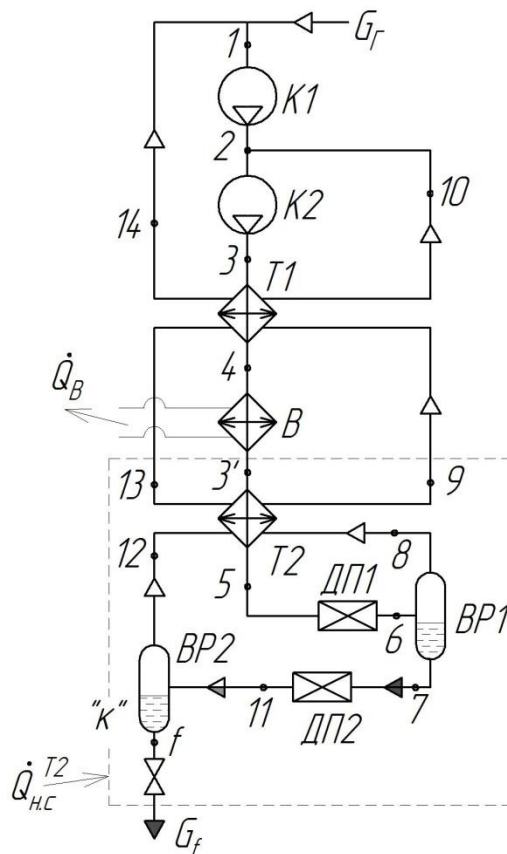


Рисунок 3.12 – Цикл із попереднім охолодженням і подвійним дроселюванням

Умовні позначення: $K1, K2$ – компресорні установки низького й високого тиску;

$T1, T2$ – верхня та нижня секції регенеративного теплообмінника;

B – випарник; $ДП1, ДП2$ – дросельні пристрої; $ВР1, ВР2$ – віддільники рідини

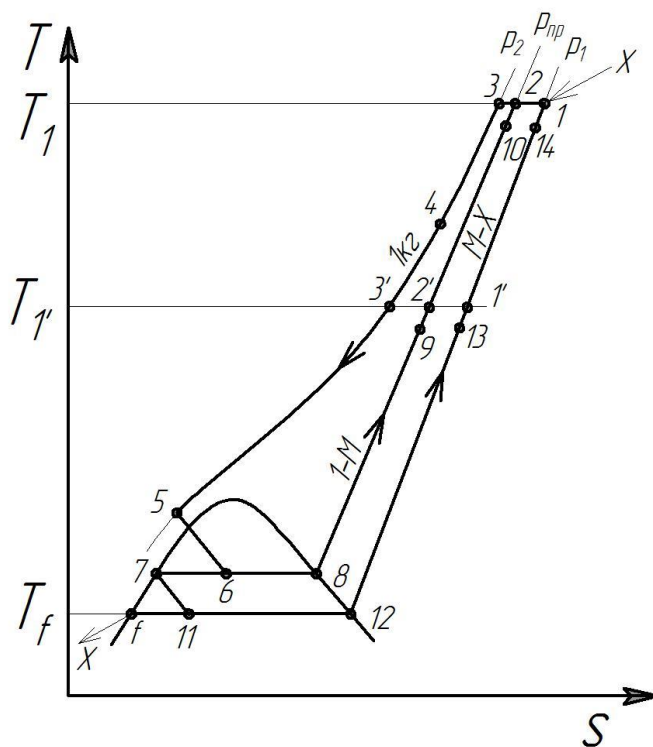


Рисунок 3.13 – Цикл з попереднім охолодженням і подвійним дроселюванням у T, s -діаграмі

Видозміна схеми циклу із зовнішнім попереднім охолодженням порівняно зі схемою на рисунку 3.10 полягає в розділенні основного теплообмінника на дві частини з холодильною машиною (або іншою кріогенною системою).

Зазначені вище співвідношення між масовими витратами потоків залишаються актуальними й для циклу з подвійним дроселюванням і зовнішнім попереднім охолодженням. Незважаючи на ускладнення схемного рішення, такий цикл є найбільш енергоефективним серед групи дросельних циклів високого тиску.

3.3.3 Коефіцієнт зріджування

На рисунках 3.10 і 3.12 усередині контура «*k*» зазначено частину кріогенної системи, для якої складають енергетичний баланс, із метою відшукування зв'язку між термодинамічними параметрами та коефіцієнтом зріджування.

Для циклу без зовнішнього попереднього охолодження вказаний баланс записують у вигляді

$$\dot{Q}_{н.с} = H_8 + H_{11} + H_f - H_3, \quad (3.52)$$

або з урахуванням позначень масових витрат:

$$\dot{m}_{II} \cdot q_{н.с} = \dot{m}_{38}^{p_{np}} \cdot h_8 + \dot{m}_{38}^{p_1} \cdot h_{11} + G_f \cdot h_f - \dot{m}_{II} \cdot h_3.$$

Розділивши всі члени рівняння на \dot{m}_{II} одержують

$$q_{н.с} = (1 - M) \cdot h_8 + (M - X) \cdot h_{11} + X \cdot h_f - h_3,$$

звідки

$$X = \frac{(1 - M) \cdot h_8 + M \cdot h_{11} - h_3 - q_{н.с}}{h_{11} - h_f}.$$

З урахуванням недорекуперації за зворотними потоками

$$q_{нр}^{p_2} = h_2 - h_8 \text{ и } q_{нр}^{p_1} = h_1 - h_{11};$$

$$X = \frac{M \cdot (h_1 - h_2) + (h_2 - h_3) - M \cdot (q_{нр}^{p_1} - q_{нр}^{p_{np}}) - q_{нр}^{p_{np}} - q_{н.с}}{h_1 - h_f - q_{нр}^{p_1}}. \quad (3.53)$$

Для циклу із зовнішнім попереднім охолодженням рівняння для визначення коефіцієнта зріджування має вигляд

$$q_{н.с}^{T2} \cdot \dot{m}_H = (1-M) \cdot h_9 + (M-X) \cdot h_{13} + X \cdot h_f - h_{3'};$$

$$X = \frac{M \cdot (h_{1'} - h_{2'}) + (h_{2'} - h_{3'}) - M \cdot (q_{нр, T2}^{P1} - q_{нр, T2}^{Pnp}) - q_{нр, T2}^{Pnp} - q_{н.с}^{T2}}{h_{1'} - h_f - q_{нр, T2}^{P1}}. \quad (3.54)$$

3.3.4 Теплові навантаження на теплообмінні апарати

Для схеми кріозріджувача без зовнішнього попереднього охолодження питома ентальпію прямого потоку на виході з теплообмінника визначають із балансового рівняння

$$\dot{Q}_{н.с} = (H_4 - H_3) + (H_8 - H_7) + (H_{11} - H_{10}).$$

З урахуванням співвідношень для потоків

$$q_{н.с} = (h_4 - h_3) + (1-M) \cdot (h_8 - h_7) + (M-X) \cdot (h_{11} - h_{10}).$$

Отже,

$$h_4 = h_3 - (1-M) \cdot (h_8 - h_7) - (M-X) \cdot (h_{11} - h_{10}) + q_{н.с}. \quad (3.55)$$

Загальне питома теплове навантаження на теплообмінник становить

$$q_T = h_3 - h_4. \quad (3.56)$$

Для схеми із зовнішнім попереднім охолодженням (рис. 3.12) необхідно скласти розрахункові рівняння на основі енергетичного балансу кожного з трьох теплообмінних апаратів $T1$, B , $T2$ відповідно до їх розрахункової схеми, показаної на рисунку 3.14.

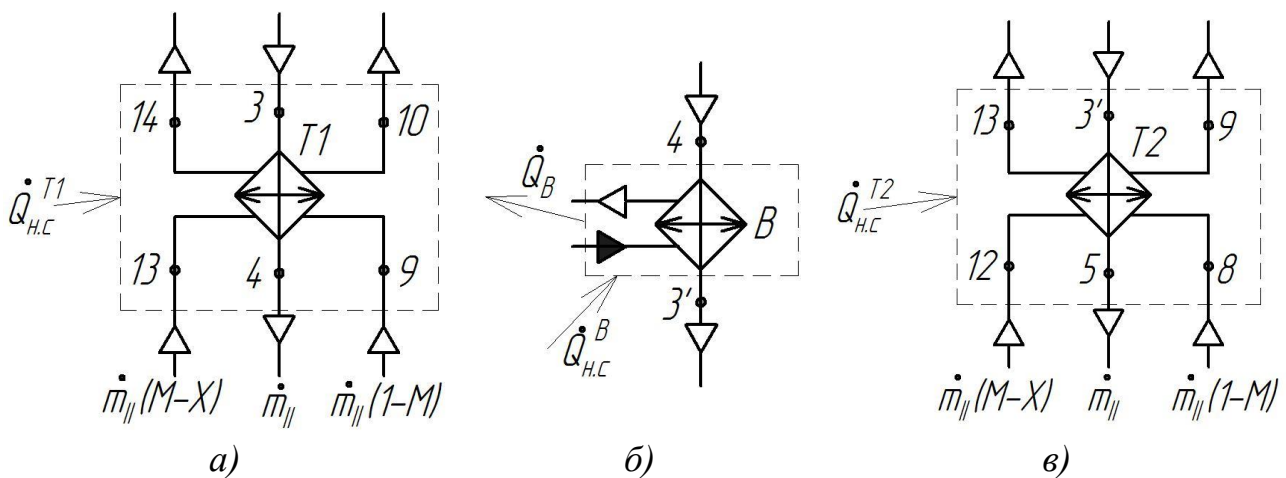


Рисунок 3.14 – Розрахункові схеми енергобалансу теплообмінників:
а) теплообмінник $T1$; б) випарник B ; в) теплообмінник $T2$

Зазначені вирази енергетичного балансу записують у вигляді

$$\dot{Q}_{н.с}^{T1} = \dot{m}_{II} \cdot (h_4 - h_3) + \dot{m}_{II} \cdot (1 - M) \cdot (h_{10} - h_9) + \dot{m}_{II} \cdot (M - X) \cdot (h_{14} - h_{13});$$

$$\dot{Q}_{н.с}^B - \dot{Q}_B = \dot{m}_{II} \cdot (h_{3'} - h_4);$$

$$\dot{Q}_{н.с}^{T2} = \dot{m}_{II} \cdot (h_5 - h_{3'}) + \dot{m}_{II} \cdot (1 - M) \cdot (h_9 - h_8) + \dot{m}_{II} \cdot (M - X) \cdot (h_{13} - h_{12}).$$

Розглядаючи питомі теплові навантаження у вигляді таких співвідношень:

$$q_{н.с}^B = \frac{\dot{Q}_{н.с}^B}{\dot{m}_{II}}; \quad q_{н.с}^{T2} = \frac{\dot{Q}_{н.с}^{T2}}{\dot{m}_{II}}; \quad q_{T1} = h_3 - h_4; \quad q_B = \frac{\dot{Q}_B}{\dot{m}_{II}}; \quad q_{T2} = h_{3'} - h_5,$$

одержують шукані розрахункові рівняння

$$h_4 = h_3 - (1 - M) \cdot (h_{10} - h_9) - (M - X) \cdot (h_{14} - h_{13}) + q_{н.с}^{T1}; \quad (3.57)$$

$$q_B = (h_4 - h_{3'}) + q_{н.с}^B; \quad (3.58)$$

$$h_5 = h_{3'} - (1 - M) \cdot (h_9 - h_8) - (M - X) \cdot (h_{13} - h_{12}) + q_{н.с}^{T2}. \quad (3.59)$$

Після визначення за рівнянням (3.51) масової витрати кріоагенту через компресор $K2$, знаходять повні теплові навантаження на теплообмінні апарати:

$$\dot{Q}_{T1} = \dot{m}_{II} \cdot q_{T1};$$

$$\dot{Q}_B = \dot{m}_{II} \cdot q_B;$$

$$\dot{Q}_{T2} = \dot{m}_{II} \cdot q_{T2}.$$

3.3.5 Споживана потужність та енергоефективність циклу

Споживана потужність циклу з подвійним дроселюванням без зовнішнього попереднього охолодження враховує енерговитрати двох ступенів компресії в компонентах системи $K1$ і $K2$

$$N_{e,tot} = N_e^{K1} + N_e^{K2},$$

або з урахуванням виразу (3.20)

$$N_{e,tot} = \dot{m}_{II} \cdot R \cdot T_1 \cdot \left(\frac{M}{\eta_{із}^{K1} \cdot \eta_{мех}^{K1}} \cdot \ln \left(\frac{p_{np}}{p_1} \right) + \frac{\ln \left(\frac{p_2}{p_{np}} \right)}{\eta_{із}^{K2} \cdot \eta_{мех}^{K2}} \right), \quad (3.60)$$

де $\eta_{із}^{K1}$, $\eta_{із}^{K2}$, $\eta_{мех}^{K1}$, $\eta_{мех}^{K2}$ – ізотермічні та механічні ККД відповідних компресорів $K1$ і $K2$.

Величина питомої витрати енергії

$$l_0 = \frac{N_{e,tot}}{G_f}. \quad (3.61)$$

Для аналізу та оптимізації циклу рівняння (3.61) рекомендують записувати у вигляді

$$l_0 = \frac{R \cdot T_1}{X} \cdot \left(\frac{M}{\eta_{із}^{K1} \cdot \eta_{мех}^{K1}} \cdot \ln \left(\frac{p_{np}}{p_1} \right) + \frac{\ln \left(\frac{p_2}{p_{np}} \right)}{\eta_{із}^{K2} \cdot \eta_{мех}^{K2}} \right). \quad (3.62)$$

За умов фіксованих значень, p_1 , p_2 і T_1 питома витрата енергії може бути мінімізована на базі варіацій двох основних розрахункових параметрів – частки M і проміжного тиску, p_{np} .

Споживану потужність для циклу з подвійним дроселюванням та одним ступенем зовнішнього попереднього охолодження на основі, наприклад, холодильної машини записують у вигляді

$$(N_e)_{циклу} = N_{e,tot} + N_{XM}. \quad (3.63)$$

Ступінь термодинамічної досконалості циклу визначають за рівнянням (3.49) з урахуванням умови, що $\dot{m}_a = \dot{m}_{II}$ та необхідності врахування N_{XM} для варіанта з попереднім охолодженням.

На рисунку 3.15 наведені дані залежностей питомої витрати енергії $l_0 = f(M, p_{np})$ для циклу з подвійним дроселюванням.

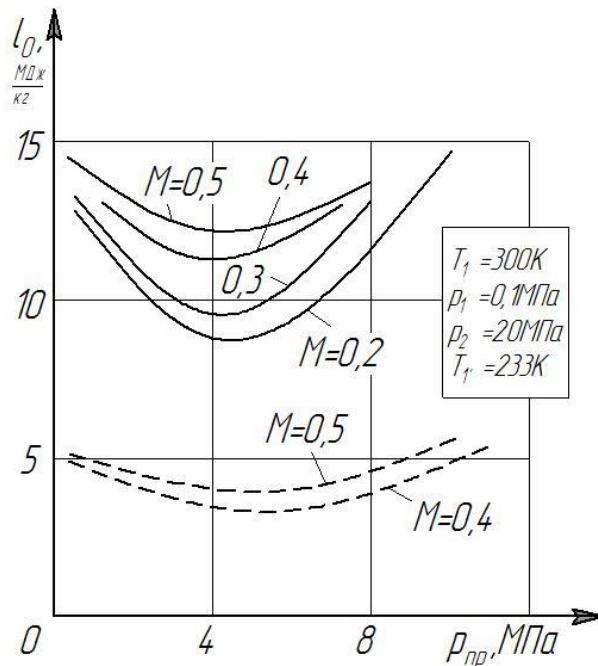


Рисунок 3.15 – Питома витрата енергії під час охолодження повітря в циклі з подвійним дроселюванням і циркуляцією частини потоку з часткою $(1 - M)$:

_____ цикл без попереднього охолодження;
 ----- цикл із попереднім охолодженням

3.4 Цикл із дроселюванням і рідинно-паровим ежектором

3.4.1 Загальні положення

Застосування ежекторів у криогенних установках насамперед було пов'язане з можливістю підтримання вакууму в кінцевому віддільнику рідини або в ємності для зберігання з метою одержання якомога нижчих температур рідкого криоагенту.

Термодинамічна перевага криогенного циклу з ежектором полягає у використанні кінетичної енергії стиснутого газу під час розширення в сопловому апараті замість дросельного пристрою. Рівень кінетичної енергії, що втрачається під час дроселювання, досить високий. Так, наприклад, для циклу Лінде з параметрами $p_1 = 1 \text{ бар}$, $p_2 = 200 \text{ бар}$, $T_1 = 300 \text{ K}$ кінетична енергія, що втрачається, у 3,2 рази більша, ніж холодопродуктивність криогенної системи, що еквівалентно близько 16 % споживаної потужності установки. Отже, цільове призначення ежекторного використання буде полягати у зменшенні енерговитрат на криогенне термостатування або зріджування.

Реальне зниження споживаної потужності в циклі буде залежати від ефективності струменевої компресії в ежекторі. Необхідно зауважити, що розширення в соплах газових потоків із закритичних рівнів тиску характеризується фазовим переходом в область насичення з утворенням гетерофазного потоку з високим умістом конденсованої фази. Для таких умов звичайні методи розрахунку та вдосконалення ежекторів [17] не зовсім прийнятні. Розвиток досліджень рідинно-парових струменевих компресорів [18, 19, 20, 21] дозволяє використовувати нові підходи та узагальнення для створення більш достовірних методик розрахунку ежекторів із самозакипаючим активним потоком. Не дивлячись на зазначені проблеми під час проектування

подібних ежекторів розгляд циклу з дросельно-ежекторним пристроєм є досить актуальним із позицій пошуку енергоефективних рішень у криогенній техніці.

3.4.2 Схема реалізації циклу для зріджувального режиму роботи

Для подальшого розгляду та аналізу як початковий варіант обирають схему криозріджувача в межах структури циклу К. Лінде, рисунок 3.16.

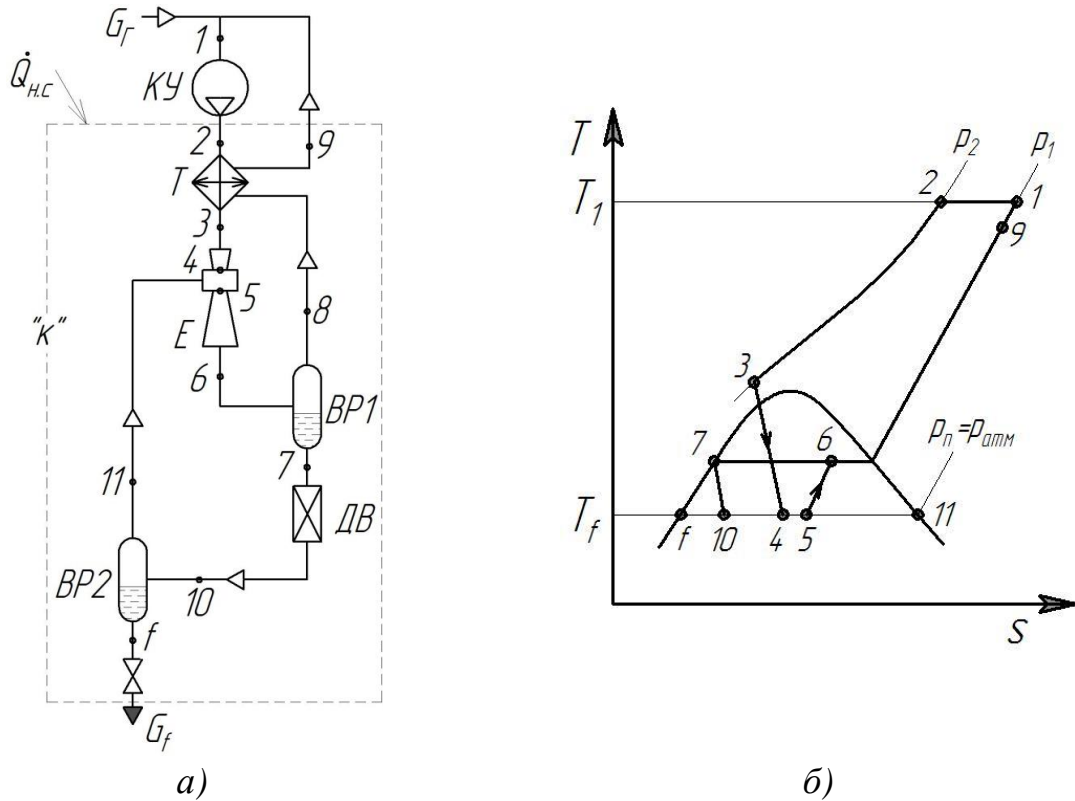


Рисунок 3.16 – Криозріджувач з ежекторним пристроєм

а) схемне рішення; б) теоретичний цикл

Умовні позначення: КУ – компресорна установка; Т – регенеративний теплообмінник;

Е – ежектор; ВР1, ВР2 – віддільники рідини; ДВ – дросельний вентиль

Принцип дії цього криозріджувача полягає в такій послідовності процесів:

1-2 – ізотермічне стиснення криоагенту в компресорній установці від тиску $p_1 > p_{атм}$ до тиску p_2 ;

2-3 – охолодження стиснутого газу зворотним потоком у регенеративному теплообміннику;

3-4 – розширення стиснутого газу (активного потоку) в сопловому каналі ежектора;

4+11 – змішування активного й пасивного потоків у камері змішування ежектора з початковим станом точки 5;

5-6 – стиснення потоку змішування в дифузорі ежектора;

6-7 – сепарація парового й рідинного потоків у віддільнику рідини ВР1;

8-9 – нагрівання зворотного потоку в регенеративному теплообміннику;

7-10 – дроселювання рідини;

$10 < \frac{f}{11}$ – сепарація пасивного потоку та рідкого кріопродукту у

віддільнику рідини *BP2*.

Отже, у результаті роботи ежектора рівень початкового тиску для компресора *KУ* підвищується за рахунок стиснення зворотного потоку після дроселювання.

Уведемо ряд позначень для даної схеми, а саме:

$\Pi = \frac{p_2}{p_{\Pi}}$ – ступінь розширення активного потоку в ежекторі,

де p_{Π} – тиск пасивного потоку на вході в ежектор;

$\varepsilon = \frac{p_1}{p_{\Pi}}$ – ступінь стиснення пасивного потоку в ежекторі;

\dot{m}_A – масова витрата активного потоку через ежектор, що дорівнює для даної схеми масовій витраті кріоагенту через компресор, тобто $\dot{m}_A = \dot{m}_a$;

\dot{m}_{Π} – масова витрата пасивного потоку через ежектор;

$U = \frac{\dot{m}_{\Pi}}{\dot{m}_A}$ – коефіцієнт ежекції;

$X = \frac{G_f}{\dot{m}_a}$ – коефіцієнт зріджування циклу.

Масову витрату зворотного потоку через регенеративний теплообмінник визначають на основі матеріального балансу у вузлі розділення потоків (у віддільнику рідини *BP1*)

$$\dot{m}_A + \dot{m}_{\Pi} = \dot{m}_{зв} + \dot{m}_{\Pi} + G_f$$

звідки одержують

$$\dot{m}_{зв} = \dot{m}_A - G_f = \dot{m}_a - G_f. \quad (3.64)$$

3.4.3 Коефіцієнт зріджування

Відповідно до енергетичного балансу для частини загальної системи в межах контура «*k*», рисунок 3.16 *a*

$$\dot{Q}_{н.с} = H_9 + H_f - H_2, \quad (3.65)$$

або

$$\dot{m}_a \cdot q_{н.с} = \dot{m}_{зв} \cdot h_9 + G_f \cdot h_f - \dot{m}_a \cdot h_2.$$

Після ділення всіх членів рівняння на \dot{m}_a одержують вираз енергобалансу в питомих параметрах

$$q_{н.с} = (1 - X) \cdot h_9 + X \cdot h_f - h_2.$$

Отже, коефіцієнт зріджування виражають залежністю виду

$$X = \frac{h_9 - h_2 - q_{н.с}}{h_9 - h_f},$$

або з урахуванням недорекуперації зворотного потоку

$$q_{нр} = h_1 - h_9;$$

$$X = \frac{h_1 - h_2 - q_{н.с} - q_{нр}}{h_1 - h_f - q_{нр}}. \quad (3.66)$$

Для заданої продуктивності установки за рідким продуктом одержують

$$\dot{m}_a = \dot{m}_A = \frac{G_f}{X}. \quad (3.67)$$

3.4.4 Узгодження характеристик ежектора із параметрами циклу

Під час створення установки відповідно до циклу, що розглядають, можливі два варіанти задавання тисків зворотних потоків (p_1 і p_{II}) за умов обраних вихідних значень p_2 і T_1 , а саме:

– перший варіант: $p_{II} = p_{атм}$, $p_1 > p_{атм}$;

– другий варіант: $p_1 = p_{атм}$, $p_{II} < p_{атм}$,

де $p_{атм}$ – атмосферний тиск.

Перший варіант відповідає схемі на рисунку 3.16, коли з віддільника рідини $BP2$ зріджений кріоагент виводять із системи під атмосферним тиском і передають споживачеві.

Другий варіант відповідає схемі, коли віддільник рідини $BP2$ є або ємністю споживача рідкого кріоагенту, або рефрижератором для термостатування за температури T_f , меншої за температуру насичення, що відповідає тиску атмосферного рівня.

Для першого варіанта ежектор виконує функції струменевого компресора із забезпеченням підвищення тиску від $p_{атм}$ до деякого рівня p_1 , тобто $\varepsilon = p_1 / p_{атм}$.

Для другого варіанта ежектор виконує функції струменевого вакуумного насоса зі ступенем стиснення $\varepsilon = p_{атм} / p_{II}$ при $p_1 = p_{атм}$ і $p_{II} < p_{атм}$.

Розглянемо характеристики ежектора для першого варіанта роботи кріогенної установки цього циклу.

Для адіабатних умов роботи рівняння енергетичного балансу ежектора записують у вигляді (всі теплонадходження з навколишнього середовища віднесені до теплообмінника)

$$H_6 - (H_3 + H_{11}) = 0$$

або

$$(\dot{m}_A + \dot{m}_\Pi) \cdot h_6 - \dot{m}_A \cdot h_3 - \dot{m}_\Pi \cdot h_{11} = 0. \quad (3.68)$$

Після ділення всіх членів рівняння на \dot{m}_A одержують

$$(1 + U) \cdot h_6 - h_3 - U \cdot h_{11} = 0. \quad (3.69)$$

Коефіцієнт ежекції

$$U = \frac{h_3 - h_6}{h_6 - h_{11}}. \quad (3.70)$$

Для визначення зв'язку між коефіцієнтом ежекції та коефіцієнтом зріджування розглядають енергетичний баланс вузла розділення потоків у віддільнику рідини *BP2*

$$H_{11} + H_f - H_{10} = 0$$

або

$$\dot{m}_\Pi \cdot h_{11} + G_f \cdot h_f = (\dot{m}_\Pi + G_f) \cdot h_{10}. \quad (3.71)$$

Після ділення всіх членів рівняння на \dot{m}_A одержують

$$U \cdot h_{11} + X \cdot h_f = (U + X) \cdot h_{10},$$

звідки

$$U = X \cdot \frac{h_{10} - h_f}{h_{11} - h_{10}}. \quad (3.72)$$

Зі свого боку, відношення різниці ентальпій у правій частині рівняння (3.72) являє собою

$$\frac{h_{10} - h_f}{h_{11} - h_{10}} = \frac{x_{10}}{1 - x_{10}},$$

де x_{10} – ступінь сухості пари кріоагенту після його дроселювання в процесі 7-10.

Отже, рівняння (3.72) можна подати в іншому вигляді:

$$U = X \cdot \frac{x_{10}}{1 - x_{10}}. \quad (3.73)$$

Прирівнюючи (3.70) і (3.73), одержують

$$\frac{h_3 - h_6}{h_6 - h_{11}} = X \cdot \frac{x_{10}}{1 - x_{10}}$$

або, позначивши $\bar{x}_{10} = \frac{x_{10}}{1 - x_{10}}$, одержують необхідне значення ентальпії на виході з ежектора, що забезпечує роботу криогенної установки з продуктивністю G_f

$$h_6 = \frac{h_3 + \bar{x}_{10} \cdot X \cdot h_{11}}{1 + \bar{x}_{10} \cdot X}. \quad (3.74)$$

Для визначення ентальпії в точці 3 використовують рівняння енергетичного балансу для регенеративного теплообмінника

$$\dot{Q}_{n.c} = (H_3 - H_2) + (H_9 - H_8)$$

або

$$\dot{m}_a \cdot q_{n.c} = \dot{m}_a \cdot (h_3 - h_2) + \dot{m}_a \cdot (1 - X) \cdot (h_9 - h_8). \quad (3.75)$$

Після ділення на \dot{m}_a

$$h_3 = h_2 - (1 - X) \cdot (h_9 - h_8) + q_{n.c}. \quad (3.76)$$

Забезпечення умови узгодження за рівнянням (3.74) виконують на основі ітераційних обчислень методом задавання різних значень тиску p_1 .

Збіжність ітераційного процесу обчислень перевіряють за величиною h_6 , яку визначають із рівняння (3.70) за допомогою залучення даних експериментальної (або розрахункової) залежності $U = f(P, \varepsilon)$, [22, 23, 24] і величиною h_6 , розрахованою за рівнянням (3.74).

Вибір параметра як основного показника узгодження дозволяє визначити граничний (максимальний) тиск p_1 за якого встановлюють рівність $h_6 = h_8$ і, відповідно, виключають наявність рідкої фази в потоці змішування, а також можливість одержання рідкого криопродукту у віддільнику рідини *BP2*.

3.4.5 Особливості розрахунку циклу для рефрижераторного режиму роботи

Як було зазначено вище, для другого варіанта буде відповідати схема з кріотермостатуванням. На рисунку 3.17 подано схему кріогенної установки з ежектором, що працює в рефрижераторному режимі.

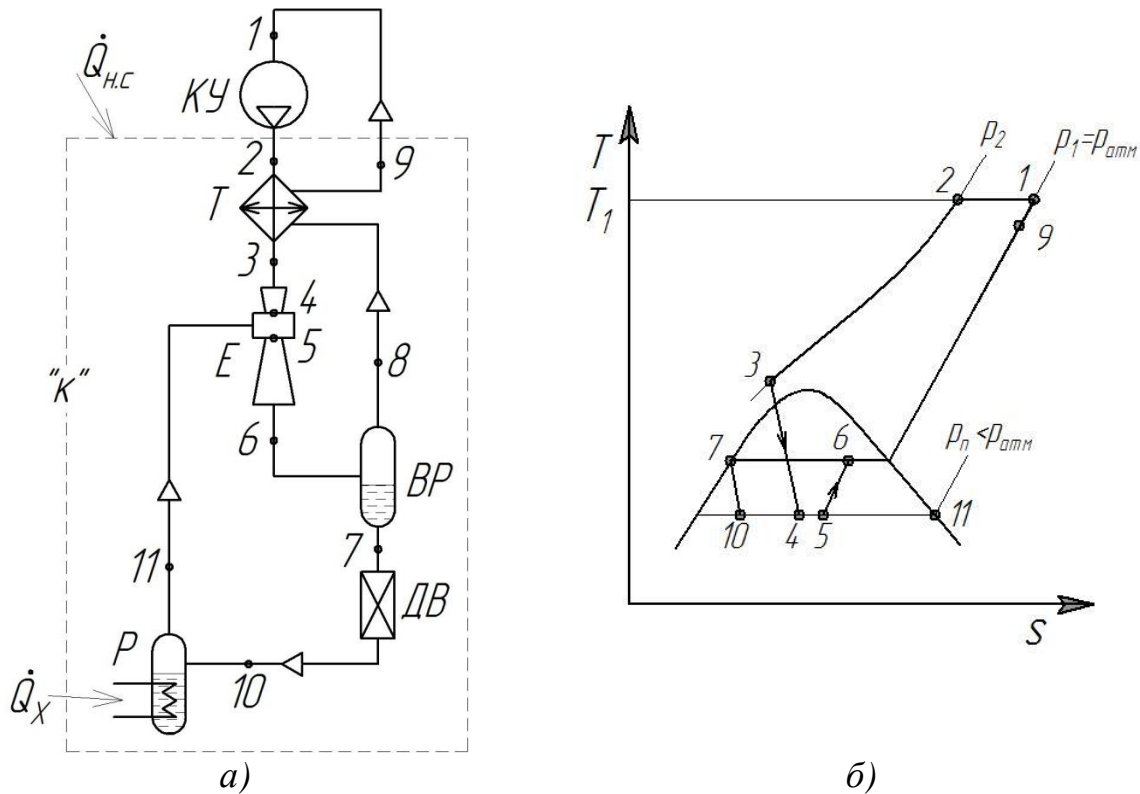


Рисунок 3.17 – Кріорефрижератор з ежекторним пристроєм

а) схемне рішення; б) теоретичний цикл

Умовні позначення: КУ – компресорна установка;

Т – регенеративний теплообмінник; Е – ежектор; ВР – віддільник рідини;

ДВ – дросельний вентиль; Р – рефрижератор

На відміну від схеми реалізації для зріджувального режиму, у поданій схемі рідкий кріоагент після дроселювання кипить у рефрижераторі за рахунок теплового потоку, що відбирається від охолоджуваного середовища або термостатованих тіл. Питому холодопродуктивність циклу визначають на основі енергетичного балансу частини системи в межах контура «к», рисунок 3.17

$$\dot{Q}_X + \dot{Q}_{н.с} = H_9 - H_2$$

або

$$\dot{m}_a \cdot q_X + \dot{m}_a \cdot q_{н.с} = \dot{m}_a \cdot h_9 - \dot{m}_a \cdot h_2 \quad (3.77)$$

з огляду на рівність витрат прямого та зворотного потоку й розгляду питомої холодопродуктивності, віднесеної до масової витрати кріоагенту через компресор

$$q_X = \frac{\dot{Q}_X}{\dot{m}_a}.$$

З урахуванням недорекуперації по зворотному потоку з рівняння (3.77) одержують

$$q_X = (h_1 - h_2) - q_{н.с} - q_{нр}. \quad (3.78)$$

Рівняння енергетичного балансу для рефрижератора дозволяє визначити взаємозв'язок питомої холодопродуктивності q_X з коефіцієнтом ежекції U

$$\begin{aligned} \dot{Q}_X &= H_{11} - H_{10}; \\ \dot{m}_a \cdot q_X &= \dot{m}_\Pi \cdot h_{11} - \dot{m}_\Pi \cdot h_{10}. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Звідки

$$q_X = U \cdot (h_{11} - h_{10}). \quad (3.80)$$

Коефіцієнт ежекції, що задовольняє рівності питомої холодопродуктивності за рівняннями (3.78) і (3.80), знаходять за виразом

$$U = \frac{q_X}{h_{11} - h_{10}} = \frac{(h_1 - h_2) - q_{н.с} - q_{нр}}{h_{11} - h_{10}}. \quad (3.81)$$

Як і для схеми реалізації з кріозріджувачем методом задавання шуканого тиску, у цьому разі, p_Π , на основі ітераційних обчислень із перевіркою збіжності за коефіцієнтом ежекції виконують необхідне узгодження параметрів циклу та характеристики ежектора, $U = f(\Pi; \varepsilon)$.

Стан кріоагенту перед входом до ежектора знаходять із рівняння енергетичного балансу регенеративного теплообмінника

$$\dot{Q}_{н.с} = (H_3 - H_2) + (H_9 - H_8),$$

або

$$q_{н.с} = (h_3 - h_2) + (h_9 - h_8). \quad (3.82)$$

Звідки одержують

$$h_3 = h_2 - (h_9 - h_8) + q_{н.с}. \quad (3.83)$$

З огляду на те, що загальне теплонадходження з навколишнього середовища під час складання рівнянь енергетичного балансу відносять до регенеративного теплообмінника, то для інших елементів схеми після теплообмінника (ежектора, віддільників рідини, рефрижератора) задають адіабатні умови енергообміну.

3.4.6 Показники енергоефективності циклу

Під час розрахунку енергетичних витрат в аналізованому циклі використовують залежності, наведені в розділі 3.1. Розрахунок споживаної потужності виконують за рівнянням (3.20), коефіцієнта перетворення – (3.21), питомої витрати енергії під час зріджування – (3.26). У разі оцінювання ступеня термодинамічної досконалості циклу за різних режимів також використовують рівняння (3.22) і (3.27).

Під час розрахунку споживаної потужності кріозріджувача необхідно мати на увазі, що тиск на вході в компресор не може бути довільно призначеною величиною. Тиск p_1 у цьому варіанті роботи установки беруть із результатів розрахунків із погодження характеристик ежектора та циклу, розділ 3.4.4.

3.4.7 Схема реалізації циклу із використанням зовнішнього попереднього охолодження

Для збільшення питомої холодопродуктивності або коефіцієнта зріджування циклу із дроселюванням і рідинно-паровим ежектором може бути використаний зв'язок системи зовнішньої генерації холоду та розглянутої кріогенної системи, аналогічно схемним рішенням, розглянутих у розділі 3.2. Нижче, на рисунку 3.18, наведені схеми з одним ступенем попереднього охолодження для різних режимів роботи кріогенної установки з ежектором.

Для схеми з R-режимом (рефрижераторним режимом), як і для схеми з L-режимом (зріджувальним режимом) регенеративний теплообмінник ділять на дві частини, $T1$ і $T2$ зі встановленням між ними випарника холодильної машини або іншої кріогенної установки. В іншому схемі на рисунках 3.18, 3.17, 3.16 ідентичні, а також однаковий їх принцип дії, описаний у попередніх розділах.

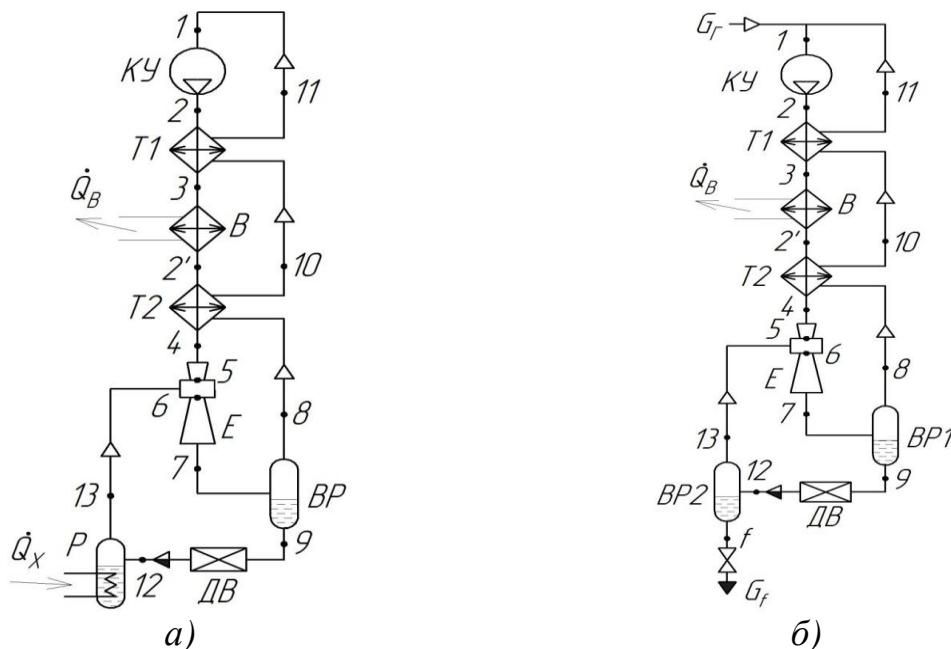


Рисунок 3.18 – Дросельний цикл з ежектором і зовнішнім попереднім охолодженням:

а) R-режим; б) L-режим

Умовні позначення: КУ – компресорна установка; $T1$, $T2$ – регенеративні теплообмінники; В – випарник; Е – ежектор; ВР, ВР1, ВР2 – віддільники рідини; ДВ – дросельний вентиль; Р – рефрижератор

3.4.8 Схема реалізації циклу із застосуванням дворазового дроселювання та циркуляції частини потоку

Найбільш істотного зменшення енерговитрат для дросельного кріозріджувача досягають під час поєднання циклу з дворазовим (подвійним) дроселюванням і встановленням ежектора на прямому потоці, рисунок 3.19.

Відповідно до схеми на рисунку 3.19, кріоагент після стиснення в компресорі та охолодження в регенеративному теплообміннику дроселюють через вентиль *ДВ1* до віддільника рідини, що працює за проміжного тиску, p_{np} . Зазвичай у циклах із подвійним дроселюванням ізобара проміжного тиску є докритичною, і в цьому разі в активне сопло ежектора буде надходити насичена рідина за проміжного тиску.

Потік змішування на виході з ежектора розділяється у віддільнику рідини *ВР2* на зворотний пароподібний потік, який після нагрівання в регенеративному теплообміннику йде на всмоктування в компресор *К1*, і потік рідини, що дроселюється у вентилі *ДВ2*.

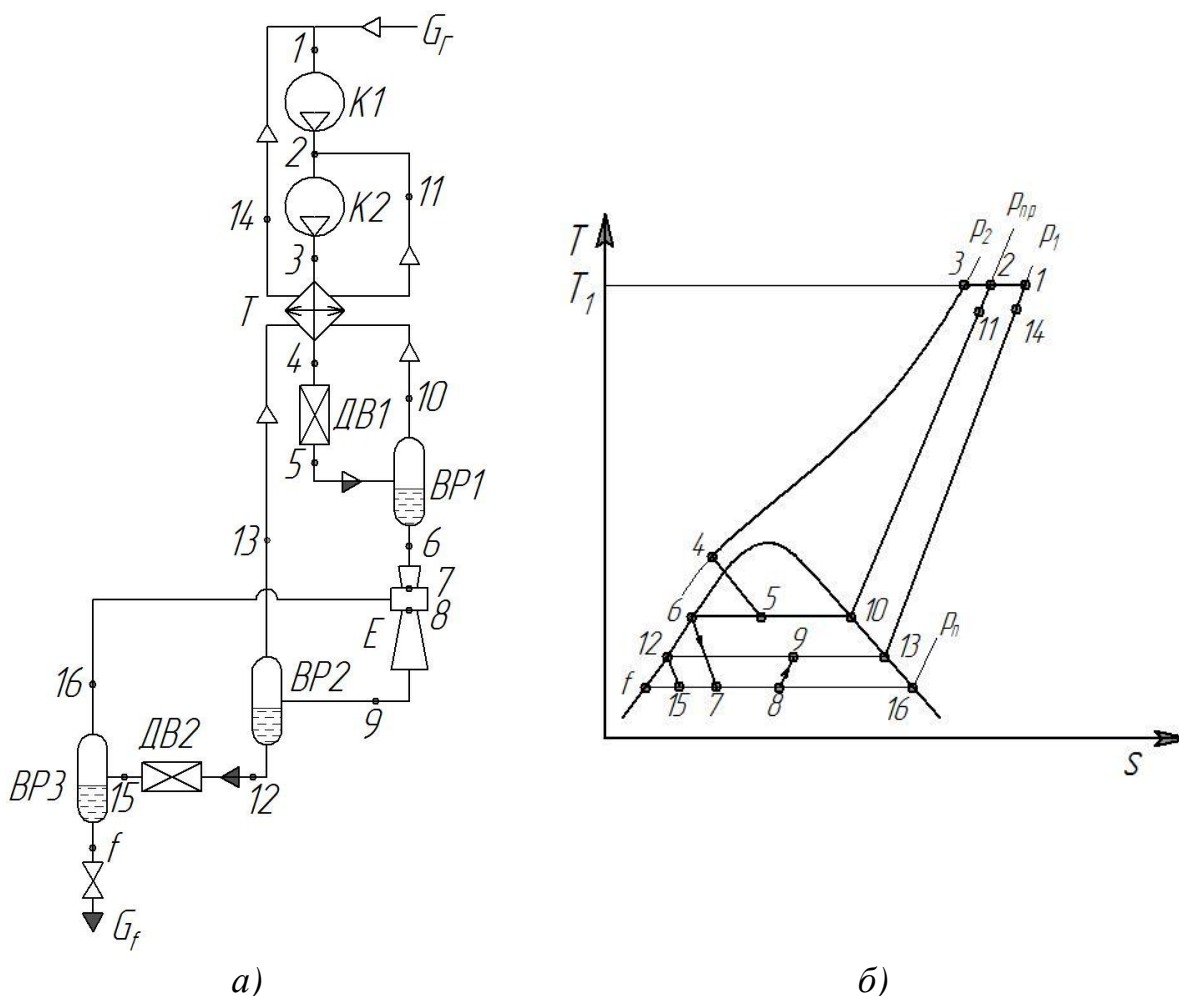


Рисунок 3.19 – Цикл із подвійним дроселюванням, циркуляцією частини потоку та ежектором:

а) схема реалізації; б) процеси у T, s -діаграмі

Умовні позначення: *K1, K2* – компресорні установки низького й високого тиску; *T* – регенеративний теплообмінник; *E* – ежектор; *ВР1, ВР2, ВР3* – віддільники рідини; *ДВ1, ДВ2* – дросельні вентиля

Пасивним потоком для ежектора є парова фаза кріоагенту після дроселювання та сепарації у віддільнику рідини *BP3*.

На відміну від попередніх схем з ежектором, у даній схемі масова витрата активного потоку не дорівнює масовій витраті кріоагенту, що проходить через компресор *K2*. Якщо позначити, як і в розділі 3.3.2, співвідношення масових витрат через компресори *K1* і *K2* у вигляді частки

$$M = \frac{\dot{m}_I}{\dot{m}_{II}},$$

то масова витрата активного потоку через ежектор буде виражена залежністю

$$\dot{m}_A = \dot{m}_{II} \cdot M \quad (3.84)$$

або

$$\dot{m}_A = \dot{m}_I.$$

Масові витрати зворотних потоків через теплообмінник записують аналогічно, як і в циклі без ежектора:

$$\dot{m}_{ze}^{p_{np}} = (1 - M) \cdot \dot{m}_{II};$$

$$\dot{m}_{ze}^{p_1} = (M - X) \cdot \dot{m}_{II}.$$

Як випливає з (3.84) ежектор у даній схемі характеризується меншим енергопотенціалом активного потоку, і для його збільшення необхідно підтримувати більш високі значення частки кріоагенту *M*.

3.5 Цикл із використанням багатоконпонентних сумішей

3.5.1 Загальні положення

Поява цього циклу пов'язана з розвитком важливої галузі перероблення вуглеводневих газів, а саме – зі зрідженням і транспортуванням у рідкому стані природного газу. Цей цикл був запропонований у 1951 р. А. П. Клименко як альтернатива установкам зріджування із зовнішнім каскадним циклом, що містять велику кількість компресорів, детандерів і теплообмінних апаратів.

Як робоче середовище використовують суміш холодоагентів із різною температурою конденсації кожного з них – від $T_{н.с}$ до T_X . У таблиці 3.1 наведено дані для компонентів, що застосовують у циклі сумішей.

Таблиця 3.1 – Параметри компонентів робочого середовища циклу

Речовина	Формула	Мольна маса, кг/кмоль	Початкова мольна концентрація в паровій фазі суміші $(y_j)_0$, моль/моль	Температура насичення чистого компонента $t_{s,j}$ за відповідного тиску, °C			
				1 бар	10 бар	20 бар	30 бар
Пропан	C ₃ H ₈	44,1	0,50	-42	27,5	57,6	77,4
Етилен	C ₂ H ₄	28	0,12	-104	-50	-30	-18
Етан	C ₂ H ₆	30	0,36	-116,3	-128	-110	-100
Азот	N ₂	28	0,02	-196	-168	-157	-149

Для робочої речовини із зазначеними в таблиці 3.1 компонентами реалізується рефрижераторний режим зі зріджування природного газу в разі тиску 2–3 бар, якому відповідає температура насичення від -140 до -145°C.

Застосування подібної суміші дозволяє організувати багаторазове дроселювання, використовуючи для цього сконденсовані за різних температур компоненти суміші. Для сумішевого холодоагенту також характерний значний дросель-ефект, через те що компоненти суміші з більш високою критичною температурою мають більше значення Δh_T . Завдяки відмінності тисків прямого та зворотного потоку має місце відмінність питомих теплот фазових перетворень, що призводить до істотного зменшення різниці температур між потоками в холодній зоні теплообмінника і, відповідно, – до зменшення втрат від незворотності процесу теплообміну.

До недоліків застосування багатокомпонентних сумішей відносять: змінність температури кипіння, можливість виділення твердої фази, істотну зміну режимних параметрів за умови витікання робочого середовища. Цей цикл також характеризується певною складністю розрахунку, зумовленою змінністю складу суміші у вузлових точках циклу.

3.5.2 Схема реалізації циклу для чотирикомпонентної суміші

Схема реалізації циклу А. П. Клименка для зрідження природного газу подана на рисунку 3.20. Суміш, як було зазначено вище, складається з пропану, етилену, метану та азоту з мольними концентраціями компонентів, наведеними в таблиці 3.1.

Після стиснення в компресорі *КМ* суміш охолоджується в теплообміннику-зріджувачі *ТЗ* за рахунок передавання охолоджувальному середовищу (у більшості ситуацій – воді) теплового потоку, у результаті чого відбувається конденсація частини потоку – компонента з високою температурою насичення під час тиску суміші p_2 , у цьому разі пропану. У сепараторі-збірнику *С1* відбувається розділення фаз: пара стану 7 надходить далі в теплообмінник *Т1*, а рідина стану 4, пройшовши також теплообмінник *Т1*, дроселюється у вентилі *ДВ1* і приєднується до зворотного потоку.

Головна особливість цього циклу полягає в тому, що потік робочої речовини після дроселювання у вентилі *ДВ1*, як і в наступних вентилях *ДВ2* і *ДВ3*, містить рідку фазу сконденсованих компонентів суміші. Ця рідина у складі зворотного потоку через теплообмінник реалізує новий фазовий перехід

– кипіння за рахунок теплообміну з прямими потоками. Отже, на відміну від регенеративного теплообміну в циклах з однокомпонентною робочою речовиною, у цьому циклі процес перенесення теплоти від прямого потоку характеризується більш інтенсивним теплообміном за рахунок кипіння конденсату у зворотному процесі.

Вироблений за рахунок цього процесу холод дозволяє охолоджувати не лише прямі потоки робочої речовини (процеси 4-5, 7-8), але й охолоджувати природний газ в інтервалі 1Г-2Г та компенсувати теплонадходження з навколишнього середовища. Для теплообмінника $T1$ тепловий баланс між потоками подають у вигляді

$$\dot{Q}_{23-24} + \dot{Q}_{6-24} = \dot{Q}_{4-5} + \dot{Q}_{7-8} + (\dot{Q}_G)_{1Г-2Г} + \dot{Q}_{н.с}^{T1}. \quad (3.85)$$

У результаті охолодження суміші в процесі 1-8 відбувається подальша конденсація відповідних за температурними умовами компонентів: практично остаточно пропану, більша частина етилену, а зазначені конденсати відокремлюються від парової фази у збірнику $C2$.

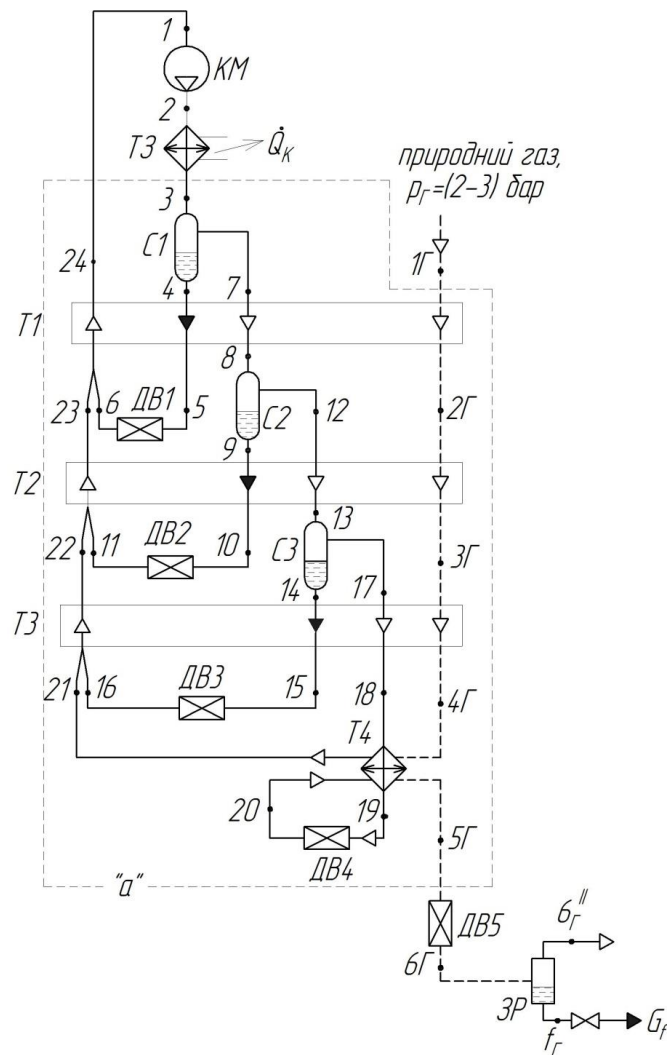


Рисунок 3.20 – Дросельний цикл на багатокомпонентній суміші для зріджування природного газу

Умовні позначення: KM – компресор; $T3$ – теплообмінник-зріджувач; $T1, T2, T3, T4$ – регенеративні теплообмінники; $C1, C2, C3$ – сепаратори; $ДВ1, ДВ2, ДВ3, ДВ4$ – дросельні вентиля; $ЗР$ – збірник рідкого природного газу

Аналогічні процеси енергетичної взаємодії між потоками повторюються в теплообмінниках $T2$ і $T3$. Робоча речовина на виході з $T3$ (стан 18) являє собою суміш найбільш низькокиплячих компонентів (метану та азоту), які в результаті остаточного дроселювання після теплообмінника $T4$ конденсуються, що дозволяє в цьому теплообміннику сконденсувати й природний газ.

Зріджений природний газ у $T4$ дроселюється у $ДВ5$ до атмосферного тиску та надходить до збірника рідини. У збірнику рідини $ЗР$ відбувається розділення фаз зрідженого природного газу, водночас паровий потік або подають на повторну компресію, або на спалювання.

3.5.3 Рівняння енергетичного балансу системи

Для системи в межах контура «а» (рис. 3.20) рівняння енергетичного балансу має вигляд

$$\dot{Q}_{н.с.,tot} = (H_{5\Gamma} - H_{1\Gamma}) + (H_{24} - H_3)$$

або

$$\dot{m}_0 \cdot q_{н.с.,tot} = G_{\Gamma}(h_{5\Gamma} - h_{1\Gamma}) + \dot{m}_0(h_{24} - h_3), \quad (3.86)$$

де \dot{m}_0 – масова витрата через компресор; відповідно до схеми (рис. 3.20)

$$\dot{m}_0 = \dot{m}_3 = \dot{m}_{24}.$$

Зі свого боку, корисна холодопродуктивність циклу дорівнює

$$\dot{Q}_X = G_{\Gamma}(h_{1\Gamma} - h_{5\Gamma}),$$

а питома холодопродуктивність циклу

$$q_X = \frac{\dot{Q}_X}{\dot{m}_0}.$$

Отже, одержують рівняння взаємозв'язку потоків робочої речовини циклу та зріджуваного газу

$$\dot{Q}_X = \dot{m}_0(h_1 - h_3 - q_{н.с.,tot} - q_{нр}^{T1}).$$

Для заданої витрати зріджуваного газу G_{Γ} одержують

$$\dot{m}_0 = \frac{G_{\Gamma}(h_{1\Gamma} - h_{5\Gamma})}{h_1 - h_3 - q_{н.с.,tot} - q_{нр}^{T1}}, \quad (3.87)$$

де питомі ентальпії зріджуваного газу знаходять за обраними температурами й тисками з відповідних таблиць, діаграмам або спеціалізованих програмних продуктів.

Відшукування значень ентальпій у станах 1 і 3 для заданої суміші вимагає виконання розрахунку через масові частки компонента з урахуванням адитивності. Водночас можливе як використання довідкової інформації з ізобарної теплоємності компонентів, так і безпосередньо величин питомої ентальпії компонентів за розглянутих температур і тисків.

Значення питомих величин $q_{н.с.,tot}$ і $q_{нр}^{T1}$ задають, аналогічно розрахункам рефрижераторних циклів однокомпонентних робочих речовин.

Для спрощення подальших розрахунків величину масової витрати через компресор виражають у мольних одиницях із виразу

$$\dot{M}_0 = \frac{\dot{m}_0}{\sum_{j=1}^k [(y_j)_0 \cdot \mu_j]}, \quad (3.88)$$

де μ_j – мольна маса j -ого компонента суміші, $кг/моль$;

y_j^0 – початкова мольна концентрація j -ого компонента в паровій фазі суміші, що проходить через компресор.

Молярну витрату компонентів у вихідній суміші знаходять за формулою

$$(\dot{M}_j)_0 = \dot{M}_0 (y_j)_0. \quad (3.89)$$

3.5.4 Рівняння матеріального балансу

Молярні витрати потоків робочої речовини в колі циркуляції позначимо відповідно до нумерації вузлових точок циклу на рисунку 3.20

$$\dot{M}_0 = \dot{M}_3 = \dot{M}_{24}.$$

Для прямого потоку парової фази робочої речовини через теплообмінники $T1$, $T2$ і $T3$ вирази для мольних витрат записують у вигляді

$$\begin{cases} \boxed{\dot{M}_7 = \dot{M}_8} = M_0 - M_4, \\ \boxed{M_{12} = M_{13}} = M_8 - M_9 = M_0 - M_4 - M_9, \\ \boxed{M_{17} = M_{18}} = M_{13} - M_{14} = M_0 - M_4 - M_9 - M_{14}. \end{cases} \quad (3.90)$$

Рівняння (3.90) показують, що зміни витрати прямого потоку парової фази від стану 3 до стану 18 залежать від ступеня зріджування компонентів у

попередніх теплообмінних апаратах. Ця обставина зумовлює певний рівень температур після кожного ступеня охолодження. Зазвичай задають температуру на вході до теплообмінників таку, що дорівнює температурі кипіння чистого компонента, що переважає в суміші для цього теплообмінника за тиску $p_{атм}$.

Для зворотного потоку парової фази співвідношення між мольними витратами мають вигляд

$$\begin{cases} \dot{M}_{21} = \dot{M}_{17}; \dot{M}_{16} = \dot{M}_{14}; \dot{M}_{11} = \dot{M}_9; \dot{M}_6 = \dot{M}_4; \\ \dot{M}_{22} = \dot{M}_{21} + \dot{M}_{16} = \dot{M}_{17} + \dot{M}_{14}, \\ \dot{M}_{23} = \dot{M}_{22} + \dot{M}_{11} = \dot{M}_{17} + \dot{M}_{14} + \dot{M}_9, \\ \dot{M}_{24} = \dot{M}_0 = \dot{M}_{17} + \dot{M}_{14} + \dot{M}_9 + \dot{M}_4. \end{cases} \quad (3.91)$$

Як випливає з рівнянь (3.90) і (3.91), за умови відомої витрати \dot{M}_0 розрахунок циклу вимагає визначення трьох величин, \dot{M}_4 , \dot{M}_9 , \dot{M}_{14} пов'язаних із процесом конденсації трьох висококиплячих компонентів.

Графічна інтерпретація рівнянь (3.90) і (3.91) подана на рисунку 3.21.

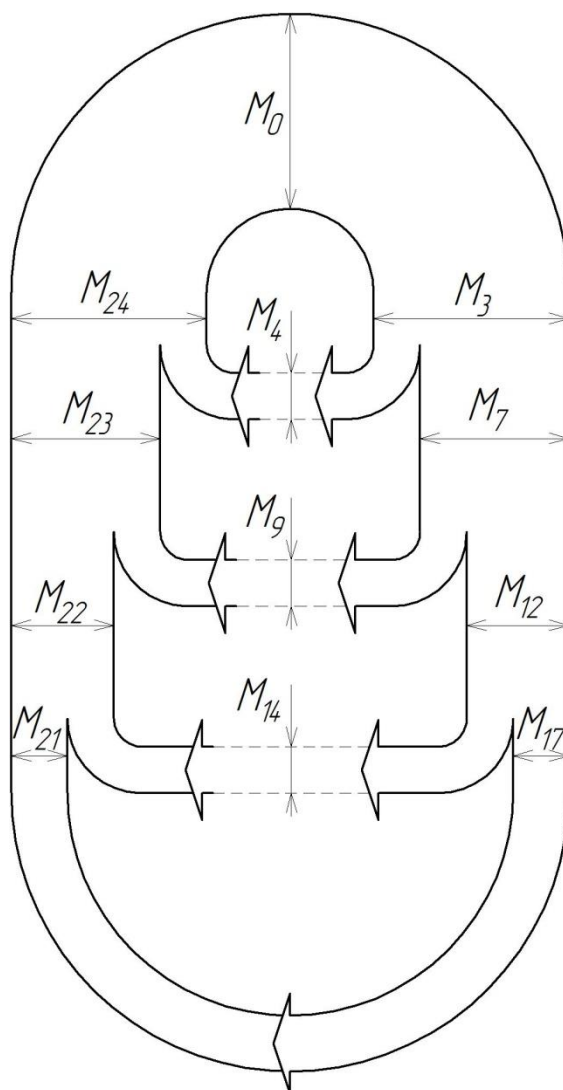


Рисунок 3.21 – Розподілення матеріальних потоків у колі циркуляції робочої речовини

3.5.5 Розрахунок витрат у вузлових точках циклу

Визначення витрат дросельних потоків $\dot{M}_4, \dot{M}_9, \dot{M}_{14}$ виконують методом послідовних наближень із застосуванням констант рівноваги [25].

Кількість j -ого компонента в конденсаті після будь-якого з теплообмінників визначають за рівнянням

$$(\dot{M}_{f,j})_n = (\dot{M}_{\text{сум}})_n \cdot (x_j)_n, \quad (3.92)$$

де n – номер теплообмінника;

$(\dot{M}_{\text{сум}})_n$ – молярна витрата суміші на вході в n -й теплообмінник;

$(x_j)_n$ – мольна концентрація j -ого компонента в конденсованій фазі потоку на виході з n -ого теплообмінника.

Так, для теплообмінника TO , $(\dot{M}_{\text{сум}})_{TO} = \dot{M}_0$; для теплообмінника $T1$, $(\dot{M}_{\text{сум}})_{T1} = \dot{M}_7$; для теплообмінника $T2$, $(\dot{M}_{\text{сум}})_{T2} = \dot{M}_{12}$; для теплообмінника $T3$, $(\dot{M}_{\text{сум}})_{T3} = \dot{M}_{17}$.

Визначення мольної концентрації j -го компонента в конденсованій фазі виконують на основі розв'язання за збіжністю таких двох рівнянь:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^k (x_j)_n = X_n, \\ (x_j)_n = \frac{(y_j)_n}{1 + (K_j)_n \cdot \left(\frac{1}{X_n} - 1\right)}, \end{cases} \quad (3.93)$$

де k – загальна кількість компонентів у газовій робочій суміші;

X_n – сума концентрацій фракцій, що конденсуються, у n -му теплообміннику;

$(y_j)_n$ – мольна концентрація j -ого компонента в паровій фазі потоку, що входить до n -го теплообмінника з витратою $(\dot{M}_{\text{сум}})_n$;

$(K_j)_n$ – константа фазової рівноваги за умовами тисків і температури потоку на вході в n -ий теплообмінник.

Константи фазової рівноваги визначають або за номограмами Уїнна [26], або з незначною похибкою за наведеним нижче рівнянням для ідеальних розчинів

$$K_j = \frac{p_{s,j}(t_{\text{сум}})}{p_{\text{сум}}}, \quad (3.94)$$

де $p_{s,j}(t_{сум})$ – парціальний тиск насиченої пари чистого компонента за температури суміші;

$p_{сум}$ – загальний тиск суміші.

Під час розв'язання системи рівнянь (3.93) величини концентрацій $(y_j)_n$ відомі (за завданням) лише для теплообмінника TO (див. табл. 3.1 для якого індекс « n » дорівнює нулю). Для подальших теплообмінників зазначену концентрацію попередньо обчислюють за залежністю

$$(y_j)_{n+1} = \frac{(y_j)_n - (x_j)_n}{1 - X_n} \quad (3.95)$$

із подальшою перевіркою умови $\sum_{j=1}^k (y_j)_{n+1} = 1$.

На підставі вищевикладеного методу розрахунку потокової конденсації для даної схеми циклу та з урахуванням прийнятих позначень записують:

$$\begin{cases} \dot{M}_4 = \sum_{j=1}^{k=4} (\dot{M}_{f,j})_{TO}, \\ \dot{M}_9 = \sum_{j=1}^{k=4} (\dot{M}_{f,j})_{T1}, \\ \dot{M}_{14} = \sum_{j=1}^{k=4} (\dot{M}_{f,j})_{T2}. \end{cases} \quad (3.96)$$

Після визначення витрат дросельних потоків $\dot{M}_4, \dot{M}_9, \dot{M}_{14}$ обчислюють усі інші витрати відповідно до виразів (3.90) і (3.91).

Знайдені за рівняннями (3.93) і (3.95) значення концентрацій компонентів у паровій та рідкій фазах після кожного теплообмінника (ступеня охолодження) використовують під час обчислення питомої ентальпії у відповідних вузлових точках.

3.5.6 Енергетичний баланс теплообмінних апаратів

На основі схеми розглянутого циклу (рис. 3.20) рівняння енергетичного балансу теплообмінників мають такий вигляд:

– для теплообмінника $T1$

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{н.с}^{T1} = & \tilde{G}_\Gamma \cdot (\tilde{h}_{2\Gamma} - \tilde{h}_{1\Gamma}) + \dot{M}_4 \cdot (\tilde{h}_5 - \tilde{h}_4) + \dot{M}_7 \cdot (\tilde{h}_8 - \tilde{h}_7) + \dot{M}_{24} \cdot \tilde{h}_{24} - \\ & - \dot{M}_4 \cdot \tilde{h}_5 - \dot{M}_{23} \cdot \tilde{h}_{23}; \end{aligned} \quad (3.97)$$

– для теплообмінника $T2$

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{н.с}^{T2} = & \tilde{G}_Г (\tilde{h}_{3Г} - \tilde{h}_{2Г}) + \dot{M}_9 (\tilde{h}_{10} - \tilde{h}_9) + \dot{M}_{12} (\tilde{h}_{13} - \tilde{h}_{12}) + \dot{M}_{23} \cdot \tilde{h}_{23} - \\ & - \dot{M}_9 \cdot \tilde{h}_{10} - \dot{M}_{22} \cdot \tilde{h}_{22}; \end{aligned} \quad (3.98)$$

– для теплообмінника $T3$

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{н.с}^{T3} = & \tilde{G}_Г \cdot (\tilde{h}_{4Г} - \tilde{h}_{3Г}) + \dot{M}_{14} \cdot (\tilde{h}_{15} - \tilde{h}_{14}) + \dot{M}_{17} \cdot (\tilde{h}_{18} - \tilde{h}_{17}) + \dot{M}_{22} \cdot \tilde{h}_{22} - \\ & - \dot{M}_{14} \cdot \tilde{h}_{15} - \dot{M}_{21} \cdot \tilde{h}_{21}; \end{aligned} \quad (3.99)$$

– для теплообмінника $T4$

$$\tilde{Q}_{н.с}^{T4} = \tilde{G}_Г \cdot (\tilde{h}_{5Г} - \tilde{h}_{4Г}) + \dot{M}_{17} \cdot (\tilde{h}_{21} - \tilde{h}_{18}). \quad (3.100)$$

У цих рівняннях надрядковий індекс «~» означає, що величину віднесено до мольної розмірності.

Після складання й перетворення рівнянь (3.97)–(3.100) одержують залежність корисної холодопродуктивності циклу від витратних і калоричних параметрів потоків робочої газової суміші:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_Г \cdot (\tilde{h}_{1Г} - \tilde{h}_{5Г}) = & \dot{M}_0 \cdot (\tilde{h}_{24} - \tilde{h}_{17}) - \dot{M}_4 \cdot (\tilde{h}_4 - \tilde{h}_{17}) - \dot{M}_9 \cdot (\tilde{h}_9 - \tilde{h}_{17}) - \\ & - \dot{M}_{14} \cdot (\tilde{h}_{14} - \tilde{h}_{17}) - (\dot{M}_0 - \dot{M}_4) \cdot (\tilde{h}_7 - \tilde{h}_8) - \\ & - (\dot{M}_0 - \dot{M}_4 - \dot{M}_9) \cdot (\tilde{h}_{12} - \tilde{h}_{13}) - \tilde{Q}_{н.с, tot}, \end{aligned} \quad (3.101)$$

де $\tilde{Q}_{н.с, tot} = \tilde{Q}_{н.с}^{T1} + \tilde{Q}_{н.с}^{T2} + \tilde{Q}_{н.с}^{T3} + \tilde{Q}_{н.с}^{T4}$ – сумарне теплонадходження з навколишнього середовища, Дж / моль.

У разі виконання розрахунків циклу з рівняння (3.101) знаходять величину витрати зріджуваного газу, $\tilde{G}_Г$, яку порівнюють із початковим значенням цієї витрати, що використовують під час обчислення за формулами (3.87) і (3.88). У разі розбіжності значень $\tilde{G}_Г$ (або $G_Г$) підбирається новий склад суміші та розрахунок повторюють до одержання заданої точності. Ітераційні розрахунки можна також виконувати на основі внесення коригувань до вибору температури газової суміші на вході в теплообмінники.

У разі, якщо величина $G_Г$ жорстко не регламентується завданням, спільне розв'язання рівнянь (3.101) і (3.87) дає однозначний зв'язок \dot{M}_0 і $\tilde{G}_Г$ за умов обраного складу суміші та температурних інтервалів за ступенями охолодження.

Позначимо часткове співвідношення між мольною витратою зріджуваного газового потоку й мольною витратою сумішевого кріоагенту через компресор у вигляді параметра Y :

$$Y = \frac{\tilde{G}_\Gamma}{\dot{M}_0}. \quad (3.102)$$

Для обраного складу суміші та розподілення температур за ступенями охолодження суміші

$$Y = \frac{A}{\tilde{h}_{1\Gamma} - \tilde{h}_{5\Gamma}}, \quad (3.103)$$

де

$$A = (\tilde{h}_{24} - \tilde{h}_{17}) - \frac{\dot{M}_4}{\dot{M}_0} \cdot (\tilde{h}_4 - \tilde{h}_{17}) - \frac{\dot{M}_9}{\dot{M}_0} \cdot (\tilde{h}_9 - \tilde{h}_{17}) - \frac{\dot{M}_{14}}{\dot{M}_0} \cdot (\tilde{h}_{14} - \tilde{h}_{17}) - \\ - (1 - \frac{\dot{M}_4}{\dot{M}_0}) \cdot (\tilde{h}_7 - \tilde{h}_8) - (1 - \frac{\dot{M}_4}{\dot{M}_0} - \frac{\dot{M}_9}{\dot{M}_0}) \cdot (\tilde{h}_{12} - \tilde{h}_{13}) - q_{н.с. tot}. \quad (3.104)$$

Уведення до розрахунку параметра Y дозволяє спростити оптимізаційні розрахунки, пов'язані з вибором складу сумішевого кріоагенту, його тиском після компресора й температурним розподіленням за теплообмінниками.

3.5.7 Енергетичні характеристики

Під час розрахунку енергетичних витрат в аналізованому циклі, використовують загальні залежності, викладені в розділі 3.1. Споживану потужність компресора визначають за рівнянням (3.20), водночас газову сталу обчислюють відповідно до складу за компонентами на вході в компресор, $\kappa Дж / (кг \cdot K)$

$$R = R_0 = \frac{8314}{\sum [(y_j)_0 \cdot \mu_j]}. \quad (3.105)$$

Коефіцієнт зріджування для цього циклу розглядають стосовно процесу переходу зріджуваного газу від стану 1Γ до стану рідини при атмосферному тиску, f_Γ , після дроселювання у $ДВ5$. З урахуванням процесу самовипаровування під час дроселювання коефіцієнт зріджування подають у вигляді залежності:

$$X_{ГАЗ} = \frac{G_f}{G_\Gamma} = \frac{h_{6\Gamma}'' - h_{6\Gamma}}{h_{6\Gamma}'' - h_{6\Gamma}'}, \quad (3.106)$$

де $h_{6\Gamma}' = h_{f\Gamma}$;

$h_{6\Gamma}''$ – питома ентальпія зріджуваного газу в стані сухої насиченої пари за тиску збирання рідини в ємності $ЗР$ (зазвичай дорівнює атмосферному).

Питому витрату енергії на зріджування природного газу з масовою витратою G_T визначають за рівнянням

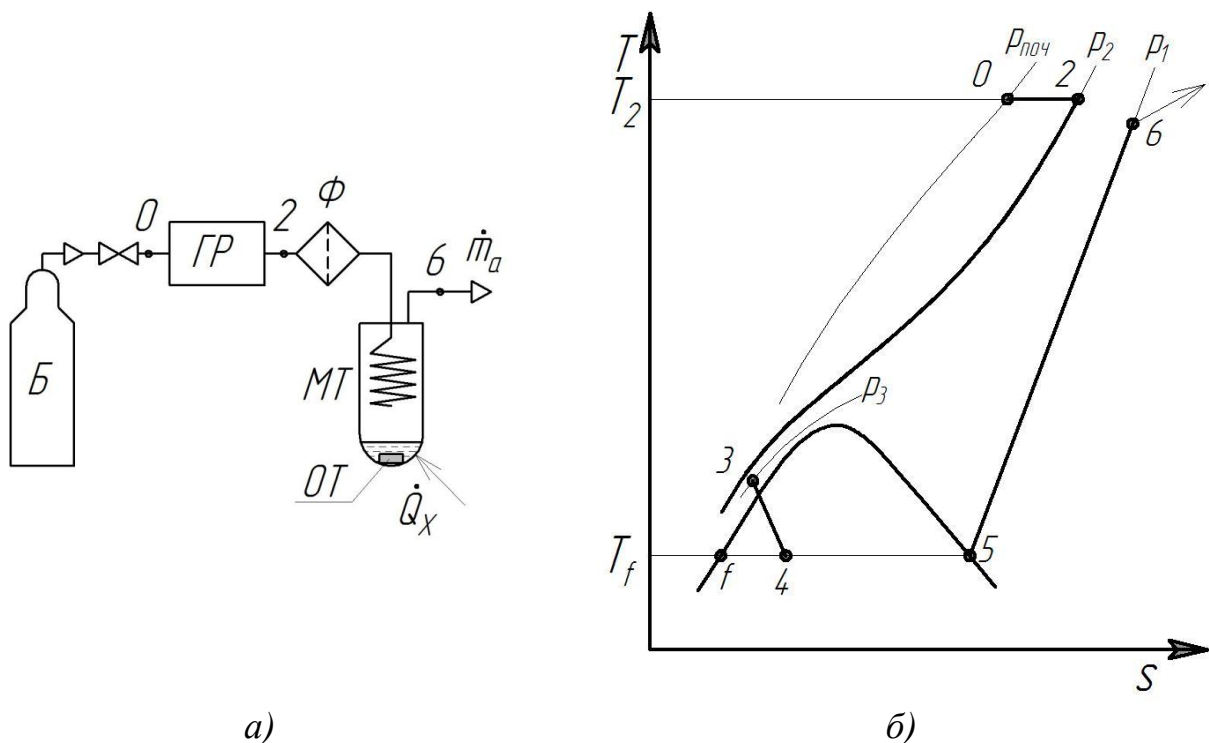
$$l_{0,ГАЗ} = \frac{N_e}{G_T \cdot X_{ГАЗ}}. \quad (3.107)$$

3.6 Особливості розрахунку дросельних циклів криосистем витратного типу

3.6.1 Загальні положення

У багатьох областях техніки й наукових досліджень знайшли застосування мікрокриогенні установки на температурні рівні в інтервалі 4–80 К, холодопродуктивністю від десятої частки до декількох Ватт. Відоме їх використання в медицині, біології, а також криоелектроніці для охолодження оптико-електронних та радіотехнічних пристроїв, [27].

Найбільшого поширення в зазначених галузях техніки та життєдіяльності одержали мікрокриогенні установки з одноразовим дроселюванням азоту, що працюють за розімкненим циклом К. Лінде для одержання температур близько 77–90 К. Схема подібної установки подана на рисунку 3.22.



а) б)
Рисунок 3.22 – Установка витратного типу

а) схемне рішення; б) зображення в T, s -діаграмі

Умовні позначення: Б – балон зі стисненим газом; ГР – газовий редуктор; Ф – фільтр; МТ – мікротеплообмінник; ОТ – об’єкт термостатування

Відповідно до схеми стиснутий газ із балона редукується до більш низького тиску та після фільтра надходить до трубчастого мікротеплообмінника витого типу. У зв’язку з малими витратами газу, дросельний пристрій має дуже малі розміри і зазвичай поєднується з

теплообмінником у вигляді отвору діаметром 40–100 *мкм* і розміщується на останньому витку трубки або в колекторі. Іноді теплообмінник не має як такого дроселя, кінець трубки відкритий і відбувається дроселювання по довжині трубки. Розширений газ, рухаючись протитечією, омиває зовнішню поверхню трубки, охолоджує стиснутий газ і викидається в атмосферу.

Водночас рідка фаза кріоагенту після дроселювання також переходить у газоподібний стан за рахунок теплоти об'єкта охолодження або термостатування, у якому конструктивно розміщується теплообмінник мікрокріогенної системи.

Початковий тиск газу в балоні, переважно, становить 30–40 *МПа*, що у 2–3 рази перевищує оптимальний тиск прямого потоку кріоагенту. Тиск зворотного потоку зазвичай трохи більший за атмосферний.

Витрату кріоагенту визначають з огляду на задані значення холодопродуктивності за умови заданого співвідношення тисків і різниці температур на теплому кінці теплообмінника. Зазвичай витрата газу знаходиться в межах 1–3 *м³/год*. Характеристики деяких дросельних однокаскадних установок на рівні 80 *К* можна знайти у [28].

Газодинамічний опір за прямим потоком $\Delta p_{np} = (0,5 - 0,1)p_2$, за зворотним – $\Delta p_{зв} = (0,1 - 0,15)p_1$, де p_1 і p_2 – тиск зворотного та прямого потоків. З огляду на істотний вплив газодинамічного опору за прямим потоком, під час розрахунку параметрів у стані точки 3, положення цієї точки розглядають на ізобарі p_3 , величина якої дорівнює $p_3 = p_2 - \Delta p_{np}$.

У цілому розрахунок питомих і режимних характеристик циклу для кріосистем витратного типу виконують за алгоритмом, аналогічним для кріосистем із замкнутою циркуляцією робочої речовини. Однак у разі складання рівняння для питомої холодопродуктивності циклу, величину недорекуперації на теплому кінці теплообмінника можна не виключати, зважаючи, що вихід газу із системи визначається станом у точці 6. Отже, одержують

$$q_x = (h_6 - h_2) - q_{н.с}. \quad (3.108)$$

Підтримання стаціонарного режиму роботи такої установки забезпечують за рахунок роботи газового редуктора, який налаштовують на стабільність вихідного тиску p_2 . Водночас треба мати на увазі, що з одного боку підвищення p_2 призводить до збільшення питомої холодопродуктивності та зменшення масової витрати \dot{m}_a , а з іншого – за умови фіксованого значення початкового тиску в балоні (або групі балонів) зменшується робочий час стаціонарного режиму установки.

У цьому плані може бути сформульоване оптимізаційне завдання щодо вибору тиску p_2 з метою забезпечення максимальної тривалості робочого процесу мікрокріогенної установки.

3.6.2 Оптимізація редукованого тиску

Рівняння стану газу в балоні для фіксованого моменту часу роботи записують у вигляді

$$p_B V_B = z M R T_B, \quad (3.109)$$

де p_B і T_B – тиск і температура газу в балоні;

V_B – об'єм балона;

M – маса газу в балоні;

R – газова стала;

z – коефіцієнт стискуваності газу в разі поточних значень p і T .

Для умови $T_B = \text{const}$ та осереднення коефіцієнта стискуваності масову витрату газу за розрахунковий час τ_p виражають рівнянням

$$\dot{m}_a = \frac{V_B}{\bar{z} R T_B \tau_p} (p_{\text{поч}} - p_{\text{кін}}), \quad (3.110)$$

де \bar{z} – осереднений коефіцієнт стискуваності газу в інтервалі тисків від $p_{\text{поч}}$ до $p_{\text{кін}}$ за температури T_1 ;

$p_{\text{поч}}$ і $p_{\text{кін}}$ – початковий і кінцевий тиск газу в балоні в період робочого режиму установки, *кПа*.

Для стаціонарних умов роботи дросельного мікроохолоджувача записують

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{Q}_X}{q_X} = \text{const.}$$

де \dot{Q}_X – задана холодопродуктивність мікрокриогенної установки;

q_X – питома холодопродуктивність квазіциклу, рівняння (3.108), за умови додержання режиму з умовою $p_2 = \text{const}$.

Для обраних параметрів газу p_1 і T_B величини питомої ентальпії в стані точки 2 та питомої холодопродуктивності, *кДж/кг*, визначають через апроксимаційні залежності від тиску p_2

$$h_2 = a p_2^2 - b p_2 + c; \quad (3.111)$$

$$q_X = A + b p_2 - a p_2^2. \quad (3.112)$$

У цих рівняннях коефіцієнти a , b , c мають індивідуальні значення для різних криоагентів і температур T_1 . Наприклад, для азоту ці коефіцієнти мають

значення: $a = 0,0003 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot (\text{бар})^2}$; $b = 0,2071 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{бар}}$; $c = 309,95 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$. Величина достовірності апроксимації: $R^2 = 0,9981$.

Коефіцієнт A розраховують за рівнянням, $\text{кДж} / \text{кг}$

$$A = h_6 - q_{н.с} - c.$$

Задаючись умовою, що кінцевий тиск у балоні дорівнює робочому тиску після редуктора p_2 , рівняння (3.110) розв'язують стосовно параметра τ_p

$$\tau_p = \frac{V_B p_{ноч}}{\bar{z} R T_B \dot{m}_a} (1 - \bar{p}_2) \quad (3.113)$$

де $\bar{p}_2 = \frac{p_2}{p_{ноч}}$ – відносна величина тиску газу на виході з газового редуктора.

Після підстановки виразу для \dot{m}_a з урахуванням рівняння (3.112), одержують

$$\tau_p = \frac{V_B p_{ноч}}{\bar{z} R T_B \dot{Q}_x} (1 - \bar{p}_2) (A + b p_2 - a p_2^2), \quad (3.114)$$

а після перетворень –

$$\tau_p = \frac{V_B p_{ноч}^3}{\bar{z} R T_B \dot{Q}_x} \left(\frac{A}{p_{ноч}^2} + B \bar{p}_2 - C \bar{p}_2^2 + a p_2^3 \right), \quad (3.115)$$

де коефіцієнти: $B = \frac{b}{p_{ноч}} - \frac{A}{p_{ноч}^2}$; $C = \frac{b}{p_{ноч}} + a$.

Для визначення максимальної тривалості роботи установки в разі забезпечення сталості заданої холодопродуктивності в часі вираз (3.115) диференціюють за p_2 , а похідну прирівнюють до нуля

$$\frac{d\tau_p}{dp_2} = B - 2C \bar{p}_2 + 3a \bar{p}_2^2. \quad (3.116)$$

Розв'язання квадратного рівняння (3.116) має вигляд

$$\bar{p}_2 = \frac{2C - \sqrt{4C^2 - 12a \cdot B}}{6a}, \quad (3.117)$$

де перед радикалом беруть знак «мінус» для виконання умови $\bar{p}_2 < 1$.

У поданих рівняннях значення $p_{ноч}$ розглядають як величину тиску газу в балоні після закінчення пускового періоду.

3.6.3 Розрахунок тривалості роботи мікроохолоджувача для безредукторної системи

За відсутності в установці витратного типу газового редуктора масова витрата газу через мікроохолоджувач змінюється пропорційно зі зниженням тиску.

Для умови $T_B = \text{const}$ та осередненого коефіцієнта стискуваності

$$dM \equiv \frac{V_B}{\bar{z}RT_\delta} dp,$$

або

$$\dot{m}_a \cdot d\tau = \frac{V_B}{\bar{z}RT_\delta} dp. \quad (3.118)$$

Задаючись умовою підтримання $\dot{Q}_X = \text{const}$ упродовж усього робочого періоду роботи та використовуючи апроксимаційний вираз для питомої холодопродуктивності (3.112) одержують

$$\frac{\bar{z}RT_\delta \dot{Q}_X}{V_B} d\tau = (A + bp_2 + ap_2^2) dp_2. \quad (3.118)$$

За умови $\tau = 0$, $p_2 = p_{ноч}$ та після інтегрування одержують

$$\frac{\bar{z}RT_\delta \dot{Q}_X}{V_B} \tau = A(p_2 - p_{ноч}) + \frac{b}{2}(p_2^2 - p_{ноч}^2) - \frac{a}{3}(p_2^3 - p_{ноч}^3).$$

Виконавши ряд перетворень одержують

$$\Omega\tau - D = \frac{A}{p_{ноч}^2} \bar{p}_2 + \frac{b}{2p_{ноч}} \bar{p}_2^2 - \frac{a}{3} \bar{p}_2^3, \quad (3.119)$$

де $\Omega = \frac{\bar{z}RT_\delta \dot{Q}_X}{V_B p_{ноч}^3}$; $D = -\frac{a}{3} + \frac{b}{2p_{ноч}} + \frac{A}{p_{ноч}^2}$.

Рівняння (3.119) дозволяє визначити тривалість роботи установки в діапазоні зміни тиску в балоні від $p_{ноч}$ до поточного p_2 , за умови підтримання сталості корисної холодопродуктивності.

Для знаходження повної тривалості використання стиснутого газу в балоні для мікрокріогенної установки необхідно визначити мінімальний кінцевий тиск, $p_{2,\min}$. Цьому рівню тиску буде відповідати умова $q_x = 0$, або відповідно до виразу (3.112)

$$ap_{2,\min}^2 - bp_{2,\min} - A \quad (3.120)$$

Знак перед радикалом у разі визначення кореня квадратного рівняння (3.120) беруть з умови, що $p_{2,\min} < p_{\text{ноч}}$.

Обчислення значення за рівнянням (3.120) після підстановки у (3.119) дозволяє визначити загальну тривалість робочого періоду установаження, τ_{tot}

$$\tau_{\text{tot}} = \frac{\frac{A}{p_{\text{ноч}}^2} \bar{p}_{2,\min} + \frac{b}{2p_{\text{ноч}}} \bar{p}_{2,\min}^2 - \frac{a}{3} \bar{p}_{2,\min}^3 + D}{\Omega} \quad (3.121)$$

На рисунку 3.33 зображено характер зміни тиску стиснутого газу для схеми з газовим редуктором і без нього.

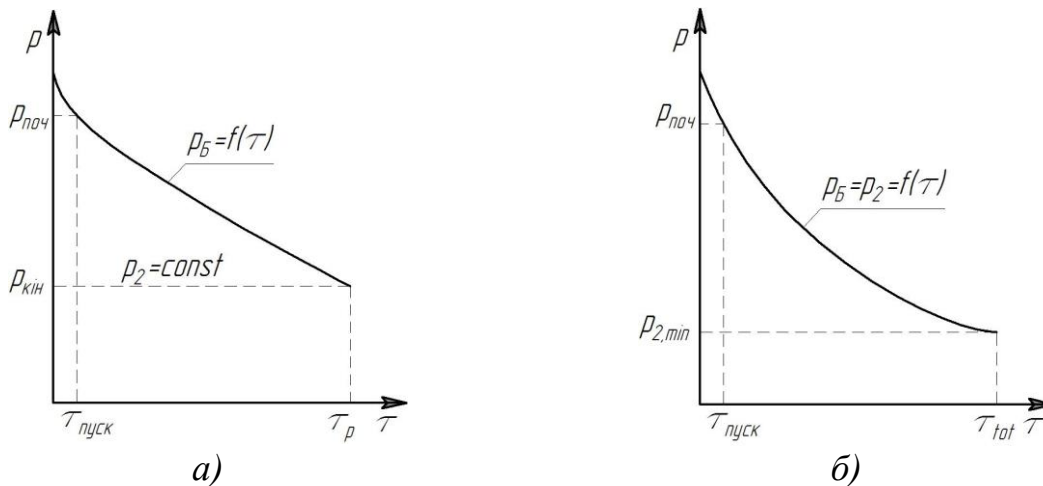


Рисунок 3.23 – Зміна тиску газу в балоні мікрокріогенної установки:
а) під час роботи з газовим редуктором; б) під час роботи без редуктора

На рисунку 3.24 також зображено графік зміни тривалості робочого періоду мікрокріогенної установки з газовим редуктором залежно від величини редукованого тиску.

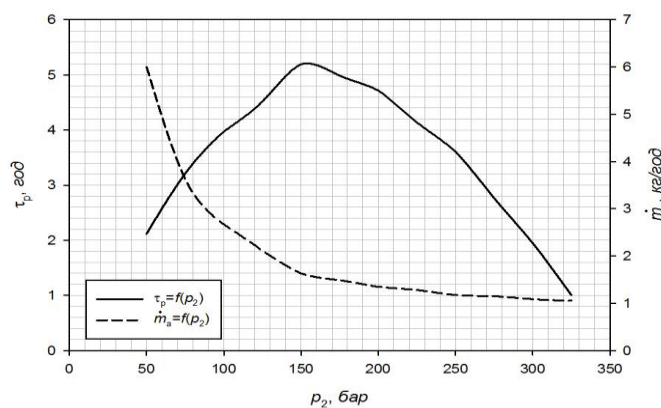


Рисунок 3.24 – Зміна режимних параметрів мікрокріогенної установки залежно від редукованого тиску стиснутого газу

Умови визначення: газ – азот; $T_1 = 300 \text{ K}$; $\dot{Q}_X = 10 \text{ Вт}$; $p_{\text{ноч}} = 350 \text{ бар}$

3.6.4 Застосування попереднього охолодження

Тривалість робочого режиму мікрокріогенної установки можна істотно збільшити за рахунок застосування зовнішнього попереднього охолодження. Як було зазначено в розділі 3.2, застосування цього способу збільшує питому

холодопродуктивність і в разі фіксованих значень \dot{Q}_x буде зменшуватися масова витрата газу, а отже, збільшиться τ_p і τ_{tot} відповідно до рівнянь (3.113) і (3.121).

Схемні рішення такої мікрокриогенної системи можуть мати різну складність конструкційного та компоновального характеру. Наприклад, термостатування балона зі стиснутим газом у спеціальній холодильній камері, включення до схеми випарника без попереднього теплообмінника та інші варіанти.

Розглянемо оптимальну схему реалізації мікрокриогенної установки, рисунок 3.25.

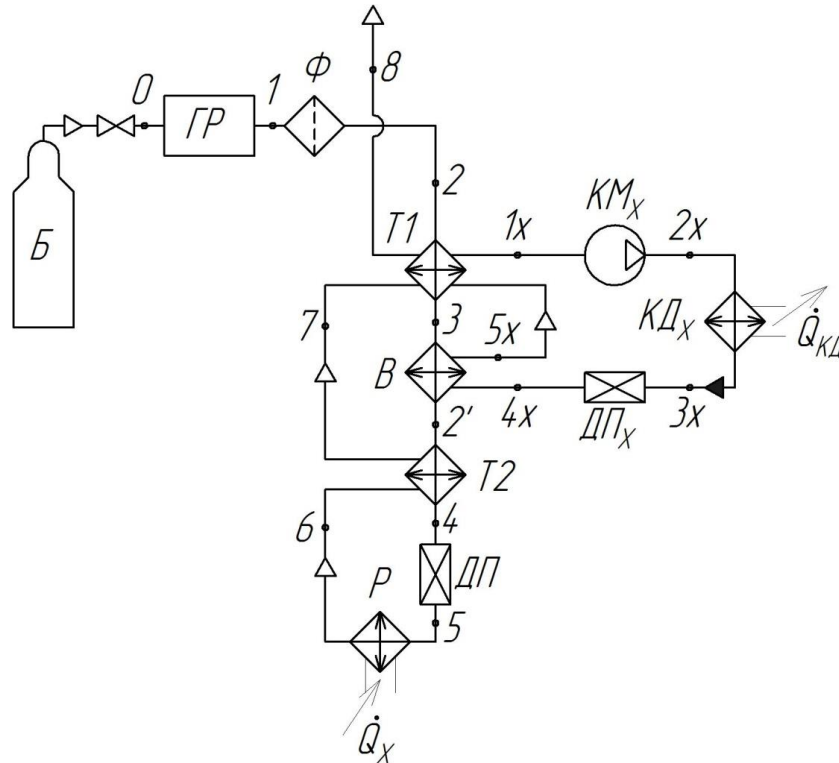


Рисунок 3.25 – Мікрокриогенна установка

із зовнішнім попереднім охолодженням стиснутого кріоагенту

Умовні позначення: Б – балон зі стиснутим кріоагентом; ГР – газовий редуктор; Ф – фільтр; T1, T2 – мікротеплообмінники; В – випарник; Р – рефрижератор; ДП – дросельний пристрій для кріоагенту; КМ_х – компресор холодильної машини; КД_х – конденсатор контура холодоагенту; ДП_х – дросельний пристрій контура циркуляції

Відповідно до схеми, стиснутий кріоагент із балона редукується в газовому редукторі, проходить через фільтр та охолоджується зворотними потоками кріоагенту й холодоагенту відповідно після теплообмінника T1 та випарника В. Далі кріоагент у випарнику охолоджується до стану температури T₂' за рахунок кипіння рідкої фази холодоагенту, що утворюється після дроселювання робочої речовини в контурі холодильної машини. Остаточне охолодження потоку стиснутого кріоагенту реалізується в теплообміннику T2, який конструктивно поєднується з дросельним пристроєм ДП та об'єктом термостатування (умовно позначеним на схемі у вигляді рефрижератора Р з підведенням теплового навантаження від об'єкта \dot{Q}_x).

Контур холодильної машини також складається з компресора КМ_х і конденсатора КД_х для реалізації термотрансформації теплоти, що відбирається

у випарнику від потоку стиснутого кріоагенту та реалізації зворотного термодинамічного циклу холодильної машини.

Раціональним рішенням є конструктивне поєднання теплообмінника TI та випарника B , як це показано на рисунку 3.26.

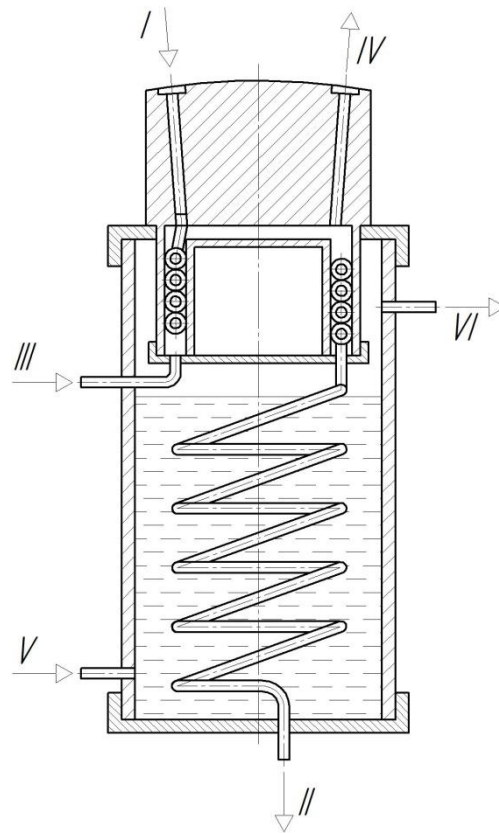


Рисунок 3.26 – Варіант конструкції вузла

попереднього охолодження стиснутого кріоагенту

(орєбрення трубки в порожнині випарника умовно не показано)

Умовні позначення штуцерів: I – вхід прямого потоку стиснутого газу;

II – вихід стиснутого газу з випарника; III – вхід зворотного потоку в міжтрубний простір теплообмінника TI ; IV – вихід зворотного потоку в атмосферу; V – вхід рідкого холодоагенту в порожнину випарника; VI – вихід пари холодоагенту до компресора холодильної машини

Оптимізація редукованого тиску для схеми дросельної мікрокріогенної установки може бути виконана за алгоритмом, поданим у розділі 3.6.2, у якому як базовий параметр розглядають апроксимаційну залежність $h_2 = f(p_2)$ для обраної умови температури T_2 зовнішнього попереднього охолодження. На рисунку 3.27 подані результати розрахункового визначення функціональної залежності $\tau_p = f(p_2, T_2)$ для азотної мікрокріогенної установки.

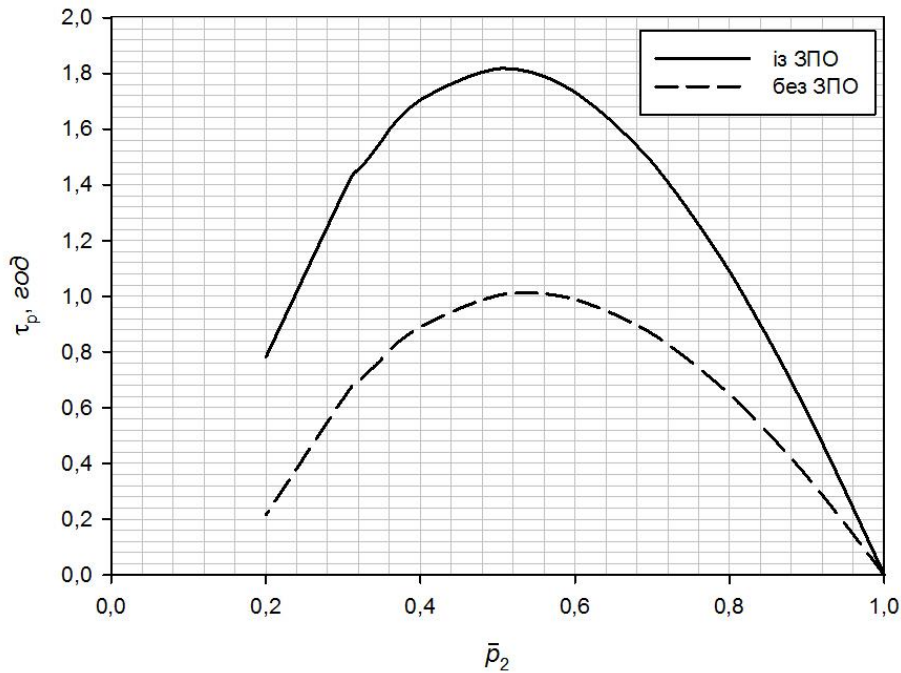


Рисунок 3.27 – Оптимізація величини редукованого тиску кріоагенту в системах із зовнішнім попереднім охолодженням

Попередні розрахункові дані на рисунку 3.27 показують, що застосування зовнішнього попереднього охолодження дозволяє майже вдвічі збільшити тривалість робочого періоду мікрокріогенної установки для рівних умов функціонування.

3.7 Приклад розрахунку параметрів кріозріджувача азоту, що працює за циклом із попереднім зовнішнім охолодженням, подвійним дроселюванням і з циркуляцією частини потоку

Розрахункова схема та процеси в p,h -діаграмі подані на рисунках 3.12 і 3.13.

Вихідні дані подано в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Вихідні дані для розрахунку кріозріджувача

№ пор.	Параметр	Позначення	Розмірність	Величина
1	Кріоагент – азот	R728	–	–
2	Параметри на всмоктуванні в компресор I-ого ступеня: – тиск – температура	p_1 T_1	<i>МПа</i> <i>К</i>	0,1 290
3	Проміжний тиск	p_{np}	<i>МПа</i>	2,5
4	Кінцевий тиск після компресора II-ого ступеня	p_2	<i>МПа</i>	20
5	Продуктивність установки за рідким продуктом	G_f	<i>кг/год</i>	80

Продовження таблиці 3.2

№ пор.	Параметр	Позначення	Розмірність	Величина
6	Частка потоку рідини після першого дроселювання	M	–	0,5
7	Сумарне питоме теплонадходження з навколишнього середовища	$q_{н.с.,tot}$	кДж/кг	6
8	Установка, що створює зовнішнє охолодження	Одноступенева парокомпресійна холодильна машина (ПКХМ)		
9	Холодоагент ПКХМ	R404A		
10	Температура кипіння	t_0	°C	–15
11	Перегрівання пари в регенеративному теплообміннику	Δt_{0h}	°C	10
12	Температура конденсації	t_k	°C	35

На підставі вихідних даних виконують побудову циклу в T, s -діаграмі для азоту та визначають термічні й калоричні параметри у вузлових точках циклу, подані в таблиці 3.3.

Температурний рівень для кріоагенту після випарника визначають за залежністю ($t_0 = -15$ °C):

$$T_1' = t_0 + 5 K = 258 + 5 = 263 K.$$

Відповідно до заданих значень недорекуперації за температурами на теплих кінцях теплообмінників T_1 і T_2 , а саме:

$$T_1 - T_{14} = 5K; T_1' - T_{13} = 6K; T_2 - T_{10} = 3K; T_2' - T_9 = 5K$$

у разі зазначених різниць температур одержують:

$$q_{нр,T_1}^{P_1} = 6 \text{кДж} / \text{кг}; q_{нр,T_2}^{P_1} = 4 \text{кДж} / \text{кг}; q_{нр,T_1}^{P_{нр}} = 5 \text{кДж} / \text{кг}; q_{нр,T_2}^{P_1} = 3 \text{кДж} / \text{кг}.$$

Таблиця 3.3 – Параметри кріоагенту у вузлових точках циклу, рисунок 3.13

Точка	$p, \text{МПа}$	$T, \text{К}$	$h, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$s, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
1	0,1	290	301	6,82
2	2,5	290	296	5,9
3	20	290	267	5,21
1	0,1	263	270	6,71
2	2,5	263	264	5,75
3	20	263	266	5,0
4	20	270	242	5,07
5	20	156	56,5	4,28

Продовження таблиці 3.3

Точка	$p, \text{МПа}$	$T, \text{К}$	$h, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$s, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
6	2,5	120	56,5	4,7
7	2,5	120	-21,4	4,17
8	2,5	120	74	4,96
9	2,5	258	261	5,7
10	2,5	287	291	5,91
11	0,1	77	-21,4	4,13
12	0,1	77	75	5,4
13	0,1	257	266	6,71
14	0,1	285	295	6,78
f	0,1	77	-121,4	2,86

Коефіцієнт зріджування визначають за рівнянням (3.54). Загальне питомиє теплонадходження з навколишнього середовища ділять на однакові частки для теплообмінників і випарника, тобто

$$q_{н.с}^{T_2} = q_{н.с}^B = q_{н.с}^{T_1} = q_{н.с, tot} / 3 = 2 \text{ кДж} / \text{кг};$$

$$X = \frac{0,5 \cdot (270 - 264) + (264 - 226) - 0,5 \cdot (4 - 3) - 3 - 2}{270 - 121,4 - 4} = 0,0917.$$

Питомі ентальпії в точках 4 і 5 розраховують за виразами (3.57) і (3.59):

$$h_4 = 267 - (1 - 0,5) \cdot (291 - 261) - (0,5 - 0,0917) \cdot (295 - 266) + 2 = 242 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}};$$

$$h_5 = 226 - (1 - 0,5) \cdot (261 - 74) - (0,5 - 0,0917) \cdot (266 - 75) + 2 = 56,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

Питомі теплові навантаження на теплообмінні апарати:

$$q_{T1} = h_3 - h_4 = 267 - 242 = 25 \text{ кДж} / \text{кг};$$

$$q_B = (h_4 - h_{3'}) + q_{н.с}^B = 242 - 226 + 2 = 18 \text{ кДж} / \text{кг};$$

$$q_{T2} = h_{3'} - h_5 = 226 - 56,5 = 169,5 \text{ кДж} / \text{кг};$$

$$q_{K1} = T_1 \cdot (s_1 - s_2) = 290 \cdot (6,82 - 5,9) = 266,8 \text{ кДж} / \text{кг};$$

$$q_{K2} = T_2 \cdot (s_2 - s_3) = 290 \cdot (5,9 - 5,21) = 200,1 \text{ кДж} / \text{кг}.$$

Масова витрата кріоагенту через компресор $K2$:

$$\dot{m}_{II} = \frac{G_f}{X} = \frac{80}{3600 \cdot 0,0917} = 0,242 \text{ кг / с.}$$

Масова витрата кріоагенту через компресор $K1$:

$$\dot{m}_I = M \cdot \dot{m}_{II} = 0,242 \cdot 0,5 = 0,121 \text{ кг / с.}$$

Масова витрата зворотного потоку за умови тиску p_1 :

$$\dot{m}_{3\theta}^{p_1} = \dot{m}_{II} \cdot (M - X) = 0,242 \cdot (0,5 - 0,0917) = 0,0988 \text{ кг / с.}$$

Масова витрата зворотного потоку за умови проміжному тиску p_{np}

$$\dot{m}_{3\theta}^{p_{np}} = \dot{m}_{II} \cdot (1 - M) = 0,242 \cdot 0,5 = 0,121 \text{ кг / с.}$$

Повні теплові навантаження на теплообмінні апарати:

$$\dot{Q}_{T1} = \dot{m}_{II} \cdot q_{T1} = 0,242 \cdot 25 = 6,05 \text{ кВт};$$

$$\dot{Q}_B = \dot{m}_{II} \cdot q_B = 0,242 \cdot 18 = 4,356 \text{ кВт};$$

$$\dot{Q}_{T2} = \dot{m}_{II} \cdot q_{T2} = 0,242 \cdot 169,5 = 41,02 \text{ кВт};$$

$$\dot{Q}_{K1} = \dot{m}_I \cdot q_{K1} = 0,121 \cdot 266,8 = 32,283 \text{ кВт};$$

$$\dot{Q}_{K2} = \dot{m}_{II} \cdot q_{K2} = 0,242 \cdot 200,1 = 48,424 \text{ кВт}$$

Питомі ефективні роботи компресорів:

$$l_{e,I} = \frac{R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\eta_{i3}^{K1} \cdot \eta_{mex}^{K1}} = \frac{0,2969 \cdot 290 \cdot \ln 25}{0,65 \cdot 0,95} = 448,82 \text{ кДж / кг};$$

$$l_{e,II} = \frac{R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{p_3}{p_2}\right)}{\eta_{i3}^{K2} \cdot \eta_{mex}^{K2}} = \frac{0,2969 \cdot 290 \cdot \ln\left(\frac{20}{2,5}\right)}{0,6 \cdot 0,9} = 331,56 \text{ кДж / кг.}$$

Ефективна потужність на валу компресорів:

$$N_{e,I} = \dot{m}_I \cdot l_{e,I} = 0,121 \cdot 448,82 = 54,31 \text{ кВт};$$

$$N_{e,II} = \dot{m}_{II} \cdot l_{e,II} = 0,242 \cdot 331,56 = 80,24 \text{ кВт}.$$

Для розрахунку режимних параметрів парокompресійної холодильної машини, що забезпечує роботу випарника на необхідну холодопродуктивність, $\dot{Q}_B = 4,356 \text{ кВт}$, використовують, наприклад, програмний продукт COOLPASC. Для розрахунку задають: $\eta_s = 0,7$; $\eta_{PTO} = 0,3$; $\Delta t = 3^\circ \text{C}$.

Результати розрахунків:

$$\dot{m}_a^{XM} = 0,0348 \text{ кг / с}; \dot{V}_1^{XM} = 7,593 \text{ м}^3 / \text{год};$$

$$N_{oi}^{XM} = 1,686 \text{ кВт}; \dot{Q}_K^{XM} = 5,92 \text{ кВт} \text{ COP}_{oi}^{XM} = 2,582;$$

$$N_e^{XM} = 1,775 \text{ кВт} \text{ при } \dot{\eta}_{\text{мех}}^K = 0,95; l_e^{XM} = 51,0 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

Показники енергоефективності циклу:

– питома витрата енергії на одержання рідкого продукту

$$l_0 = \frac{N_{e,I} + N_{e,II} + N_e^{XM}}{G_f} = \frac{54,31 + 80,24 + 1,775}{80} \cdot 3600 =$$

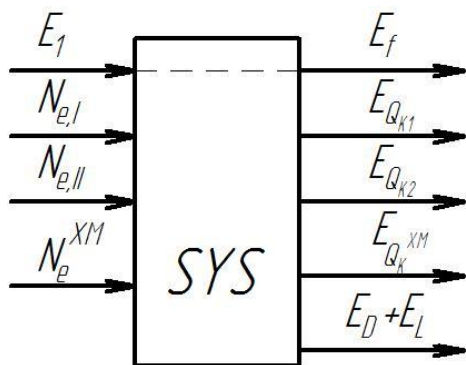
$$= 6134,62 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} = 1,704 \frac{\text{кВт} \cdot \text{год}}{\text{кг}};$$

– ступінь термодинамічної досконалості

$$\eta_{TD} = \frac{T_1 \cdot (s_1 - s_3) - (h_1 - h_f)}{M \cdot l_{e,I} + l_{e,II} + l_e^{XM} \cdot \frac{\dot{m}_a^{XM}}{\dot{m}_{II}}} = \frac{290 \cdot (6,82 - 5,21) - (301 + 121,4)}{0,5 \cdot 448,82 + 331,56 + 51 \cdot \frac{0,0348}{0,242}} = \frac{44,5}{563,3} = 0,079;$$

– ексергетичної ефективності:

а) формалізована схема ексергетичних перетворень



б) ексергія потоку продукту:

$$E_P = (E_f - E_1) + E_{\dot{Q}_K} + E_{\dot{Q}_{K2}} + E_{\dot{Q}_{KM}^{XM}};$$

$$E_f - E_1 = G_f \cdot \left[(h_f - h_1) - T_{h.c} \cdot (s_f - s_1) \right];$$

$$E_{\dot{Q}_{K1}} = \dot{Q}_{K1} \cdot \left(1 - \frac{T_{h.c}}{T_1} \right);$$

$$E_{\dot{Q}_{K2}} = \dot{Q}_{K2} \cdot \left(1 - \frac{T_{h.c}}{T_2} \right);$$

$$E_{\dot{Q}_K^{XM}} = \dot{Q}_K^{XM} \cdot \left(1 - \frac{T_{h.c}}{T_K} \right).$$

Задають $T_{h.c} = T_1 = T_2$; $p_{h.c} = 1$ бар, тоді $E_{\dot{Q}_{K1}} = 0$ і $E_{\dot{Q}_{K2}} = 0$:

$$E_f - E_1 = \frac{80}{3600} \cdot [-121,4 - 301 - 290 \cdot (2,86 - 6,82)] = 16,1 \text{ кВт};$$

$$E_{\dot{Q}_K^{XM}} = 5,92 \cdot \left(1 - \frac{290}{273 + 35} \right) = 0,346 \text{ кВт};$$

$$E_P = 16,1 + 0,346 = 16,446 \text{ кВт};$$

в) ексергія потоку палива:

$$E_F = N_{e,I} + N_{e,II} + N_e^{XM};$$

$$E_F = 54,31 + 80,24 + 1,775 = 136,325 \text{ кВт};$$

г) ексергетична ефективність криозріджувача:

$$\varepsilon = E_P / E_F = 16,446 / 136,325 = 0,12;$$

д) деструкція і втрати ексергії:

$$E_D + E_L = E_F - E_P = 136,325 - 16,446 = 119,88 \text{ кВт};$$

е) частка деструкції і втрат:

$$y_{D+L} = 1 - \varepsilon = 1 - 0,12 = 0,88.$$

3.8 Приклад розрахунку дросельно-ежекторного циклу із зовнішнім попереднім охолодженням

Кріогенна установка, що працює за вказаним циклом описана в розділі 3.4.7. Розрахункове завдання передбачає визначення режимних та енергетичних параметрів для зріджувального режиму роботи установки. На рисунках 3.28 і 3.29 подано загальну принципову схему та зображення процесів у двох термодинамічних діаграмах.

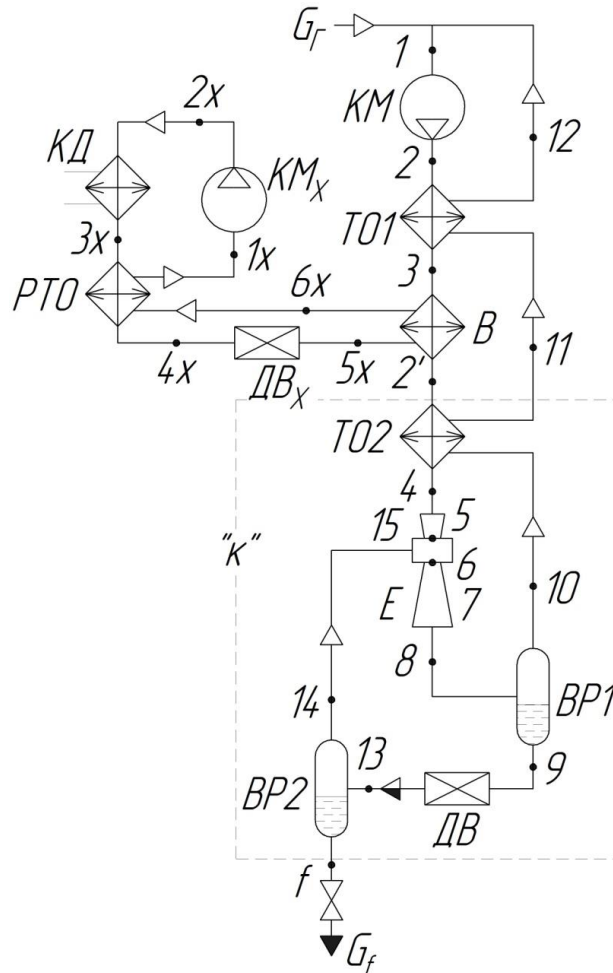
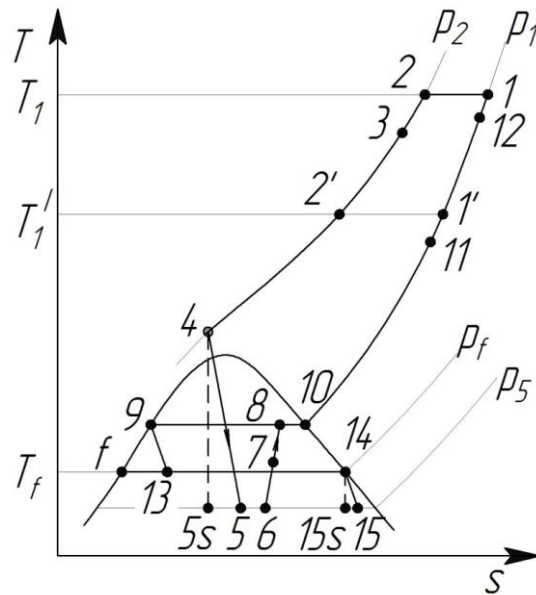
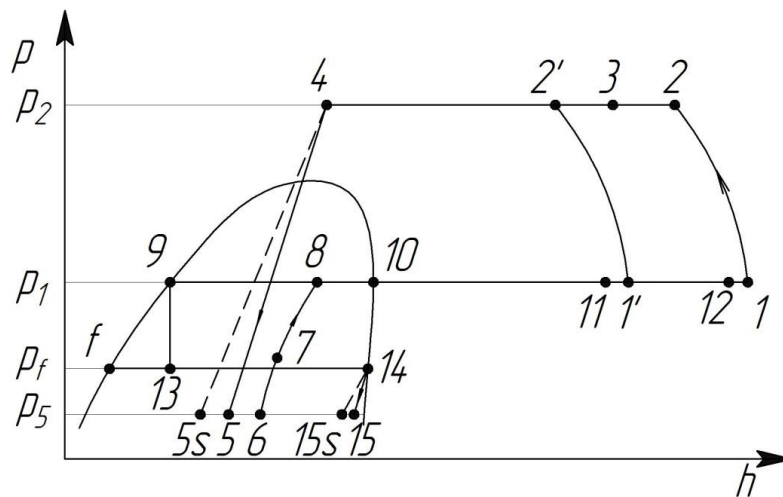


Рисунок 3.28 – Кріозріджувач із парокompресійною холодильною машиною
 Умовні позначення: *KM* – компресор кріоагенту; *TO1*, *TO2* – теплообмінники-охолоджувачі;
B – випарник; *E* – ежектор; *DV* – дросельний вентиль; *BP1*, *BP2* – віддільники рідини;
KMx, *KD*, *PTO*, *DVx* – компресор, конденсатор, регенеративний теплообмінник,
 дросельний вентиль холодильної машини

Стани кріоагенту, позначені точками 4, 5, 6, 7, 8 характеризують параметри: активного (4, 5) та змішаного потоку (6, 7, 8) в ежекторі. Стан у точці 15 характеризує пасивний потік у перерізі сполучення з активним потоком.



a)



б)

Рисунок 3.29 – Зображення процесів циклу кріозріджувача з парокompресійною холодильною машиною T, s - (a) і p, h -діаграмі (б)

Процеси та стани робочого тіла в ежекторі:

- 4-5 – розширення активного потоку в сопловому апараті;
- 14-15 – розширення пасивного потоку в приймальній камері;
- 6 – стан змішаного потоку на вході до камери змішування;
- 7 – стан змішаного потоку на вході в дифузор;
- 8 – стан змішаного потоку на виході з ежектора.

На рисунку 3.30 зображено цикл парокомпресійної холодильної машини в p, h -діаграмі.

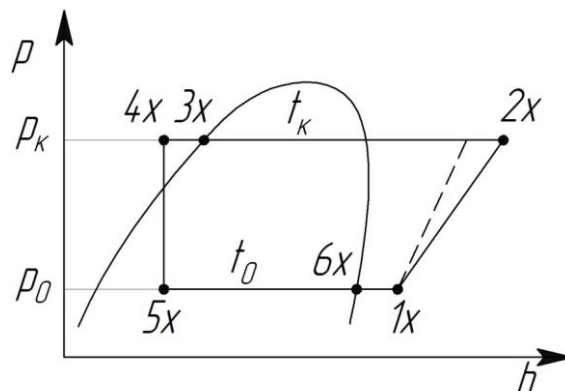


Рисунок 3.30 – Цикл ПКХМ в p, h -діаграмі

Вихідні дані для розрахунку подані в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Вихідні дані для розрахунку криозріджувача метану

№ пор.	Параметр	Позначення	Розмірність	Величина
1	Кріоагент – метан	R50	–	–
2	Продуктивність за рідким продуктом	G_f	кг / год	108
3	Термічні параметри компресора для кріоагенту: – тиск усмоктування – тиск нагнітання – температура всмоктування (нагнітання)	p_1 p_2 $T_1 = T_2$	бар бар K (°C)	5–10 70 293 (20)
4	Температура попереднього охолодження кріоагенту (на виході з випарника)	$T_{2'} (t_{2'})$	K (°C)	233 (–40)
5	Тиск випуску продукту	p_f	бар	1–1,1
6	Сумарне питоме теплонадходження з навколишнього середовища	$q_{н.с., tot}$	$\frac{кДж}{кг}$	6
7	Недорекуперація за температурою на теплових ділянках теплообмінників	$T_1 - T_{12}$ $T_{1'} = T_{11}$	K (°C)	5
8	Ізотермічний і механічний ККД компресора для кріоагенту	$\eta_{із}$ $\eta_{мех}$	% %	75 90
9	Холодоагент ПКХМ	R502	–	–
10	Температура кипіння	t_0	°C	–43
11	Перегрівання пари в регенеративному теплообміннику	Δt_{oh}	°C	10
12	Температура конденсації	t_K	°C	30
13	Адіабатний і механічний ККД холодильного компресора	η_s $\eta_{мех}^{XK}$	% %	70 90

На підставі результатів попередніх розрахунків циклу були визначені однозначні величини тисків p_1 , p_f , p_s , що дозволяють забезпечити збіжність розрахунку за величиною коефіцієнта ежекції.

Отже, уточнення тисків у таблиці 3.4 записують у такому вигляді:

$$p_1 = 7,166 \text{ бар}; p_f = 1,057 \text{ бар}; p_s = 0,895 \text{ бар}.$$

У таблиці 3.5 подані параметри кріоагенту (метану) у вузлових точках циклу для побудови якого в термодинамічній діаграмі були використані лише величини вихідних та уточнених даних: p_1 , p_2 , T_1 , T_2 , p_f , ΔT_{np} .

Таблиця 3.5 – Параметри у вузлових точках циклу за умови його побудови за вихідними даними для R50

Точки	1	12	2	1'	11	2'	10	9	13	14	f
p , бар	7,166	7,166	70	7,166	7,166	70	7,166	7,166	1,057	1,057	1,057
t , °C	20	15	20	-40	-45	-40	-131	-131	-161	-161	-161
h , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	1 051,82	1 040,58	985,53	918,58	907,56	797,12	709,82	271	271	670,94	161,06
s , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	6,264	6,226	4,917	5,756	5,708	4,192	4,613	1,527	1,652	5,218	0,672
v , $\frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$	0,209 2	0,205 59	0,019 1	0,163 77	0,159 86	0,01192	0,088 53	0,002 68	0,116 13	0,530 11	0,002 37

Розрахункові параметри циклових процесів

1. Коефіцієнт зріджування циклу

$$X = \frac{h_{11} - h_{2'} - q_{н.с}^{TO2}}{h_{11} - h_f} = \frac{907,56 - 797,12 - 2}{907,56 - 161,06} = 0,14526.$$

2. Масовий паровміст кріоагенту після дроселювання (процес 9-13)

$$x_{13} = \frac{h_9 - h_f}{h_{14} - h_f} = \frac{271 - 161,06}{670,94 - 161,06} = 0,21562.$$

3. Попереднє значення коефіцієнта ежекції

$$U^0 = X \cdot \frac{x_{13}}{1 - x_{13}} = 0,14526 \cdot \frac{0,21562}{1 - 0,21562} = 0,03993.$$

4. Питома ентальпія в стані точки 3

$$\begin{aligned}h_3 &= h_2 - (1 - X) \cdot (h_{12} - h_{11}) + q_{н.с}^{TO1} = \\ &= 985,83 - (1 - 0,14526) \cdot (1040,58 - 907,56) + 2 = 873,833 \text{ кДж / кг.}\end{aligned}$$

5. Питома ентальпія в стані точки 4

$$\begin{aligned}h_4 &= h_2 - (1 - X) \cdot (h_{11} - h_{10}) + q_{н.с}^{TO2} = \\ &= 797,12 - (1 - 0,14526) \cdot (907,56 - 709,82) + 2 = 630,105 \text{ кДж / кг.}\end{aligned}$$

6. За діаграмою для $p_2 = 70$ бар і $h_4 = 630,105$ кДж / кг знаходять середнє значення s_4

$$s_4 = 3,423 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

7. Параметри кріоагенту в стані точок на ізобарі $p_5 = p_{15}$ визначають розрахунковим методом. Для цього використовують умову адіабатного процесу $s_{5s} = s_4 = 3,423 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ і величини ентальпій та ентропій на перетині ізобари p_5 і граничних кривих (параметрів насичення). Для рідини позначають $h_{5f} = h_{15f}$, $s_{5f} = s_{15f}$; для сухої насиченої пари – $h_{5d} = h_{15d}$, $s_{5d} = s_{15d}$.

Із таблиці для R50 за умови $p_5 = p_{15} = 0,895$ бар одержують

$$t_5 = t_{5s} = t_{15} = t_{15s} = -163^\circ\text{C};$$

$$h_{5f} = h_{15f} = 154,12 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}; h_{5d} = h_{15d} = 667,53 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}};$$

$$s_{5f} = s_{15f} = 0,6095 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}; s_{5d} = s_{15d} = 5,2705 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

Ступінь сухості в точці 5s визначають за рівнянням

$$x_{5s} = \frac{s_4 - s_{5f}}{s_{5d} - s_{5f}} = \frac{3,423 - 0,6095}{5,2705 - 0,6095} = 0,60363.$$

Ступінь сухості в точці 15s визначають за рівнянням

$$x_{15s} = \frac{s_{14} - s_{15f}}{s_{15d} - s_{15f}} = \frac{5,215 - 0,572}{5,2705 - 0,6095} = 0,98874.$$

8. Питома ентальпія в стані точки 5s

$$h_{5s} = h_{5f} + x_{5s} \cdot (h_{5d} - h_{5s});$$

$$h_{5s} = 154,12 + 0,60363 \cdot (667,53 - 154,12) = 464,028 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

9. Питома ентальпія в стані точки 5

$$h_5 = h_4 - \varphi_c^2 \cdot (h_4 - h_{5s});$$

$$h_5 = 630,105 - 0,95^2 \cdot (630,105 - 464,028) = 480,22 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}},$$

де $\varphi_c = 0,95$ – коефіцієнт швидкості активного потоку в робочому соплі ежектора.

10. Питома ентальпія пасивного потоку в стані точок 15s і 15:

$$h_{15s} = h_{15d} + x_{5s} \cdot (h_{15d} - h_{15f});$$

$$h_{15s} = 154,12 + 0,98874 \cdot (667,53 - 154,12) = 661,747 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}};$$

$$h_{15} = h_{14} - \varphi_c^2 \cdot (h_{14} - h_{15s});$$

$$h_{15} = 670,94 - 0,95^2 \cdot (670,94 - 661,747) = 662,643 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

11. Питома ентальпія потоку змішування на вході до камери змішування

$$h_6 = \frac{h_5 + U^0 \cdot h_{15}}{1 + U^0} = \frac{480,22 + 0,03993 \cdot 662,643}{1 + 0,03993} = 487,225 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

12. Швидкість активного потоку на вході до камери змішування

$$w_5 = \varphi_c \cdot \sqrt{2000 \cdot (h_4 - h_{5s})} = 0,95 \cdot \sqrt{2000 \cdot (630,105 - 464,028)} = 547,512 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

13. Швидкість пасивного потоку на вході до камери змішування

$$w_{15} = \varphi_c \cdot \sqrt{2000 \cdot (h_{14} - h_{15s})} = 0,95 \cdot \sqrt{2000 \cdot (670,94 - 661,747)} = 128,815 \frac{M}{c}$$

14. Швидкість потоку змішування в стані точки б

$$w_6 = \frac{w_5 + U^0 \cdot w_{15}}{1 + U^0} = \frac{547,512 + 0,03993 \cdot 128,815}{1 + 0,03993} = 531,434 \frac{M}{c}$$

15. Швидкість потоку змішування на виході з камери змішування

$$w_7 = \varphi_{kc} \cdot w_6 = 0,85 \cdot 531,434 = 451,719 \frac{M}{c},$$

де $\varphi_{kc} = (0,85 - 0,9)$ – коефіцієнт втрат в камері змішування.

16. Приріст ентальпії потоку змішування у камері змішування

$$\Delta h_{kc} = \frac{w_5^2}{2000} \cdot \left(1 - \frac{\varphi_{kc}^2}{1 + U^0}\right) = \frac{547,512^2}{2000} \cdot \left(1 - \frac{0,85^2}{1 + 0,03993}\right) = 45,7512 \frac{kJ}{kg}$$

17. Питома ентальпія потоку змішування на вході в дифузор

$$h_7 = h_6 + \frac{\Delta h_{kc}}{1 + U^0} = 487,225 + \frac{45,7512}{1 + 0,03993} = 531,219 \frac{kJ}{kg}$$

18. Питома ентальпія потоку змішування на виході з дифузора

$$h_8 = h_7 + \frac{w_7^2 - w_8^2}{2000} = 531,219 + \frac{451,719^2 - 56,07^2}{2000} = 631,67 \frac{kJ}{kg},$$

де $w_8 = (50 - 70) \frac{M}{c}$ – швидкість потоку на виході з дифузора.

19. Перевірка збіжності розрахунку коефіцієнта ежекції

$$U = \frac{h_8 - h_4}{h_{14} - h_8} = \frac{631,67 - 630,105}{670,94 - 631,67} = 0,03993.$$

Отже, умова $U^0 = U$ виконується.

Розрахункові значення параметрів кріоагенту в циклі подані в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Параметри у вузлових точках циклу, розраховані за відповідними рівняннями

Точки	3	4	5	6	7	8	15	5s	15s
$p, \text{бар}$	70	70	0,895	0,895	3,684	7,166	0,895	0,895	0,895
$t, ^\circ\text{C}$	-18,2	-66,1	-163	-163	-143,1	-131	-163	-163	-163
$h, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	873,833	630,105	480,22	487,225	531,219	631,67	662,643	464,028	661,747
$s, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	4,506	3,423	3,57	3,634	3,551	4,064	5,226	3,423	5,218
x	–	–	0,635	0,649	0,649	0,822	0,99	0,604	0,989
$\nu, \text{м}^3 / \text{кг}$	0,014 87	0,006 21	0,392 86	0,401 24	0,109 13	0,073 25	0,611 08	0,373 55	0,610 32

Розрахункові параметри енергетичних характеристик циклу

1. Питомі теплові навантаження:

$$q_{TO1} = h_2 - h_3 = 985,53 - 873,833 = 111,697 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}};$$

$$q_B = h_3 - h_{2'} + q_{н.с}^B = 873,833 - 797,12 + 2 = 78,713 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}};$$

$$q_{TO2} = h_{2'} - h_4 = 797,12 - 630,105 = 167,015 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}};$$

$$q_{KM} = T_1 \cdot (s_1 - s_2) = 293 \cdot (6,264 - 4,917) = 394,671 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

2. Масова витрата кріоагенту через компресор

$$\dot{m}_a = \frac{G_f}{X} = \frac{108}{3600 \cdot 0,14526} = 0,2065 \text{ кг / с.}$$

3. Повні теплові навантаження на теплообмінні апарати:

$$\dot{Q}_{TO1} = \dot{m}_a \cdot q_{TO1} = 0,2065 \cdot 111,697 = 23,067 \text{ кВт};$$

$$\dot{Q}_B = \dot{m}_a \cdot q_B = 0,2065 \cdot 78,713 = 16,256 \text{ кВт};$$

$$\dot{Q}_{TO2} = \dot{m}_a \cdot q_{TO2} = 0,2065 \cdot 167,015 = 34,493 \text{ кВт};$$

$$\dot{Q}_{KM} = \dot{m}_a \cdot q_{KM} = 0,2065 \cdot 394,671 = 81,51 \text{ кВт}.$$

4. Питома ефективна робота компресора для кріоагенту

$$l_e = \frac{R \cdot T_1 \cdot \ln(p_2 / p_1)}{\eta_{із} \cdot \eta_{мех}} = \frac{0,5196 \cdot 293 \cdot \ln\left(\frac{70}{7,166}\right)}{0,75 \cdot 0,9} = 514,05 \text{ кДж} / \text{кг}.$$

5. Ефективна потужність на валу компресора кріоагенту

$$N_e = \dot{m}_a \cdot l_e = 0,2065 \cdot 514,05 = 106,15 \text{ кВт}.$$

6. Ефективна потужність компресора холодильної машини. У разі розрахунку циклу холодильної машини у COOLPACK:

$$N_e^{XM} = 12,228 \text{ кВт}; l_e^{XM} = 81,792 \text{ кДж} / \text{кг};$$

$$\dot{m}_a^{XM} = 0,1495 \text{ кг} / \text{с}; \dot{Q}_K = 26,335 \text{ кВт}.$$

7. Питома витрата енергії на одержання 1 кг рідкого метану

$$l_0 = \frac{\sum N_e}{G_f} = \frac{106,15 + 12,228}{0,03} = 3945,933 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} = 1,096 \frac{\text{кВт} \cdot \text{год}}{\text{кг}}.$$

8. Оцінювання ступеня термодинамічної досконалості циклу виконують у межах ексергетичного аналізу циклу за $T_{н.с} = T_1$:

$$E_P = (E_f - E_1) + E_{\dot{Q}_{KM}} + E_{\dot{Q}_K};$$

$$E_F = \sum N_e = 118,378 \text{ кВт};$$

$$\begin{aligned} E_f - E_1 &= G_f \cdot [(h_f - h_1) - T_{н.с} \cdot (s_f - s_1)] = \\ &= 0,03 \cdot [(161,06 - 1051,82) - 293 \cdot (0,672 - 6,264)] = 22,431 \text{ кВт}; \end{aligned}$$

$$E_{\dot{Q}_{KM}} = \dot{Q}_{KM} \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_1}\right) = 0;$$

$$E_{\dot{Q}_K} = \dot{Q}_K^{XM} \cdot \left(1 - \frac{T_{н.с}}{T_K}\right) = 26,335 \cdot \left(1 - \frac{293}{303}\right) = 0,869 \text{ кВт};$$

$$E_P = 22,431 + 0,869 = 23,3 \text{ кВт};$$

$$\varepsilon_{ex} = \frac{E_P}{E_F} = \frac{23,3}{118,378} = 0,1968 \approx 0,2.$$

9. У таблиці 3.7 наведено порівняльні дані з енергоефективності даного циклу та двох варіантів циклу К. Лінде (простого та із зовнішнім попереднім охолодженням). Порівняння виконано для рівних значень продуктивності за рідким продуктом та інших параметрів, за винятком тиску всмоктування в компресор кріоагенту, p_1 .

Таблиця 3.7 – Порівняння показників енергоефективності циклів зріджування метану

Назва циклу	p_1	h_1	h_{11}	X	\dot{m}_a	$N_{e.ц}$	l_0	E_p	ε_{ex}
	бар	$\frac{кДж}{кг}$	$\frac{кДж}{кг}$	–	$\frac{кг}{с}$	кВт	$\frac{кВт \cdot год}{кг}$	кВт	–
Цикл з одноразовим дроселюванням К. Лінде	1,057	1 058	–	0,062 6	0,479 1	458	4,194	31,1	0,07
Цикл К. Лінде із зовнішнім попереднім охолодженням	1,057	1 058	917,54	0,156 5	0,191 6	193,43	1,791	31,98	0,165
Дросельно-ежекторний цикл із зовнішнім попереднім охолодженням	7,166	1 051,8	907,8	0,142 5	0,206 5	118,38	1,096	23,3	0,2

3.9 Приклад розрахунку геометричних параметрів рідинно-парового струминного ежектора

Розрахунок геометричних параметрів ґрунтується на термогазодинамічних характеристиках робочого процесу рідинно-парового струминного ежектора ЖПСЕ відповідно до заданих умов функціонування кріогенної системи, до якої він входить (див. розділ 3.8).

Схема основних розмірів ЖПСЕ подана на рисунку 3.31.

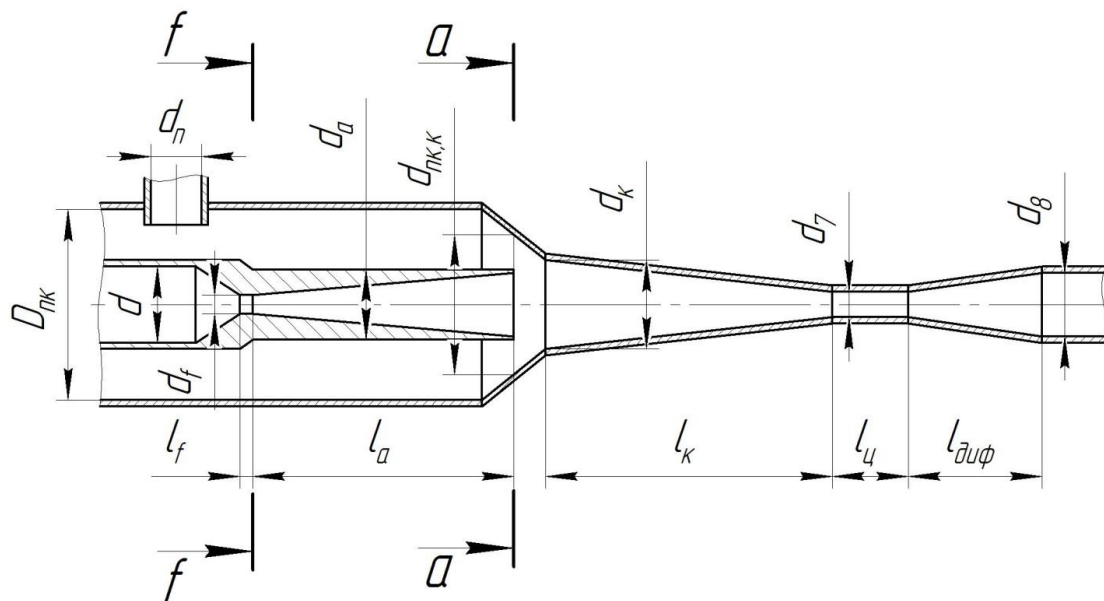


Рисунок 3.31 – Основні розміри рідинно-парового струминного ежектора

Розрахунок виконують у послідовності робочого процесу для таких елементів: робоче сопло, приймальна камера, камера змішування, дифузор.

1. Масова витрата активного потоку дорівнює витраті через компресор

$$\dot{m}_A = \dot{m}_a = 0,2065 \text{ кг / с.}$$

2. Масова витрата пасивного потоку

$$\dot{m}_n = \dot{m}_a \cdot U = 0,2065 \cdot 0,03993 = 0,00825 \text{ кг / с.}$$

3. Масова витрата змішаного потоку

$$\dot{m}_{\text{сум}} = \dot{m}_a + \dot{m}_n = 0,2065 + 0,00825 = 0,21477 \text{ кг / с.}$$

Геометричні параметри робочого сопла

1. Площа витратного перерізу (переріз $f-f$)

$$F_f = \frac{\dot{m}_a \cdot \nu_4}{w_f} = \frac{0,2065 \cdot 0,00621}{193} = 6,644 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2,$$

де $\nu_4 = 0,00621 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$ – питомий об'єм робочого середовища на вході в сопло;

w_f – швидкість у перерізі « $f-f$ » початку перетворення в каналі активного потоку, м/с

$$w_f = \mu_a \cdot v_f \cdot \sqrt{2 \cdot (p_4 - p_{so}) \cdot \nu_{so} \cdot 10^5},$$

де p_{so} – тиск у струмені активного потоку на вході в область двофазного середовища (область насиченої пари).

Тиск p_{so} визначають у точці перетину адіабати s_4 та лівої граничної кривої (з діаграми або з використанням програми розрахунку термодинамічних властивостей у разі $x_{so} = 0$):

$$p_{so} = 44,707 \text{ бар}; h_{so} = 612,67 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}; t_{so} = -83,5^\circ \text{C};$$

$$\nu_{so} = 0,00783 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}; s_4 = s_{so} = 3,423 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}},$$

де $\mu_a = 0,97$ – коефіцієнт витрати сопла активного потоку;

$v_f = 1$ – показник метастабільності витрати.

Тоді

$$w_f = 0,97 \cdot 1,0 \cdot \sqrt{2 \cdot (70 - 44,707) \cdot 0,00783 \cdot 10^5} = 193 \frac{M}{c}.$$

2. Відносна швидкість витікання активного потоку в ізоентропному процесі

$$\gamma_{as} = \frac{w_{5s}}{w_f} = \frac{576,33}{193} = 2,99,$$

де w_{5s} – швидкість ізоентропного розширення активного потоку у вихідному перерізі «а-а»:

$$w_{5s} = \frac{w_5}{\varphi_c} = \frac{547,12}{0,95} = 576,33 \frac{M}{c}.$$

3. Відносна швидкість витікання активного потоку на виході із сопла

$$\gamma_a = \frac{w_5}{w_f} = \frac{547,512}{193} = 2,84.$$

4. Геометричний ступінь розширення каналу сопла активного потоку

$$f_a = \frac{v_5}{v_{so} \cdot \gamma_a} = \frac{0,39286}{0,00783 \cdot 2,84} = 17,67.$$

5. Коефіцієнт дифузортності сопла активного потоку

$$c_a = 2 \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha_a}{2}\right) = 2 \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{8^\circ}{2}\right) = 0,1398.$$

6. Відносна довжина відривання активного потоку від стінки каналу

$$\bar{z}_a = \frac{\sqrt{f_a} - 1}{c_a} = \frac{\sqrt{17,67} - 1}{0,1398} = 22,92.$$

7. Діаметр витратного перерізу

$$d_f = \sqrt{\frac{4 \cdot F_f}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,000006644}{3,14}} = 0,00291 \text{ м} = 2,91 \text{ мм}.$$

8. Довжина витратного перерізу

$$l_f = d_f = 2,91 \text{ мм.}$$

9. Діаметр входу активного середовища

$$d = 6 \cdot d_f = 6 \cdot 2,91 = 17,46 \text{ мм.}$$

10. Довжина конічної частини вхідного ділянки

$$l_{ex} = \frac{d - d_f}{2 \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha_{ex}}{2}\right)} = \frac{17,46 - 2,91}{2 \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{60^\circ}{2}\right)} = 12,6 \approx 13 \text{ мм.}$$

де $\alpha_{ex} = 60^\circ$ – кут конфузорності вхідної ділянки.

11. Площа виходу активного потоку

$$F_a = f_a \cdot F_f = 17,67 \cdot 0,000006644 = 0,0001174 \text{ м}^2.$$

12. Діаметр виходу активного потоку

$$d_a = \sqrt{\frac{4 \cdot F_a}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0001174}{3,14}} = 0,0122 \text{ м} = 12,23 \text{ мм.}$$

13. Довжина дифузійної частини каналу

$$l_a = \frac{d_a - d_f}{2 \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha_a}{2}\right)} = \frac{12,23 - 2,91}{2 \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{8^\circ}{2}\right)} = 66,64 \text{ мм.}$$

де $\alpha_a = 8^\circ$ – кут розкриття дифузору сопла Лавалю.

Геометричні розміри приймальної камери

1. Густина середовища пасивного потоку

$$\rho_n = \frac{P_n}{R_n \cdot T_n} = \frac{P_n}{R_n \cdot (t_n + 273)} = \frac{1,057 \cdot 10^5}{519,6 \cdot (273 - 161)} = 1,8163 \text{ кг / м}^3,$$

де $p_n = 1,057 \text{ бар}$, $t_n = -161 \text{ }^\circ\text{C}$, $R_n = \frac{8314}{16} = 519,6 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ – тиск, температура та газова стала пасивного потоку (метан) відповідно.

2. Об'ємна витрата пасивного потоку

$$\dot{V}_n = \frac{\dot{m}_n}{\rho_n} = \frac{0,00825}{1,8163} = 0,00454 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}.$$

3. Площа перерізу патрубку пасивного потоку

$$f_n = \frac{\dot{V}_n}{w_n} = \frac{0,00454}{40} = 0,0001135 \text{ м}^2,$$

де $w_n = (30 - 40) \text{ м/с}$ – швидкість пасивного потоку в перерізі вхідного патрубка.

4. Внутрішній діаметр патрубка пасивного потоку

$$d_n = \sqrt{\frac{4 \cdot f_n}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0001135}{3,14}} = 0,012 \text{ м}.$$

5. Площа кільцевого перерізу приймальної камери (прохідного перерізу пасивного потоку)

$$F_{нк} = \frac{\dot{V}_n}{w_{нк}},$$

де $w_{нк} = (20 - 25) \text{ м/с}$ – швидкість пасивного потоку в кільцевому перерізі приймальної камери,

або

$$F_n = (1,7 - 1,8) f_n = 1,8 \cdot 0,0001135 = 0,0002 \text{ м}^2.$$

6. Діаметр приймальної камери

$$D_{нк} = \sqrt{\frac{4F_{нк}}{\pi} + d_a^2} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0002}{3,14} + 0,0122^2} = 0,02 \text{ м}.$$

7. Площа кільцевого перерізу на зрізі сопла активного потоку (в перерізі «а-а»)

$$F_{нк,к} = \frac{\dot{V}_n}{w_{15}} = \frac{0,00454}{128,815} = 0,0000352 \text{ м}^2,$$

де w_{12} – швидкість пасивного потоку змішування.

8. Діаметр конічної частини приймальної камери в перерізі «а-а»

$$d_{нк,к} = \sqrt{\frac{4 \cdot F_{нк,к}}{\pi} + d_a^2} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0000352}{3,14} + 0,0122^2} = 0,0139 \text{ м}.$$

Геометричні розміри камери змішування й дифузора

1. Площа перерізу на вході в камеру змішування

$$F_{\kappa} = f_{\kappa} \cdot F_a = 1,062 \cdot 0,0001174 = 0,0001247 \text{ м}^2,$$

де f_{κ} – відносна площа розширення каналу

$$f_{\kappa} = 1 + \frac{U \cdot v_{15}}{v_5} = 1 + \frac{0,03993 \cdot 0,61108}{0,39286} = 1,062.$$

2. Діаметр входу в конічну частину камери змішування

$$d_{\kappa} = \sqrt{\frac{4 \cdot F_{\kappa}}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0001247}{3,14}} = 0,0126 \text{ м}.$$

3. Площа перерізу на виході з камери змішування

$$F_7 = (\bar{f}_7)_{omm} \cdot F_f = 6,208 \cdot 0,000006644 = 0,00004125 \text{ м}^2,$$

де $(\bar{f}_7)_{omm}$ – геометричний ступінь розширення каналу на виході з камери змішування

$$\begin{aligned} (\bar{f}_7)_{omm} &= \frac{1,51 \cdot \frac{P_4}{P_f} - 4,98}{\frac{P_1}{P_f} - 0,958} - 0,384 \cdot \frac{P_4}{P_f} + 2,9 = \\ &= \frac{1,51 \cdot \frac{70}{1,057} - 4,98}{\frac{7,166}{1,057} - 0,958} - 0,384 \cdot \frac{70}{1,057} + 2,9 = 6,208. \end{aligned}$$

4. Діаметр циліндричної ділянки камери змішування

$$d_7 = \sqrt{\frac{4 \cdot F_7}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,00004125}{3,14}} = 0,00725 \text{ м.}$$

5. Довжина конфузорної частини камери змішування

$$l_k = \frac{d_k - d_7}{2 \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha_k}{2}\right)} = \frac{0,0126 - 0,00725}{2 \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{6^\circ}{2}\right)} = 0,051 \text{ м} = 51 \text{ мм},$$

де $\alpha_k = 6^\circ$ – кут конфузорності камери змішування.

6. Довжина циліндричної ділянки

$$l_{\text{ц}} = 6 \cdot d_7 = 6 \cdot 0,00725 = 0,0435 \text{ м.}$$

7. Довжина дифузора

$$l_{\text{диф}} = 10 \cdot d_7 = 10 \cdot 0,00725 = 0,0725 \text{ м.}$$

8. Діаметр виходу з дифузора

$$d_8 = 2 \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha_4}{2}\right) \cdot l_{\text{диф}} + d_7 = 2 \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{8^\circ}{2}\right) \cdot 0,0725 + 0,00725 = 0,0174 \text{ м},$$

де $\alpha_4 = 8^\circ$ – кут розкриття дифузора.

3.10 Контрольні запитання та завдання до розділу 3

1. Поясніть процеси зміни стану кріоагенту в циклі К. Лінде.
2. У чому полягає мета стиснення кріоагенту в компресорі за ізотермічних умов процесу?
3. У чому полягає фізичний зміст недорекуперації зворотного потоку кріоагенту?
4. Чому не можна зріджувати водень у кріогенній установці, що працює за звичайним дросельним циклом К. Лінде?
5. Зобразіть схему та процеси в T,s -діаграмі циклу з подвійним дроселюванням для рефрижераторного режиму роботи.
6. Виведіть рівняння для питомої холодопродуктивності циклу з подвійним дроселюванням для рефрижераторного режиму роботи.
7. Сформулюйте висновки залежністю $l_0 = f(M; p_{np})$ на основі даних, наведених на рисунку 3.15.
8. Поясніть процеси перетворення енергії в ежекторі.

9. Що таке релаксаційне пароутворення?
10. У чому проявляється метастабільність фазового перетворення активного потоку в рідинно-паровому ежекторі?
11. Поясніть процеси для дросельного циклу на чотирикомпонентній суміші.
12. Поясніть фізичний зміст константи фазової рівноваги.
13. Які існують області застосування мікрокриогенної техніки?

4 ДЕТАНДЕРНІ ТА КОМБІНОВАНІ ЦИКЛИ

4.1 Одноступеневий газовий детандерний цикл термостатування

4.1.1 Схема реалізації циклу

Термодинамічний аналіз процесів розширення газу демонструє значну перевагу детандерного способу охолодження робочих речовин порівняно з дроселюванням. Ідея застосування детандера належить Вільгельму Сіменсу, який у 1857 році створив поршневий детандер для установки зі зріджування повітря. Однак реально використання детандерів відбулося в установках Жоржа Клода приблизно через 50 років, коли були знайдені технічні та конструктивні рішення, що забезпечують працездатність елементів і вузлів детандера в умовах криогенних температур (ущільнення, змащування, регулювання та ін.).

Під час включення детандера до схеми криогенного циклу на нижньому температурному рівні потік робочої речовини на вході може бути в газоподібному або парорідинному стані. Якщо газоподібна робоча речовина в цьому циклі не змінює свого агрегатного стану, то такий цикл відносять до категорії газових детандерних. Як робочу речовину циклу використовують переважно повітря, азот, неон і гелій.

Схема реалізації циклу та зображення процесів у T, s -діаграмі наведені на рисунку 4.1. Схема відповідає роботі установки у рефрижераторному режимі з термотрансформацією корисної холодопродуктивності від термостатованого об'єкта або середовища в деякому інтервалі змінної температури криоагенту.

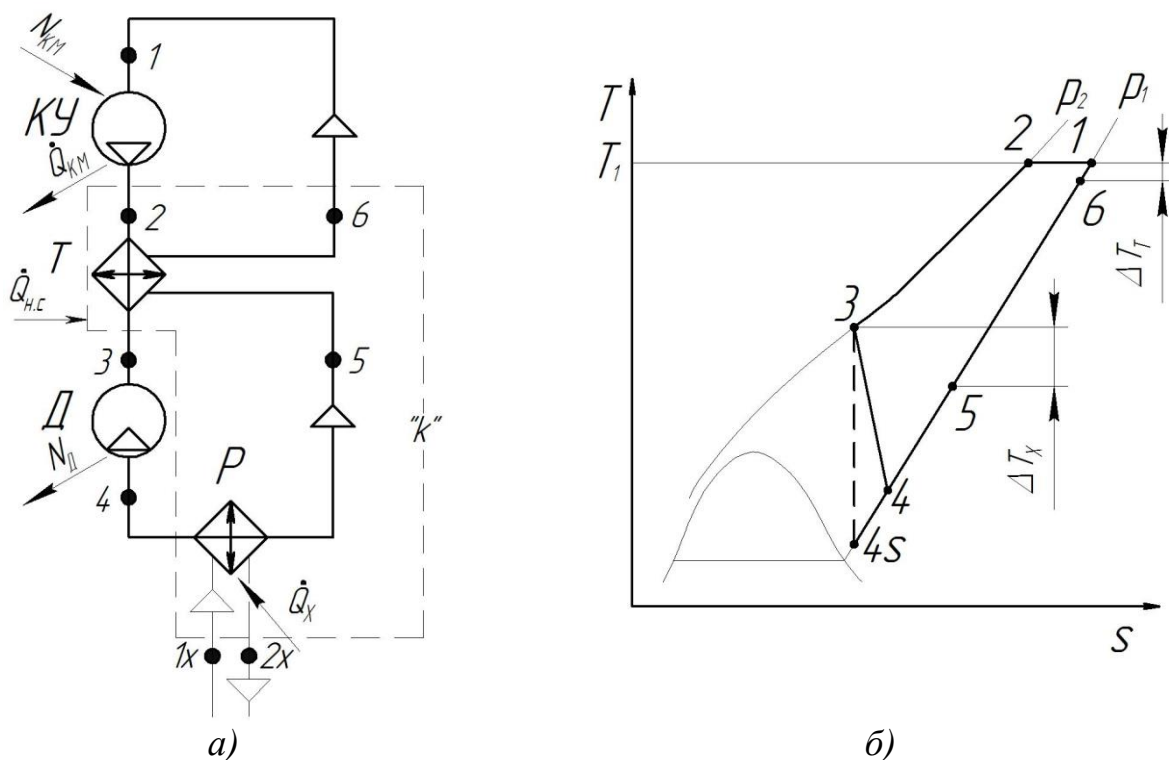


Рисунок 4.1 – Одноступеневий детандерний цикл

а) схема реалізації; б) зображення процесів у T, s -діаграмі

Умовні позначення: КУ – компресорна установка; Т – теплообмінник;
Д – детандер; Р – рефрижератор

Після стиснення та охолодження в компресорній установці (блоці), газ стану 2 надходить до регенеративного теплообмінника, де відбувається його подальше охолодження з відведенням теплоти зворотному потоку. Далі відбувається процес розширення газу в детандері зі зміною стану 3-4 і процес нагрівання кріоагенту в рефрижераторі 4-5 за рахунок підведення теплового потоку \dot{Q}_X від термостатованого об'єкта за середньої температури газу $T_{сep.X} = 0,5 \cdot (T_4 + T_5)$. Після рефрижератора зворотний потік нагрівається в теплообміннику з недорекуперацією на виході, що відповідає стану точки б.

Такий цикл для термостатування характеризується великою незворотністю в рефрижераторі, зважаючи на змінність температури кріоагенту. Більш доцільним є його використання для охолодження інших середовищ (процес 1X-2X, рис. 4.1 а).

Якщо кріоагент розширювати в детандері в область насичення, то розглянутий цикл наближається до простого дросельного циклу з деяким зменшенням питомої роботи циклу та ускладненням початкових умов роботи детандера.

4.1.2 Питома холодопродуктивність циклу

Для системи у межах контура «к» (рис. 4.1 а) рівняння енергетичного балансу має такий вигляд:

$$\dot{Q}_X + \dot{Q}_{н.с} = (H_6 - H_2) + (H_3 - H_4) \quad (4.1)$$

або в питомих параметрах

$$q_X + q_{н.с} = (h_6 - h_2) + (h_3 - h_4),$$

де $q_{н.с} = \dot{Q}_{н.с} / \dot{m}_a$ – питома теплонадходження з навколишнього середовища.

З урахуванням $h_6 = h_1 - q_{нр}$, рівняння для розрахунку питомої холодопродуктивності набуде вигляду

$$q_X = (h_1 - h_2) + (h_3 - h_4) - q_{н.с} - q_{нр}. \quad (4.2)$$

У разі задавання температурного рівня в точці 5 розрахунковий вираз для питомої ентальпії в стані 3 має вигляд

$$h_3 = h_5 - (h_1 - h_2) + \sum q_{втп}. \quad (4.3)$$

Стан у точці 4 залежить від ефективності детандера, його розраховують за рівнянням

$$h_4 = h_3 - \eta_s^D (h_3 - h_{4s}), \quad (4.4)$$

де η_s^D – адіабатний ККД детандера.

Для розрахунку питомого теплового навантаження на теплообмінник використовують залежність

$$q_T = h_2 - h_3. \quad (4.5)$$

4.1.3 Енергоефективність циклу

Питома робота циклу враховує енергію, що передається зовнішньому джерелу від детандера

$$l_{Ц} = l_{KM} - l_D$$

або

$$l_{Ц} = R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) / \left(\eta_{із}^{KM} \cdot \eta_{мех}^{KM} \right) - (h_3 - h_4) \cdot \eta_{мех}^D. \quad (4.6)$$

Потужність, що споживається привідним двигуном компресорно-детандерного агрегату

$$N_{np} = \dot{m}_a \cdot l_{Ц}. \quad (4.7)$$

Коефіцієнт перетворення циклу

$$COP = \frac{\dot{Q}_X}{N_{np}} = \frac{q_X}{l_{Ц}}. \quad (4.8)$$

Ступінь термодинамічної досконалості циклу

$$\eta_{TD} = \frac{N_{\min}}{N_{np}}, \quad (4.9)$$

де N_{\min} – потужність, розрахована за мінімальною роботою ідеального циклу термостатування (рівняння (2.11)).

4.1.4 Урахування газодинамічних опорів у регенеративному теплообміннику

Під час установлення детандера замість дросельного пристрою особливу увагу в разі розрахунку необхідно приділяти питанню впливу газодинамічних втрат у прямому та зворотному потоках кріоагенту. За рахунок падіння тиску

на шляху від компресора до детандера та опору у зворотному потоці, мають місце такі нерівності: $p_3 < p_2$; $p_1 > p_4$ і, відповідно,

$$\pi_{KM} > \pi_D,$$

де π_{KM} , π_D – ступінь стиснення газу в компресорі та ступінь розширення газу в детандері відповідно.

Ступінь стиснення $\pi_{KM} = p_2 / p_1$ пов'язана з відношенням тисків у детандері $\pi_D = p_3 / p_4$ залежністю

$$\pi_{KM} = j \cdot \pi_D, \quad (4.10)$$

де j – зведений коефіцієнт гідродинамічних втрат

$$j = \frac{1 + \frac{\Delta p_{np}}{p_3}}{1 - \frac{\Delta p_{ze}}{p_4}}, \quad (4.11)$$

де $\Delta p_{np} = p_2 - p_3$ і $\Delta p_{ze} = p_1 - p_4$ – втрати тиску відповідно для прямого та зворотного потоків.

Під час розрахунків задають:

– для прямого потоку $\Delta p_{np} = (1-3) \text{бар}$ у разі $p_2 = (20-200) \text{бар}$ і $\Delta p_{np} = (0,3-0,6) \text{бар}$ у разі $p_2 = (5-10) \text{бар}$;

– для зворотного потоку в разі $p_1 \approx 1 \text{бар}$ $\Delta p_{ze} = (20-40) \text{кПа}$.

У реальних детандерних кріосистемах величина $j = 1,05-1,1$.

Для вибору тиску p_2 в разі заданого рівня $T_{cp,x}$ необхідно виконувати розрахунок оптимального значення π_D . Цей розрахунок ґрунтується на відмінності в характері зміни значень q_x і l_{II} за умови того чи іншого рівня величини π_D .

Оптимальному значенню π_D повинне відповідати мінімальне значення питомої витрати енергії $(l_0)_{\min} = 1 / COP_{\max}$.

У джерелі [4] подано спрощений розрахунок оптимізації π_D та рекомендації щодо використання чисельних методів розрахунку системи рівнянь, що описують більш точний вплив різних параметрів на енергоефективність циклу.

4.2 Детандерний цикл для установки зріджування та реконденсації природного газу

Як впливає з попереднього розділу, детандерні цикли найбільш доцільні в технологіях, пов'язаних зі зрідженням і можливою подальшою повною або частковою конденсацією технічних газів. Розглянемо детандерний азотний цикл для установки зріджування природного газу та реконденсації його парової фази під час транспортування або зберігання рідкого продукту. Спрощена схема подібної установки подана на рисунку 4.2.

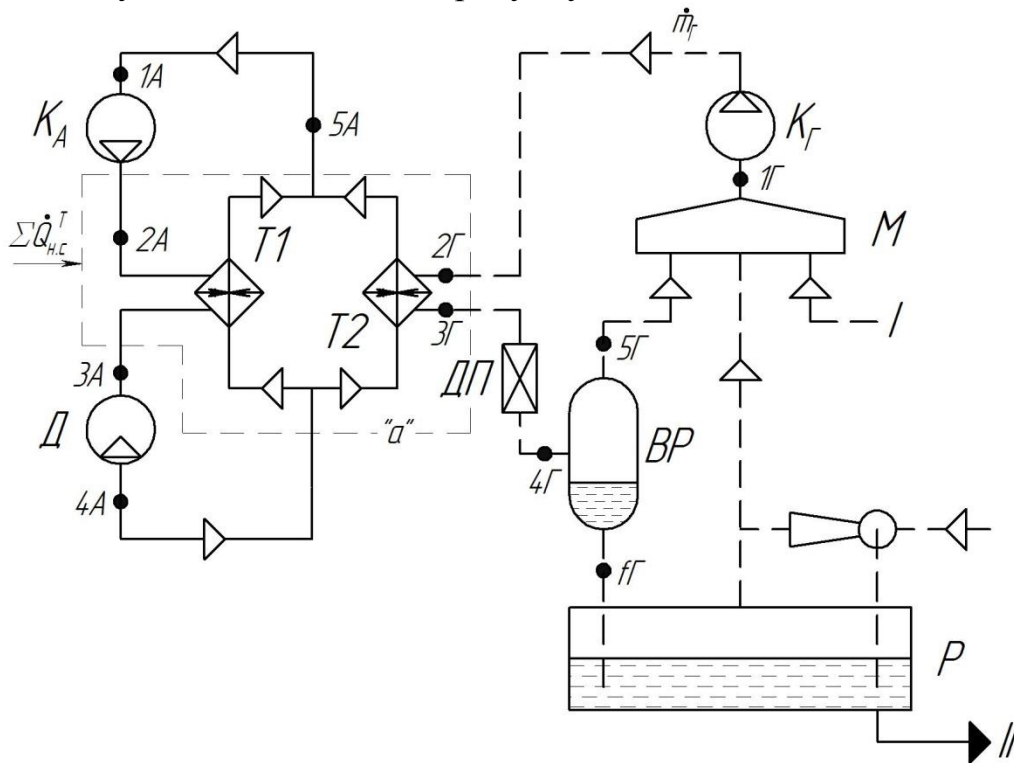


Рисунок 4.2 – Установка для зріджування та реконденсації природного газу
 Умовні позначення: K_A – компресор азотний; D – детандер; T_1, T_2 – теплообмінники; K_G – компресор природного газу; $ДП$ – дросельний пристрій; BP – віддільник рідини; P – резервуар для збирання зрідженого природного газу; M – міксер; I – лінія підведення природного газу для зріджування; II – лінія випускання зрідженого природного газу

У розглянутій схемі має місце поєднання двох контурів: азотного й газового (метанового). Призначення азотного контура установки полягає у створенні холодопродуктивності, необхідної для охолодження та зріджування природного газу в теплообміннику T_2 . На відміну від попереднього детандерного циклу, зворотний потік після детандера не проходить послідовно через рефрижератор і регенеративний теплообмінник, а розподіляється паралельно за двома теплообмінними апаратами. У теплообміннику T_1 відбувається охолодження прямого потоку азоту, а в теплообміннику T_2 реалізується охолодження та конденсація природного газу за тиску, що створює компресор K_G . У реалізованій на певний час установці, параметри природного газу в стані точки 2Γ мають таке значення: тиск – $p_{2\Gamma} = 4,7 \text{ бар}$, температура – $T_{2\Gamma} = 214 \text{ К}$.

Метановий контур установки забезпечує два режими роботи: перший – накопичення рідкого природного газу в резервуарі (танкері) в разі надходження газу на зріджування по лінії I , і другий – реконденсацію пари під час зберігання

або транспортування. Реалізація другого режиму вимагає ряду додаткового обладнання для примусової газифікації рідкого продукту, що дозволяє забезпечити мінімальну продуктивність компресора K_G .

Після теплообмінника $T2$ у схемі передбачене встановлення віддільника рідини та дросельного пристрою, що зменшує тиск до величини $p_{4Г} = 1,1 \text{ бар}$.

Корисну холодопродуктивність цього циклу за умови заданої витрати природного газу, $\dot{m}_Г$ і параметрах стану в точках $2Г$ і $3Г$, визначають за рівнянням

$$\dot{Q}_X = \dot{m}_Г \cdot (h_{2Г} - h_{3Г}). \quad (4.12)$$

Зв'язок із параметрами азотного циклу встановлюють під час розгляду енергетичного балансу системи в межах контура «а» на рисунку 4.2

$$\dot{Q}_{н.с}^{T1} + \dot{Q}_{н.с}^{T2} = (H_{3A} - H_{2A}) + (H_{5A} - H_{4A}) + (H_{3Г} - H_{2Г}).$$

З урахуванням $\dot{Q}_X = H_{2Г} - H_{3Г}$, одержують

$$\dot{Q}_X = (H_{3A} - H_{2A}) + (H_{5A} - H_{4A}) - \sum \dot{Q}_{н.с}^T, \quad (4.13)$$

де $\sum \dot{Q}_{н.с}^T = \dot{Q}_{н.с}^{T1} + \dot{Q}_{н.с}^{T2}$ – сумарні теплонадходження з навколишнього середовища теплообмінниками $T1$ і $T2$.

Рівняння (4.13) дозволяє знайти часткове співвідношення між масовими витратами азоту та природного газу, $Y = \dot{m}_Г / \dot{m}_A$

$$Y = \frac{(h_{3A} - h_{2A}) + (h_{5A} - h_{4A}) - \sum q_{н.с}^T}{h_{2Г} - h_{3Г}}, \quad (4.14)$$

або з урахуванням недорекуперації азоту в теплообміннику $T1$, $h_{5A} = h_{1A} - q_{нр}^A$

$$Y = \frac{(h_{1A} - h_{2A}) + (h_{3A} - h_{4A}) - \sum q_{н.с}^T - q_{нр}^A}{h_{2Г} - h_{3Г}}. \quad (4.15)$$

Аналіз рівняння (4.15) показує, що частка Y залежить від співвідношення питомої холодопродуктивності детандерного азотного циклу й питомого теплового навантаження на теплообмінник $T2$ з боку природного газу.

Задаючись станом природного газу в точці $3Г$ можна встановити необхідний рівень температури азоту після детандера

$$T_{4A} = T_{3Г} - (3 - 5)K.$$

Перехід від стану $3A$ до стану $4A$ в детандері можна розглядати як реальний процес з ефективністю, що дорівнює адіабатному ККД детандера

$$\eta_s^D = \frac{h_{3A} - h_{4A}}{h_{3As} - h_{4A}}, \quad (4.16)$$

де стан у точці $3As$ (рис. 4.3) характеризує рівень параметрів стиснутого азоту, який можна підтримувати перед входом у детандер, якщо подальше розширення газу до стану $4A$ відбувається в адіабатних умовах.

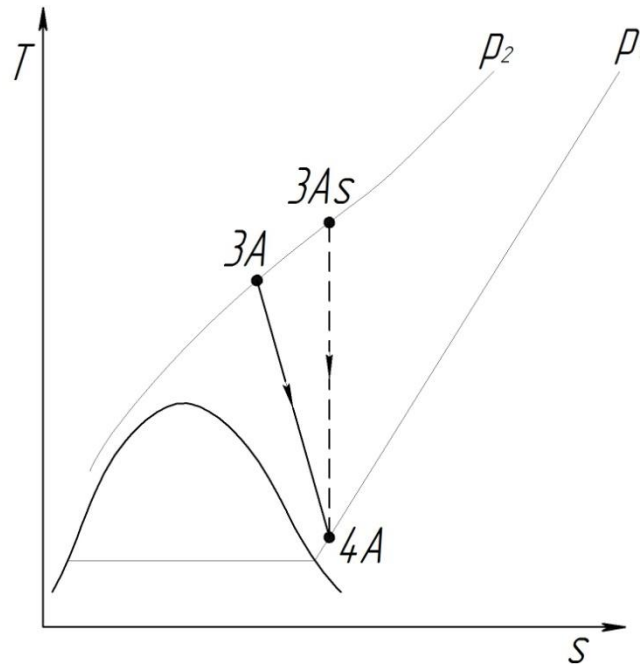


Рисунок 4.3 – Розрахункові стани азоту в рівнянні (4.16)

Використовуючи цю модель подання адіабатного ККД детандера й стан у точці $4A$, одержують необхідний рівень ентальпії в точці $3A$

$$h_{3A} = h_{4A} \cdot (1 - \eta_s^D) + h_{3As} \cdot \eta_s^D. \quad (4.17)$$

Під час розрахунку стану в точці $3As$ у першому наближенні використовують рівняння адіабатного процесу для ідеального газу

$$T_{3As} = T_{4A} \cdot (\pi_D)^{\frac{k-1}{k}}, \quad (4.18)$$

де k – показник адіабати для кріоагенту (азоту).

З урахуванням осереднення теплоємності для станів $3A$ і $4A$, \tilde{c}_p , перепад ентальпій у детандері записують у вигляді

$$\Delta h_A = h_{3A} - h_{4A} = (h_{3As} - h_{4A}) \cdot \eta_s^D = \tilde{c}_p \cdot (T_{3As} - T_{4A}) \cdot \eta_s^D,$$

або з урахуванням (4.18)

$$\Delta h_A = \tilde{c}_p \cdot T_{4A} \cdot \left[\pi_{\text{Д}}^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \cdot \eta_s^{\text{Д}}. \quad (4.19)$$

Для знаходження частки масової витрати зворотного потоку азоту, що проходить через теплообмінник $T1$, розглядають енергетичний баланс зазначеного теплообмінника

$$\dot{Q}_{\text{н.с}}^{T1} = (H_{3A} - H_{2A}) + Z \cdot \dot{m}_A \cdot (h_{5A} - h_{4A}),$$

де $Z = (\dot{m}_A)_{T1}^{3\theta} / \dot{m}_A$

$$Z = \frac{(h_{2A} - h_{3A}) + q_{\text{н.с}}^{T1}}{h_{5A} - h_{4A}}. \quad (4.20)$$

Питому роботу азотного циклу розраховують аналогічно рівнянню (4.6)

$$l_{\text{Ц,А}} = R \cdot T_{1A} \cdot \ln \pi_{K_A} / (\eta_{\text{уз}}^{K_A} \cdot \eta_{\text{мех}}^{K_A}) - (h_{3A} - h_{4A}) \cdot \eta_{\text{мех}}^{\text{Д}},$$

де $\pi_{K_A} = p_{2A} / p_{1A}$.

Споживана потужність приводного двигуна

$$N_{\text{пр,А}} = \dot{m}_A \cdot l_{\text{Ц,А}}.$$

Питома витрата енергії на одержання рідкого природного газу (без урахування витрати енергії в компресорі метанового контура)

$$l_0 = \frac{N_{\text{пр,А}}}{\dot{m}_\Gamma}.$$

4.3 Комбінований цикл середнього тиску

4.3.1 Загальні положення

На відміну від зовнішнього попереднього охолодження прямого потоку в криогенній установці, французький дослідник Жорж Клод у 1902 році запропонував використовувати додаткове внутрішнє охолодження за рахунок уміщення до схеми детандера на нижньому температурному рівні близько 80 К. У подібній установці необхідна холодопродуктивність забезпечують два ступені охолодження: нижній ступінь виконують дросельним, а верхній –

детандерним. Як детандери у цьому разі застосовують розширювальні машини об'ємного принципу дії та переважно поршневого типу з адіабатним ККД таким, що дорівнює 0,72–0,75. Рівень кінцевого тиску після компресорної установки становить 60–75 бар. Частинне співвідношення між детандерним і дросельним потоками визначають на основі оптимізаційних розрахунків. Це пов'язано з особливістю теплообміну в детандерному теплообміннику: якщо кількість зворотного холодного потоку занадто велика, то це може призводити до неповноти рекуперації холоду і, як наслідок, – до зменшення питомих показників циклу, q_x або X .

Цей комбінований цикл зазвичай застосовують із метою зріджування кріоагенту або в модифікованому вигляді в установках розділення повітря для одержання технічного кисню, наприклад, в установці К-0,15 (КГСН-150) з використанням детандерів радіально-осьового типу [29].

4.3.2 Схема реалізації циклу

Схема реалізації циклу Ж. Клода для установок із рефрижераторним або зріджувальним режимом роботи подана на рисунку 4.4.

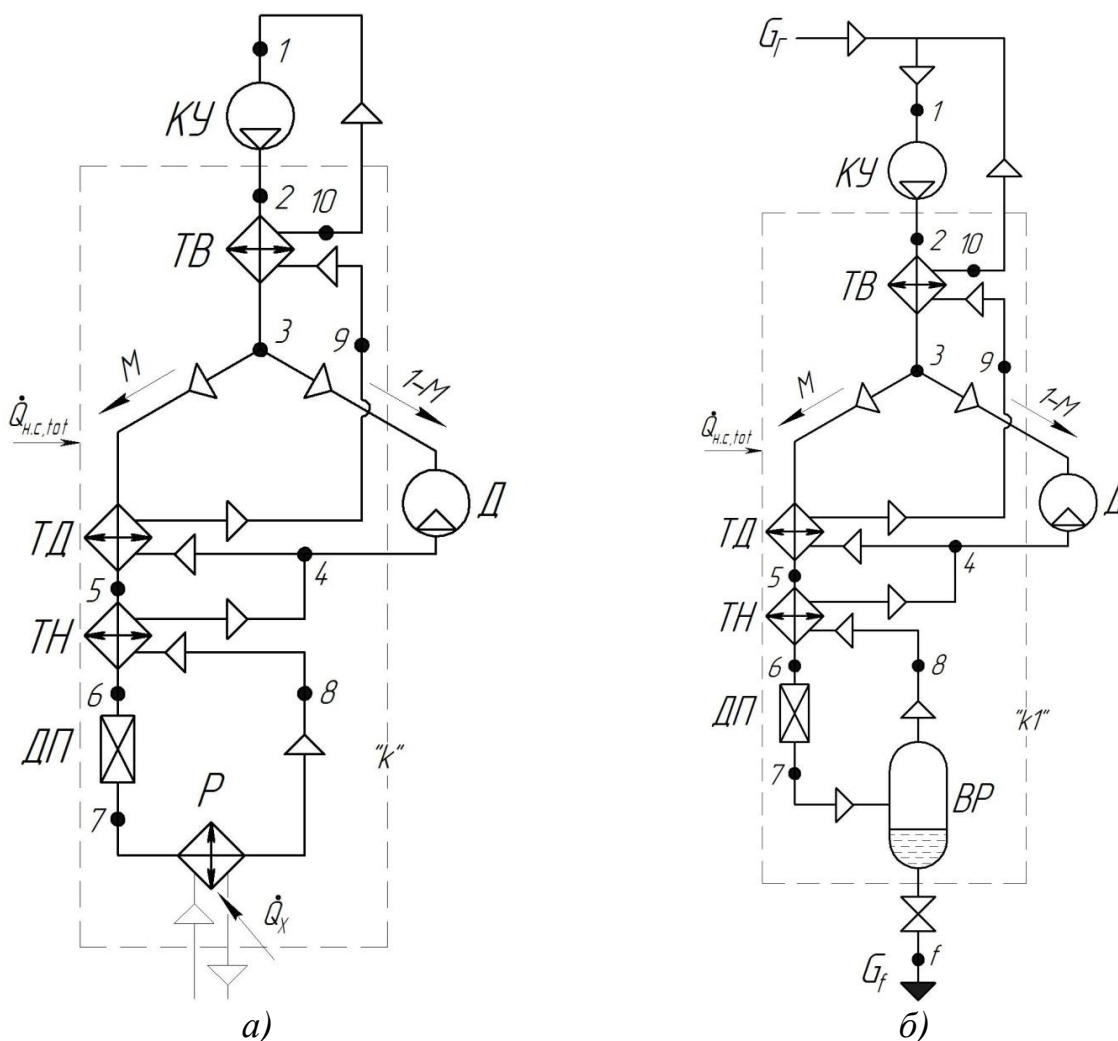


Рисунок 4.4 – Комбінований цикл середнього тиску:

а) R-режим; б) L-режим

Умовні позначення: КУ – компресорна установка; Д – детандер;
 ТВ, ТД, ТН – верхній, детандерний і нижній теплообмінник; Р – рефрижератор;
 ДП – дросельний пристрій; ВР – віддільник рідини

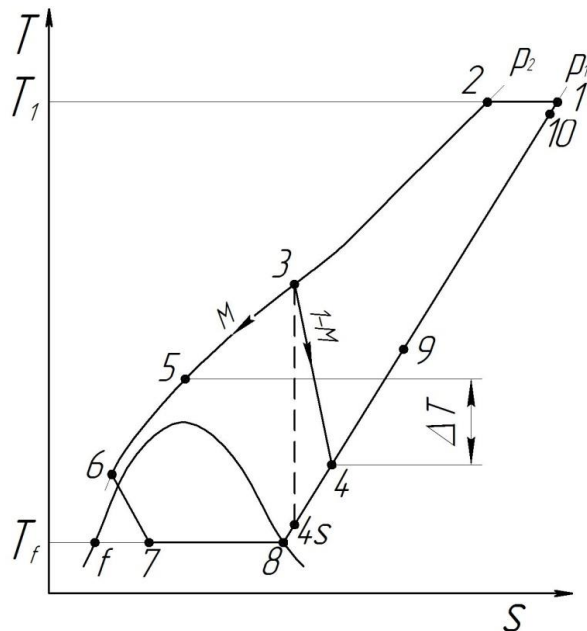


Рисунок 4.5 – Зображення комбінованого циклу середнього тиску у T, s -діаграмі

Як випливає з рисунка 4.4, кріогенна речовина в газоподібному стані після стиснення в компресорній установці охолоджується у верхньому теплообміннику TB у процесі 2-3 за рахунок рекуперації теплоти до зворотного потоку та зміни його агрегатного стану в процесі 9-10.

Далі потік стиснутого та охолодженого газу розділяється на два потоки: один іде на детандер, а інший – на детандерний теплообмінник. Після детандера відповідний потік газу приєднується до зворотного потоку із загальним термодинамічним станом, що характеризується точкою 4.

Потік стиснутого газу, що направляється в детандерний теплообмінник надалі охолоджується в нижньому теплообміннику та розширюється в дросельному пристрої. Цей потік надалі будемо розглядати як дросельний, і його масову частку від загальної кількості, що пройшла через компресор, будемо позначати величиною M . Відповідно, частка детандерного потоку виражається величиною $(1 - M)$.

Залежно від режиму роботи установки дросельний потік змінює свій стан у процесі 7-8 або із забезпеченням необхідної холодопродуктивності \dot{Q}_x у рефрижераторі (схема рисунка 4.4 а), або із виведенням з установки рідкої фази кріоагенту G_f (схема рисунка 4.4 б). У будь-якому варіанті схемного рішення зворотний потік є сухою насиченою парою стану 8, яка потім, пройшовши порожнину низького тиску нижнього теплообмінника, приєднується до детандерного потоку. У результаті зворотний потік у детандерному теплообміннику протікає в більшій кількості ніж прямий потік стиснутого газу, що й створює деякі проблеми з неповнотою рекуперації холоду.

4.3.3 Масові витрати потоків

Під час складання рівнянь енергетичного балансу в цілому або для виділених частин системи необхідно знати співвідношення між масовими (або мольними) витратами потоків, що взаємодіють.

Як і для простих дросельних циклів як основний витратний показник будемо розглядати масову витрату кріоагенту, що стискається в компресорній установці та позначається \dot{m}_a . Використовуючи цю величину можна також записати рівняння зв'язку масової витрати \dot{m}_a з показниками режиму роботи всіх інших компонентів схеми:

– питома холодопродуктивність для рефрижераторного режиму роботи установки (R-режиму)

$$q_x = \frac{\dot{Q}_x}{\dot{m}_a};$$

– коефіцієнт зріджування для зріджувального режиму роботи установки (L-режиму)

$$X = \frac{G_f}{\dot{m}_a};$$

– масова витрата дросельного потоку стиснутого газу

$$\dot{m}_{op} = M \cdot \dot{m}_a;$$

– масова витрата детандерного потоку стиснутого газу

$$\dot{m}_d = (1 - M) \cdot \dot{m}_a = \dot{m}_a - \dot{m}_{op};$$

– рівняння змішування в точці 4 для L-режиму

$$(\dot{m}_{op} - G_f) + \dot{m}_d = \dot{m}_a - G_f = (1 - X) \cdot \dot{m}_a;$$

– рівняння змішування в точці 4 для R-режиму

$$\dot{m}_{op} + \dot{m}_d = \dot{m}_a;$$

– величина частки зворотного потоку стосовно прямого

$$\beta = \frac{\dot{m}_{ze}}{\dot{m}_{np}}.$$

Співвідношення між масовими витратами прямих і зворотних потоків у теплообмінниках подані у вигляді таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Масові витрати потоків у верхньому, детандерному й нижньому теплообмінниках

Режим роботи	Теплообмінник					
	ТВ		ТД		ТН	
	\dot{m}_{np}, β	\dot{m}_{36}, β	\dot{m}_{np}, β	\dot{m}_{36}, β	\dot{m}_{np}, β	\dot{m}_{36}, β
R	\dot{m}_a		$M \cdot \dot{m}_a$	\dot{m}_a	$M \cdot \dot{m}_a$	
	$\beta = 1$		$\beta = 1 / M$		$\beta = 1$	
L	\dot{m}_a	$(1 - X) \cdot \dot{m}_a$	$M \cdot \dot{m}_a$	$(1 - X) \cdot \dot{m}_a$	$M \cdot \dot{m}_a$	$(M - X) \cdot \dot{m}_a$
	$\beta = 1 - X$		$\beta = (1 - X) / M$		$\beta = 1 - X / M$	

4.3.4 Енергетичний баланс

Як було показано в попередніх розділах, визначення термодинамічного стану у вузлових точках циклу ґрунтується на використанні рівнянь енергетичного балансу частин системи в межах того або іншого контура. На рисунку 4.4 для відкритої системи у межах контурів «k» і «kI» можна на основі першого закону термодинаміки одержати базові вирази енергоперетворень для розглянутого циклу, а саме:

– для R-режиму

$$\dot{Q}_X + \dot{Q}_{н.с., tot} = \dot{m}_a \cdot (h_{10} - h_2) + \dot{m}_D \cdot (h_3 - h_4); \quad (4.22)$$

– для L-режиму, з урахуванням $G_f = G_f$

$$\dot{Q}_{н.с., tot} = [(\dot{m}_a - G_f) \cdot h_{10} - \dot{m}_a \cdot h_2] + \dot{m}_D \cdot (h_3 - h_4) + G_f \cdot h_f. \quad (4.23)$$

Під час виділення відповідними межами теплообмінного обладнання у схемах, одержують:

– для R-режиму

$$\dot{m}_a \cdot q_{н.с.}^{TB} = \dot{m}_a \cdot (h_3 - h_2) + \dot{m}_a \cdot (h_{10} - h_9); \quad (4.24 \text{ а})$$

$$M \cdot \dot{m}_a \cdot q_{н.с.}^{TD} = \dot{m}_{op} \cdot (h_5 - h_3) + \dot{m}_a \cdot (h_9 - h_4); \quad (4.24 \text{ б})$$

$$M \cdot \dot{m}_a \cdot q_{н.с.}^{TH} = \dot{m}_{op} \cdot (h_6 - h_5) + \dot{m}_{op} \cdot (h_4 - h_8); \quad (4.24 \text{ в})$$

– для L-режиму

$$\dot{m}_a \cdot q_{н.с.}^{TB} = \dot{m}_a \cdot (h_3 - h_2) + (\dot{m}_a - G_f) \cdot (h_{10} - h_9); \quad (4.25 \text{ а})$$

$$M \cdot \dot{m}_a \cdot q_{н.с.}^{TD} = \dot{m}_{op} \cdot (h_5 - h_3) + (\dot{m}_a - G_f) \cdot (h_9 - h_4); \quad (4.25 \text{ б})$$

$$M \cdot \dot{m}_a \cdot q_{н.с}^{TH} = \dot{m}_{оп} \cdot (h_6 - h_5) + (\dot{m}_{оп} - G_f) \cdot (h_4 - h_8). \quad (4.25 \text{ в})$$

Для детандера енергобаланс за будь-якого режиму роботи ґрунтується на використанні методу адіабатного ККД; цьому відповідає поданий нижче вираз

$$\eta_s^D = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_{4s}}. \quad (4.26)$$

З урахуванням розподілення втрат, зумовлених теплонадходженнями з навколишнього середовища й недорекуперацією для верхнього теплообмінника

$$\dot{Q}_{н.с., tot} = \dot{Q}_{н.с}^{TB} + \dot{Q}_{н.с}^{TD} + \dot{Q}_{н.с}^{TH};$$

$$h_{10} = h_1 - q_{нр}^{TB},$$

а також співвідношень, наведених у таблиці 4.1, одержують такі системи рівнянь:

– для R-режиму

$$\begin{cases} q_X = (h_1 - h_2) + (1 - M) \cdot (h_3 - h_4) - q_{н.с., tot} - q_{нр}^{TB}, \\ h_2 - h_3 = (h_1 - h_9) - q_{н.с}^{TB} - q_{нр}^{TB}, \\ h_3 - h_5 = (h_9 - h_4) / M - q_{н.с}^{TD}, \\ h_5 - h_6 = (h_4 - h_8) / M - q_{н.с}^{TH}, \\ h_3 - h_4 = (h_3 - h_{4s}) \cdot \eta_s^D; \end{cases} \quad (4.27)$$

– для L-режиму

$$\begin{cases} X = \frac{(h_1 - h_2) + (1 - M) \cdot (h_3 - h_4) - q_{н.с., tot} - q_{нр}^{TB}}{h_1 - h_f - q_{нр}^{TB}}, \\ h_2 - h_3 = (1 - X) \cdot (h_1 - h_9) - q_{н.с}^{TB} - q_{нр}^{TB}, \\ h_3 - h_5 = \frac{1 - X}{M} \cdot (h_9 - h_4) - q_{н.с}^{TD}, \\ h_5 - h_6 = \frac{M - X}{M} \cdot (h_4 - h_8) - q_{н.с}^{TH}, \\ h_3 - h_4 = (h_3 - h_{4s}) \cdot \eta_s^D. \end{cases} \quad (4.28)$$

За умови заданих величинах корисної холодопродуктивності для R-режиму, або продуктивності за рідким продуктом для L-режиму, розв'язання систем рівнянь (4.27) або (4.28) вимагає вибору та задавання таких величин:

- виду криоагенту;
- параметрів газу на вході до компресорної установки, p_1 і T_1 ;
- кінцевого тиску газу, p_2 ;
- сумарного значення питомої теплонадходження з навколишнього середовища, $q_{н.с.,tot}$;
- частинного розподілу питомого теплонадходження з навколишнього середовища за теплообмінниками, $q_{н.с.}^{TB}$, $q_{н.с.}^{TD}$, $q_{н.с.}^{TH}$;
- величини недорекуперації для верхнього теплообмінника у вигляді допустимої різниці температур $(T_1 - T_{10})$;
- адіабатного ККД детандера η_s^D ;
- залежності частки детандерного потоку від мінімальної різниці температур на холодному кінці детандерного теплообмінника, $1 - M = f(T_5 - T_4)_{\min}$.

Для повітря, азоту та кисню значення $q_{н.с.,tot}$ може бути взято таким, що дорівнює $(6 - 8) \text{кДж} / \text{кг}$. Розподілення питомих теплонадходжень подають у вигляді: $q_{н.с.}^{TB} = 0,1 \cdot q_{н.с.,tot}$; $q_{н.с.}^{TD} = 0,6 \cdot q_{н.с.,tot}$; $q_{н.с.}^{TH} = 0,3 \cdot q_{н.с.,tot}$. Величина недорекуперації $(T_1 - T_{10}) = (5 - 10) \text{К}$. Стосовно адіабатного ККД детандера, то під час розрахунку цього циклу можна використовувати рекомендації, наведені в джерелі [29]. Для більшої частини поршневих детандерів $\eta_s^D = 0,7 - 0,8$, для турбодетандерів $\eta_s^D = 0,72 - 0,85$, водночас більш високий ККД мають машини більшої продуктивності.

Функціональна залежність $1 - M = f(T_5 - T_4)_{\min}$ необхідна для того, щоб замкнути за кількістю невідомих величин системи рівнянь, що описують розглянутий цикл. Однак вид цього рівняння найчастіше невідомий. У цьому разі задають різницю температур в інтервалі $(T_5 - T_4)$ і виконують ітераційний процес розрахунку циклу з подальшою перевіркою умови, що в будь-якому перерізі детандерного теплообмінника забезпечується додатна різниця температур прямого та зворотного потоків газу. Зазначена перевірка була запропонована у вигляді графоаналітичного способу й полягає в побудові графіка «різниця ентальпій–температура» вздовж ізобар потоків, що взаємодіють у детандерному теплообміннику.

На сьогодні необхідність у використанні графоаналітичних методів відпадає у зв'язку з наявністю програмних продуктів, що дозволяють виконувати всі розрахункові процедури з мінімізацією не лише різниці температур між середовищами, а й питомої витрати енергії.

На основі подібних розрахунків для деяких криоагентів була визначена більш зручна функціональна залежність $T_3 = f(p_2)$, використання якої істотно спрощує розрахунок параметрів циклу. Так, наприклад, для повітря в інтервалі

кінцевих тисків $p_2 = 20\text{--}100$ бар, згідно з джерелом [4] може бути використана апроксимація графічної залежності у вигляді рівняння

$$(T_3)_{opt} = 54,98 \cdot \ln p_2 - 15,405, \quad (4.29)$$

де p_2 має розмірність бар.

Для зазначеного значення T_3 з рівняння (4.29) можна також використати вираз для оптимальної частки дросельного потоку

$$M_{opt} = 0,0401 \cdot p_2^{0,4462}, \quad (4.30)$$

де p_2 також беруть у бар.

Для зазначених апроксимацій (4.29) і (4.30) взято такі спрощення:

$$(T_5 - T_4) = 10\text{K}; \quad q_{н.с.,tot} = 8,37 \text{кДж} / \text{кг}; \quad \eta_{із}^{KM} = 0,6; \quad \eta_s^D = 0,7; \quad \eta_{мех}^{KM} = \eta_{мех}^D = 0,7.$$

4.3.5 Енергоефективність циклу

Питома робота циклу, як і для чисто детандерних варіантів схемних рішень криогенних установок, ураховує енергію, що передається зовнішньому джерелу від детандера

$$l_{ц} = R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) / \left(\eta_{із}^{KM} \cdot \eta_{мех}^{KM} \right) - (1 - M) \cdot (h_3 - h_4) \cdot \eta_{мех}^D. \quad (4.31)$$

Коефіцієнт перетворення для рефрижераторного режиму роботи

$$COP_e = \frac{\dot{Q}_x}{\dot{m}_a \cdot l_{ц}} = \frac{q_x}{l_{ц}}. \quad (4.32)$$

Питома витрата енергії на отримання рідкої фази кріоагенту, $\text{кДж} / \text{кг}$

$$l_0 = \frac{\dot{m}_a \cdot l_{ц}}{G_f} = \frac{l_{ц}}{X}. \quad (4.33)$$

Модифікацію даного циклу широко використовують повітродозподільних установках середньої продуктивності з одержанням технічного кисню та аргону, наприклад, в установках АК-0,5, К-0,15 та ін.

4.4 Комбінований цикл високого тиску

4.4.1 Схема реалізації циклу

На основі результатів досліджень Г. Хаузена [30] про роль взаємозв'язку кінцевого тиску та частки дросельного потоку в оптимізаційних розрахунках комбінованого циклу, німецький учений П. Гейландт запропонував у 1906 р. цикл зі встановленням детандера на частині газового потоку високого тиску відразу за компресором.

Можливість встановлення детандера на початковому температурному рівні ґрунтується на збільшенні теплоємності повітря з підвищенням тиску перед детандером. Унаслідок більшої теплоємності стиснутого газу порівняно з теплоємністю відпрацьованих газів, холод яких необхідно рекуперувати, можна направити на рекуперацію холоду лише частини стиснутого газу, а іншу частину відвести в детандер.

Схема реалізації такого циклу для установок із рефрижераторним або зріджувальним режимом наведена на рисунку 4.6.

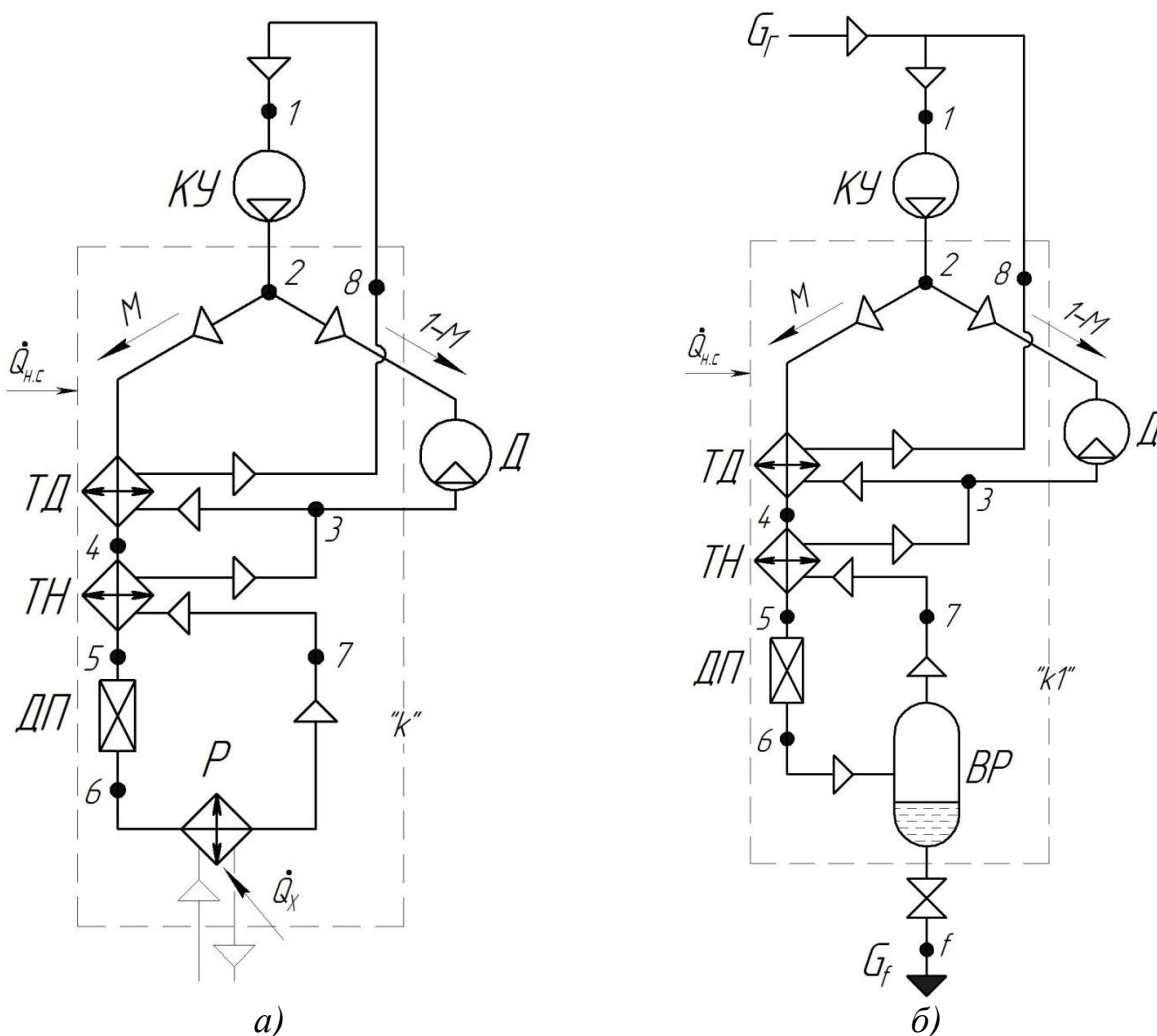
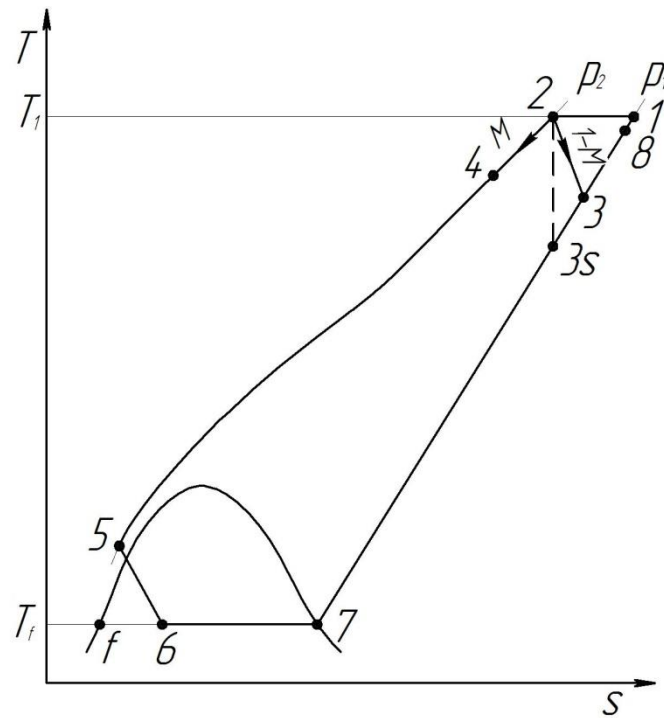


Рисунок 4.6 – Цикл високого тиску з дроселюванням і розширенням газу в детандері на початковому рівні температури:

а) R-режим; б) L-режим

Умовні позначення: КУ – компресорна установка; ТД – теплообмінник детандерний; ТН – теплообмінник нижній; ДП – дросельний пристрій; Р – рефрижератор; Д – детандер; ВР – віддільник рідини



в)

Рисунок 4.7 – Зображення циклу високого тиску із дроселюванням і розширенням газу в детандері на початковому рівні температури ув T, s -діаграмі

Відповідно до рисунків 4.6 і 4.7, кріоагент ізотермічно стискається в компресорній установці, а потім розділяється на два потоки: один направляється відразу на вхід у детандер, а інший (дросельний потік) – у порожнину високого тиску детандерного теплообмінника. Після охолодження в детандерному теплообміннику дросельний потік, пройшовши нижній теплообмінник і дросельний пристрій, надходить до цільового апарата установки. Для рефрижераторного режиму це буде рефрижератор, для зріджувального режиму – віддільник рідини. Виходить із цих апаратів насичена пара стану 7 і після порожнини низького тиску нижнього теплообмінника приєднується до потоку кріоагенту, що виходить із детандера. Сумарний потік стану 3 надходить до порожнини низького тиску детандерного теплообмінника, а з нього – на вхід у компресор.

4.4.2 Масові витрати потоків

Як базову для розрахунків беруть масову витрату кріоагенту через компресорну установку, \dot{m}_a , пов'язану з параметрами завдання

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{Q}_x}{q_x} \text{ або } \dot{m}_a = \frac{G_f}{X}.$$

Аналогічно схемі за циклом Ж. Клода, частинне розподілення газоподібного кріоагенту записують у вигляді:

– частка дросельного потоку

$$M = \frac{\dot{m}_{op}}{\dot{m}_a};$$

– частка детандерного потоку

$$1 - M = \frac{\dot{m}_D}{\dot{m}_a};$$

– величина частки зворотного потоку від прямого

$$\beta = \frac{\dot{m}_{зв}}{\dot{m}_{np}}.$$

Співвідношення між масовими витратами прямих і зворотних потоків у теплообмінниках для різних режимів роботи подані в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Масові витрати кріоагенту

Режим роботи	Теплообмінник			
	ТД		ТН	
	\dot{m}_{np}	$\dot{m}_{зв}$	\dot{m}_{np}	$\dot{m}_{зв}$
R	$M \cdot \dot{m}_a$	\dot{m}_a	$M \cdot \dot{m}_a$	$M \cdot \dot{m}_a$
	$\beta = 1 / M$		$\beta = 1$	
L	$M \cdot \dot{m}_a$	$(1 - X) \cdot \dot{m}_a$	$M \cdot \dot{m}_a$	$(M - X) \cdot \dot{m}_a$
	$\beta = (1 - X) / M$		$\beta = 1 - X / M$	

4.4.3 Енергетичний баланс

Для R-режиму в межах контура «k» одержують

$$\dot{Q}_X + \dot{Q}_{н.с.,tot} = (H_8 - H_2) + (H_2 - H_3), \quad (4.34)$$

для L-режиму у межах контуру «k1»

$$\dot{Q}_{н.с.,tot} = (H_8 - H_2) + (H_2 - H_3) + H_f. \quad (4.35)$$

З урахуванням виразів для масових витрат прямих і зворотних потоків, поданих у таблиці 4.2, одержують

$$\dot{m}_a \cdot q_X + \dot{m}_a \cdot q_{н.с.,tot} = \dot{m}_a \cdot (h_8 - h_2) + (1 - M) \cdot \dot{m}_a \cdot (h_2 - h_3);$$

$$\dot{m}_a \cdot q_{н.с.,tot} = (1 - X) \cdot \dot{m}_a \cdot h_8 - \dot{m}_a \cdot h_2 + (1 - M) \cdot \dot{m}_a \cdot (h_2 - h_3) + G_f \cdot h_f.$$

Звідси випливає:

– питома холодопродуктивність для R-режиму

$$q_X = (h_8 - h_2) + (1 - M) \cdot (h_2 - h_3) - q_{н.с., tot} \quad (4.36)$$

або

$$q_X = (h_1 - h_2) + (1 - M) \cdot (h_2 - h_3) - q_{н.с., tot} - q_{нр}^{ТД}; \quad (4.36 а)$$

– коефіцієнт зріджування для L-режиму

$$X = \frac{(h_8 - h_2) + (1 - M) \cdot (h_2 - h_3) - q_{н.с., tot}}{h_8 - h_f} \quad (4.37)$$

або

$$X = \frac{(h_1 - h_2) + (1 - M) \cdot (h_2 - h_3) - q_{н.с., tot} - q_{нр}^{ТД}}{h_1 - h_f - q_{нр}^{ТД}}. \quad (4.37 а)$$

У межах контурів для теплообмінників балансові рівняння мають вигляд:

– для R-режиму

$$M \cdot \dot{m}_a \cdot q_{н.с.}^{ТД} = M \cdot \dot{m}_a \cdot (h_4 - h_2) + \dot{m}_a \cdot (h_8 - h_3); \quad (4.38)$$

$$M \cdot \dot{m}_a \cdot q_{н.с.}^{ТН} = M \cdot \dot{m}_a \cdot (h_5 - h_4) + M \cdot \dot{m}_a \cdot (h_3 - h_7); \quad (4.39)$$

– для L-режиму

$$M \cdot \dot{m}_a \cdot q_{н.с.}^{ТД} = M \cdot \dot{m}_a \cdot (h_4 - h_2) + (1 - X) \cdot \dot{m}_a \cdot (h_8 - h_3); \quad (4.40)$$

$$M \cdot \dot{m}_a \cdot q_{н.с.}^{ТН} = M \cdot \dot{m}_a \cdot (h_5 - h_4) + (M - X) \cdot \dot{m}_a \cdot (h_3 - h_7). \quad (4.41)$$

Енергобаланс для детандера за будь-якого режиму роботи одержують, беручи до уваги використання експериментальних даних за значенням адіабатного ККД:

$$\eta_s^Д = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_{3s}}.$$

З причини завдання умов у стані точки 2, (p_2 і $T_2 = T_1$) досить просто визначають значення ентальпії h_3 або різниці $(h_2 - h_3)$

$$h_3 = h_2 \cdot (1 - \eta_s^D) + h_{3s} \cdot \eta_s^D; \quad (4.42)$$

$$h_2 - h_3 = \eta_s^D \cdot (h_2 - h_{3s}). \quad (4.43)$$

Для стану в точці 8 використовують величину недорекуперації зворотного потоку в детандерному теплообміннику

$$h_8 = h_1 - q_{np}^{TD}.$$

На основі балансових рівнянь для теплообмінників одержують розрахункові вирази для станів у точках 4 і 5.

Для R-режиму:

$$M \cdot q_{н.с}^{TD} = M \cdot (h_4 - h_2) + (h_8 - h_3);$$

$$h_4 = h_2 - \frac{h_8 - h_3}{M} + q_{н.с}^{TD}; \quad (4.44)$$

$$q_{н.с}^{TH} = (h_5 - h_4) + (h_3 - h_7);$$

$$h_5 = h_4 - (h_3 - h_7) + q_{н.с}^{TH}. \quad (4.45)$$

Для L-режиму:

$$M \cdot q_{н.с}^{TD} = M \cdot (h_4 - h_2) + (1 - X) \cdot (h_8 - h_3);$$

$$h_4 = h_2 - \frac{1 - X}{M} \cdot (h_8 - h_3) + q_{н.с}^{TD}; \quad (4.46)$$

$$M \cdot q_{н.с}^{TH} = M \cdot (h_5 - h_4) + (M - X) \cdot (h_3 - h_7);$$

$$h_5 = h_4 - \frac{M - X}{M} \cdot (h_3 - h_7) + q_{н.с}^{TH}. \quad (4.47)$$

Питомі та повні теплові навантаження на теплообмінники визначають за звичайними залежностями:

$$q_{TD} = h_2 - h_3; \quad q_{TH} = h_4 - h_5;$$

$$\dot{Q}_{TD} = \dot{m}_a \cdot q_{TD}; \quad \dot{Q}_{TH} = \dot{m}_a \cdot q_{TH}.$$

4.4.4 Енергоефективність циклу

Питому роботу компресорної установки й детандера визначають на основі таких виразів:

$$l_e^{KM} = R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) / (\eta_{iz}^{KM} \cdot \eta_{mex}^{KM}); \quad (4.48)$$

$$l_e^D = (h_2 - h_3) \cdot \eta_{mex}^D. \quad (4.49)$$

Ефективна потужність циклу:

$$N_e^H = N_e^{KM} - N_e^D,$$

або

$$N_e^H = \dot{m}_a \cdot l_e^{KM} - \dot{m}_a \cdot (1 - M) \cdot l_e^D. \quad (4.50)$$

Коефіцієнт перетворення для рефрижераторного циклу

$$COP_e = \frac{\dot{Q}_x}{N_e^H}. \quad (4.51)$$

Питома витрата енергії на одержання рідкого продукту

$$l_0 = \frac{N_e^H}{G_f} = \frac{l_e^{KM} - (1 - M) \cdot l_e^D}{X}. \quad (4.52)$$

Модифікація даного циклу реалізована в повітророзподільних установках для одержання рідкого азоту АЖК-0,02М і АЖА-0,04.

4.5 Комбінований цикл низького тиску

4.5.1 Схема реалізації циклу

Даний цикл уперше був запропонований академіком, лауреатом Нобелівської премії П. Л. Капіцею та реалізований в установці для зріджування повітря [31]. У 1942-1943 р.р. під керівництвом П. Л. Капіци були розроблені та виготовлені кілька повітророзподільних установок (ПРУ) низького тиску, зокрема найбільша установка ТК-2000 продуктивністю 1500 кг/год рідкого кисню [32].

Головною особливістю реалізації циклу низького тиску є застосування високоефективного турбодетандера радіального типу з активно-реактивним робочим колесом. Адіабатний ККД створеного П. Л. Капіцею турбодетандера досягав 82 % і це відкривало можливість створення ефективних ПРУ на основі циклу низького тиску. Успішні роботи П. Л. Капіци зі створення простих

високопродуктивних ПРУ у подальшому визначили розвиток цього напрямку в усьому світі.

Схема циклу та процеси в T, s -діаграмі для зріджувального режиму роботи показані на рисунку 4.8.

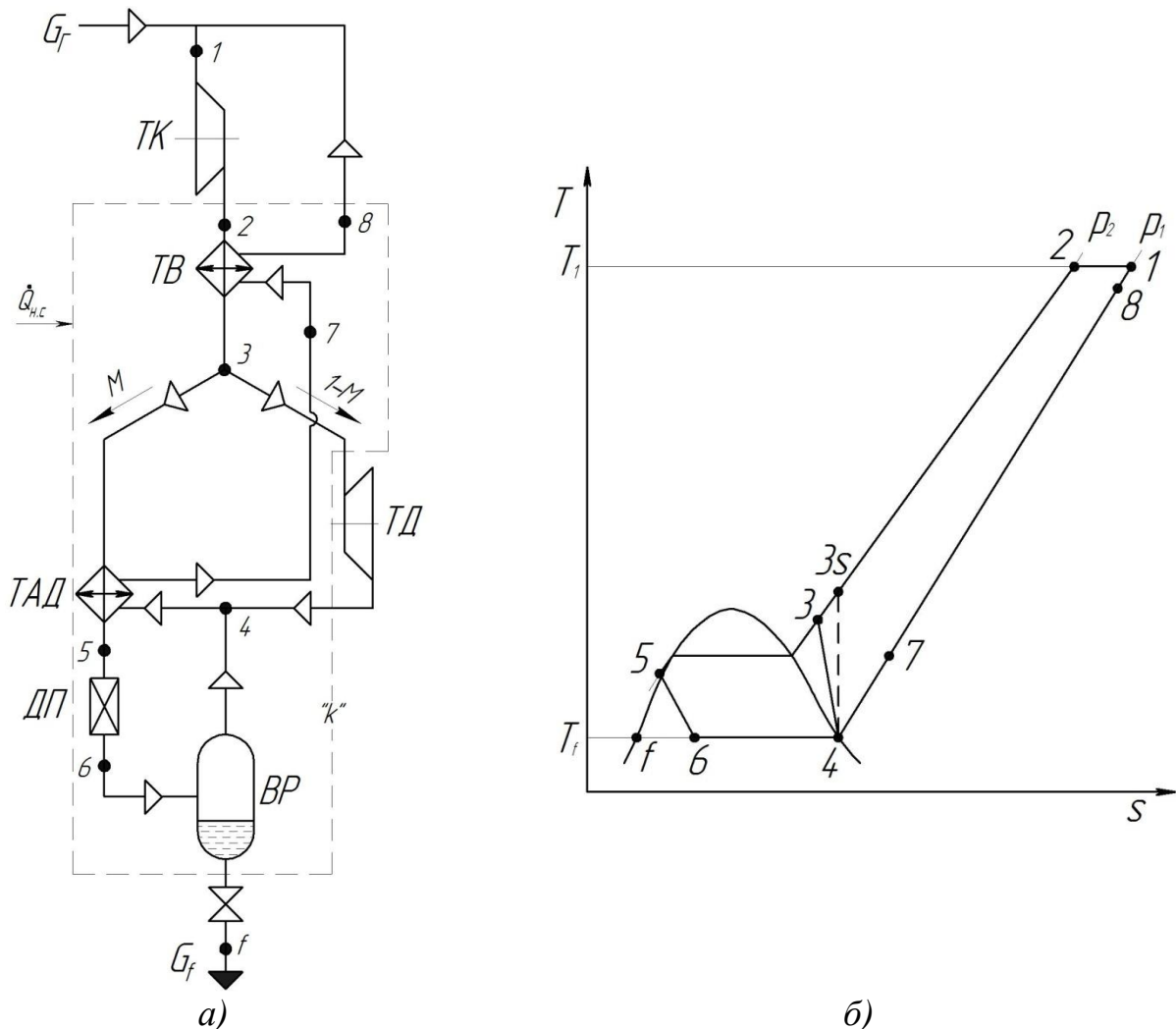


Рисунок 4.8 – Комбінований цикл низького тиску:

а) схема реалізації; б) процеси в T, s -діаграмі

Умовні позначення: ТК – турбокомпресор; ТВ – теплообмінник верхній;

ТАД – теплообмінний апарат детандерний; ДП – дросельний пристрій;

ТД – турбодетандер; ВР – віддільник рідини

Відповідно до схеми (рис. 4.8), кріоагент після стиснення в турбокомпресорі охолоджується зворотним потоком у верхньому теплообміннику, після чого відбувається розділення стиснутого та охолодженого газу до стану 3 на дросельний і детандерний потоки. Необхідно зауважити, що на відміну від циклів середнього та високого тиску в цьому циклі частка дросельного потоку становить 5–8 % від загальної масової витрати кріоагенту, стиснутого в компресорі.

Дросельний потік охолоджується та конденсується з деяким переохолодженням у разі тиску p_2 в детандерному теплообміннику й після дроселювання розділяється на рідку (стан f) і парову (стан 4) фази у віддільнику рідини. Особливістю цього циклу є кінцевий стан детандерного потоку після його розширення, що характеризується точкою 4. У цьому стані відбувається

змішування обох потоків за вирахуванням частини дросельного потоку, що відводиться з установки споживачеві в кількості G_f . Нагрівання змішаного зворотного потоку, процес 4-7, відбувається за рахунок передавання теплоти в детандерному теплообміннику від дросельного потоку 3-5.

Застосування турбомашин дозволяє створювати криогенні установки високої продуктивності за рідким продуктом, і, відповідно, мають місце значні витрати газоподібного потоку, що стискається в компресорі. У цьому разі раціонально застосовувати як верхній теплообмінник регенератори з теплоємною масою (насадкою). Перевага переходу до регенеративного теплообміну зумовлена тим, що регенератори одночасно можуть виконувати функції апаратів для очищення повітря від атмосферної вологи та діоксиду вуглецю.

Принципова схема установки із застосуванням регенераторів показана на рисунку 4.9.

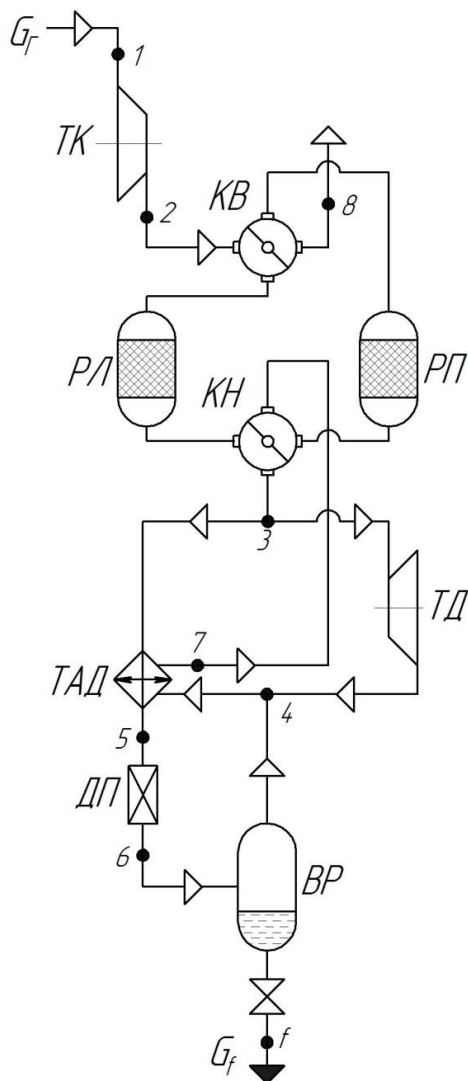


Рисунок 4.9 – Установка низького тиску з регенераторами

Умовні позначення:

TK – турбокомпресор;

TD – турбодетандер;

ТАД – детандерний теплообмінник;

ДП – дросельний пристрій;

BP – віддільник рідини;

RL – регенератор лівий;

RP – регенератор правий;

KV – клапан верхній;

KH – клапан нижній

Регенератори, установлені за турбокомпресором, виконують таку саму роль, що й верхній теплообмінник, тобто передають по черзі теплоту прямого потоку зворотному. Крім того, під час зріджування атмосферного повітря, як було зазначено вище, реалізується осушення повітря від вологи та очищення його від двооксиду вуглецю методом виморожування. Для забезпечення

безперервної роботи установки в ній повинно бути не менше двох регенераторів із системою клапанного перемикання потоків.

Ідея застосування регенераторів у низькотемпературних установках була запропонована М. Френкелем у 1924 році і в подальшому набула широкого використання в газових холодильних машинах і повітророзподільних установках.

Принцип дії регенератора, що ґрунтується на використанні матеріалу насадок із великою теплоємністю з розвиненою поверхнею цієї насадки, що дозволяє пропускати через неї газ із малими втратами тиску. Як насадку застосовують диски з алюмінієвих гофрованих стрічок, згорнутих спіраллю.

Регенератори характеризуються високою питомою поверхнею теплообміну (компактністю), що досягає $1500\text{--}2500\text{ м}^2$ на 1 м^3 об'єму апарата.

Подане на рисунку 4.9 положення шиберної заслінки в клапанах дозволяє пустити стиснутий газ після компресора на лівий регенератор із холодною насадкою. Проходячи холодну насадку в *РЛ* газ охолоджується, а насадка нагрівається. Якщо газ містить пару H_2O та CO_2 , то вони переходять у твердий стан і незначно змінюють опір шару насадки.

Після нижнього клапана кріоагент розділяється на два потоки, як і в схемі на рисунку 4.8, і після процесів у детандері, теплообміннику, дроселі та віддільнику рідини, маючи стан точки 7, надходить через іншу порожнину нижнього клапана до правого регенератора. У ньому кріоагент нагрівається до стану точки 8, випаровує кріосад H_2O і CO_2 , а сама насадка охолоджується.

Для забезпечення безперервності процесу теплообміну в регенераторах потоки необхідно переключити. Тривалість роботи регенераторів до перемикання становить 3–9 хв. Одночасне перемикання шиберної заслінки (або інших запірних елементів) в обох клапанах на 90° дозволяє спрямувати газ після компресора до правого регенератора, а випуск газу з установки відбувається через лівий регенератор.

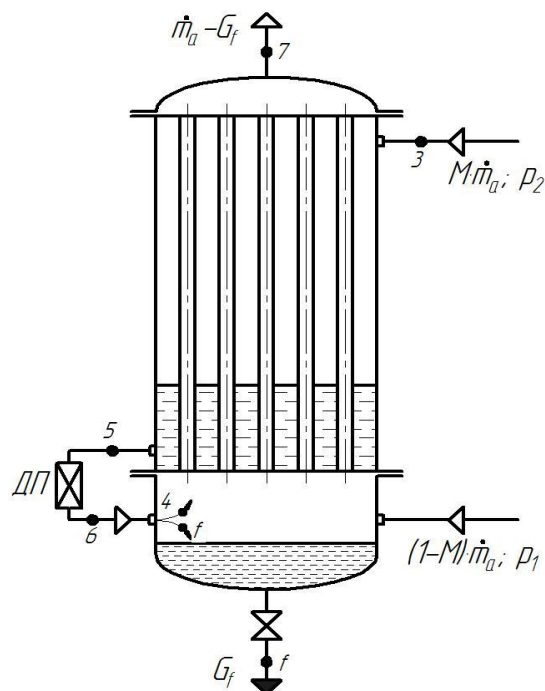


Рисунок 4.10 – Теплообмінник-зріджувач для комбінованого циклу низького тиску
Умовні позначення: ДП – дросельний пристрій

Розрахунок і конструювання регенераторів і клапанів для криогенних установок докладно подано в [5, 33].

Детандерний теплообмінник у циклі низького тиску можна конструктивно об'єднати в один апарат, як це показано на рисунку 4.10.

Згідно з рисунком 4.10 у трубній порожнині теплообмінника конденсується дросельний потік кріоагенту за тиску p_2 . Переохолоджена рідина стану 5 дроселюється в нижню порожнину апарата, де розділяється на суху насичену пару та рідину під тиском (відповідно до стану 4 і f). Одночасно в парову частину цієї порожнини надходить розширений детандерний потік. Змішаний потік газу стану 4 з початковою температурою T_f , проходячи через труби, підігрівається до стану 7, відбираючи теплоту в процесі 3-5.

4.5.2 Масові витрати потоків

Аналогічно як для всіх вищенаведених комбінованих циклів, масову витрату кріоагенту через компресор позначають величиною \dot{m}_a .

Частинне розподілення прямого потоку:

$$M = \dot{m}_{op} / \dot{m}_a ;$$

$$1 - M = \dot{m}_d / \dot{m}_a .$$

Коефіцієнт зріджування:

$$X = G_f / \dot{m}_a .$$

Для зворотних потоків:

– у детандерному теплообміннику

$$\dot{m}_{36}^{TD} = \dot{m}_{op} - G_f + \dot{m}_d = \dot{m}_a - G_f = (1 - X) \cdot \dot{m}_a ;$$

– у верхньому теплообміннику (або регенераторі)

$$\dot{m}_{36}^{TB} = \dot{m}_{op} - G_f = (1 - X) \cdot \dot{m}_a .$$

Співвідношення масових витрат прямих і зворотних потоків у теплообмінниках зведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Масові витрати кріоагенту для L-режиму

Параметр	Теплообмінники			
	ТВ		ТД	
	\dot{m}_{np}	\dot{m}_{36}	\dot{m}_{np}	\dot{m}_{36}
\dot{m}	\dot{m}_a	$(1 - X) \cdot \dot{m}_a$	$M \cdot \dot{m}_a$	$(1 - X) \cdot \dot{m}_a$
β	1 - X		$(1 - X) / M$	

Через малу величину дросельного ефекту охолодження $q_{теор} = h_1 - h_2$ для циклу низького тиску в розрахунках беруть великі значення холодопродуктивності, зумовленої детандерним розширенням. Рекомендоване значення частки детандерного потоку $(1 - M)$ беруть таким, що дорівнює 0,95. У будь-якому разі необхідно додержуватися нерівності $M \geq a \cdot X$, де $a = 1,1 - 1,25$. Коефіцієнт a залежить від частки рідини, що випарувалася під час дроселювання, тобто

$$a = 1 / x_6. \quad (4.53)$$

Зі свого боку,

$$x_6 = \frac{h_4 - h_6}{h_4 - h_f}. \quad (4.54)$$

4.5.3 Енергетичний баланс

Для потокової системи в межах контура «k», рисунок 4.8, рівняння енергетичного балансу записують у вигляді:

$$\dot{Q}_{н.с} = (H_8 - H_2) + (H_3 - H_4) + H_f.$$

З урахуванням масових витрат, поданих у таблиці 4.3, одержують

$$q_{н.с} = (1 - X) \cdot h_8 - h_2 + (1 - M) \cdot (h_3 - h_4) + X \cdot h_f.$$

На основі цього рівняння одержують розрахунковий вираз для коефіцієнта зріджування

$$X = \frac{(h_8 - h_2) + (1 - M) \cdot (h_3 - h_4) - q_{н.с}}{h_8 - h_f}, \quad (4.55)$$

або з урахуванням недорекуперації для верхнього теплообмінника (або регенератора)

$$X = \frac{(h_1 - h_2) + (1 - M) \cdot (h_3 - h_4) - q_{н.с} - q_{нр}^{TB}}{h_1 - h_f - q_{нр}^{TB}}. \quad (4.56)$$

За умови додержання $M = a \cdot X$ одержують

$$X = \frac{(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4) - q_{н.с} - q_{нр}^{TB}}{\frac{h_4 - h_f}{h_4 - h_6} \cdot (h_3 - h_4) + (h_1 - h_f) - q_{нр}^{TB}}. \quad (4.57)$$

Визначення стану в точці 3 виконують з умови $s_{3s} = s_4$ і вибору адіабатного ККД детандера, як показано на рисунку 4.8 б

$$h_3 = h_4 + \eta_s^D \cdot (h_{3s} - h_4). \quad (4.58)$$

У межах контурів для теплообмінників рівняння енергетичного балансу записують у вигляді:

$$\dot{m}_a \cdot q_{н.с}^{TB} = (H_3 - H_2) + (H_8 - H_7);$$

$$M \cdot \dot{m}_a \cdot q_{н.с}^{TD} = (H_5 - H_3) + (H_7 - H_4).$$

З урахуванням масових витрат прямих і зворотних потоків:

$$q_{н.с}^{TB} = (h_3 - h_2) + (1 - X) \cdot (h_8 - h_7); \quad (4.59)$$

$$M \cdot q_{н.с}^{TD} = M \cdot (h_5 - h_3) + (1 - X) \cdot (h_7 - h_4); \quad (4.60)$$

Для заданої температури в стані точки 5

$$T_5 = T_s(p_2) + (3 - 5)K; \quad (4.61)$$

$$h_7 = h_4 + \frac{M \cdot [(h_3 - h_5) + q_{н.с}^{TD}]}{1 - X}; \quad (4.62)$$

$$h_3 = h_2 - (1 - X) \cdot (h_8 - h_7) + q_{н.с}^{TB}. \quad (4.63)$$

Повні теплові навантаження на теплообмінники:

$$\dot{Q}_{TB} = \dot{m}_a \cdot (h_2 - h_3);$$

$$\dot{Q}_{TH} = \dot{m}_a \cdot (h_3 - h_5),$$

де $\dot{m}_a = G_f / X$.

Задають частинне розподілення питомих теплових навантажень на теплообмінники від теплонадходжень із навколишнього середовища:

$$q_{н.с}^{TB} = 0,6 \cdot q_{н.с, tot};$$

$$q_{н.с}^{TD} = 0,4 \cdot q_{н.с, tot}.$$

4.5.4 Енергоефективність циклу

Питома робота турбокомпресора й турбодетандера з урахуванням механічних втрат має такий вигляд:

$$l_e^{TK} = R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) / (\eta_{із}^{TK} \cdot \eta_{мех}^{TK}); \quad (4.64)$$

$$l_e^{TD} = (h_3 - h_4) \cdot \eta_{мех}^{TD}. \quad (4.65)$$

Ефективна потужність турбокомпресора

$$N_e^{TK} = \dot{m}_a \cdot l_e^{TK}.$$

Ефективна потужність турбодетандера

$$N_e^{TD} = (1 - M) \cdot \dot{m}_a \cdot l_e^{TD}.$$

Питома витрата енергії на одержання рідкого кріоагенту

$$l_0 = \frac{N_e^{\Pi}}{G_f} = \frac{N_e^{TK} - N_e^{TD}}{G_f}, \quad (4.66)$$

або у питомих параметрах, $кДж / кг$

$$l_0 = \frac{l_e^{TK} - (1 - M) \cdot l_e^{TD}}{X}. \quad (4.67)$$

Енергоефективність даного циклу для L-режиму зростає під час збільшення частки детандерного потоку та ККД детандера. Згідно з [4], за умови $X = 0,058$ і $\eta_s^{TD} = 0,8$ питома витрата енергії становить $l_0 = 5,76 МДж / кг$ ($1,6 кВт \cdot ч / кг$), Що приблизно удвічі менше, ніж для циклу Ж. Клода.

Розглянуті комбіновані цикли широко застосовують у техніці зріджування та розділення повітря. Для роботи в області більш низьких температур, а саме для водневих і гелієвих систем, використовують більш складні комбіновані цикли із зовнішнім попереднім охолодженням та з використанням каскаду детандерів, зокрема парорідинних для нижніх ступенів охолодження, [4].

4.6 Приклад розрахунку комбінованого циклу середнього тиску

Кріогенна установка, що працює за таким циклом, описана в розділі 4.3. Розрахункове завдання передбачає визначення режимних та енергетичних характеристик для зріджувального режиму роботи установки. Принципова схема та циклові процеси подані на рисунках 4.4 б і 4.5.

Вихідні дані для розрахунку беруть із таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Вихідні дані для розрахунку циклу

№ пор.	Параметр	Позначення	Розмірність	Величина
1	Кріоагент – повітря.	R729	–	–
2	Продуктивність за рідким продуктом.	G_f	кг / год	45
3	Термічні параметри компресора: – тиск всмоктування; – тиск нагнітання; – температура всмоктування (нагнітання).	p_1 p_2 $T_1 = T_2$	МПа МПа К (°C)	0,1 6,0 293 (20)
4	Сумарне питоме теплонадходження з навколишнього середовища.	$q_{н.с,tot}$	кДж / кг	8,37
5	Недорекуперація за зворотним потоком для верхнього теплообмінника.	q_{np}^{TB}	кДж / кг	5,0
6	Ізотермічний ККД компресора.	$\eta_{із}$	%	65
7	Адіабатний ККД детандера.	η_s	%	70
8	Механічний ККД компресора/детандера.	$\eta_{мех,КМ}$ $\eta_{мех,Д}$	–	$\frac{0,85}{0,8}$

Під час виконання розрахунку зміну тиску, пов'язану з газодинамічним опором для прямого та зворотного потоку не враховують.

Для вказаних у таблиці 4.4 даних спочатку визначають оптимальне значення температури прямого потоку перед розділенням його на дросельний і детандерний потоки, тобто в стані точки 3 за рівнянням (4.29)

$$T_{3,opt} = 54,98 \cdot \ln p_2 - 15,405 = 54,98 \cdot \ln 60 - 15,405 = 210 \text{ К} .$$

Також розподіляють загальне питоме теплонадходження з навколишнього середовища відповідно до рекомендацій, поданих у розділі 4.3.4:

$$q_{н.с}^{TB} = 0,1 \cdot q_{н.с,tot} = 0,1 \cdot 8,37 = 0,837 \text{ кДж / кг} ;$$

$$q_{н.с}^{TD} = 0,6 \cdot q_{н.с,tot} = 0,6 \cdot 8,37 = 5,022 \text{ кДж / кг} ;$$

$$q_{н.с}^{TH} = 0,3 \cdot q_{н.с,tot} = 0,3 \cdot 8,37 = 2,511 \text{ кДж / кг} .$$

У таблиці 4.5 подані параметри у вузлових точках циклу на основі величин відповідно до завдання.

Таблиця 4.5 – Параметри кріоагенту у вузлових точках циклу

Номер точки	1	10	8	f	2	3	4s	4
<i>p</i> , бар	1	1	1	1	60	60	1	1
<i>T</i> , К	293	283	81,71	78,65	293	210	81,4	95,47
<i>h</i> , кДж / кг	521,96	511,87	307,1	99,38	508,66	411,18	283,3	321,66
<i>s</i> , кДж / (кг · К)	3,9271	3,8921	2,6224	0,029	2,7111	2,3182	2,3182	2,7872

Як було вказано в розділі 4.3.4, зв'язок між розрахунковими параметрами циклу описують системою із п'яти рівнянь (4.28). Ця система містить сім невідомих: X , M , h_3 , h_4 , h_5 , h_6 , h_9 . Після визначення $T_{3,opt}$ та задаючись адіабатним ККД детандера, величини h_3 і h_4 виключають із числа невідомих.

Питома ентальпія кріоагенту після дійсного процесу розширення в детандері

$$h_4 = h_3 - \eta_s^D \cdot (h_3 - h_{4s}) = 411,18 - 0,7 \cdot (411,18 - 283,3) = 321,66 \text{ кДж / кг}.$$

Для точки 4 також знаходимо: $T_4 = 95,47 \text{ К}$ та $s_4 = 2,7872 \text{ кДж / (кг · К)}$, занесених до таблиці 4.5.

Для чотирьох рівнянь із п'ятьма невідомими, що залишилися в системі (4.28), розв'язання виконують через задавання температури в стані точки 5 із подальшою перевіркою на збіжність за величиною питомої ентальпії h_5 на основі рівнянь балансу енергії для детандерного теплообмінника

$$h_5 = h_3 - \frac{(1 - X) \cdot (h_9 - h_4)}{M} + q_{н.с}^{TD}.$$

З урахуванням умови $T_5 - T_4 = (5 - 15) \text{ К}$ задають $T_{5*} = 95,47 + 9,53 = 105 \text{ К}$ (де індекс «*» позначає попереднє значення температури в стані точки 5).

Для $p_5 = 60 \text{ бар}$ і $T_{5*} = 105 \text{ К}$ знаходять $h_{5*} = 155,25 \text{ кДж / кг}$ і $s_{5*} = 0,5649 \text{ кДж / (кг · К)}$.

Для розв'язання системи рівнянь (4.28) виконують такі перетворення:

а) зводять рівняння для X до вигляду

$$X = (a + b) - b \cdot M,$$

$$\text{де } a = \frac{(h_1 - h_2) - q_{н.с,tot} - q_{нр}^{TB}}{h_1 - h_f - q_{нр}^{TB}}; \quad b = \frac{h_3 - h_4}{h_1 - h_f - q_{нр}^{TB}};$$

$$q_{нр}^{TB} = h_1 - h_{10} = 521,96 - 511,87 = 10,09 \text{ кДж / кг};$$

б) рівняння енергетичного балансу для верхнього теплообмінника

$$q_{н.с}^{TB} = (h_3 - h_2) + (1 - X) \cdot (h_{10} - h_9)$$

перетворюють до вигляду

$$X \cdot h_{10} + (1 - X) \cdot h_9 = c,$$

де $c = h_{10} - (h_2 - h_3) - q_{н.с}^{TB}$;

в) рівняння енергетичного балансу для детандерного теплообмінника

$$M \cdot q_{н.с}^{TD} = M \cdot (h_5 - h_3) + (1 - X) \cdot (h_9 - h_4)$$

перетворюють до вигляду

$$X \cdot h_4 + (1 - X) \cdot h_9 - M \cdot d = e,$$

де $d = h_3 - h_5$; $e = h_4 + M \cdot q_{н.с}^{TD}$;

г) розв'язання системи рівнянь

$$\begin{cases} X \cdot h_{10} + (1 - X) \cdot h_9 = c \\ X \cdot h_4 + (1 - X) \cdot h_9 - M \cdot d = e \end{cases}$$

виключає h_9 та дозволяє записати

$$X \cdot (h_{10} - h_4) = c - e - M \cdot d;$$

д) зі свого боку, розв'язання системи рівнянь

$$\begin{cases} X = (a + b) - b \cdot M \\ X = \frac{c - e - M \cdot d}{h_{10} - h_4} \end{cases}$$

дозволяє виключити X і записати

$$M = \frac{(a + b) \cdot (h_{10} - h_4) + e - c}{b \cdot (h_{10} - h_4) - d}$$

та після обчислення величини M визначають коефіцієнт зріджування X ;

е) для визначення h_5 спочатку знаходять h_9

$$h_9 = \frac{c - X \cdot h_{10}}{1 - X}$$

і величину h_5 для подальшого порівняння T_5 і T_{5^*}

$$h_5 = h_3 - \frac{(1 - X) \cdot (h_9 - h_4)}{M} + q_{н.с}^{ТД}$$

Відповідно до викладеної розрахункової моделі одержують:

$$a = \frac{(521,96 - 508,66) - 8,37 - 10,09}{521,96 - 99,38 - 10,09} = -0,01251;$$

$$b = \frac{411,18 - 321,66}{521,96 - 99,38 - 10,09} = 0,21702;$$

$$a + b = 0,20451;$$

$$c = 511,87 - (508,66 - 411,18) - 0,837 = 413,553 \text{ кДж} / \text{кг};$$

$$d = 411,18 - 155,25 = 255,93 \text{ кДж} / \text{кг};$$

$$e = 321,66 + 5,022 = 326,682 \text{ кДж} / \text{кг};$$

$$M = \frac{0,20451 \cdot (511,87 - 321,66) + 326,682 - 413,553}{0,21702 \cdot (511,87 - 321,66) - 255,93} = \frac{-47,971}{-214,65} = 0,22348;$$

$$X = 0,20451 - 0,21702 \cdot 0,22348 = 0,15601;$$

$$h_9 = \frac{413,553 - 0,15601 \cdot 511,87}{1 - 0,15601} = 395,38 \text{ кДж} / \text{кг};$$

$$h_5 = 411,18 - \frac{(1 - 0,15601) \cdot (395,38 - 321,66) - 5,022}{0,22348} = 155,242 \text{ кДж} / \text{кг}.$$

Для стану кріоагенту з $p_5 = p_2 = 60 \text{ бар}$ і $h_5 = 155,242 \text{ кДж} / \text{кг}$ температура дорівнює $T_5 = 105 \text{ K}$, що доводить правильність розрахунків, тому що $T_5 = T_{5^*}$.

Для стану кріоагенту в точці 9 температура дорівнює $T_9 = 167,6 \text{ K}$, а питома ентропія $s_9 = 3,36315 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{K})$.

Стан у точці 6:

$$\begin{aligned} h_6 &= h_5 - \frac{M - X}{M} \cdot (h_4 - h_8) + q_{н.с}^{TH} = \\ &= 155,242 - \frac{0,22348 - 0,15601}{0,22348} \cdot (321,66 - 307,1) + \\ &+ 2,511 / 0,22348 = 162,082 \text{ кДж} / \text{кг}. \end{aligned}$$

Із метою підтвердження умови, що в детандерному теплообміннику між прямим та зворотним потоками вздовж поверхні теплообміну забезпечується додатна різниця температур, у координатах T, h будують відповідний графік, рисунок 4.9.

Для побудови цього графіка необхідна інформація щодо величини питомої ентальпії, h_j , у довільних станах на ізобарі p_2 для прямого потоку та на ізобарі p_1 для зворотного. Інтервал вибору h_j для прямого потоку між h_3 і h_5 , а зворотного – між h_9 і h_4 . Із цією метою найзручнішим є використання програмних продуктів щодо визначення термодинамічних властивостей холодоагентів, наприклад, COOLPACK відповідно до завдання.

Через неоднаковість масових витрат прямого та зворотного потоків із метою коригування лінії зміни температури зворотного потоку визначають коефіцієнт співвідношення вказаних витрат для детандерного теплообмінника

$$\beta_{ТД} = \frac{\dot{m}_{зв}}{\dot{m}_{пр}} = \frac{(1 - X) \cdot \dot{m}_a}{M \cdot \dot{m}_a} = \frac{1 - X}{M}.$$

Використовуючи зазначені вище значення X і M одержують

$$\beta_{ТД} = \frac{1 - 0,15601}{0,22348} = 3,776.$$

Графіки на рисунку 4.11 побудовані на основі даних, наведених у таблиці 4.6.

Як початок відліку зміни питомої ентальпії прямого потоку беруть стан його входу, тобто h_3 , а зворотного – за виходом, h_9 . Лінія $\Delta h_{зв}$ характеризує взаємозв'язок питомої ентальпії та температури для 1 кг зворотного потоку, а лінія $\beta \cdot \Delta h_{зв}$ – цей взаємозв'язок з урахуванням відмінності маси зворотного потоку від 1 кг, яка у цьому теплообміннику є у β разів більшою.

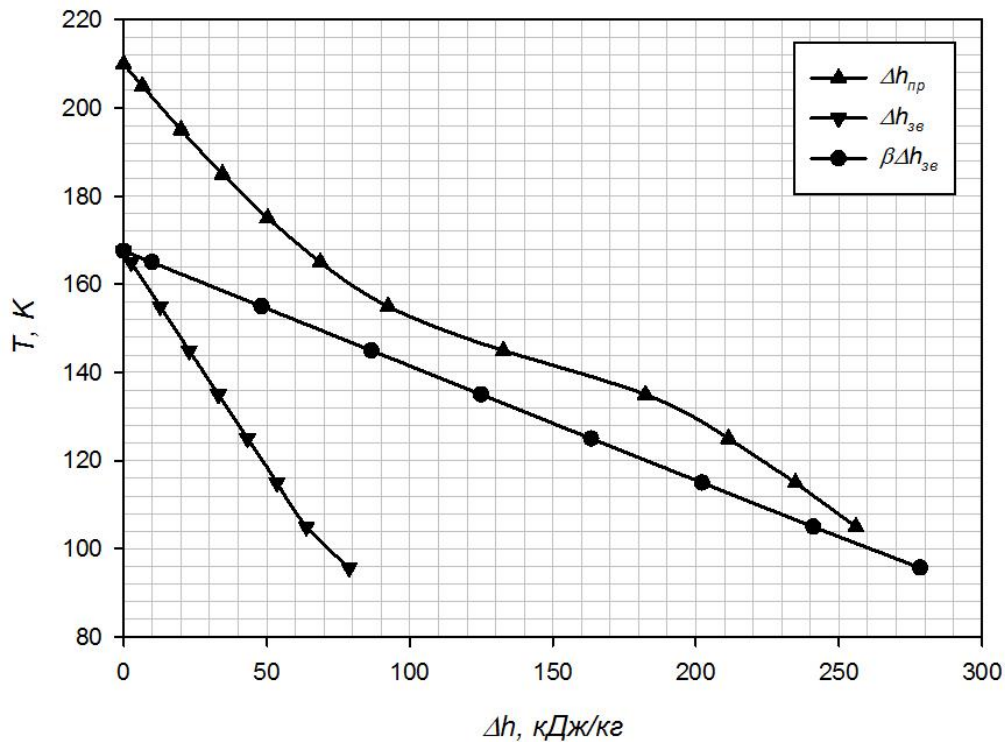


Рисунок 4.11 – Графіки $T = f(\Delta h)$ для детандерного теплообмінника

Таблиця 4.6 – Дані для побудови графіків на рисунку 4.9

Прямий потік			Зворотний потік			
T_j	h_j^{np}	$h_3 - h_j^{np}$	T_j	$h_j^{3ε}$	$h_3 - h_j^{3ε}$	$\beta(h_3 - h_j^{3ε})$
K	кДж / кг	кДж / кг	K	кДж / кг	кДж / кг	кДж / кг
$T_3 = 210$	411,18	0	$T_9 = 167,6$	395,38	0	0
205	404,65	6,53	165	392,75	2,63	9,93
195	391,10	20,06	155	382,61	12,77	48,22
185	376,66	34,50	145	372,47	22,91	86,51
175	360,81	50,35	135	362,30	33,08	124,91
165	342,49	68,67	125	352,10	43,28	163,40
155	318,74	92,42	115	341,86	53,52	202,10
145	278,51	132,65	105	331,56	63,88	241,00
135	228,78	182,38	$T_4 = 95,7$	321,66	78,78	278,40
125	199,74	211,42				
115	176,40	234,76				
$T_5 = 105$	155,25	255,91				

Після наведеного вище аналізу теплообміну в теплообміннику, що розглядають, переходять до розрахунку енергетичних характеристик циклу:

а) масова витрата кріоагенту через компресор

$$\dot{m}_a = G_f / X = 45 / (3600 \cdot 0,15601) = 0,08 \text{ кг / с ;}$$

б) для верхнього теплообмінника

$$q_{ТВ} = h_2 - h_3 = 508,66 - 411,18 = 97,48 \text{ кДж / кг};$$

$$\dot{Q}_{ТВ} = \dot{m}_a \cdot q_{ТВ} = 0,08 \cdot 97,48 = 7,798 \text{ кВт};$$

в) для детандерного теплообмінника

$$q_{ТД} = h_3 - h_5 = 411,18 - 155,25 = 255,93 \text{ кДж / кг};$$

$$\dot{Q}_{ТД} = \dot{m}_a \cdot q_{ТД} = 0,08 \cdot 255,93 = 20,474 \text{ кВт};$$

г) для нижнього теплообмінника

$$q_{ТН} = h_5 - h_6 = 155,25 - 153,36 = 1,89 \text{ кДж / кг};$$

$$\dot{Q}_{ТН} = \dot{m}_a \cdot q_{ТН} = 0,08 \cdot 1,89 = 0,151 \text{ кВт};$$

д) питома робота компресора

$$l_{i,КМ} = \frac{R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\eta_{із}} = \frac{0,287 \cdot 293 \cdot \ln\left(\frac{6,0}{0,1}\right)}{0,65} = 529 \text{ кДж / кг};$$

е) ефективна потужність компресора (на валу)

$$N_{e,КМ} = \dot{m}_a \cdot l_{i,КМ} / \eta_{мех,КМ} = 0,08 \cdot 529 / 0,85 = 49,79 \text{ кВт};$$

є) питома робота детандера

$$l_{i,Д} = h_3 - h_4 = 411,18 - 321,66 = 89,52 \text{ кДж / кг};$$

ж) ефективна потужність детандера

$$N_{e,Д} = \dot{m}_a \cdot l_{i,Д} \cdot \eta_{мех,Д} = 0,08 \cdot 89,52 \cdot 0,8 = 5,73 \text{ кВт};$$

з) питома витрата енергії на одержання 1 кг рідкого кріоагенту (в даному випадку повітря)

$$l_0 = \frac{N_{e,КМ} - N_{e,Д}}{G_f} = \frac{49,79 - 5,73}{0,0125} = 3525 \text{ кДж / кг} = 0,979 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{кг}.$$

4.7 Контрольні запитання та завдання до розділу 4

1. Викладіть термодинамічний опис технічного пристрою, що називають детандером.
2. Поясніть фізичний зміст адіабатного та механічного ККД детандера.
3. Чому відношення тисків у компресорі більше, ніж відношення тисків у детандері?
4. Чому одноступеневий детандерний цикл нерационально використовувати у зріджувальному режимі безпосередньо самої робочої речовини?
5. Поясніть роль азотного детандерного циклу для установки зріджування та реконденсації природного газу.
6. Зобразіть у T,s -діаграмах «азотний» і «метановий» цикл установки зріджування та реконденсації природного газу.
7. Яка величина тиску після компресора:
 - у циклі високого тиску;
 - у циклі середнього тиску;
 - у циклі низького тиску?
8. У якому теплообміннику циклу Ж. Клода використовують холодопродуктивність за рахунок розширення газу з виконанням роботи?
9. Доведіть, що масова витрата зворотного потоку кріоагенту в комбінованому циклі середнього тиску для нижнього теплообмінника дорівнює $(M - X) \cdot \dot{m}_a$.
10. Викладіть особливості розрахунку стану кріоагенту на вході до детандерного теплообмінника за прямим потоком для циклу Ж. Клода.
11. Поясніть відмінність схемного рішення за циклом П. Гейландта й Ж. Клода.
12. У чому полягає перевага від устанавлення детандера на початковому температурному рівні?
13. Виведіть рівняння для визначення ентальпії прямого потоку перед дроселюванням для комбінованого циклу високого тиску.
14. Чому для комбінованого циклу низького тиску застосовують турбомашини?
15. У чому полягає мета переохолодження конденсату в детандерному теплообміннику для циклу П. Л. Капіці?
16. У чому полягає перевага від застосування регенераторів для комбінованого циклу низького тиску?
17. Навіщо потрібне перемикання потоків у регенераторах?
18. Які параметри впливають на питому витрату енергії в циклі П. Л. Капіці?

5 ГАЗОРОЗПОДІЛЬНІ ЦИКЛИ

5.1 Загальні відомості

У газорозподільних установках (ГРУ) має місце суміщення низькотемпературних і технологічних процесів, тобто процесів охолодження, зріджування й розділення газової суміші на складові частини.

Процеси, що відбуваються у ГРУ, є частково або повністю розімкнутими і, отже, сукупність процесів утворює квазіцикл. Характеристики та режимні параметри холодильних і технологічних процесів взаємопов'язані, тому під час розрахунку повинні пов'язуватися параметри вузла охолодження та вузла розділення. Усі низькотемпературні апарати ГРУ ізольовані від надходжень теплоти з навколишнього середовища і об'єднані у спеціальний блок, який зазвичай називають блоком розділення.

Крім блока розділення та обладнання для реалізації охолодження й зріджування суміші, до схеми входять:

- апарати для очищення та осушення газу від домішок;
- обладнання для перекачування та стиснення продуктів розділення;
- посудини, балони й газгольдери для наповнення та зберігання продуктів розділення.

Методи термодинамічного аналізу й розрахунку різних схем аналогічні. Багато циклів, описаних у розділах 2 і 3, за деяких змін можна застосувати в газорозподільних установках. Водночас в установку необхідно включити розділювальний апарат (колону ректифікації) та узгодити параметри процесів кріозріджувача й розділення газової суміші.

Вивчення методик розрахунку газорозподільного циклу виконують на базі повітророзподільних установок (ПРУ). Для спрощення, і з незначною похибкою за енерговитратами, повітря умовно подається як бінарна суміш, що складається з двох компонентів – кисню та азоту, при цьому до азоту відносять і всі інші гази, що містяться у повітрі.

Під час термодинамічного розрахунку враховують основні втрати холоду, що властиві будь-якій кріогенній установці:

- втрати в теплообмінних апаратах унаслідок неповної рекуперації теплоти;
- надходження теплоти з навколишнього середовища на основі дослідних даних як сумарне значення, так і за окремими вузлами та блоками.

Для спрощення розрахунку також вважають, що повітря на вході в блок розділення не містить вологи, діоксиду вуглецю та інших домішок. У разі найбільш точного і повного розрахунку схеми установки необхідно попередньо обрати способи очищення та осушення повітря, які також визначають схему руху потоків і параметри стану робочої речовини.

5.2 Цикл з одноразовим дроселюванням для одержання газоподібних продуктів бінарної суміші O_2-N_2

5.2.1 Схема реалізації установки

Принципова схема повітророзподільної установки, що працює за простим дросельним циклом охолодження й розділення, подана на рисунку 5.1.

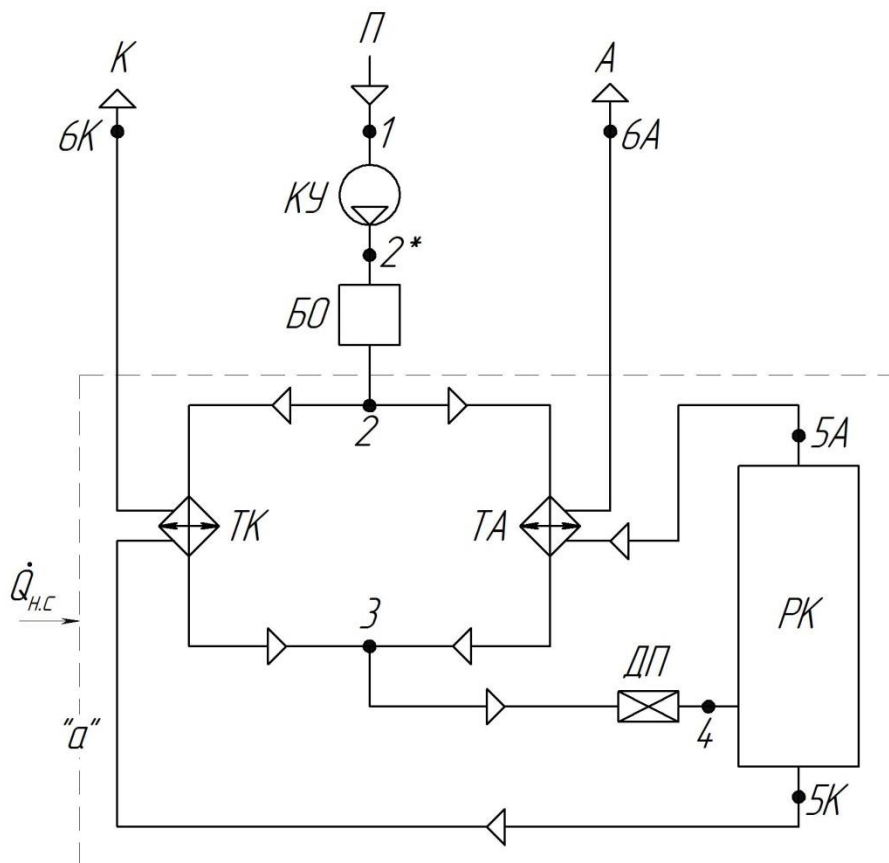


Рисунок 5.1 – ГРУ з одноразовим дроселюванням

для розділення повітря на газоподібні азот і кисень

Умовні позначення: КУ – компресорна установка; БО – блок очищення та осушення повітря;

ТА – теплообмінник азотний; ТК – теплообмінник кисневий; ДП – дросельний пристрій;

РК – ректифікаційна колона; П – повітря; А – азот; К – кисень

На рисунку 5.2 подано умовне зображення циклу в T, s -діаграмі.

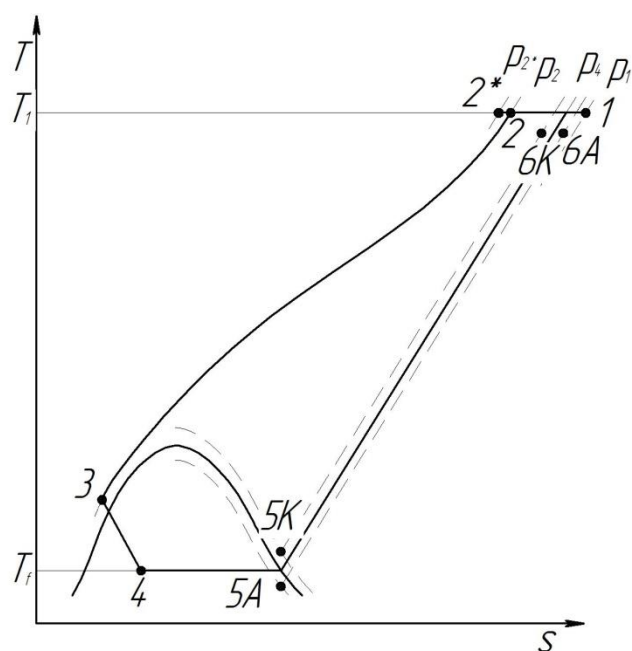


Рисунок 5.2 – Процеси в T, s -діаграмі

Обговоримо схему газорозподільної установки. Атмосферне повітря П після стиснення та часткового осушення в компресорній установці КУ

надходить до блока очищення та осушення повітря *БО*, на виході з якого повітря містить мінімально допустиму кількість води й діоксиду вуглецю. Далі повітря розділяється на два потоки та охолоджується у відповідних теплообмінниках *ТА* і *ТК* за рахунок зворотних потоків азоту *А* й кисню *К*. Після змішування потоків стиснуте повітря зі стану *З* дроселюється до деякого надлишкового тиску й надходить у колону ректифікації *РК* у стані *4*. З колони виходять продукти розділення повітря – газоподібний азот *А* та рідкий кисень *К*. Тут і далі позначення *К* відповідає продукту розділення з невеликою домішкою азоту, *А* – продукту розділення з домішкою кисню. Продукти розділення після теплообмінників можуть надходити до споживача за рахунок надлишкового тиску в ректифікаційній колоні або з використанням дотискувального компресора. Здебільшого до споживача надходить газоподібний кисень, а потік азоту викидається в атмосферу.

На рисунку 5.2 стани та процеси для потоків кисню та азоту (*5К-6К*, *5А-6А*) зображені умовно в одній діаграмі для повітря.

У разі термодинамічного розрахунку даної системи зазвичай відомі:

- тиски p_1 , p_{6K} , p_{6A} і тиск у ректифікаційній колоні p_{PK} ;
- температура повітря T_1 і в деяких варіантах T_2 ;
- об'ємна витрата повітря $\Pi (\dot{V}_\Pi)$;
- склад повітря;
- концентрація кисню та склад домішок у потоці одержуваного кисню.

Під час розрахунку режиму роботи для одержання газоподібного кисню вибирають:

- тип розділювального апарата;
- об'ємну (мольну) частку азоту в потоці азоту;
- для блока розділення (частина системи в межах контура «а» на рис. 5.1)

сумарне теплонадходження з навколишнього середовища та рівні недорекуперації початкових потоків азоту й кисню після відповідних теплообмінників.

У таблиці 5.1 наведено рекомендовані значення сумарного теплонадходження з навколишнього середовища на весь блок розділення.

Таблиця 5.1 – До вибору теплонадходження з навколишнього середовища

Кількість повітря, що переробляється	Питоме теплонадходження в блок розділення		
	$(q_{н.с})_{tot}$		
$\Pi (\dot{V}_\Pi)$			
$м^3 / год$	$кДж / нм^3$ повітря	$кДж / моль$ повітря	$кДж / нм^3$ повітря
< 200	12	268,8	9,27
200–1000	8,3	185,9	6,41
> 3000	6,6	147,8	5,1

Із загальної величини зазначеного теплонадходження для колони ректифікації задають 50–60 %, для теплообмінників – 30–35 %.

Зв'язок між параметрами для блока розділення характеризується такими балансовими рівняннями:

– рівнянням загального матеріального балансу

$$P = A + K; \quad (5.1)$$

– рівнянням матеріального балансу за низькокиплячим компонентом, у цьому випадку за азотом

$$P \cdot y_P = A \cdot y_A + K \cdot y_K; \quad (5.2)$$

– рівнянням енергетичного балансу в межах обраного контура

$$P \cdot q_{н.с} = A \cdot h_{6A} + K \cdot h_{6K} - P \cdot h_2. \quad (5.3)$$

У цих рівняннях P , A , K – об'ємні (молярні) витрати потоків повітря, азоту та кисню; y_P , y_A , y_K – об'ємні (молярні) частки азоту в потоках повітря, азоту й кисню.

Із цих рівнянь визначають витрати потоків кисню та азоту, а також ентальпію повітря на вході в блок розділення, h_2 .

Питомі ентальпії в станах $6A$ та $6K$ треба обчислювати за діаграмою $T-h-x-y$ для суміші кисень-азот. Із невеликою похибкою h_{6A} і h_{6K} можна визначити за діаграмами для чистих речовин O_2 і N_2 з виконанням узгодження точок початку відліку ентальпій.

Відмінною рисою під час розрахунку газорозподільних циклів є не вибір кінцевого тиску після компресора, а його визначення на основі енергетичного балансу.

Уведемо до розгляду рівняння, що характеризують недорекуперацію за потоками продуктів розділення:

$$- \text{потік азоту } h_{6A} = h_{1A} - q_{нр}^A;$$

$$- \text{потік кисню } h_{6K} = h_{1K} - q_{нр}^K,$$

де h_{1A} і h_{1K} – питомі ентальпії в потоці азоту й кисню за температури T_1 та тиску p_1 , якими задаються для повітря.

Використовуючи рівняння ентальпійного балансу під час змішування речовин без урахування теплоти змішування, записують

$$P \cdot h_1 \cong A \cdot h_{1A} + K \cdot h_{1K}. \quad (5.4)$$

Після підстановки виразів h_{6A} і h_{6K} в рівняння (5.3) одержують

$$P \cdot q_{н.с} + P \cdot h_1 = P \cdot h_1 - P \cdot h_2 + A \cdot (h_{1A} - q_{нр}^A) + K \cdot (h_{1K} - q_{нр}^K).$$

З урахуванням (5.4)

$$\Pi \cdot (h_1 - h_2) = \Pi \cdot q_{н.с} + (A \cdot h_{1A} + K \cdot h_{1K}) - A \cdot h_{1A} + A \cdot q_{нр}^A - K \cdot h_{1K} + K \cdot q_{нр}^K$$

та після скорочень і перетворень одержують

$$\Pi \cdot (h_1 - h_2) = A \cdot q_{нр}^A + K \cdot q_{нр}^K + \Pi \cdot q_{н.с, tot} \quad (5.5)$$

Праву частину рівняння (5.5) розглядають як суму втрат холоду внаслідок неповної рекуперації теплоти в теплообмінниках TA і TK і надходження теплоти з навколишнього середовища

$$\Sigma \dot{Q}_{втр} = A \cdot q_{нр}^A + K \cdot q_{нр}^K + \Pi \cdot q_{н.с, tot} \quad (5.6)$$

Отже,

$$\Pi \cdot (h_1 - h_2) = \Sigma \dot{Q}_{втр} \quad (5.7)$$

Позначаючи часткові співвідношення у вигляді

$$\bar{A} = \frac{A}{\Pi}; \quad \bar{K} = \frac{K}{\Pi}; \quad \Sigma q_{втр} = \frac{\Sigma \dot{Q}_{втр}}{\Pi}$$

рівняння (5.6) і (5.7) одержують вигляд

$$\Sigma q_{втр} = \bar{A} \cdot q_{нр}^A + \bar{K} \cdot q_{нр}^K + q_{н.с, tot}; \quad (5.8)$$

$$h_1 - h_2 = \Sigma q_{втр} \quad (5.9)$$

Величини недорекуперації за потоками продуктів розділення визначають через теплоємності та різниці температур:

$$q_{нр}^A = c_{p,A} \cdot (T_1 - T_{6A});$$

$$q_{нр}^K = c_{p,K} \cdot (T_1 - T_{6K}).$$

Різниця $(h_1 - h_2)$ відповідає ізотермічному ефекту дроселювання та визначає питому теоретичну холодопродуктивність циклу. Це кількість холоду, що чисельно дорівнює втратам холоду в установці. Отже, для газорозподільного циклу холодопродуктивність, створювана за рахунок ізотермічного стиснення, повинна бути витрачена на компенсацію сумарних утрат холоду. З (5.9) впливає залежність для визначення необхідної ентальпії

стиснутого повітря після компресорної установки, зокрема опір блока осушування

$$h_2 = h_1 - \sum q_{emp}. \quad (5.10)$$

За ентальпією h_2 і температурою T_2 визначають, використовуючи або термодинамічні діаграми або таблиці термодинамічних властивостей кріоагентів, тиск повітря на вході до блока розділення. Зазвичай цей тиск у розглянутому циклі становить близько 50–60 бар. У пусковий період тиск підвищують із метою прискорення процесу охолодження всієї установки.

5.2.2 Питомі та режимні параметри теплообмінних апаратів

Стан повітря перед дроселюванням у точці 3 визначають на основі енергетичного балансу частини загальної системи в межах контура «б», рисунок 5.3.

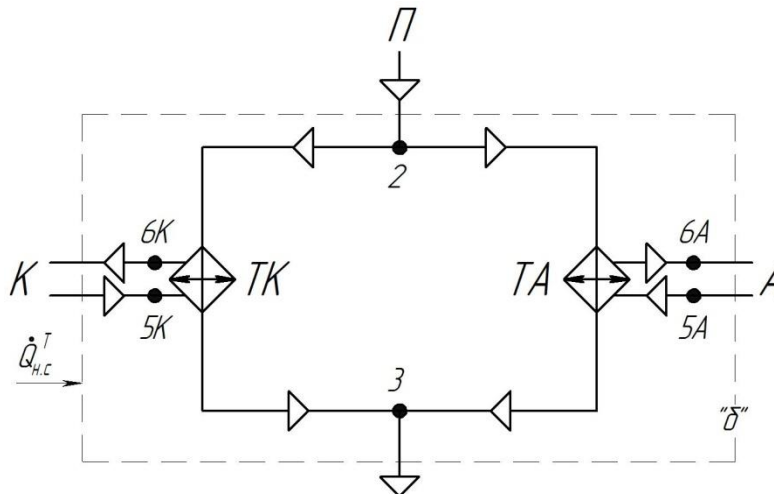


Рисунок 5.3 – До розрахунку термодинамічного стану потоку повітря в точці 3
Умовні позначення: К – кисень; П – повітря; А – азот; ТА – теплообмінник азотний;
ТК – теплообмінник кисневий

Рівняння енергетичного балансу записують у вигляді

$$\Pi \cdot q_{н.с}^T = \Pi \cdot (h_3 - h_2) + A \cdot (h_{6A} - h_{5A}) + K \cdot (h_{6K} - h_{5K}). \quad (5.11)$$

Відносячи величини до витрати повітря, одержують

$$q_{н.с}^T = (h_3 - h_2) + \bar{A} \cdot (h_{6A} - h_{5A}) + \bar{K} \cdot (h_{6K} - h_{5K})$$

звідки

$$h_3 = h_2 - \bar{A} \cdot (h_{6A} - h_{5A}) - \bar{K} \cdot (h_{6K} - h_{5K}) + q_{н.с}^T, \quad (5.12)$$

де $q_{н.с}^T$ – питоме теплонадходження з навколишнього середовища, віднесене до витрати повітря та припадає на теплообмінні апарати ТА і ТК.

Для визначення теплових навантажень на азотний і кисневий теплообмінники необхідно мати залежності для витрат стиснутого повітря, що припадають на кожен з цих теплообмінників.

Загальний потік стиснутого повітря в стані точок 2 і 3 записують у вигляді

$$P = P_{TA} + P_{TK}. \quad (5.13)$$

Тоді для азотного теплообмінника рівняння енергетичного балансу записують у вигляді

$$P \cdot q_{н.с}^{TA} = P_{TA} \cdot (h_3 - h_2) + A \cdot (h_{6A} - h_{5A}). \quad (5.14)$$

Звідки частка повітря, що проходить через азотний теплообмінник

$$P_{TA} = \frac{A \cdot (h_{6A} - h_{5A}) - P \cdot q_{н.с}^{TA}}{h_2 - h_3}. \quad (5.15)$$

З урахуванням $\bar{P}_{TA} = \frac{P_{TA}}{P}$,

$$\bar{P}_{TA} = \frac{\bar{A} \cdot (h_{6A} - h_{5A}) - q_{н.с}^{TA}}{h_2 - h_3}, \quad (5.16)$$

де $q_{н.с}^{TA}$ – питома теплота надходження з навколишнього середовища, що припадає на азотний теплообмінник.

Для кисневого теплообмінника відповідно до (5.14)

$$P_{TK} = P - P_{TA}, \quad (5.17)$$

або

$$P_{TK} = \frac{P_{TK}}{P} = 1 - \bar{P}_{TA}. \quad (5.18)$$

Питома теплове навантаження по кожному теплообміннику однакове та становить

$$q_{TA} = q_{TK} = h_2 - h_3. \quad (5.19)$$

Повні теплові навантаження на відповідні теплообмінники:

$$\dot{Q}_{TA} = \Pi_{TA} \cdot (h_2 - h_3); \quad (5.20)$$

$$\dot{Q}_{TK} = \Pi_{TK} \cdot (h_2 - h_3). \quad (5.21)$$

Через сталість ентальпії в процесі дроселювання, $h_3 = h_4$ виконують узгодження теплообмінного й ректифікаційного обладнання. Для цього розглядають енергетичний баланс ректифікаційної колони у вигляді:

$$\Pi \cdot q_{н.с}^{PK} = A \cdot h_{5A} + K \cdot h_{5K} - \Pi \cdot h_4 \quad (5.22)$$

звідки

$$h_4 = \bar{A} \cdot h_{5A} + \bar{K} \cdot h_{5K} - q_{н.с}^{PK}, \quad (5.23)$$

де $q_{н.с}^{PK}$ – питоме теплонадходження з навколишнього середовища, що припадає на колону ректифікації.

5.2.3 Енергоефективність циклу

Для оцінювання енергоефективності даного циклу розраховують споживану потужність для повітряного компресора, яку в загальному вигляді визначають за залежністю, $Вт (кВт)$

$$N_{KM} = \Pi \cdot \tilde{l}_{KM}, \quad (5.24)$$

де Π – молярна витрата повітря, що розділяється, $моль / с (моль / год)$;

\tilde{l}_{KM} – питома робота для 1 $моль$ повітря, $Дж / моль (кДж / моль)$.

З іншого боку, можна записати

$$\tilde{l}_{KM} = R_{\mu} \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{p_2^*}{p_1} \right) / (\eta_{из} \cdot \eta_{мех}), \quad (5.25)$$

де R_{μ} – універсальна газова стала;

$\eta_{из}$, $\eta_{мех}$ – ізотермічний і механічний ККД компресора.

Тиск на виході з компресорної установки

$$p_2^* = p_2 + \Delta p_{BO},$$

де Δp_{BO} – опір повітряного потоку в блоці осушування та очищення.

Для блоків осушення та очищення з адсорбцією на цеолітах, Pa

$$\Delta p_{BO} = (15 - 20) \cdot P,$$

де P – витрата повітря, *моль / год*.

Залежно від призначення повітророзподільної установки питому витрату енергії циклу розглядають відносно продуктивності за одержаним продуктом розділення, тобто за киснем або за азотом. Так, стосовно кисню, *Дж / (моль O₂)*

$$l_{O,K} = \frac{N_{KM}}{K}. \quad (5.26)$$

Рівняння (5.26) також зводять до вигляду

$$l_{O,K} = \frac{P \cdot \tilde{l}_{KM}}{K} = \frac{\tilde{l}_{KM}}{\bar{K}}. \quad (5.27)$$

Аналогічні рівняння для питомої витрати енергії записують для одержання газоподібного азоту, *Дж / (моль N₂)*

$$l_{O,A} = \frac{P \cdot \tilde{l}_{KM}}{A} = \frac{\tilde{l}_{KM}}{\bar{A}}. \quad (5.28)$$

Під час оцінювання енергоефективності подібного циклу за результатами вимірювань як витрату повітря зазвичай розглядають об'ємну продуктивність компресорної установки, зведену до умов усмоктування, *Вт (кВт)*

$$N_{KM} = p_1 \cdot \dot{V}_{П,1} \cdot \ln \left(\frac{p_2^*}{p_1} \right) / (\eta_{із} \cdot \eta_{мех}). \quad (5.29)$$

Питома витрата енергії для одержання 1 м³ газоподібного кисню, *Дж / (нм³ O₂)*

$$l_{O,K} = \frac{N_{KM}}{\dot{V}_K}, \quad (5.30)$$

де \dot{V}_K – об'ємна продуктивність установки за газоподібним киснем, що розглядається за нормальних умов, *нм³ / с (нм³ / год)*.

Зі свого боку, зв'язок мольної та об'ємної продуктивностей для газоподібного продукту за нормальних умов виражають відомою залежністю, $\text{нм}^3 / \text{с}$

$$\dot{V}_K = 22,4 \cdot K.$$

На підставі даного рівняння можна записати, $\text{Дж} / (\text{нм}^3 \text{O}_2)$

$$l_{O,K} = \frac{N_{KM}}{22,4 \cdot K} = \frac{\tilde{l}_{KM}}{22,4 \cdot \bar{K}} \quad (5.31)$$

та аналогічне рівняння для азоту, що є продуктом, $\text{Дж} / (\text{нм}^3 \text{N}_2)$

$$l_{O,A} = \frac{N_{KM}}{22,4 \cdot A} = \frac{\tilde{l}_{KM}}{22,4 \cdot \bar{A}}. \quad (5.32)$$

5.3 Цикл з одноразовим дроселюванням для одержання газоподібного та рідкого кисню

Принципова схема ПРУ з використанням цього циклу практично ідентична схемі, поданій на рисунку 5.1. Відмінність полягає в тому, що з ректифікаційної колони відводиться, крім газоподібних продуктів, також рідкий продукт – кисень, тобто матиме місце втрата холоду з відведеною рідиною, тому що вона не бере участі в процесі регенерації теплоти в кисневому теплообміннику. Відведення рідкого кисню зменшує кількість газоподібного кисню у зворотному потоці, що впливає на умови роботи теплообмінних апаратів і для компенсації втрати холоду доводиться збільшувати потужність охолодження циклу за рахунок збільшення тиску на вході в блок розділення. На рисунку 5.4 подана схема для даного циклу. Як відмінність від першого варіанта на схемі зображено трипотоковий теплообмінник, наприклад, пластинчасто-ребристого типу, який не вимагає розділення потоку стиснутого повітря за окремими апаратами.

Для цього циклу зв'язок між параметрами блока розділення в межах контура «а» характеризується такими балансовими рівняннями:

– рівнянням загального матеріального балансу

$$P = A + K + K_f; \quad (5.33)$$

– рівнянням матеріального балансу за низькокиплячим компонентом (азотом)

$$P \cdot y_P = A \cdot y_A + K \cdot y_K + K_f \cdot x_{K_f}; \quad (5.34)$$

– рівнянням енергетичного балансу в межах обраного контура

$$\Pi \cdot q_{н.с} = A \cdot h_{6A} + K \cdot h_{6K} + K_f \cdot h_{fK} - \Pi \cdot h_2. \quad (5.35)$$

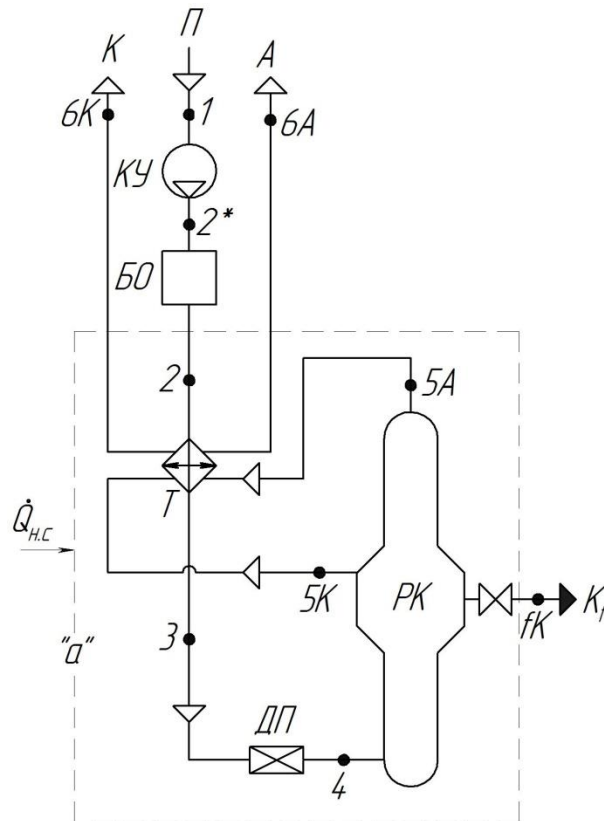


Рисунок 5.4 – ПРУ для одержання газоподібного й рідкого кисню

Умовні позначення: КУ – компресорна установка; БО – блок очищення та осушення повітря; Т – теплообмінник; ДП – дросельний пристрій; РК – ректифікаційна колона; П – повітря; А – азот газоподібний; К – кисень газоподібний; К_ф – кисень рідкий

У цих рівняннях Π , A , K , K_f – об’ємні (молярні) витрати потоків повітря, азоту й кисню; y_{Π} , y_A , y_K – об’ємні (молярні) частки азоту в потоках газоподібних повітря, азоту й кисню; x_{K_f} – об’ємна (мольна) частка азоту в потоці рідкого кисню.

Із рівнянь (5.33) і (5.34) визначають витрати продуктів розділення за припущення однаковості концентрацій азоту в потоках газоподібного й рідкого кисню

$$y_K = x_{K_f} \cdot$$

Рівняння (5.35) може бути використане для обчислення ентальпії повітря на вході в блок розділення, h_2 . Питомі ентальпії в станах 6A і 6K визначають за діаграмою $T-h-x$ -у для бінарної суміші O_2+N_2 .

Визначення необхідної холодопродуктивності для цього циклу ґрунтується на розв’язанні рівняння (5.35) із використанням ентальпійного балансу за умови змішування газів у вигляді

$$P \cdot h_1 \cong A \cdot h_{1A} + (K + K_f) \cdot h_{1K} \quad (5.36)$$

Після перетворень одержують

$$P \cdot (h_1 - h_2) = P \cdot q_{н.с} + A \cdot q_{нр}^A + K \cdot q_{нр}^K + K_f \cdot (h_{1K} - h_{fK}) \quad (5.37)$$

Використовуючи позначення в рівнянні (5.6), одержують

$$P \cdot (h_1 - h_2) = \sum \dot{Q}_{вмп} + \dot{Q}_{fK}, \quad (5.38)$$

де $\dot{Q}_{fK} = K_f \cdot (h_{1K} - h_{fK})$ – тепловий потік, що відводять для переходу газоподібного кисню в кількості K_f від стану $1K$ до рідкого стану f .

Для частинних співвідношень у вигляді:

$$\bar{A} = \frac{A}{P}; \quad \bar{K} = \frac{K}{P}; \quad \bar{K}_f = \frac{K_f}{P}; \quad \sum q_{вмп} = \frac{\sum \dot{Q}_{вмп}}{P}$$

рівняння (5.38) має вигляд

$$h_1 - h_2 = \sum q_{вмп} + q_{fK}, \quad (5.39)$$

де $q_{fK} = \bar{K}_f \cdot (h_{1K} - h_{fK})$.

Отже, шукана ентальпія стиснутого повітря

$$h_2 = h_1 - \sum q_{вмп} - q_{fK} \quad (5.40)$$

Рівняння (5.40) показує, що для одержання газоподібного й рідкого продуктів розділення (у цьому разі – кисню) необхідно підтримувати більш високі значення тиску на вході в блок розділення.

Для розрахунку режимних параметрів та енергоефективності розглянутого циклу можна використовувати рівняння (5.13)–(5.21) і (5.24)–(5.30) з урахуванням нового часткового співвідношення газоподібного кисню, зменшеного за рахунок відбирання рідкого кисню.

5.4 Цикл з одноразовим дроселюванням для одержання газоподібного кисню з насосом для рідкого кисню

На рисунку 5.5 подано принципову схему циклу. Включення до схеми насоса для підвищення тиску рідкого кисню, відведеного з колони, пов'язане із технологічною особливістю даної ПРУ, яка полягає в тому, що споживач одержує газоподібний кисень у балонах із тиском 150–160 бар.

Закачування в балони здійснюють не за рахунок відповідного кисневого компресора для потоку O_2 після теплообмінника, а за рахунок тиску, створюваного насосом. Подібний підхід характеризується двома важливими перевагами:

– значне скорочення енерговитрат на підвищення тиску: від тиску в колоні до тиску в балоні;

– у кисневій секції теплообмінника має місце випаровування (газифікація) рідкого кисню за рахунок теплоти, що відбирається від стиснутого повітря. Подібні умови теплообміну характеризуються підвищеними значеннями коефіцієнта тепловіддачі i , відповідно, зниженням величини поверхні теплообміну.

Відповідно до рисунка 5.5 атмосферне повітря після стиснення в компресорній установці та проходження через блок очищення й осушення, охолоджується в теплообміннику та після дроселювання надходить у стані насиченої пари до ректифікаційної колони.

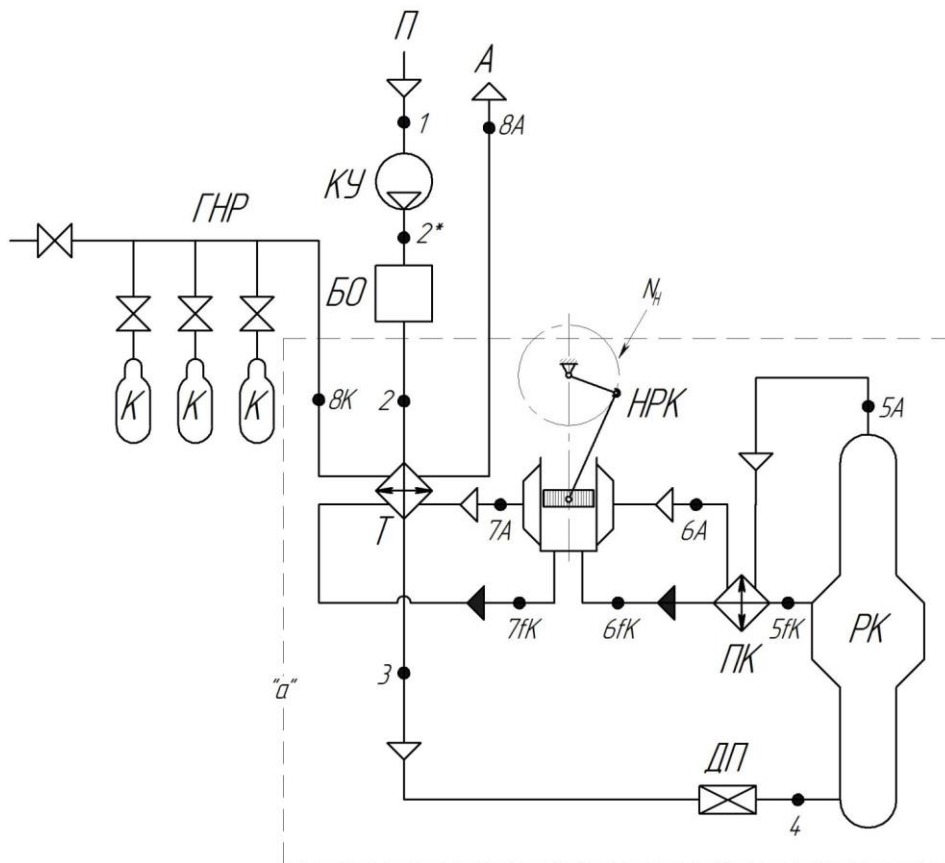


Рисунок 5.5 – ПРУ з насосом для рідкого кисню

Умовні позначення: КУ – компресорна установка; БО – блок очищення та осушення повітря;

Т – теплообмінник; ДП – дросельний пристрій; РК – ректифікаційна колона;

ПК – переохолоджувач кисню; НРК – насос рідкого кисню; ГНР – газонаповнювальна рампа

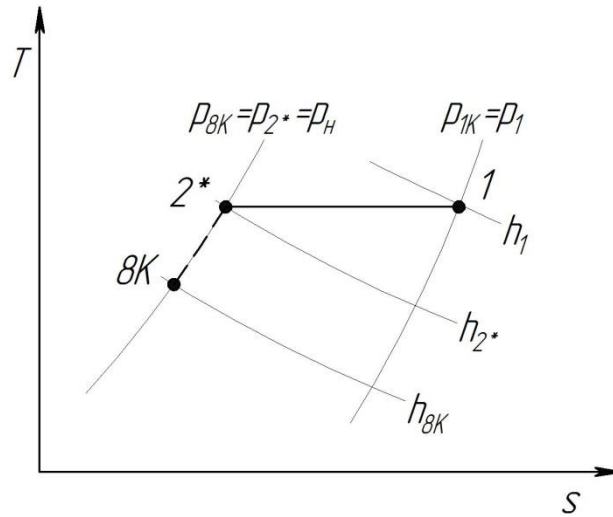


Рисунок 5.6 – До розрахунку втрат холодопродуктивності для циклу з насосом для рідкого кисню

Із ректифікаційної колони відводиться газоподібний азот, а кисень лише в рідкому стані. Азот як більш холодний компонент бінарної суміші за однакового тиску в колоні, використовують для переохолодження кисню (процес $5fK-6fK$). Завдяки цьому переохолодженню рідкий кисень у насосі практично не схильний до випаровування за рахунок теплоти тертя плунжера насоса. Підведення зовнішнього теплонадходження до циліндра насоса обмежується за рахунок підведення до сорочки циліндра потоку азоту після переохолоджувача кисню. Стиснутий рідкий кисень після теплообмінника переходить до газоподібного стану й заповнюється в балони на газонаповнювальній рампі. Потік азоту також проходить через власну секцію теплообмінника та викидається в атмосферу.

Для визначення режимних та енергетичних параметрів машин та апаратів, як і для попередніх схемних рішень складають балансові рівняння в межах контура «а» на рисунку 5.5

$$P = A + K;$$

$$P \cdot y_P = A \cdot y_A + K \cdot y_K;$$

$$P \cdot q_{n.c. tot} + N_H = A \cdot h_{8A} + K \cdot h_{8K} - P \cdot h_2, \quad (5.41)$$

де N_H – споживана потужність насоса рідкого кисню.

До того ж, можна записати

$$N_H = K \cdot (h_{7fK} - h_{6fK}) + K \cdot (q_{вит} + q_{мер} + q_{н.с}^3), \quad (5.42)$$

де $q_{вит}$ – питомий тепловий потік, зумовлений витіканням кисню назовні через ущільнення;

$q_{тер}$ – питоме теплонадходження до кисню за рахунок механічного тертя в насосі;

$q_{н.с}^3$ – питоме теплонадходження до кисню через стінки з навколишнього середовища.

Рекомендують задавати

$$q_{тер} + q_{н.с}^3 = 280 \text{ кДж / моль}.$$

Тепловий потік, еквівалентний витіканням можна брати таким, що дорівнює $q_{вит} = 100 \text{ кДж / моль}$.

Після підстановки (5.42) у (5.41) і перетворень одержують

$$P \cdot (h_1 - h_2) = P \cdot q_{н.с, tot} + A \cdot q_{нр}^A + K \cdot (q_{нр}^K + q_{вит} + q_{тер} + q_{н.с}^3 + q_{др}), \quad (5.43)$$

де $q_{др} = h_{1K} - h_{2K}$ – ізотермічний дросель-ефект для потоку кисню за його дроселювання від тиску p_{2K} в балоні до тиску p_1 ;

$q_{нр}^K = h_{1K} - h_{8K}$ – питома теплота недорекуперації потоку кисню в теплообміннику.

У разі використання величини ізобарної теплоємності кисню записують

$$q_{нр}^K = c_{p,K} \cdot (T_{2K} - T_{8K}). \quad (5.44)$$

У цих величинах ($q_{др}$ і $q_{нр}^K$) стани $1K$ і $2K$ мають умовний характер, рисунок 5.6. Теплоємність осереднюється в інтервалі температур від T_{2K} до T_{8K} за тиску p_{2K} , який можна взяти таким, що дорівнює тиску, який розвивається насосом.

Рівняння (5.43), як і в попередніх газорозподільних циклах, використовують для визначення ентальпії повітря в стані 2, h_2 , для подальшого знаходження необхідного значення тиску на вході в блок розділення.

Оцінювання енергоефективності циклу виконують через розрахунок питомої витрати енергії на одержання кисню, $\text{Дж} / (\text{нм}^3 \text{ O}_2)$

$$l_{O,K} = \frac{N_{KM} + N_H}{\dot{V}_K}. \quad (5.45)$$

5.5 Контрольні запитання та завдання до розділу 5

1. Яка мета включення до повітророзподільної установки блока очищення й осушення?
2. Чому теплове навантаження на азотний теплообмінник більше, ніж на кисневий, для будь-якого газорозподільного циклу (без відбирання рідкого азоту)?
3. Чому тиск у станах *6A* і *6K* більший, ніж на вході до повітророзподільної установки (рис. 5.1 і 5.2)?
4. Сформулюйте поняття величин y_{II} , y_A , y_K у рівнянні (5.2).
5. Чому під час розрахунку газорозподільного циклу тиск після компресора p_{2*} не задають, а розраховують на основі рівняння (5.10)?
6. Яка з величин питомої витрати енергії більша: $l_{0,K}$ або $l_{0,A}$ (рівняння (5.26) і (5.27))?
7. Чому під час одночасного одержання газоподібного та рідкого кисню доводиться підтримувати більші значення тисків нагнітання після компресора?
8. У чому полягає перевага повітророзподільної установки з насосом для рідкого кисню для одержання стиснутого кисню в балонах?
9. Чому під час відбирання з ректифікаційної колони рідкого азоту або кисню змінюється теплове навантаження на відповідний теплообмінник?
10. Складіть принципову схему газорозподільної установки для повітря на базі циклу К. Лінде із зовнішнім попереднім охолодженням.

6 ОСНОВИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО РОЗДІЛЕННЯ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ

6.1 Загальні відомості

У цьому розділі розглянуто термодинамічні основи розділення газових сумішей, компоненти яких належать до категорії криогенних речовин.

Найбільше практичне значення має розділення повітря на його складові компоненти і, насамперед, на азот та кисень. Крім повітря низькотемпературне розділення застосовують для газових сумішей легких вуглеводнів.

Наявні методи розділення газових сумішей ґрунтуються на відмінностях властивостей компонентів. Так, наприклад, для *гравітаційного* методу процес розділення використовує відмінність молярних мас компонентів, у *термодифузійному* методі використовують відмінність поведінки важких і легких молекул, у *хімічному* – відмінність у хімічній активності з іншими речовинами методом реалізації хімічних реакцій.

Незважаючи на деякі переваги вказаних вище методів розділення, вони практично не придатні для одержання основних компонентів атмосферного повітря з промисловою метою. Для одержання значних продуктивностей під час розділення повітря провідне місце займають *конденсаційно-випарні методи*, що ґрунтуються на використанні відмінності складу парової та рідкої фаз розділюваної суміші. У газорозподільних технологіях застосовують три види конденсаційно-випарних методів розділення: *безперервне випаровування* (проста дистиляція), *безперервна конденсація* (з дефлегмацією або без неї) та *ректифікація*. Для розділення повітря перші два види застосовують порівняно нечасто. Вони характеризуються цільовим призначенням для одержання лише одного компонента як продукту процесу розділення, або азоту, або кисню. Найбільш досконалим та економічно доцільним є метод розділення, що ґрунтується на процесі ректифікації. У ньому реалізується послідовність процесів випаровування та конденсації в масообмінному пристрої.

Необхідно відзначити головну особливість процесу ректифікації – суміш, що розділяється на компоненти, необхідно довести до стану насичення. Наприклад, для атмосферного повітря це пов'язано зі зниженням температури до криогенного рівня. Отже, будь-яка повітророзподільна установка поєднує зріджувальний режим роботи та масообмінні процеси між рідиною й паром в ректифікаційних апаратах.

У наш час значну увагу приділяють повітророзділювальним процесам із застосуванням пористо-волокнистих мембран. У так званій *мембранній технології розділення* повітря відсутня необхідність зріджування повітря перед процесом розділення. Здебільшого таку технологію використовують для одержання азоту з повітря. Чистота одержаного азоту становить 90–95 %. Така технологія реалізована, наприклад, у азотно-мембранних установках концерну «NICMAS», м. Суми (Україна) [34]. Характерною особливістю таких установок є те, що азот на виході має підвищений тиск 8–30 бар. У цьому разі є можливість використання потенційної енергії азотного потоку з метою його зріджування, якщо виникає необхідність доповнення азотно-мембранної установки криозріджувальним модулем. Можливість такої модифікації азотно-мембранних установок викладена в працях [35–37].

6.2 Термодинамічний опис сумішей, що розділяються

Із метою спрощення газорозділювальних апаратів багатоконпонентні суміші розглядають як більш прості, що складаються з двох або трьох компонентів.

Для повітря основними компонентами є азот і кисень, тому повітря можна умовно розглядати як бінарну суміш, що складається з 79,1 % азоту та 20,9 % кисню (за об'ємною концентрацією). До того ж аргон та інші компоненти відносять до азотної частки.

Склад суміші виражають молярними частками компонентів. Для бінарної суміші достатньо вказати молярну частку одного компонента, наприклад, r_1 , а молярну частку іншого компонента визначають як $r_2 = 1 - r_1$.

Для спрощення розрахунків бінарної суміші, компоненти ділять за величиною температури кипіння за нормальних умов, а саме:

- висококиплячий компонент (ВКК);
- низькокиплячий компонент (НКК).

Для бінарної суміші $N_2 + O_2$ азот є низькокиплячим, а кисень – висококиплячим компонентом.

Молярний (об'ємний) склад низькокиплячого компонента в паровій фазі позначають величиною «у», а в рідкій фазі – «х».

Для висококиплячого компонента відповідно $(1 - y)$ – молярна частка ВКК у паровій фазі, а $(1 - x)$ – у рідкій фазі.

У конденсаційно-випарних способах розділення повітря спостерігаються масо- та теплообмін між рідкою та паровою фазами, що знаходяться в безпосередньому контакті. Тепломасообмінні процеси між фазами відбуваються за відсутності фазової рівноваги або її штучного порушення. Фазова рівновага описується в термодинамічній теорії розчинів [38] та вимагає виконання таких трьох умов:

- рівність температур фаз, $T' = T''$;
- рівність тисків, $p' = p''$;
- рівність хімічних потенціалів кожного компонента для відповідних фаз $\mu'_i = \mu''_i$.

У загальному випадку хімічний потенціал, Дж/кг, являє собою зміну термодинамічного потенціалу Гіббса під час зміни маси компонента, M , за сталих тиску та температури (зміна так званої вільної ентальпії)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial M_i} \right)_{p,T}$$

Під час контакту нерівноважних фаз відбувається перерозподілення компонентів між фазами. Якщо значення хімічного потенціалу кожного компонента в паровій і рідкій фазах відмінні, $\mu'_i \neq \mu''_i$, то виникає макроскопічний перехід цих компонентів через межу розділення фаз.

Отже, хімічний потенціал має зміст узагальненої сили та визначає можливість переходу речовини з однієї фази до іншої [38]. Процес відбувається в напрямку встановлення рівноваги в обох фазах, і відповідно, різниця хімічних потенціалів є рушійною силою процесу масопередачі.

За $\Delta\mu_i = \mu'_i - \mu''_i$ i -ий компонент переходить із рідини до пари, а за $\Delta\mu_i = \mu''_i - \mu'_i$ відбувається зворотний процес.

Питомий дифузійний потік i -го компонента, що переходить із рідкої фази до парової через одиницю поверхні контакту фаз за одиницю часу, $кг / (м^2 \cdot с)$

$$j_i = k_{\mu,i} (\mu'_i - \mu''_i),$$

де $k_{\mu,i}$ – коефіцієнт швидкості масопередачі i -го компонента.

Через те, що хімічний потенціал залежить від температури, тиску та складу фази, то в технічних розрахунках замість різниці хімічних потенціалів використовують еквівалентні їй різниці концентрацій цього компонента в паровій і рідкій фазах, що характеризують відхилення системи від стану рівноваги. Основна перевага вказаної заміни полягає в тому, що на відміну від хімічного потенціалу, концентрації компонентів в обох фазах можна експериментально виміряти й точно визначити коефіцієнт пропорційності в рівняннях для питомого потоку маси, якими і є *коефіцієнти масопередачі*, наприклад, $k_{\mu,i}$.

Стосовно бінарної суміші дифузійний потік низькокиплячого компонента з однієї фази до іншої через одиницю поверхні в одиницю часу записують у вигляді:

$$j_{НКК} = k_y (y_p - y);$$

$$j_{НКК} = k_x (x - x_p),$$

де k_y , k_x – коефіцієнти масопередачі, віднесені відповідно до парової та рідкої фази;

y , x – молярні частки низькокиплячого компонента в паровій і рідкій фазі на межі їх контакту;

y_p – молярна частка низькокиплячого компонента в паровій фазі, що рівноважна рідині з молярною часткою x ;

x_p – молярна частка низькокиплячого компонента в рідкій фазі, що рівноважна парі з молярною часткою y .

Схематично перехід маси низькокиплячого компонента за наявності різниці молярних часток (концентрацій) поданий на рисунку 6.1.

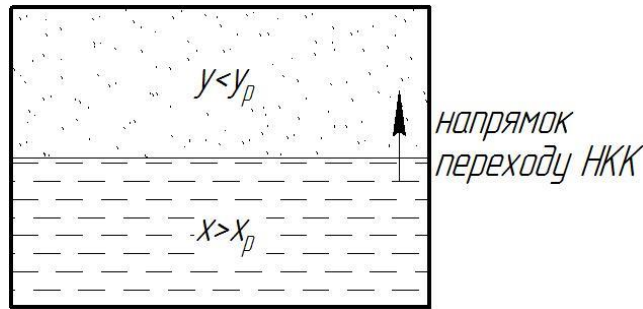


Рисунок 6.1 – Масопередача в системі «пара–рідина» для бінарної суміші

Під час розрахунку процесу розділення суміші необхідно знати дані за фазовою рівновагою розчинів і дійсні склади фаз за низькокиплячим компонентом (x і y) у перерізах газорозподільного апарата. Із цією метою використовують термодинамічну теорію ідеальних розчинів із подальшим урахуванням експериментальних даних за тепловою змішування, відхиленням адитивності за об'ємами чистих компонентів тощо.

Для ідеальної бінарної системи, що складається з двох фаз стан рівноваги описують двома законами:

– законом Дальтона

$$\hat{p}_{НКК} = y \cdot p_{tot}; \quad (6.1)$$

– законом Генрі

$$\hat{p}_{НКК} = x \cdot (p_{НКК})_{sat}; \quad (6.2)$$

де $\hat{p}_{НКК}$ – парціальний тиск низькокиплячого компонента в паровій фазі;

p_{tot} – загальний тиск над розчином;

$(p_{НКК})_{sat}$ – тиск насиченої пари чистого низькокиплячого компонента за температури системи (пружність пари НКК).

У разі фазової рівноваги ліві частини рівнянь Дальтона й Генрі дорівнюють одна одній, звідки

$$y_p = x \cdot \frac{(p_{НКК})_{sat}}{p_{tot}}. \quad (6.3)$$

Аналогічну залежність записують для висококиплячого компонента

$$\begin{aligned} \hat{p}_{БКК} &= (1 - y) \cdot p_{tot}; \\ \hat{p}_{БКК} &= (1 - x) \cdot (p_{БКК})_{sat}; \\ (1 - y)_p &= (1 - x) \cdot \frac{(p_{БКК})_{sat}}{p_{tot}}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Із виразів для y_p і $(1-y)_p$ виходить

$$\frac{y_p}{1-y_p} = \frac{(p_{HKK})_{sat}}{(p_{BKK})_{sat}} \cdot \frac{x}{1-x}. \quad (6.5)$$

Параметр $\frac{(p_{HKK})_{sat}}{(p_{BKK})_{sat}} = \alpha_n$ має назву *відносна летучість* або *коефіцієнт розділення*.

Із останнього виразу одержують залежність, що визначає рівноважні склади пари та рідини для ідеального бінарного розчину

$$y_p = \frac{\alpha_n \cdot x}{1 + (\alpha_n - 1) \cdot x}. \quad (6.6)$$

Тиск p_{tot} рівноважної пари над ідеальним розчином

$$p_{tot} = \hat{p}_{HKK} + \hat{p}_{BKK}$$

або

$$p_{tot} = x \cdot \hat{p}_{HKK} + (1-x) \cdot \hat{p}_{BKK}.$$

Із рівняння (6.6) одержують:

за умови $x=0$, $y_p=0$;

за умови $x=1$, $y_p=1$.

Із рівняння (6.2) і (6.3)

$$\frac{y_p}{x} = \frac{(p_{HKK})_{sat}}{p_{tot}} = K_{HKK} - \text{константа рівноваги для низькокиплячого}$$

компонента;

$$\frac{(1-y)_p}{1-x} = \frac{(p_{BKK})_{sat}}{p_{tot}} = K_{BKK} - \text{константа рівноваги для}$$

висококиплячого компонента.

Константи рівноваги для НКК завжди більші одиниці через те, що $(p_{HKK})_{sat} > p_{tot}$, та навпаки, $K_{BKK} < 1$, тому що $(p_{HKK})_{sat} < p_{tot}$. Цю умову показує графічна інтерпретація, подана на рисунку 6.2.

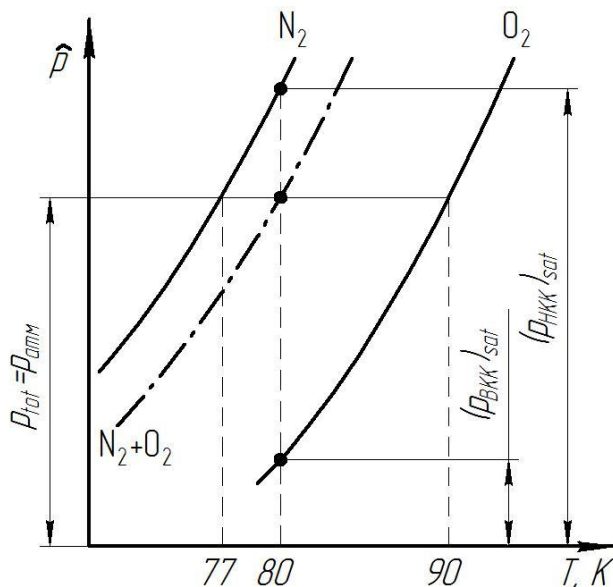


Рисунок 6.2 – Характер співвідношення парціальних тисків компонентів бінарної суміші N_2+O_2

Із цього рисунка виходить, що для цієї суміші за температури суміші, що дорівнює 80 K тиск $(p_{HKK})_{sat} > P_{tot}$.

Для реальних розчинів має місце відхилення від закону Рауля та законів для ідеальних газів. Вигляд залежності між рівноважними складами пари й рідини для реальної бінарної суміші знаходять з урахуванням експериментальних значень, наприклад, поправкових коефіцієнтів Уінна та ін. [39]. У загальному вигляді для розрахунку беруть функціональну залежність вигляду $y_p = f(x)$, що може бути виражена в аналітичній, чисельній або графічній формі.

Приклад такої залежності для бінарної суміші N_2+O_2 поданий на рисунку 6.3.

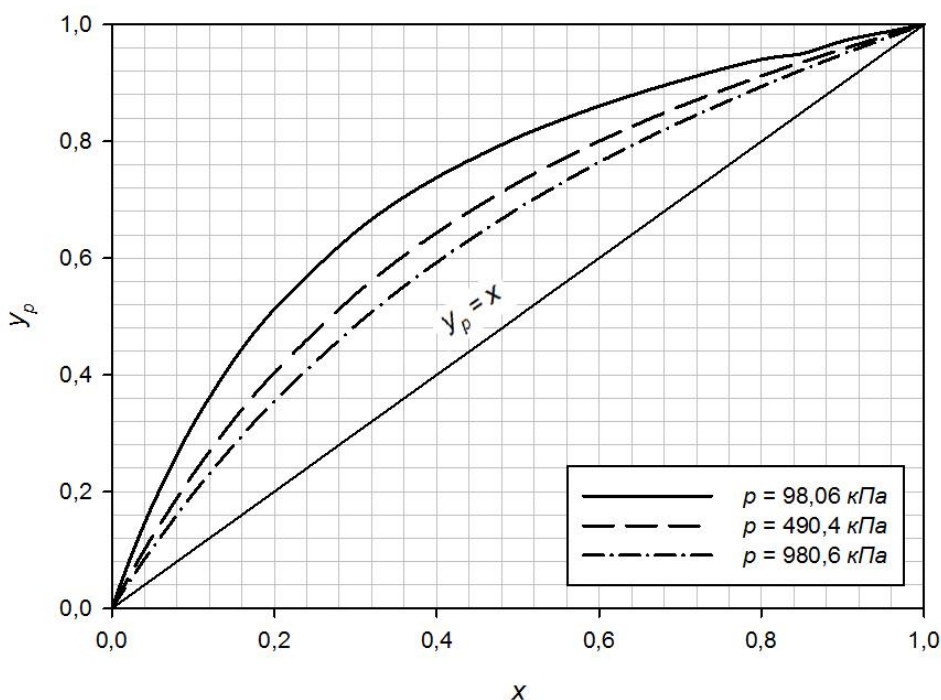


Рисунок 6.3 – Діаграма $y - x$ для бінарної суміші N_2+O_2

Ця графічна залежність для двох рівнів тисків побудована на підставі експериментальних даних, наведених у [40] та поданих у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Залежність температури та рівноважного складу пари від складу рідини при деяких сталих тисках

$x, \%$	$p = 98,06 \text{ кПа}$		$p = 490,4 \text{ кПа}$		$p = 980,6 \text{ кПа}$	
	$T_{sat}, \text{ К}$	$y_p, \%$	$T_{sat}, \text{ К}$	$y_p, \%$	$T_{sat}, \text{ К}$	$y_p, \%$
0	89,88	0,0	108,58	0,0	119,27	0,0
2	89,32	7,63	108,06	5,17	118,81	4,29
5	88,54	17,71	107,3	12,36	118,11	10,36
10	87,37	31,52	106,12	23,02	116,97	19,64
15	86,31	42,50	105,02	32,35	115,90	27,99
20	85,33	51,30	103,98	40,40	114,86	35,48
30	83,62	64,52	102,11	53,86	112,94	48,50
40	82,29	73,83	100,51	64,42	111,21	59,32
50	81,15	80,72	99,10	72,98	109,63	68,52
60	80,18	86,06	97,86	80,05	108,21	76,44
70	79,30	90,40	96,72	86,04	106,90	83,29
80	78,48	94,04	95,66	91,24	105,67	89,43
85	78,12	95,03	95,18	93,60	105,09	92,26
90	77,76	97,18	94,69	95,84	104,51	94,96
95	77,42	98,62	94,23	97,97	103,95	97,53
98	77,23	99,46	93,95	99,20	103,62	99,02
100	77,08	100,0	93,76	100,0	103,40	100,0

Із розгляду цієї діаграми можна зробити такі висновки:

- для будь-якого рівня тисків молярна частка пари НКК в умовах рівноваги більша від молярної частки НКК у рідкій фазі ($y_p > x$), тобто пара збагачена низькокиплячим компонентом;
- уміст НКК у рівноважній парі зростає зі зменшенням тиску.

Температура рівноважних фаз на цій діаграмі відсутня. Для її визначення використовують інші види діаграм, та найбільш зручною для теплових розрахунків є суміщена діаграма $T - p - h - x - y$, рисунку 6.4.

Ця діаграма складається з двох взаємопов'язаних частин.

Нижня частина показує зміну рівноваги парової та рідкої фаз суміші, $y_p = f(x)$, залежно від температури, що чисельно подано в таблиці 6.1.

Головне, що можна відзначити в цій частині діаграми – це дві лінії, що характеризують фазові переходи суміші. Нижня лінія показує за якої температури розпочинається процес кипіння рідини в разі концентрації за НКК, що дорівнює x . Безумовно, цей процес змінюється від $T_{sat, ВКК}$ за $x=0$ до $T_{sat, НКК}$ за $x=1$, тобто від температури фазового переходу рідини чистого ВКК до температури фазового переходу чистого НКК.

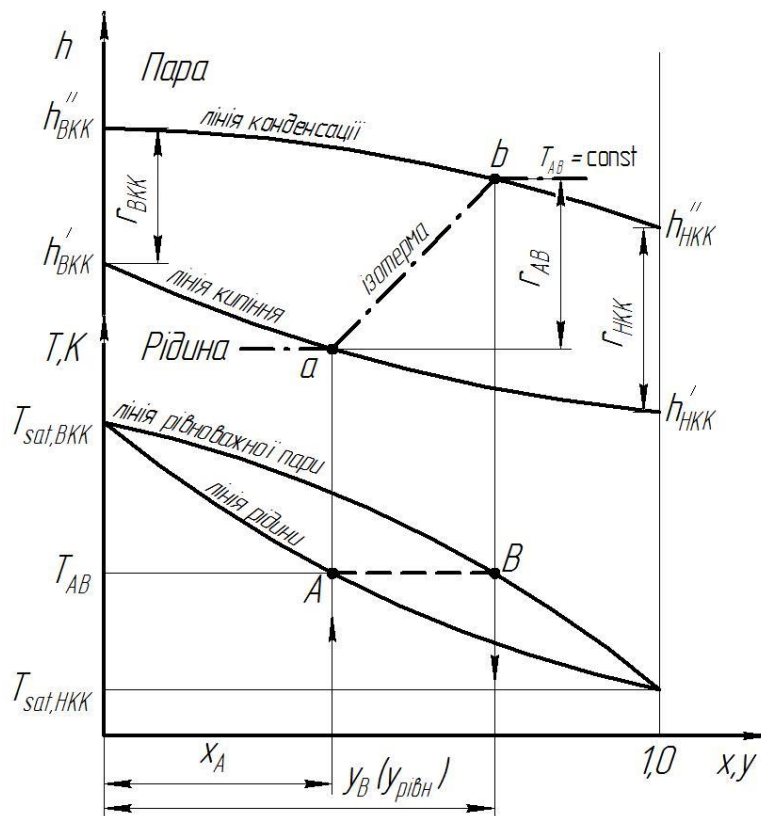


Рисунок 6.4 – Діаграма $T - p - h - x - y$ для бінарної суміші

Верхня лінія показує за якої температури розпочинається процес конденсації парової фази під час її охолодження від більш високої температури за деякої концентрації x . Характер зміни верхньої лінії такий самий як і для ліній, що характеризує початок процесу кипіння.

Використовуючи цю частину діаграми можна на перетині ізотерми з верхньою та нижньою лініями, що марковані як точки A і B , та за шкалою концентрацій визначити для x_A рівноважний склад у паровій фазі y_B . Цей відрізок ізотерми T_{AB} у верхній частині діаграми і, відповідно, у координатах ентальпія-концентрація являє собою похилу лінію $a - b$ у стані насиченої пари, а лівіше точки a і правіше від точки b показано продовження ізотерми T_{AB} в областях рідини та перегрітої пари.

Із метою термодинамічного опису енергетичного балансу газорозподільних установок або окремих їх частин використовують значення різниці ентальпій, якщо процеси відбуваються за сталого тиску. У цьому разі необхідно використовувати верхню частину діаграми, що розглядається. У ній також побудовано ізобари кипіння та конденсації в координатах $h - x - y$. Для багатьох бінарних сумішей зазвичай нехтують теплотою змішування парів і тоді ізотерми в області насиченої пари ($a - b$) зображують прямими лініями, що задовольняють рівняння

$$h_{\text{сум}} = y \cdot h''_{\text{HKK}} + (1 - y) \cdot h''_{\text{BKK}},$$

де $h_{\text{сум}}$ – ентальпія суміші; $h''_{\text{НKK}}$ і $h''_{\text{ВKK}}$ – ентальпія чистих НКК і ВКК за однакових температур та тиску; y – молярна частка НКК в суміші.

Кути нахилу ізотерм на ділянці насичення в координатах $h-x-y$ залежать від концентрації за НКК і тиску.

Для чистих компонентів ізотермами є вертикальні прямі: за $x=0$ – це ізотерма для чистого ВКК із теплою фазового переходу $r_{\text{ВKK}} = h''_{\text{ВKK}} - h'_{\text{ВKK}}$, а за $x=1$ – це ізотерма для чистого НКК із теплою фазового переходу $r_{\text{НKK}} = h''_{\text{НKK}} - h'_{\text{НKK}}$, де h'' і h' відповідно ентальпії компонента в стані граничних умов області насичення.

У координатах $h-x-y$ можна побудувати також суміщену діаграму для різних тисків. Наприклад, на рисунку 6.5 зображено діаграму для двох тисків p_1 і p_2 .

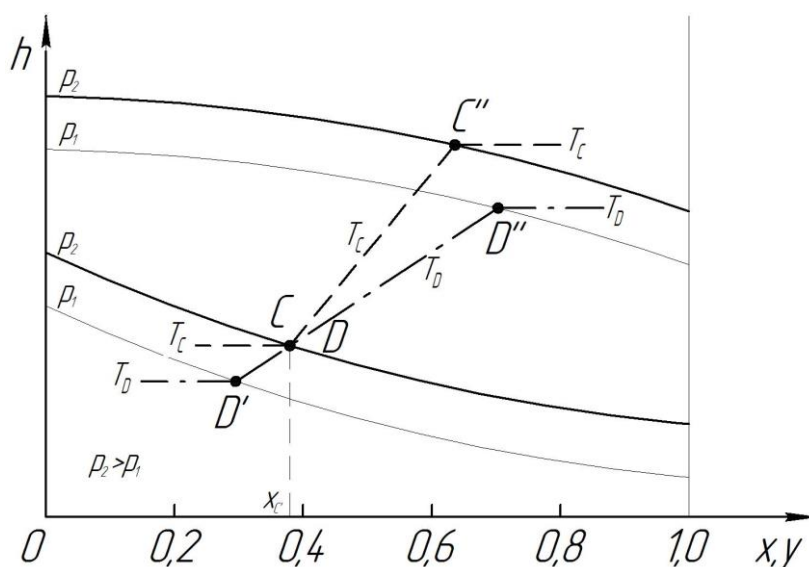


Рисунок 6.5 – Діаграма $h-x-y$ бінарної суміші для двох тисків

За такою діаграмою зручно розраховувати процеси, що відбуваються в окремих секціях ректифікаційної колони, а також процеси дроселювання.

На діаграмі показані ізотерми T_C і T_D , що проходять через точки C і D із різними тисками, але такі, що співпадають за координатами $x_C = x_D$ і $h_C = h_D$.

Точка C характеризує параметри стану киплячої рідини за тиску p_2 ($C' = C$) та рівноважна їй пара, параметри стану якої задовольняють координатам точки C'' , водночас температура пари й рідини дорівнює T_C .

Якщо точка D на діаграмі співпадає з точкою C , то при $p_1 < p_2$ точка D характеризує парорідинну суміш із температурою T_D . Параметри стану рівноважних пари й рідини в цій точці за тиску p_1 визначають за координатами точок D'' і D' .

Під час дроселювання від тиску p_2 до p_1 з початкового стану C суміш переходить до стану точки D ; водночас додержуються характеристики процесу $h_D = h_C$, але замість рідини в стані точки C одержують двофазне середовище

рідина–пара, точка D , із масовим паровмістом, вираженим ділянками відрізків $X_D = \overline{D'D} / \overline{D'D''}$ або у виразі через ентальпії $X_D = (h_C - h_{D'}) / (h_{D''} - h_{D'})$.

Для розрахунку апаратів повітророзподільних установок використовують номограму, складену С. Я. Гершем та Г. Цеханським для азотно-кисневої суміші, [41], рисунок 6.6.

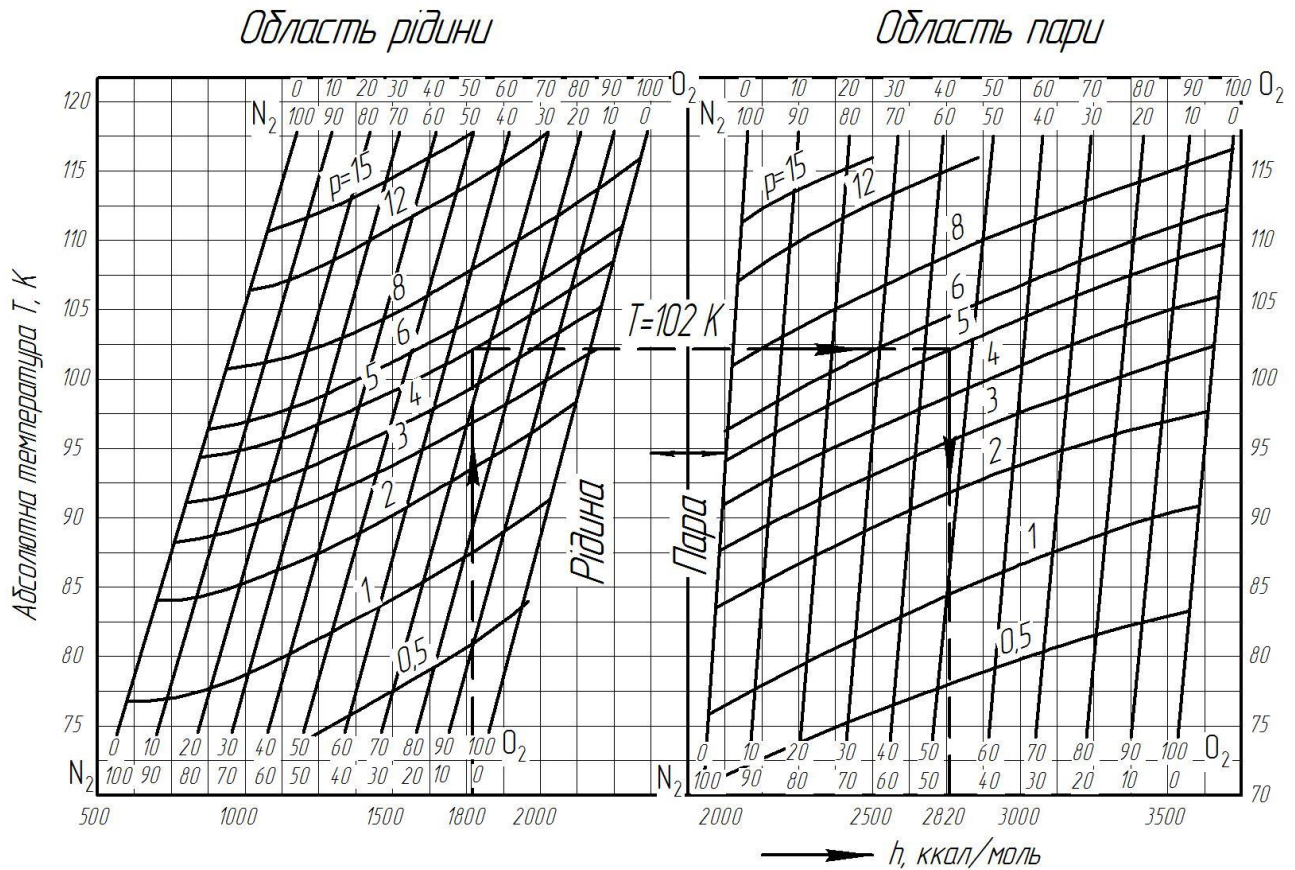


Рисунок 6.6 – Номограма $T - p - h - x - y$ для рівноважної бінарної суміші «азот-кисень»

Номограму розділяють на дві частини: область рідини та область пари. На номограмі нанесені ізобари (для цього рисунка 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 і 15,0 бар) і сітка концентрацій у відсотках азоту й кисню (похилі прямі лінії). На номограмі показано визначення параметрів суміші для заданих тиску й температури, $p_{\text{сум}} = 5 \text{ бар}$ і $T_{\text{сум}} = 102 \text{ К}$). Результати визначення: $x = 0,34$; $y_p = 0,55$; $h' = 1800 \text{ ккал / моль} = 7542 \text{ кДж / моль}$; $h'' = 2820 \text{ ккал / моль} = 11816 \text{ кДж / моль}$.

6.3 Процеси розділення компонентів бінарної суміші під час фазових переходів

Зміну початкового рівня концентрації компонентів у суміші, що розділяється, можна реалізувати за допомогою процесів кипіння або конденсації, а також методом суміщення цих процесів, що позначають терміном *ректифікація*.

У процесі кипіння рідкого розчину фракцію, що утворюється, можна або залишати в контакті із сумішшю, або утворені надлишки видаляти з апарата та конденсувати.

У першому випадку реалізується процес кипіння за сталого тиску в замкненому об'ємі з рухомою стінкою (наприклад, із поршнем). Пара, що утворюється, залишається в контакті з рідиною та є рівноважною їй. Задаємося початковим значенням кількості рідини, таким що дорівнює M_0 , а початковий стан рідини характеризується точкою A' , рисунок 6.7.

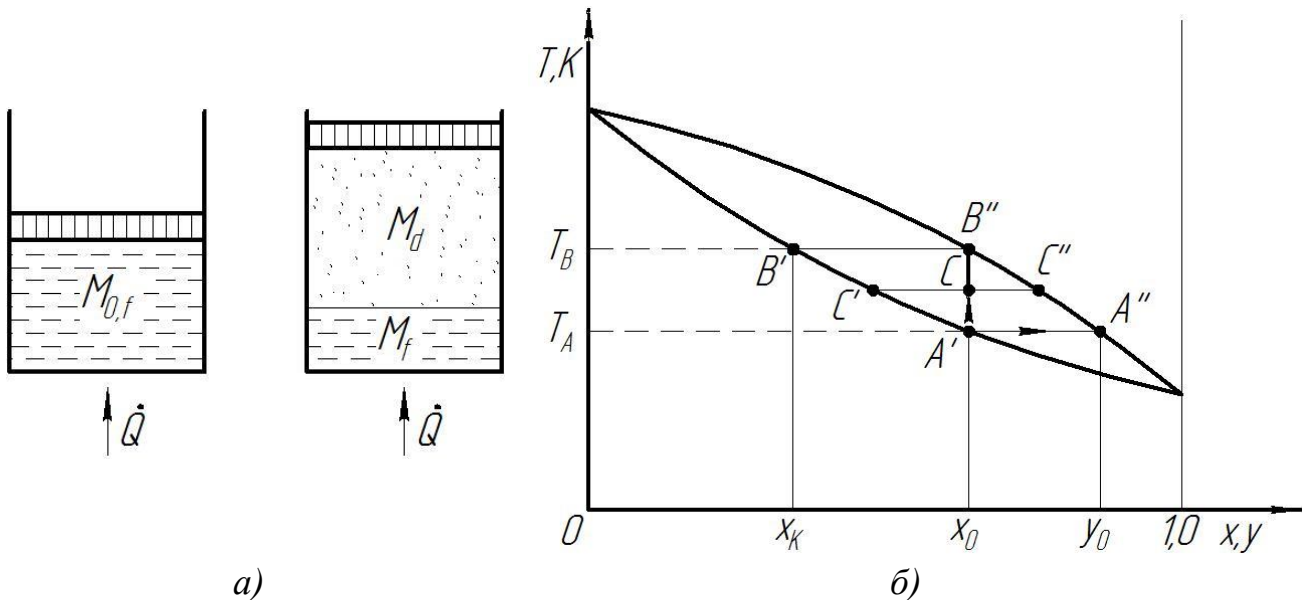


Рисунок 6.7 – Схематичне зображення процесу кипіння (а) бінарної суміші та зображення процесу в $T - x - y$ -діаграмі (б)

Початковий стан у точці A' характеризується концентрацією в рідині x_0 і рівноважній їй парі y_0 (для точки A''). За умови підведення тепла початкова маса $M_{0,f}$ розділяється на масу рідини M_f і масу пари M_d . У разі часткового рівня википання рідини концентрації за НКК змінюються, як це показано для точки C , у рідині x_C , у парі y_C . Рівняння матеріального балансу на проміжному етапі кипіння мають такий вигляд:

$$M_{0,f} = M_f + M_d; \quad (6.7)$$

$$M_{0,f} \cdot x_0 = M_f \cdot x + M_d \cdot y, \quad (6.8)$$

де x, y – молярні частки НКК відповідно в рідині та парі.

Із цих рівнянь одержують

$$\frac{M_d}{M_f} = \frac{x_0 - x}{y - x_0}. \quad (6.9)$$

Під час кипіння рідини її склад безперервно змінюється від точки A' до точки B'' , а температура кипіння збільшується від T_A до T_B . Остання краплина рідини має концентрацію x_K , що визначається точкою B' . Чисті продукти під час такого процесу одержати не можна. Можна лише відзначити, що останні краплини рідини характеризуються більш високим порівняно з початковим вмістом висококиплячого компонента, $(1-x_K) > (1-x_0)$. Уміст низькокиплячого компонента в одержаній парі характеризується рівністю $y_K = y_{B''} = x_0$, що зменшився порівняно з початковим $y_K < y_0$.

На рисунку 6.8 показано зменшення концентрацій рідини та пари за НКК залежно від відносної величини маси пари для бінарної системи «азот-кисень».

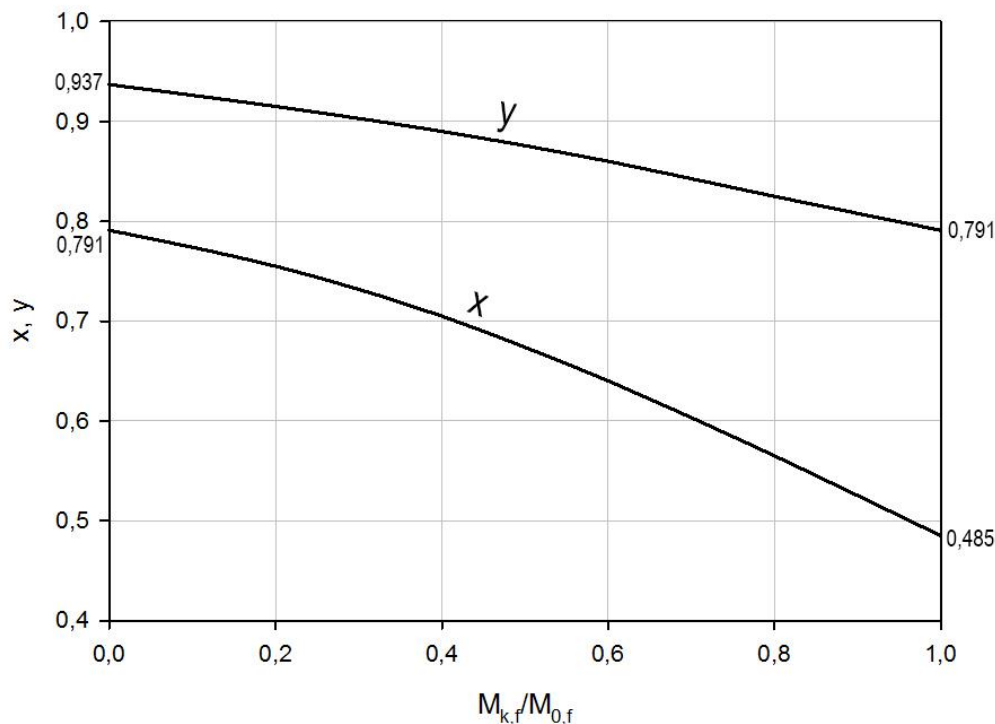


Рисунок 6.8 – Зменшення концентрації НКК в рідині та парі під час кипіння рідкої суміші N_2+O_2 в замкненому об'ємі

Ці графіки побудовані на підставі рівняння

$$\frac{M_{k,f}}{M_{0,f}} = \frac{x_0 - x}{y - x_0}, \quad (6.10)$$

що були одержані з балансових рівнянь (6.7) і (6.8).

Тут $M_{k,f}$ і $M_{0,f}$ – кінцева та початкова кількість рідини.

Розглянемо другий варіант організації процесу кипіння бінарної суміші, а саме – кипіння з безперервним відведенням пари. Такий процес називають *простою дистиляцією* (або фракційним випарюванням).

Принципова схема та процеси зміни концентрацій показані на рисунку 6.9.

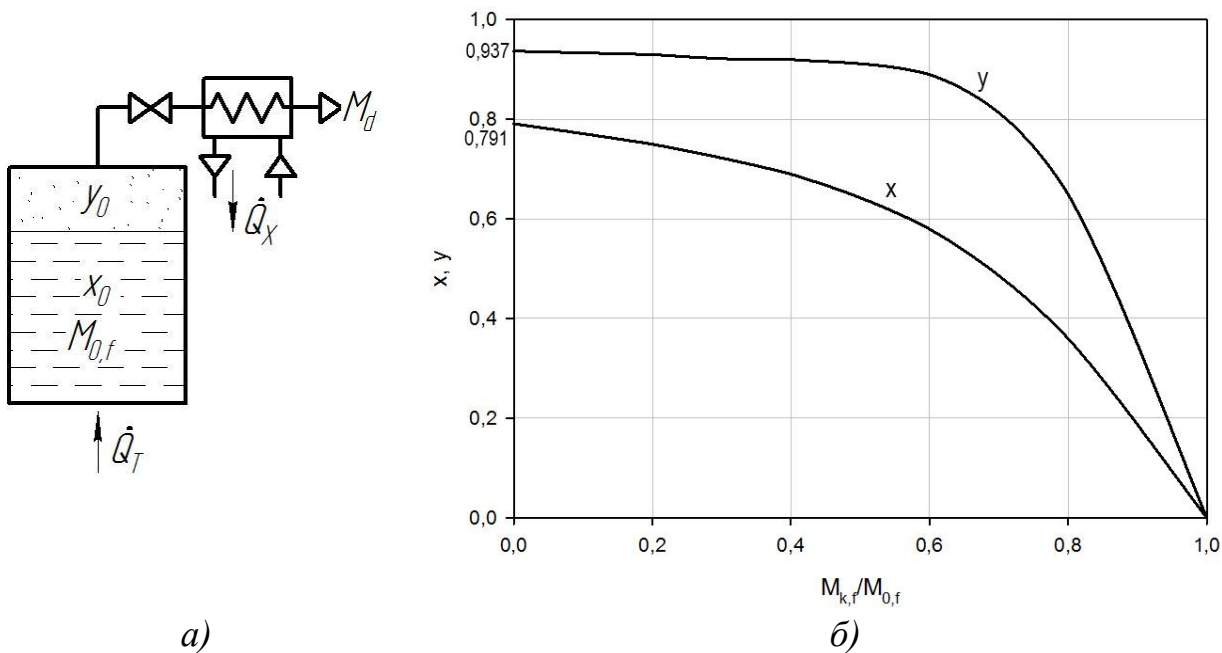


Рисунок 6.9 – Схемне рішення (а) простої дистиляції бінарної суміші та зміна концентрації НКК (б) в рідині та парі

Зміну складів пари й рідини в цьому процесі описують диференціальним рівнянням, [42]

$$\frac{dM}{M} = \frac{dx}{y_p - x},$$

розв'язання якого в межах початкових і кінцевих концентрацій НКК в рідині має вигляд

$$\ln \left(\frac{M_{K,f}}{M_{0,f}} \right) = \int_{x_0}^{x_K} \frac{dx}{y_p - x},$$

де y_p – молярна частка НКК в рівноважній парі;

$M_{0,f}$ і $M_{K,f}$ – початкова й кінцева кількість рідини в апараті;

x_0 і x_K – молярні частки НКК в рідині відповідно до M_0 і M_K .

Визначення інтеграла графічним способом викладено у [42].

Графік на рисунку 6.9 б показує, що простою дистиляцією можна одержати в залишку рідини майже чистий висококиплячий компонент, але в незначній кількості. Цю властивість простої дистиляції успішно використовують у процесі ректифікації через відповідну організацію відведення із розчину рідкої фази, збагаченої висококиплячим компонентом.

Обернений процес кипінню – конденсація пари бінарної суміші також може бути організована двома варіантами:

- у замкненому об'ємі без відведення сконденсованої пари;
- із безперервним відведенням сконденсованої пари.

Характери зміни концентрацій рідкої та парової фаз для цих варіантів подані на рисунку 6.10.

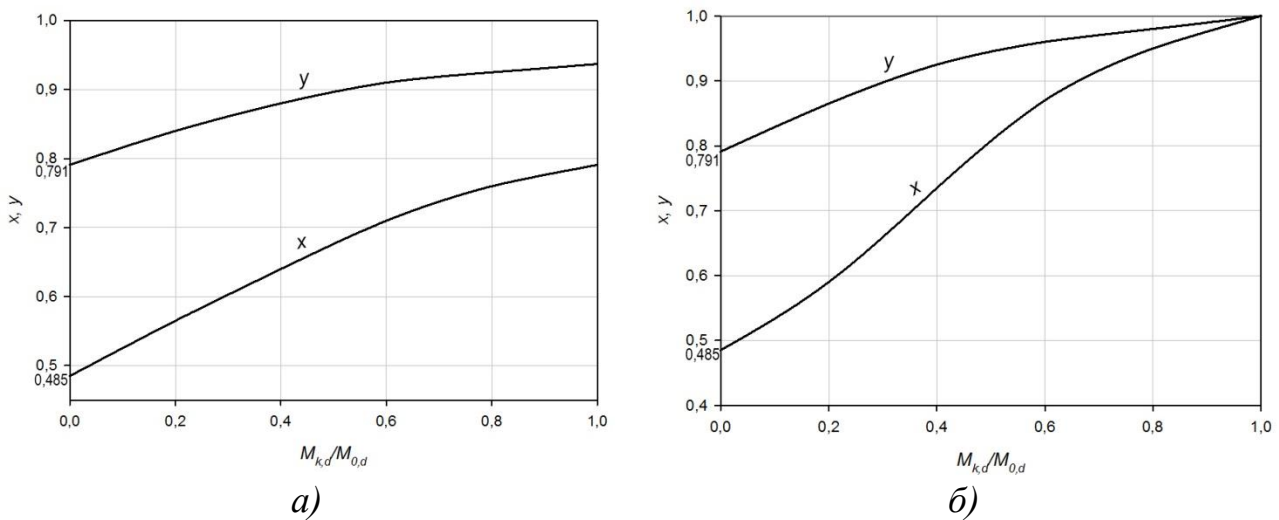


Рисунок 6.10 – Зміна концентрації рідини та пари в разі конденсації бінарної суміші «азот-кисень» у замкненому об'ємі (а) із відведенням сконденсованої пари (б)

За віссю абсцис відкладено відношення кількості сконденсованої пари, $M_{K,d}$ до початкової кількості пари $M_{0,d}$.

У цьому варіанті процесу конденсації бінарної суміші в паровому залишку можна одержати в незначній кількості практично чистий низькокиплячий компонент.

Процес ректифікації бінарної суміші характеризується такими положеннями:

- це процес тепло- та масообміну між потоками нерівноважної рідини й пари;
- зазначені потоки контактують у протитечійній схемі руху у вертикальному напрямку;
- процес реалізується на контактних елементах, розміщених в адіабатному апараті зі сталим тиском;
- процес дозволяє одержати компоненти бінарної суміші із досить значним ступенем екстракції;
- поверхня контакту фаз – це сумарна зовнішня поверхня бульбашок пари в об'ємі рідини, що стікає.

Із метою спрощення подамо процес організації контакту фаз у вигляді барботування пари через шар рідини, рисунок 6.11.

Пояснення до рисунка 6.11:

- n – номер елемента контакту фаз, що розглядається;
- $n + 1$ – елемент, що знаходиться вище;
- $n - 1$ – елемент, що знаходиться нижче;
- M_f – потік рідкої фази;
- M_d – потік парової фази.

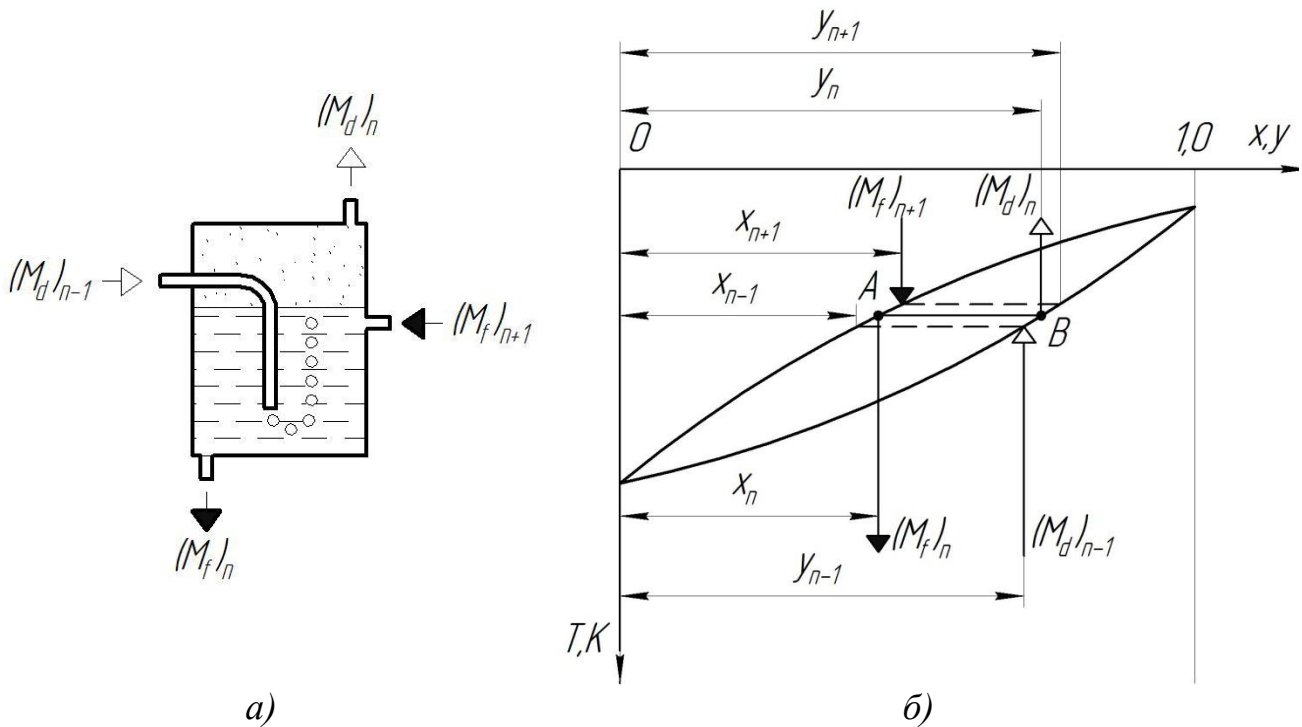


Рисунок 6.11 – Схематичне зображення руху фаз бінарної суміші в елементі контакту фаз (а) та зображення процесу ректифікації в $T - x - y$ -діаграмі (б)

Умова для процесу ректифікації: концентрація за НКК пари, що надходить з $(n - 1)$ -го елемента не рівноважна концентрації НКК у рідкій фазі, що стікає з $(n + 1)$ -го елемента контакту фаз, тобто

$$y_{n+1} > y_{n-1}.$$

Ізотерма AB характеризує результат установаження температурної рівноваги між паром та рідиною, що вступають у контакт із різними температурами. Також необхідно відзначити, що температура рідини, що надходить на контактний елемент, що розглядається, нижча від температури пари, що надходить. З урахуванням реального напрямку руху потоків у ректифікаційних апаратах шкала температур на рисунку 6.11 б спрямована донизу.

Головним результатом описаного контакту фаз, звісно, є не встановлення теплової рівноваги, а рівноваги концентрацій у паровій і рідкій фазах. Рідина, що стікає, характеризується точкою A з концентрацією за НКК, такою що дорівнює x_n , знаходиться в термодинамічній рівновазі з паром в точці B та має концентрацію за НКК, такою що дорівнює y_n .

Подібне перерозподілення НКК між фазами, що надходять, призводить до бажаного результату:

– концентрація низькокиплячого компонента в потоці пари, що виходить з елемента, збільшується порівняно зі вхідним значенням, $y_n > y_{n-1}$;

– концентрація висококиплячого компонента в потоці рідини, що витікає з елемента збільшується порівняно зі вхідним значенням, $(1 - x)_n > (1 - x)_{n+1}$.

Для одержання із суміші на базі ректифікації компонентів із високою концентрацією необхідно реалізувати багаторазове послідовне повторення описаного вище процесу під час контакту нерівноважних фаз суміші.

Як приклад, на рисунку 6.12 наведено схему ректифікаційних процесів для двох послідовно розміщених елементів контакту фаз суміші, що розділяється.

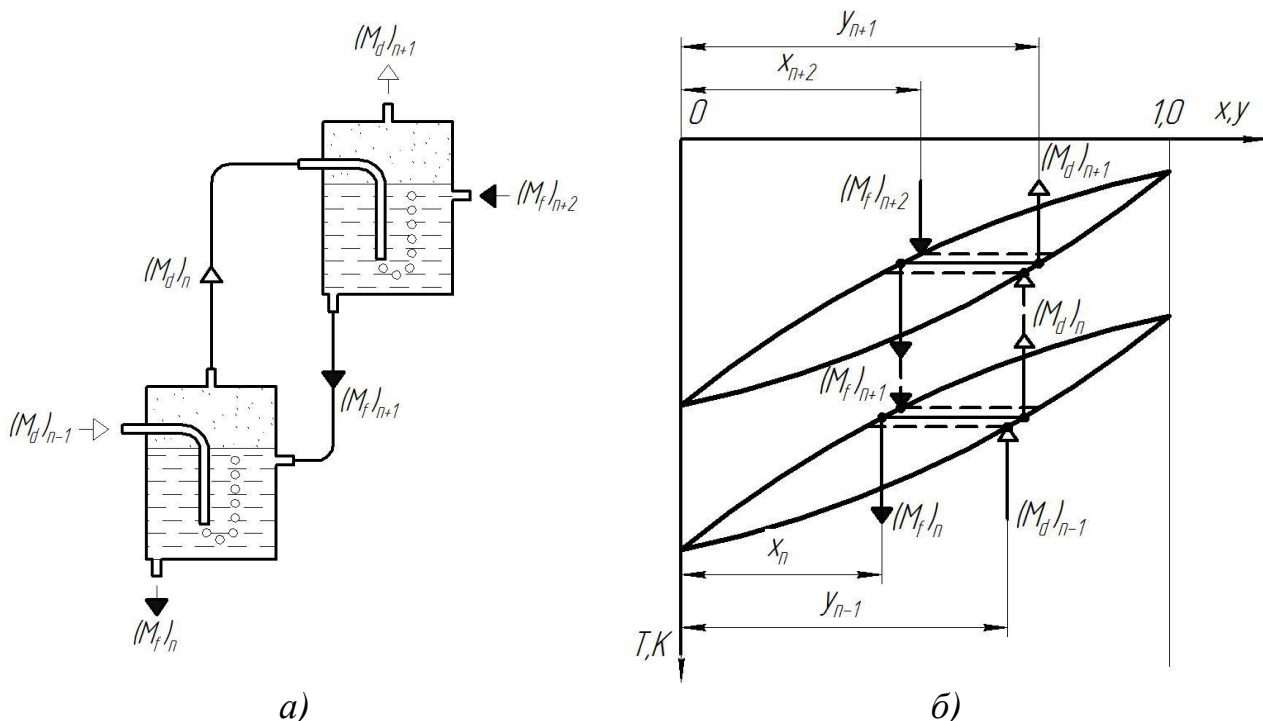


Рисунок 6.12 – Схематичне зображення зв'язку двох елементів контакту фаз (а) та зображення процесу ректифікації в $T - x - y$ -діаграмі (б)

Під час позначення елементів, потоків і концентрації на рисунку 6.12 як n -ний елемент розглядають нижній елемент.

Як реальний елемент контакту фаз для розділення сумішей криогенних речовин застосовують так звані *сітчасті тарілки*, установлені в пустотілому циліндричному апараті – вертикальній колоні через визначені проміжки по висоті.

Сітчасті тарілки бувають двох типів: із діаметральним і з кільцевим рухом рідини в тарілці. Переваги та недоліки цих типів зазначені в [43, 44].

Сітчасті тарілки з діаметральним рухом рідини відрізняються конструктивною простотою, високою технологічністю та низькою металоємністю.

На рисунку 6.13 подано схематичну конструкцію сітчастої тарілки з діаметральним рухом рідини.

Основу тарілки становить тонкостінний круглий диск 1, виконаний із латуні або міді, перфорований у середній частині отворами 0,5–0,8 мм до диску припаяні дві пластини, позиції 2 і 3, що утворюють пороги для рідини: приймальний та зливний. Завдяки порогам на тарілці підтримується необхідний шар рідини. Зі свого боку, рідина надходить на тарілку з тарілки, що знаходиться вище через зливний патрубок 4, що має сегментну форму. Через

такий патрубок 5, що належить цій тарілці, рідина стікає до приймальної зони тарілки, що лежить нижче.

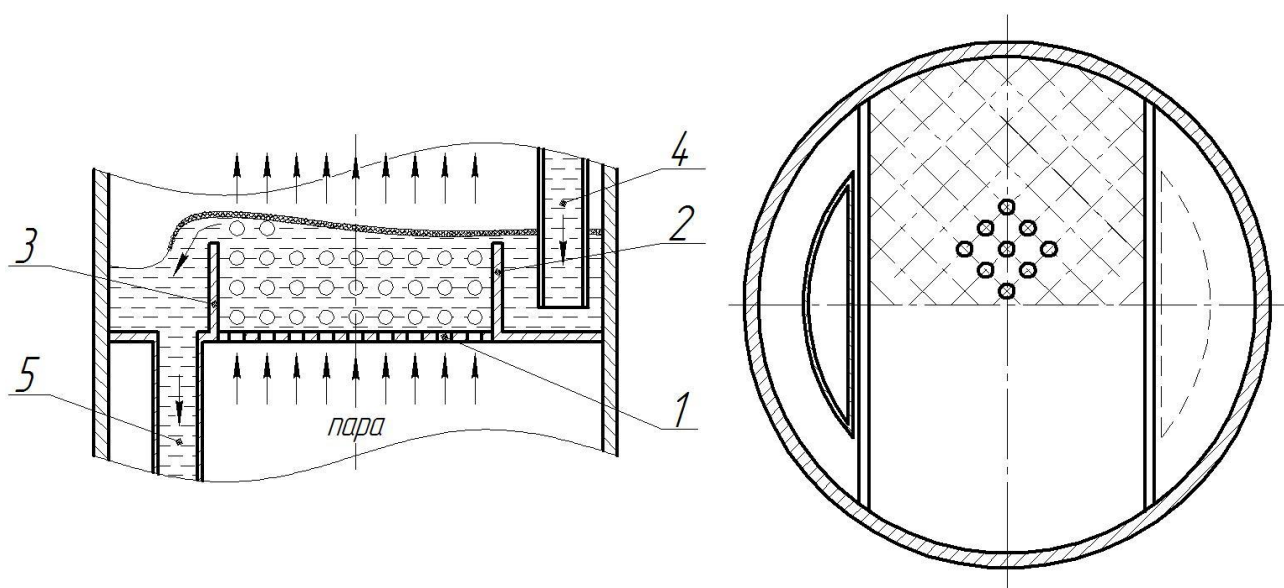


Рисунок 6.13 – Конструкція сітчастої тарілки ректифікаційної колони

Потік пари через отвори барботує у вигляді бульбашок та струменів у рідині, утворюючи над нею розвинений пінний шар, у якому й реалізується основна частина дифузійного процесу масообміну за рахунок значного збільшення поверхні контакту фаз. Течію пари через отвори реалізують із підвищеною швидкістю 3–5 м/с для запобігання «провалу» рідини в отвори перфорації (режим «дощування»).

Із метою збільшення тривалості перебування рідини на тарілці та, як наслідок, зменшення кількості тарілок реалізують кільцевий рух рідини, як показано на рисунку 6.14.

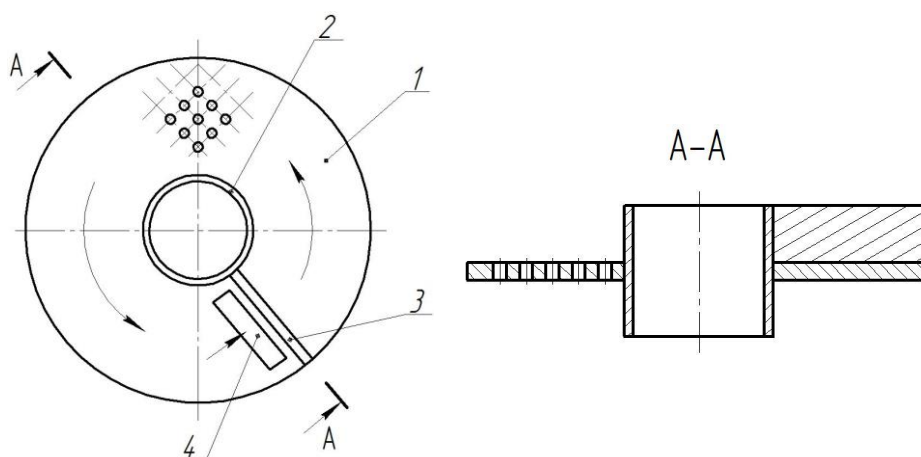


Рисунок 6.14 – Конструкція кільцевої сітчастої тарілки:

- 1 – перфорований диск; 2 – інсталяційний патрубок;
- 3 – підпірна перегородка; 4 – переливний карман

Кільцевий рух рідини на тарілці забезпечує перехресну течію рідини та пари, що також покращує розділювальну здатність тарілки. Переливний карман тарілки зазвичай має профільовану конструкцію для забезпечення безударного зливання [44].

Під час ректифікації можна досягти майже повного розділення суміші. Однак абсолютно чисті компоненти одержати принципово неможливо, тому що неможливо створити апарати з безмежною поверхнею контакту фаз.

6.4 Схемні рішення ректифікаційних колон

Ректифікаційні колони, що застосовують для розділення сумішей кріогенних речовин, розділяють за призначенням та за схемним рішенням.

За призначенням виділяють:

– колони одноразової ректифікації для одержання виключно одного компонента бінарної суміші, наприклад, азоту або кисню;

– колони дворазової ректифікації для одночасного одержання обох компонентів бінарної суміші.

Зі свого боку, колони дворазової ректифікації реалізують як здвоєні або роздільного виконання.

Ректифікаційні колони одноразової ректифікації істотно відрізняються за схемами, залежно від призначення.

На рисунку 6.15 подано схемні рішення ректифікаційних колон для одержання висококиплячого компонента. Ці колони також називають *відгінними* (термін із нафтохімічної промисловості).

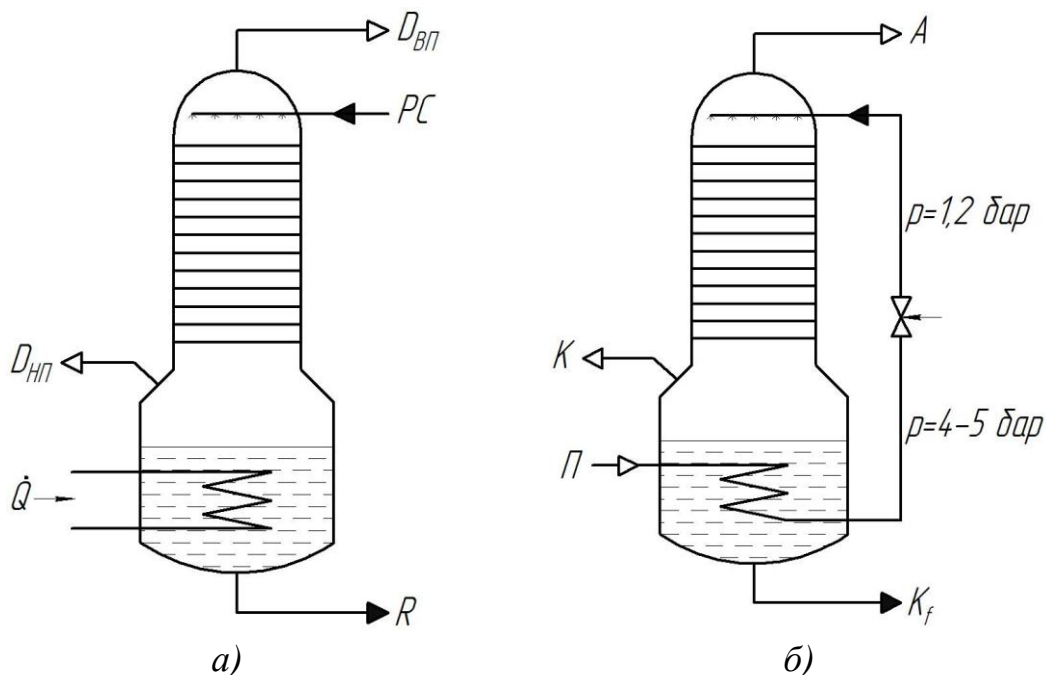


Рисунок 6.15 – Колони одноразової ректифікації для одержання ВКК:

а) загальний варіант; б) варіант для одержання O_2 із суміші $N_2 + O_2$

Як бачимо з рисунка 6.15, ректифікаційна колона являє собою вертикальний апарат, що складається із двох частин: верхньої – циліндрична обичайка з верхньою кришкою та паралельно розміщеними тарілками, та нижньої частини, що має назву «куб», де установлений нагрівальний елемент.

Для функціонування ректифікаційної колони будь-якого схемного рішення необхідно:

- підвести рідку фазу суміші, що розділяється, до найбільш верхньої тарілки для створення потоку рідини за рахунок гравітаційних сил та наповнення рідиною всіх тарілок, що знаходяться нижче;

- генерувати потік пари перед найнижчою тарілкою.

Генерація (виробництво) пари за схемою «а» відбувається за рахунок підведення теплоти від теплоносія зовнішнього джерела, а за схемою «б» тепло підводиться від стисненого повітря для його охолодження перед дроселюванням.

За схемою «а» в результаті ректифікації суміші, що розділяється, (РС) одержують верхній продукт у вигляді пари, $D_{ВП}$, із концентрацією за НКК такою, що дорівнює рівноважній концентрації НКК в суміші, що розділяється. Нижній продукт відводиться з кубової частини апарата у вигляді пари, $D_{НП}$, і рідини, що має назву *кубова рідина* та позначається R (від нім. *reich* (або англ. *rich*) – багатий, збагачений). Результатом процесу в колоні є збагачення нижнього продукту як у рідкій, так і в паровій фазі висококиплячим компонентом суміші, що розділяється.

За схемою «б» нижній продукт можна відводити з куба як у рідкій фазі K_f , так і в газоподібній. Концентрація кисню в цьому потоці становить 96–99%. Стосовно верхнього продукту, то він являє собою пару рідкого повітря, збагачену азотом, $y_A \approx 0,94$, відповідно до залежності $y_p = f(x)$ для тиску у верхній частині колони.

Для одержання низькокиплячого компонента стандартної концентрації використовують також колону одноразової ректифікації, але за іншою конструктивною схемою, рисунок 6.16.

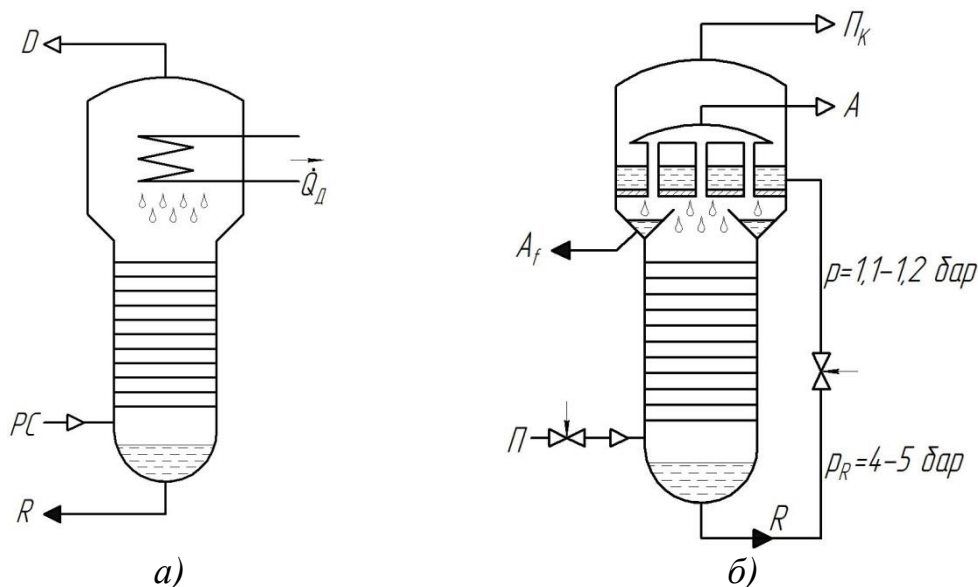


Рисунок 6.16 – Колони одноразової ректифікації для одержання НКК:
а) загальний варіант; б) варіант для одержання азоту із суміші N_2+O_2

На відміну від схемних рішень, зображених на рисунку 6.15, у колонах для одержання НКК верхня частина являє собою конденсатор, що утворює рідину з пари, що підіймається з нижньої частини колони, а далі ця рідина самопливом надходить до тарілок. У цьому разі потік пари для тарілок одержують

безпосередньо із суміші, що розділюється, PC , яка надходить до колони із зони під нижньою тарілкою.

Відповідно до схеми «а» верхнім продуктом є паровий потік НКК стандартної концентрації, що зазвичай у високотемпературних технологіях (наприклад, під час виробництва спирту) конденсують в окремо функціонуючих апаратах. Кубова рідина R має більш високу концентрацію за ВКК, ніж суміш, що розділяється, і в деяких ситуаціях може використовуватися як продукт.

Відповідно до схеми «б» повітря на вході до колони після дроселювання знаходиться в стані насиченої пари за тиску 4–5 бар.

Рідка фаза для тарілок утворюється всередині труб конденсатора, розміщеного у верхній частині колони. Конструктивна особливість конденсатора полягає в тому, що нижня трубна решітка закладена в обичайці верхньої частини колони, що дозволяє підтримувати більш низький тиск у міжтрубному просторі, ніж у трубному, і рідина, що надходить із куба через дросель має більш низьку температуру, ніж пара, що підіймається всередині труб конденсатора. За рахунок цієї різниці температур (3–5 К) і забезпечується конденсація пари в трубному просторі конденсатора.

Верхня трубна решітка конденсатора не пов'язана з корпусом і це дозволяє з одного боку уникати впливу лінійної температурної деформації трубчатки, а з іншого боку утворюється вільний вихід пари, що сприймає теплоту конденсації з області міжтрубного простору.

З урахуванням того, що теплота конденсації сприймається кубовою рідиною, R , підтримуваної деяким рівнем у міжтрубному просторі, то принципово вбудований у колону конденсатор одночасно виконує функції випарника.

Продуктом розділення в цій колоні є газоподібний азот, відведений через кришку конденсатора, A , і рідка фаза азоту, A_f , що збирається в кільцевому кармані V-подібної форми на стику верхньої та нижньої обичайок корпусу колони.

Стосовно потоку, $П_K$, що відводиться з міжтрубного простору, то він являє собою повітря, збагачене киснем, і зазвичай практичного застосування не має.

На рисунках 6.17 і 6.18 зображені схеми повітродозподільних колон дворазової ректифікації. У колонах такого типу досягається майже повне розділення бінарної суміші. Апарат поєднує в собі колони одноразової ректифікації для одержання НКК і ВКК.

За конструктивним виконанням ці колони відрізняються:

- здвоєною колоною із вбудованим конденсатором-випарником, рисунок 6.17;
- колоною роздільного виконання, рисунок 6.18.

Робота здвоєної колони дворазової ректифікації полягає в тому, що повітря $П$ подається до нижньої колони після дросельного вентиля $ДПІ$ і тиск у колоні підтримується на рівні 0,55–0,58 МПа. У деяких ситуаціях повітря перед дроселюванням охолоджують у змійовику, що знаходиться в кубовій частині нижньої колони як це зображено на рисунку 6.15 для колони одноразової ректифікації.

Повітря в паровому стані підіймається вгору через тарілки та конденсується в трубному просторі конденсатора-випарника. Одержуваний конденсат стікає донизу через тарілки та утворює кубову рідину, яка зі свого боку перепускається до верхньої колони.

У результаті процесу ректифікації в нижній колоні одержують два продукти:

- азотну флегму, A_f (рідкий азот необхідної концентрації (98–99 %));
- кубову рідину, R , збагачену киснем ($(1 - x_R) = 0,36-0,39$).

Обидві рідини через дросельні вентилялі ДП2, ДП3 і теплообмінник-переохолоджувач, ТОП, надходить до верхньої колони. Частина азотної флегми може бути відведена споживачеві рідкого азоту, A_f^* .

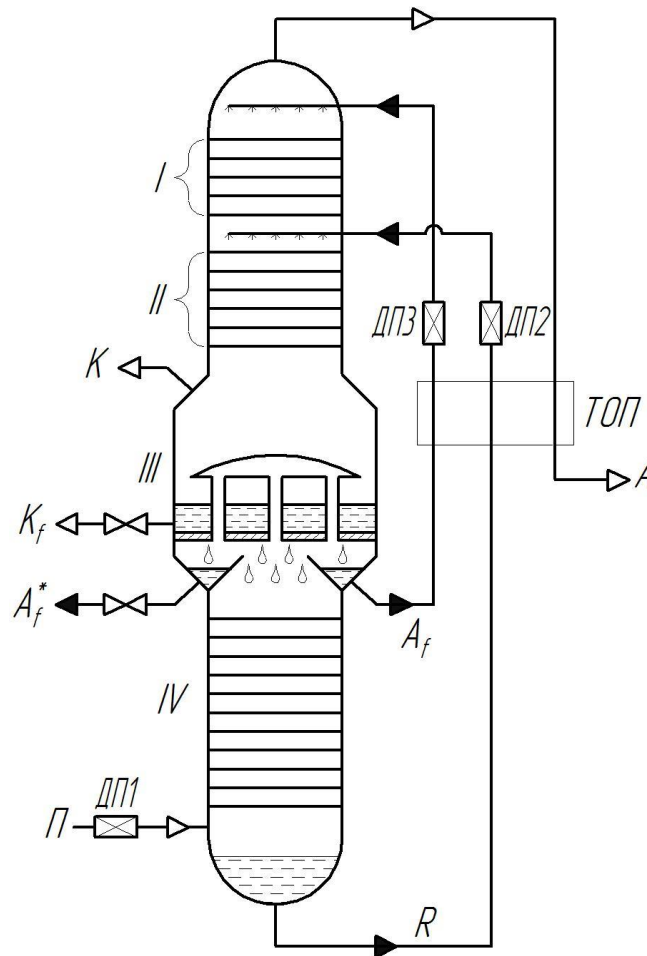


Рисунок 6.17 – Колона дворазової ректифікації здвоєного типу:
 I – зміцнювальна (концентрувальна) секція верхньої колони; II – відгінна секція верхньої колони; III – конденсатор-випарник; IV – нижня колони

Як показано на рисунку 6.17, верхня колони складається із двох секцій, зміцнювальної та відгінної, пов'язаними з нижньою колоною через конденсатор-випарник.

Стосовно організації руху рідинних потоків по тарілках секцій, то їх живлення забезпечують потоки кубової рідини та азотної флегми, що надходять до верхньої порожнини відповідних секцій після дроселювання у ДП2 і ДП3 та зменшення тиску після нижньої колони до рівня 0,13–0,14 МПа. Водночас у

конденсаторі-випарнику створюється достатній температурний напір (2–3 К) між трубною та міжтрубною порожниною апарата.

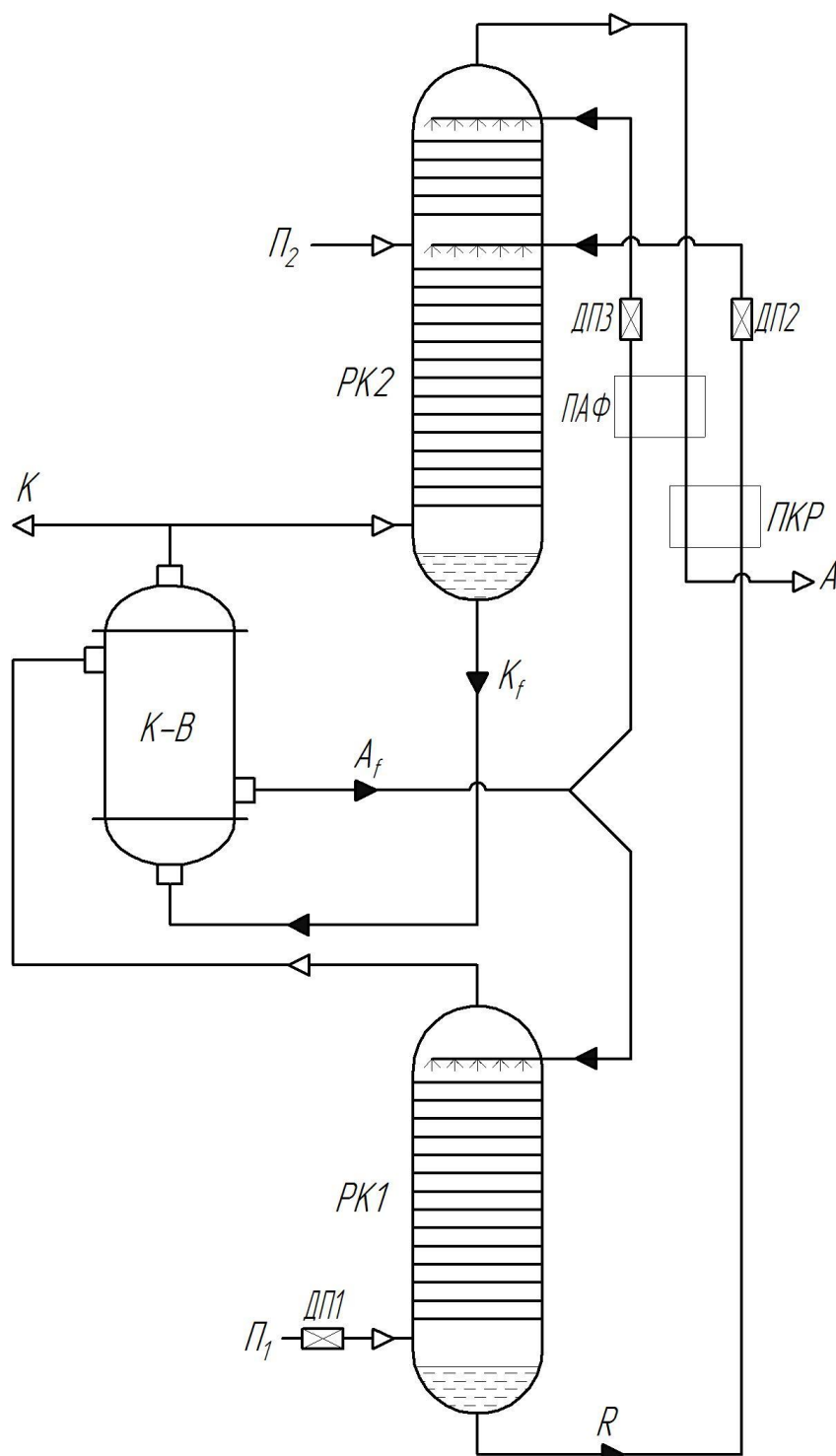


Рисунок 6.18 – Колона дворазової ректифікації роздільного виконання:
PK1, PK2 – ректифікаційні колони; *K-B* – конденсатор-випарник;
ПАФ – переохолоджувач азотної флегми; *ПКР* – переохолоджувач кубової рідини;
ДП1, ДП2, ДП3 – дросельні пристрої; *П1* – дросельний потік повітря;
П2 – детандерний потік повітря

Потік пари у верхній колоні генерується від кипіння рідини в міжтрубній порожнині конденсатора-випарника за рахунок теплоти конденсації пари в нижній колоні в трубках. За рахунок процесу ректифікації у верхній колоні, рідина, що збирається в міжтрубному просторі, являє собою рідкий кисень із

необхідною концентрацією $(1 - x_{kf}) = 95\text{--}99,7\%$. Такий самий рівень чистоти має також газоподібний кисень, що відводиться з верхньої частини конденсатора-випарника.

Максимальна концентрація азоту спостерігається на виході парового потоку з першої тарілки зміцнювальної секції верхньої колони. Однак цей рівень концентрації досягнутий у нижній колоні, тому що $y_A = x_{Af}$. Оскільки потік газоподібного азоту, що відводиться з колони, має більш низьку температуру, ніж продукти нижньої колони, то цей фактор використовують у теплообміннику-переохолоджувачі для зменшення температури кубової рідини та азотної флегми.

Колони, розділені на складові частини, використовують у великих повітророзподільних установках, що працюють за комбінованим циклом низького тиску.

Процес утворення азотної флегми в цій колоні відбувається в окремому апараті. Як і для зведеної колони азотна флегма розподіляється між колонами, у колону *PK1* самопливом, а в колону *PK2* після зменшення тиску в дросельному пристрої *ДПЗ*. У трубному просторі *K-B* випаровується рідкий кисень, що надходить із *PK2*. Частина одержаної пари кисню в *K-B* надходить у вигляді продукту для споживача, а інша частина повертається до *PK2* та слугує паровим потоком для обох секцій *PK2*.

Потік азоту після *PK2* переохолоджує азотну флегму та кубову рідину у відповідних теплообмінниках, *ПАФ* і *ПКР*.

На повітророзподільних установках, окрім продуктових потоків кисню та азоту, можна відводити газові суміші, збагачені інертними газами, такими як *Ar*, *Ne*, *Kr*, *Xe*. Ці суміші називають «первинним концентратом» або «сирим» газом.

«Сирий» аргон накопичується в середній частині верхньої колони (або *PK2*) та його відводять в окрему колону одноразової ректифікації, де після ректифікації одержують потік, що містить 80–95 % аргону, 3–10 % азоту та залишковий кисень. Без відведення аргонової фракції з верхньої колони не можна одержати дуже чисті азот та кисень.

Неоно-гелієві суміші, що мають більш низькі температури конденсації, ніж азот накопичуються в паровій суміші у верхньому перерізі конденсатора та відводяться для зріджування в окремий апарат (дефлегматор).

Криптон і ксенон накопичуються в кисні та для їх одержання частину кисню спрямовують в окрему колону з якої одержують криптоно-ксеноновий концентрат. Більш докладну інформацію про одержання інертних газів подано в джерелі [45].

6.5 Режимні параметри ректифікаційних колон

Режимні параметри ректифікаційних колон містять:

- витрати парових і рідинних потоків внутрішніх і зовнішніх зв'язків;
- концентрації компонентів у потоках;
- термодинамічні параметри потоків (p , T , h);
- величини теплових потоків внутрішніх і зовнішніх зв'язків.

Ректифікаційну колону будь-якого схемного рішення, або окремі її частини, можна подати у вигляді термодинамічної системи, що описується балансовими рівняннями маси та енергії. На рисунку 6.19 зображені розрахункові схеми ректифікаційної колони для складання балансових рівнянь.

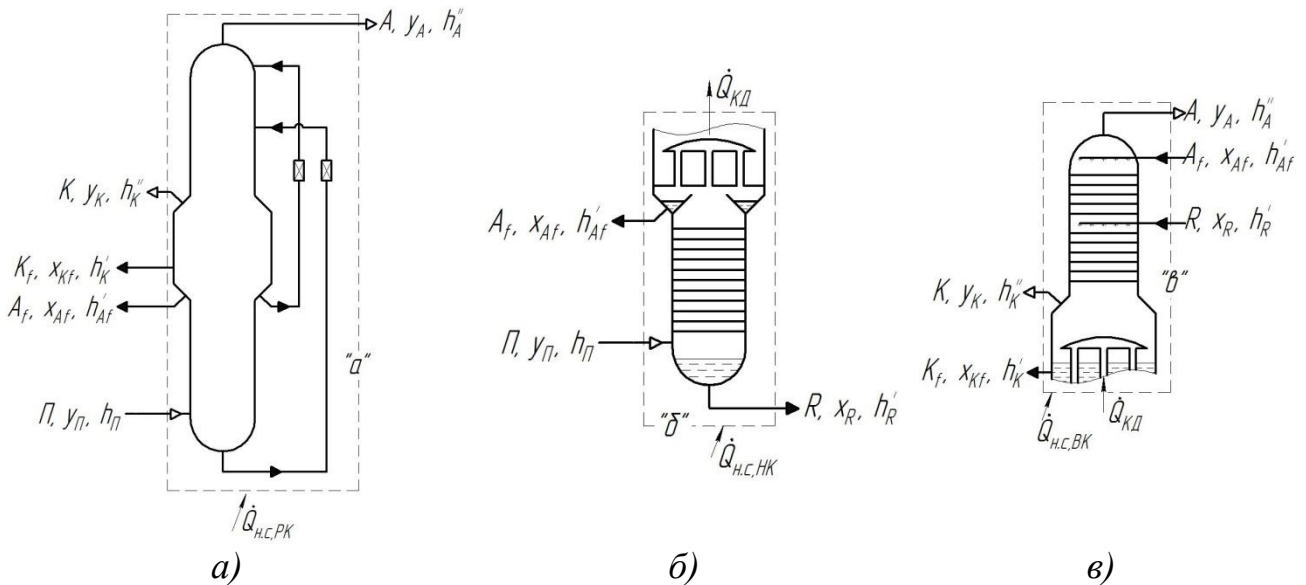


Рисунок 6.19 – Розрахункові схеми для здовоєної колони дворазової ректифікації (а), нижньої колони (б), верхньої колони (в)

На основі даних розрахункових схем балансові рівняння мають вигляд:

– для схеми «а»

$$P = A + A_f + K + K_f, \quad (6.11 \text{ а})$$

$$P \cdot y_{\Pi} = A \cdot y_A + A_f \cdot x_{Af} + K \cdot y_K + K_f \cdot x_{Kf}, \quad (6.11 \text{ б})$$

$$\dot{Q}_{\text{н.с.ПК}} = A \cdot h_A'' + A_f \cdot h_A' + K \cdot h_K'' + K_f \cdot h_K' - P \cdot h_{\Pi}; \quad (6.11 \text{ в})$$

– для схеми «б»

$$P = A_f + R, \quad (6.12 \text{ а})$$

$$P \cdot y_{\Pi} = A_f \cdot x_{Af} + R \cdot x_R, \quad (6.12 \text{ б})$$

$$\dot{Q}_{\text{н.с.ПК}} - \dot{Q}_{\text{КД}} = R \cdot h_R + A_f \cdot h_{Af}' - P \cdot h_{\Pi}; \quad (6.12 \text{ в})$$

– для схеми «в»

$$R + A_f = A + K + K_f, \quad (6.13 \text{ а})$$

$$R \cdot x_R + A_f \cdot x_{Af} = A \cdot y_A + K \cdot y_K + K_f \cdot x_{Kf}, \quad (6.13 \text{ б})$$

$$\dot{Q}_{\text{н.с.ПК}} + \dot{Q}_{\text{КД}} = A \cdot h_A'' + K \cdot h_K'' + K_f \cdot h_K' - A_f \cdot x_{Af} - R \cdot x_R. \quad (6.13 \text{ в})$$

Додаткові залежності для балансових рівнянь:

– рівність мольних концентрацій за НКК

$$y_A = x_{Af}, \quad (6.14)$$

$$y_K = x_{Kf}, \quad (6.15)$$

– теплові потоки з навколишнього середовища, kBm , можна виразити через питомі величини відносно мольної (об'ємної) витрати повітря (суміші N_2+O_2)

$$\dot{Q}_{н.с} = P \cdot q_{н.с}. \quad (6.16)$$

Зведені рівняння дозволяють визначити:

– мольні витрати потоків A , K , A_f , R при заданих P , y_{II} , y_A , y_K , K_f / K , $q_{н.с}$, або P , A , A_f , R у разі задавання щодо одержання газоподібного кисню та аналогічно P , K , A_f , R – у разі задавання величини продуктового азоту;

– концентрації за НКК для азотної флегми та кубової рідини, x_{Af} , x_R у разі задавання $p_{НК}$, p_{BK} ;

– необхідне значення питомої ентальпії повітря (суміші N_2+O_2) на вході до нижньої колони, h_{II} із рівняння (6.11 в);

– теплове навантаження на конденсатор-випарник, температури середовищ та іншу інформацію для розрахунку апарата, наприклад, $\dot{Q}_{КД}$ із рівняння (6.12 в).

Подані на рисунку 6.19 розрахункові схеми та балансові рівняння стосуються розрахунку здвоєної колони дворазової ректифікації (рис. 6.17). Для колони роздільного виконання складають аналогічні розрахункові схеми та рівняння з урахуванням розділення потоку повітря на два та конденсатора-випарника, що працює окремо.

6.6 Термодинамічний розрахунок кількості ступенів зміни концентрації в ректифікаційній колоні

Досягнення необхідної кінцевої концентрації продуктів розділення в ректифікаційній колоні залежить від точності визначення необхідної кількості ступенів зміни концентрації (кількості тарілок). Методи подібного розрахунку (як аналітичні, так і графоаналітичні) давно розроблені та описані в загальному користуванні, а також стосовно повітророзподільних криогенних процесів, [46].

Аналітичні методи найбільш застосовувані для ректифікаційних колон із безперервною організацією контакту фаз (насадкові колони). Для таких колон найбільш зручним виразом ефективності розділювальної дії колони є *кількість одиниць перенесення маси*, або ВЕП – висоти, еквівалентної одиниці перенесення маси.

У колонах зі ступеневою організацією контакту фаз (тарілчасті колони) кількість одиниць перенесення маси досить точно визначають у межах однієї тарілки.

Завдяки тому, що умови роботи тарілок (p, T) змінюються з висотою та для кожної тарілки, буде мати місце різну кількість одиниць перенесення (NTU), тому для розрахунку застосовують поняття «теоретична тарілка». Під цим терміном розуміють тарілку схематичної колони, що задовольняє такі припущення:

- рідина на кожній тарілці перемішана, тобто її концентрація за НКК у кожній точці тарілки однакова;
- рідина рівномірно розподіляється за поперечним перерізом її потоку, а пара – рівномірно по всій робочій зоні тарілки;
- концентрація пари на виході з тарілки дорівнює концентрації, що рівноважна з рідиною, яка витікає з неї.

Найбільш простими наочними та досить точними методами визначення кількості теоретичних тарілок є графоаналітичні методи: Мак-Кеба й Тіллі з використанням діаграми рівноваги $y_p = f(x)$, [47] і метод М. Понсона з графічним розв’язанням у діаграмі $h-x-y$, [48].

Під час розрахунку за цими методами колону ділять на ділянки й для кожної з них знаходять рівняння робочої лінії в координатах $x-y$ або координати полюса в діаграмі $h-x-y$. Під час визначення рівнянь робочих ліній і координат полюсів використовують метод складання балансових рівнянь із формалізацією схем масо- та енергообміну ділянок колони, як це подано в розділі 6.5.

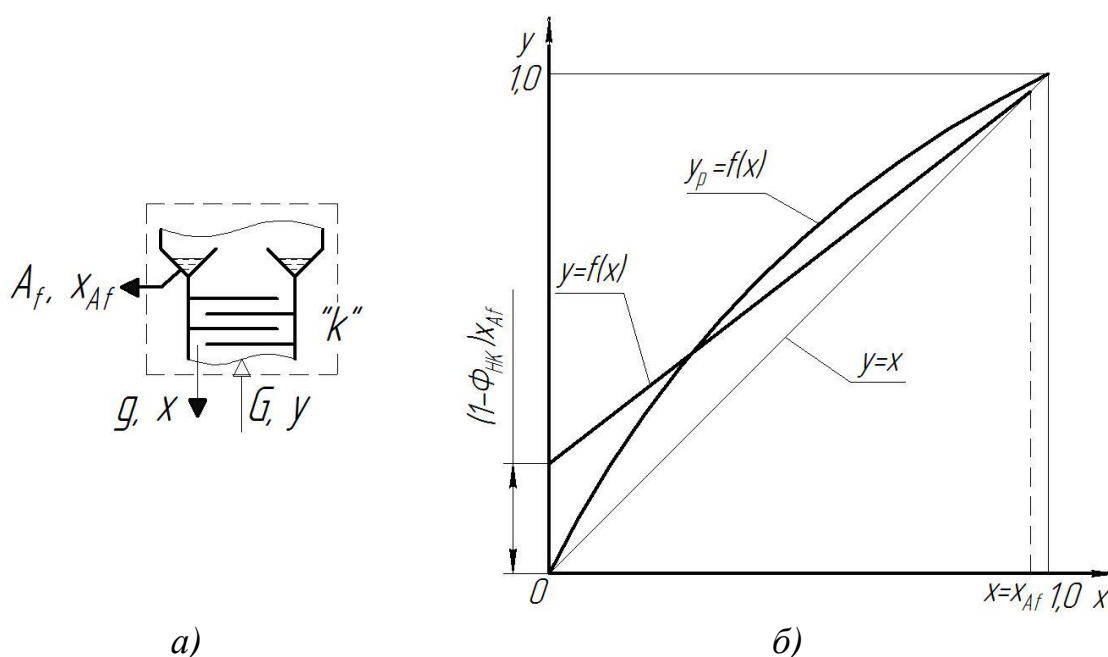


Рисунок 6.20 – Розрахункова схема довільної ділянки нижньої колони (а) та побудова робочої лінії (б)

Розглянемо визначення рівняння робочої лінії для нижньої колони, що входить до складу зведеної колони дворазової ректифікації.

На рисунку 6.20 зображена схема довільної ділянки нижньої колони та графічне зображення рівняння робочої лінії.

На схемі «а» показані матеріальні потоки суміші, що розділяється, і відповідні концентрації за НКК. У довільному перерізі колони надходить потік пари з мольною витратою G , та виходить рідка фаза з мольною витратою g .

Рівняння матеріального балансу (загального та за НКК) для системи в межах контура «k» має вигляд:

$$G = g + A_f, \quad (6.17 \text{ а})$$

$$G \cdot y = g \cdot x + A_f \cdot x_{Af}. \quad (6.17 \text{ б})$$

Рівняння (6.17 б) перетворюємо до вигляду

$$y = \frac{g}{G} \cdot x + \frac{A_f}{G} \cdot x_{Af}. \quad (6.18)$$

Уведемо до розгляду параметр $\Phi_{НК}$

$$\Phi_{НК} = \frac{g}{G} -$$

це флегмове відношення для нижньої колони, стало для всіх перерізів, тоді

$$\frac{A_f}{G} = \frac{G - g}{G} = 1 - \Phi_{НК}.$$

З урахуванням введення параметру відносної витрати для колони, що розглядається, $\Phi_{НК}$, рівняння (6.18) запишеться у вигляді

$$y = \Phi_{НК} \cdot x + (1 - \Phi_{НК}) \cdot x_{Af}. \quad (6.19)$$

Рівняння (6.19) є рівнянням робочої лінії, функціональної залежності зміни концентрацій у парі та рідині в процесі ректифікації в нижній колоні, $y = f(x)$.

Координати робочої лінії у $x - y$ -діаграмі:

- за $x = 0$; $y = (1 - \Phi_{НК}) \cdot x_{Af}$;
- за $x = x_{Af}$; $y = x_{Af}$ (на діагоналі).

Для визначення флегмового відношення, $\Phi_{НК}$, величини витрат пари та рідини одержують із таких виразів, моль / с

$$G = \frac{\dot{Q}_{КД}}{(h_A'' - h_A')_{РНК}}, \quad (6.20)$$

$$g = G - A_f, \quad (6.21)$$

де тепловий потік у процесі конденсації в трубному просторі конденсатора-випарника визначають із виразу (6.12 в)

$$\dot{Q}_{КД} = \Pi \cdot h_{\Pi} + \dot{Q}_{н.с.НК} - A_f \cdot h'_{Af} - R \cdot h'_R, \quad (6.22)$$

а мольна витрата азотної флегми – зі спільного розв'язання рівнянь (6.12 а) та (6.12 б)

$$\Pi \cdot y_{\Pi} = A_f \cdot x_{Af} + (\Pi - A_f) \cdot x_R \quad (6.23)$$

звідки, моль / с

$$A_f = \Pi \cdot \frac{y_{\Pi} - x_R}{x_{Af} - x_R}. \quad (6.24)$$

Питомі ентальпії пари та рідини h''_A , h'_A у стані насичення із вмістом НКК у рідині, таким що дорівнює x_{Af} , визначають за $T-p-x-y$ -діаграмою за тиском у нижній колоні.

Флегмове відношення в координатах $x-y$ є тангенсом кута нахилу робочої лінії до осі абсцис, тобто $\Phi_{НК} = \text{const}$ для кожної тарілки в межах нижньої колони.

Лінійність робочої лінії як результат взятого припущення про сталість флегмового відношення дозволяє використовувати графічне визначення кількості ступенів зміни концентрації в нижній колоні в інтервалі зменшення НКК в рідині від x_{Af} до x_R .

Розглянемо схему довільного перерізу колони між двома тарілками, рисунок 6.21.

Згідно зі схемою на рисунку 6.21 для довільної тарілки під номером A подані потоки пари та рідини G_A і g_A з концентрацією НКК у точці «а», x_a і y_a що відповідно належить робочій лінії, та такій що позначає стан у потоках за НКК.

Аналогічно точка «b» характеризує стан на тарілці B , розміщеній вище, якщо процес зміни концентрації відбувається по робочій лінії на відрізьку $a-b$.

Тому що робоча лінія не є лінією рівноважних концентрацій, то для точки «а» y_a не є рівноважним x_a , та аналогічно y_b – не рівноважним x_b .

Зміни концентрації, що відбулися на тарілці A призвели до рівноваги між рідиною, що витікає з нижньої тарілки A та парою, що надходить до тарілки B .

Ця рівновага

$$(y_{\text{рівн}})_a = y_b = K_{НКК} \cdot x_a, \quad (6.25)$$

де $K_{HKK} = \frac{(p_{HKK})_{sat}}{p_{tot}}$ – константа рівноваги між парою та рідиною при $p_{tot} = p_{HK}$.

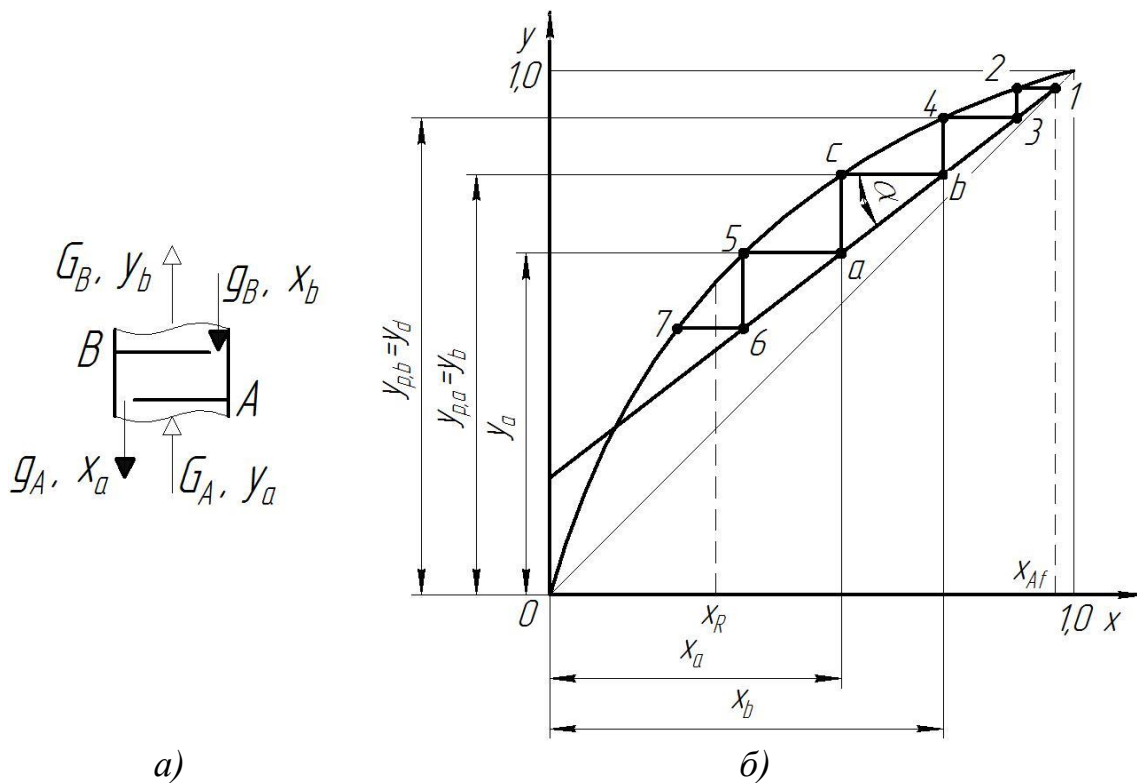


Рисунок 6.21 – Розрахункова схема (а) і процеси у $x - y$ -діаграмі (б)

Точка «с», що знаходиться на кривій рівноваги та відповідає умові (6.25). Отже, одержуємо таке узагальнення: у межах зміни концентрації НКК на відрізку «а-б» робочої лінії реалізується один ступінь зміни концентрації для колони, що розглядається.

У графічній інтерпретації термін «ступінь» має конкретне зображення у вигляді трикутника, у якого катети дорівнюють Δx і Δy , а гіпотенуза – відрізок «а-б».

Побудова цих ступенів починається з точки 1, що лежить на діагоналі, тому що припускається, що $y_1 = x_{Af}$. Закінчується побудова трикутників після перетину лінії $y_7 = y_6$ та лінії $x_R = \text{const}$, що відповідає умові концентрування кубової рідини після найнижчої тарілки.

Використовуючи схему «а» на рисунку 6.21, можна поєднати величину флегмового відношення зі зміною концентрації НКК в межах одного ступеня.

Із матеріального балансу для ділянки колони в межах тарілок А і В (схема «а» на рисунку 6.21) маємо:

$$G_A + g_B = G_B + g_A, \quad (6.26 \text{ а})$$

$$G_A \cdot y_a + g_B \cdot x_b = G_B \cdot y_b + g_A \cdot x_a. \quad (6.26 \text{ б})$$

За припущення рівності мольних витрат $g_A = g_B$ і $G_A = G_B$ матимемо сталість флегмового відношення за висотою колони

$$\Phi_{HK} = \frac{g_A}{G_A} = \frac{g_B}{G_B} = \frac{g}{G} = \text{const.}$$

У результаті рівняння (6.26 б) матиме вигляд

$$\Phi_{HK} = \frac{y_b - y_a}{x_b - x_a}. \quad (6.27)$$

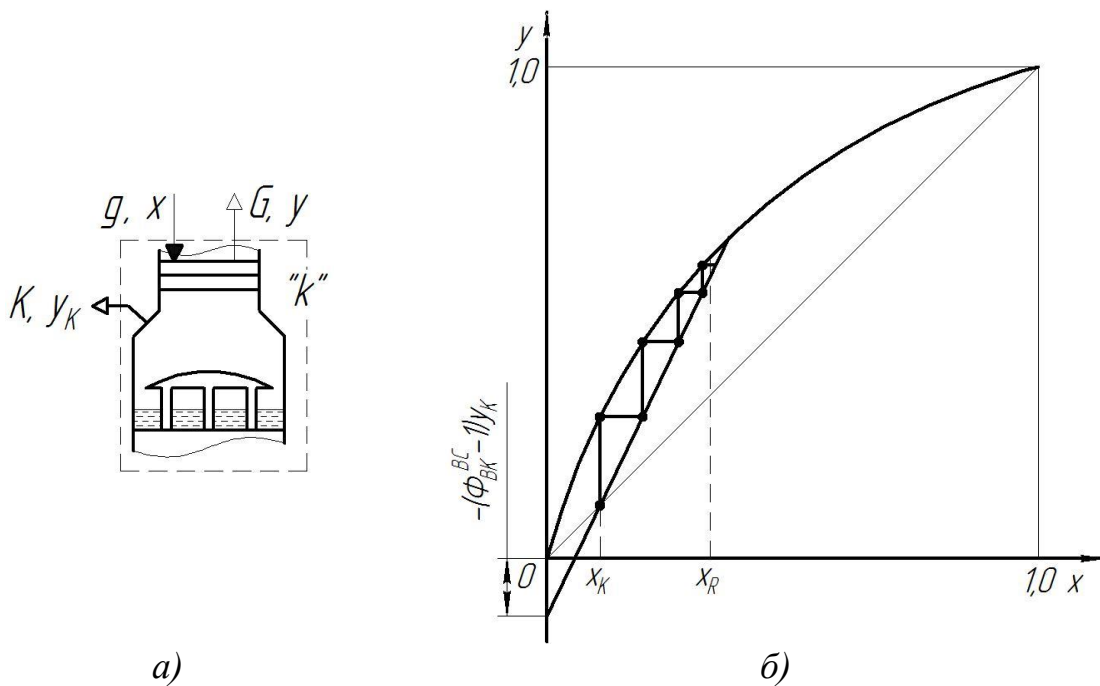


Рисунок 6.22 – Розрахункова схема відгінної секції верхньої колони (а) та побудова робочої лінії та визначення кількості теоретичних тарілок (б)

Різниці концентрацій у формулі (6.27) характеризуються відповідними відрізками \overline{ca} і \overline{bc} на рисунку 6.26 б, що й свідчить про істинність зазначеного вище твердження у вигляді $\Phi_{HK} = \overline{ca} / \overline{bc} = \text{tg } \alpha$.

Для верхньої колони побудову робочої лінії виконують окремо для обох секцій зі сполученням в області підведення до колони кубової рідини після дроселювання.

На рисунку 6.22 подано розрахункову схему відгінної секції верхньої колони та побудовано в $x-y$ -діаграмі кількість теоретичних тарілок у цій секції.

Рівняння матеріальних балансів для частини системи в межах контура «k»

$$g = G + K, \quad (6.28 \text{ а})$$

$$g \cdot x = G \cdot y + K \cdot y_k, \quad (6.28 \text{ б})$$

розділивши на G

$$\Phi_{BK}^{BC} = 1 + \frac{K}{G}, \quad (6.29 \text{ а})$$

$$\Phi_{BK}^{BC} \cdot x = y + \frac{K}{G} \cdot y_K \quad (6.29 \text{ б})$$

одержуємо рівняння робочої лінії з рівняння (6.29 б)

$$y = \Phi_{BK}^{BC} \cdot x - (\Phi_{BK}^{BC} - 1) \cdot y_K. \quad (6.30)$$

Граничні умови рівняння (6.30):

– при $x = x_K = y_K$, $y = y_K$;

– при $x = 0$, $y = -(\Phi_{BK}^{BC} - 1) \cdot y_K$.

Для визначення флегмового відношення Φ_{BK}^{BC} цієї секції визначають витрату пари з рівняння теплового потоку в конденсаторі-випарнику, а витрату рідини – з рівняння (6.28 а).

Рідина, що випаровується в міжтрубному просторі конденсатора-випарника формує потік пари, що підіймається вгору, і потік газоподібного кисню, що відводиться з колони.

Отже, маємо, *моль / с*

$$G + K = \frac{\dot{Q}_B}{(h_K'' - h_K')_{p_{BK}}}, \quad (6.31)$$

де h_K'' і h_K' – питома ентальпія, *кДж / моль*, у стані насичення для парової та рідкої фази кисню в разі $x_K = y_K$ і тиску, такому що дорівнює тиску у верхній колоні.

Величини h_K'' і h_K' визначають зазвичай із діаграми $T - p - h - x - y$.

Тепловий потік \dot{Q}_B дорівнює тепловому потоку $\dot{Q}_{КД}$, розрахованому для нижньої колони за рівнянням (6.22).

Отже, одержуємо

$$G = \frac{\dot{Q}_B}{(h_K'' - h_K')_{p_{BK}}} - K = M - K, \quad (6.32)$$

$$g = \frac{\dot{Q}_B}{(h_K'' - h_K')_{p_{BK}}} = M, \quad (6.33)$$

$$\Phi_{BK}^{BC} = \frac{M}{M - K}, \quad (6.34)$$

$$\Phi_{BK}^{BC} - 1 = \frac{K}{M - K}, \quad (6.35)$$

$$M = \frac{\dot{Q}_B}{(h_K'' - h_K')_{PBK}}. \quad (6.36)$$

Тут M – мольна витрата парової фази, що випаровується в міжтрубному просторі конденсатора-випарника.

Рівняння (6.28)–(6.35) складені за умови, що з верхньої колони відводиться лише газоподібний кисень. Якщо буде відводиться й газоподібний і рідкий кисень, як це показано на рисунку 6.19, то необхідно це враховувати в балансових рівняннях (6.28)–(6.35)

$$g = G + K + K_f, \quad (6.37 \text{ а})$$

$$g \cdot x = G \cdot y + (K + K_f) \cdot y_K, \quad (\text{за умови } y_K = x_K) \quad (6.37 \text{ б})$$

$$\Phi_{BK}^{BC} = 1 + \frac{K + K_f}{G}, \quad (6.38)$$

або

$$\Phi_{BK}^{HC} = 1 + \frac{K + K_f}{M + K}. \quad (6.39)$$

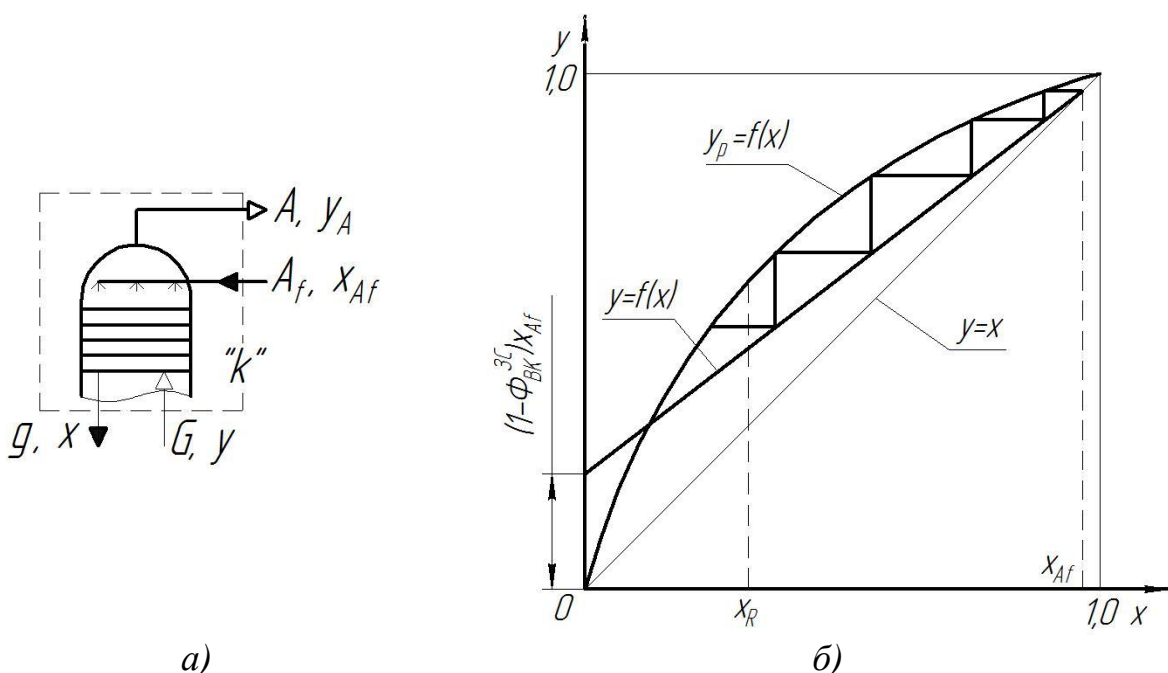


Рисунок 6.23 – Розрахункова схема зміцнювальної секції верхньої колони (а) й побудова робочої лінії та визначення кількості теоретичних тарілок (б)

На рисунку 6.23 подано розрахункову схему й діаграму для розрахунку кількості теоретичних тарілок для зміцнювальної секції верхньої колони.

Для виведення рівняння робочої лінії запишемо рівняння матеріального балансу в межах контура «*k*» для верхньої колони на рисунку 6.23

$$A + g = A_f + G, \quad (6.40 \text{ а})$$

$$A \cdot y_a + g \cdot x = A_f \cdot x_{Af} + G \cdot y. \quad (6.40 \text{ б})$$

Задаючись, що $\frac{g}{G} = \Phi_{BK}^{3C}$ – флегмове відношення для зміцнювальної секції верхньої колони та виконавши перетворення рівнянь (6.40), одержуємо

$$y = \Phi_{BK}^{3C} \cdot x + (1 - \Phi_{BK}^{3C}) \cdot x_{Af}. \quad (6.41)$$

Для побудови робочої лінії в $x - y$ -діаграмі визначаємо граничні умови:

– при $x = x_{Af}$, $y = y_A = x_{Af}$;

– при $x = 0$, $y = (1 - \Phi_{BK}^{3C}) \cdot x_{Af}$.

Вид рівняння робочої лінії (6.41) такий самий як і для нижньої колони (рівняння (6.19)). Відмінність полягає у визначенні флегмове відношення, тому що $\Phi_{BK} \neq \Phi_{HK}$ за рахунок різних значень витрати рідини й пари в колонах.

Витрата рідкої фази через тарілки зміцнювальної секції відповідно до рівняння (6.40 а)

$$g_{3C} = G_{3C} + A_f - A. \quad (6.42)$$

Витрата парової фази являє собою суму двох потоків: того що надходить із відгінної секції G_{BC} й парової частини потоку кубової рідини після її переохолодження та дроселювання $X_R \cdot R$, тобто

$$G_{3C} = G_{BC} + X_R \cdot R, \quad (6.43)$$

де X_R – мольний паровміст насиченої пари кубової рідини на вході до верхньої колони,

$$X_R = \frac{h_R - h'_R}{h''_R - h'_R}, \quad (6.44)$$

де h_R – мольна ентальпія кубової рідини за умовами в нижній колоні (x_R ; p_{HK});

h'_R , h''_R – мольні ентальпії рідкої та парової фази кубової рідини за умовами у верхній колоні, x_R , p_{BK} , $T_R = (T_{sat,R}) - (1 - 2) \text{ } ^\circ\text{C}$.

Для розрахунку X_R використовують діаграму $T - p - h - x - y$ для бінарної суміші $N_2 + O_2$. Наприклад, для $p_{HK} = 3,6 \text{ кгс} / \text{см}^2$: $p_{BK} = 1,2 \text{ кгс} / \text{см}^2$, $x_R = 0,66$ $T_R = 93 - 1 = 92 \text{ К}$, маємо: $h_R = 1100 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, $h'_R = 1080 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, $h''_R = 2130 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. У результаті одержуємо $X_R = 0,02$.

Похибка в разі нехтування величиною $X_R \cdot R$ становить також близько 2–2,5 %. Отже, можна записати

$$\Phi_{BK}^{3C} = \frac{M}{M - K + X_R \cdot R}, \quad (6.45)$$

де величину M визначають за рівнянням (6.36).

Реальність процесів на тарілках ректифікаційних колон враховують унесенням до розрахунку ККД тарілки, $\eta_{тар}$. У цьому разі дійсну кількість тарілок визначають за формулою

$$n_0 = n_T / \eta_{тар}. \quad (6.46)$$

У зальному вигляді ККД тарілки являє собою коефіцієнт ефективності масоенергообміну між парою та рідиною в межах одного ступеня зміни концентрації. Указана ефективність характеризується ступенем досягнення рівноваги між парою і рідиною. На рисунку 6.24 у $T - x - y$ -діаграмі показана зміна концентрації НКК на реальній тарілці, якщо не досягнуто рівноваги між парою та рідиною.

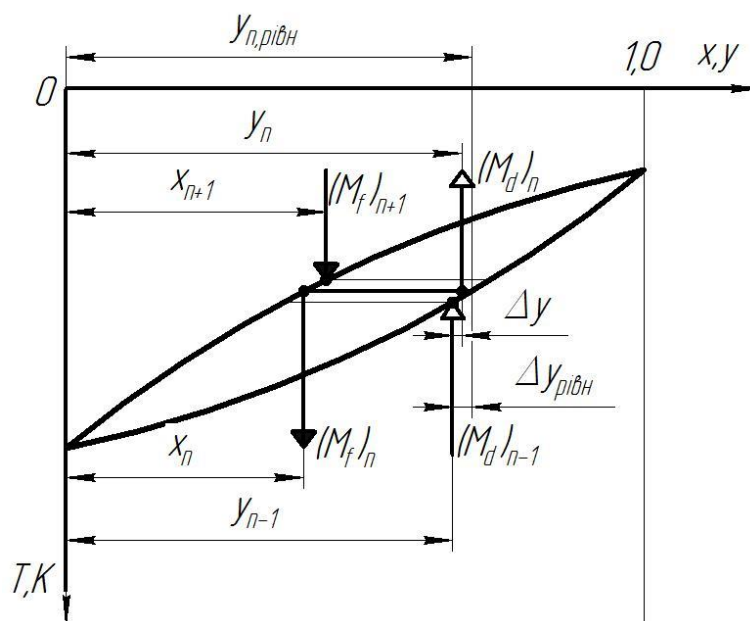


Рисунок 6.24 – Зміна концентрації НКК на реальній тарілці

На основі цього рисунка можна записати вираз для коефіцієнта ефективності n -ої тарілки, що має назву *коефіцієнта Мерфі*

$$\bar{E}_n = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_{n,\text{рівн}} - y_{n-1}} \quad (6.48)$$

або з урахуванням позначення відповідних різниць концентрацій НКК в паровій фазі

$$\bar{E}_n = \frac{\Delta y}{\Delta y_{\text{рівн}}} \quad (6.48)$$

Задаючись експериментальними значеннями коефіцієнта ефективності $\bar{E}_n = 0,3-0,9$ можна в x, y -діаграмі перебудувати графічне визначення та одержувати реальну кількість тарілок, рисунок 6.25.

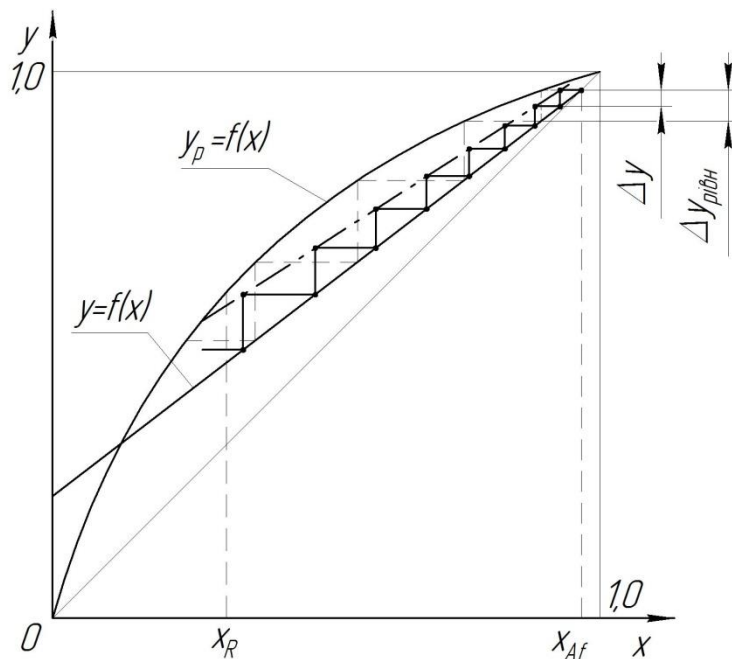


Рисунок 6.25 – Графічне визначення кількості реальних тарілок ректифікаційної колони

Пунктирна лінія між кривою рівноваги та робочою лінією є сімейством точок, що характеризують величини Δy , тобто реальної зміни концентрації НКК в паровому потоці. Побудова подібних ступенів зміни концентрації починається з точки з координатами $y = x_{Af}$, тобто з точки, що лежить на діагоналі. Відрізок, що характеризує величину Δy визначають з урахуванням \bar{E} , тобто $\Delta y = \Delta y_{\text{рівн}} \cdot \bar{E}$, де величина $\Delta y_{\text{рівн}}$ беруть також із побудови діаграми.

Метод Мак-Кеба й Тілле, згаданий вище, допускає сталість теплоти пароутворення по висоті колони, що зі свого боку призводить до сталості по висоті колони витрат рідини та пари, і відповідно – до сталості флегмового відношення та кута нахилу робочої лінії на кожній тарілці.

Запропонований М. Поншоном метод визначення кількості теоретичних тарілок реалізується в діаграмі $h-x-y$, і в цьому разі забезпечується врахування зміни теплоти пароутворення по висоті колони. Однак у разі використання цього методу всі параметри зазначеній діаграмі відповідають одному рівню тиску без урахування газодинамічного опору тарілок по висоті колони. Необхідно відзначити, що і в методі Мак-Кеба й Тілле також відсутнє врахування зміни тиску пари по висоті колони.

Графічне визначення кількості тарілок за методом М. Понсона вимагає розрахунку координат полюса, відносно якого й виконується побудова ступенів зміни концентрації.

Розглянемо довільний переріз колони між двома тарілками, рисунок 6.26, і запишемо такі балансові рівняння:

$$G_1 + g_2 = G_2 + g_1, \quad (6.49 \text{ а})$$

$$G_1 \cdot y_1 + g_2 \cdot x_2 = G_2 \cdot y_2 + g_1 \cdot x_1, \quad (6.49 \text{ б})$$

$$G_1 \cdot h_1'' + g_2 \cdot h_2' = G_2 \cdot h_2'' + g_1 \cdot h_1'. \quad (6.49 \text{ в})$$

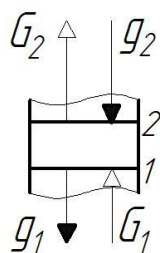


Рисунок 6.26 – Розрахункова схема колони в разі визначення кількості тарілок за методом М. Понсона

Ці рівняння можна записати у іншому вигляді:

$$G_2 - g_2 = G_1 - g_1 = G - g = \text{const}, \quad (6.50 \text{ а})$$

$$G_2 \cdot y_2 - g_2 \cdot x_2 = G_1 \cdot y_1 - g_1 \cdot x_1 = G \cdot y - g \cdot x = \text{const}, \quad (6.50 \text{ б})$$

$$G_2 \cdot h_2'' - g_2 \cdot h_2' = G_1 \cdot h_1'' - g_1 \cdot h_1' = G \cdot h'' - g \cdot h' = \text{const}. \quad (6.50 \text{ в})$$

Відношення сталих величин у рівняннях (6.50) можна розглядати як зведені параметри тепломасообмінних процесів у колоні, а саме:

– зведена концентрація

$$X_p = \frac{G \cdot y - g \cdot x}{G - g}; \quad (6.51)$$

– зведена ентальпія

$$H_p = \frac{G \cdot h'' - g \cdot h'}{G - g}; \quad (6.52)$$

Точка в $h-x-y$ -діаграмі з координатами X_p і H_p називається *полюсом*.

Із рівняння для зведеної концентрації можна одержати розрахунковий вираз для флегмового відношення:

$$(G - g) \cdot X_p = G \cdot y - g \cdot x;$$

$$\Phi = \frac{g}{G} \Rightarrow \Phi = \frac{X_p - y}{X_p - x}. \quad (6.53)$$

Аналогічно з рівняння для зведеної ентальпії

$$\Phi = \frac{H_p - h''}{H_p - h'}. \quad (6.54)$$

На рисунку 6.27 показані відрізки в $h-x-y$ -діаграмі, що характеризують зведені параметри та флегмове відношення.

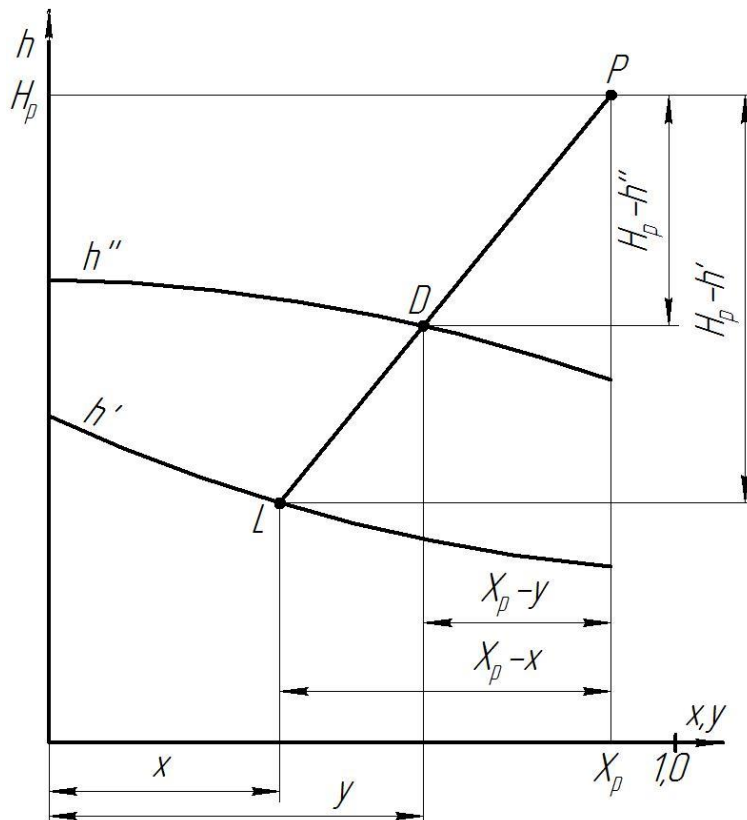


Рисунок 6.27 – Графічна інтерпретація флегмового відношення

Рівняння (6.53) і (6.54) є умовою проходження прямої, що має назву полюсний промінь (лінія $P-D-L$ на рисунку 6.27), через три точки з координатами $(x; h')$, $(y; h'')$ і $(X_p; H_p)$.

З подібності трикутників, у яких гіпотенузою є полюсна лінія, виходить

$$\Phi = \frac{\overline{PD}}{PL}.$$

Отже, флегмове відношення визначається діленням полюсного променя на перетині з лініями кипіння та концентрації. Напрямок полюсної лінії під іншим кутом показує інше значення флегмового відношення, що підтверджує врахування змінності теплоті фазового переходу ($h'' - h'$) по висоті колони.

У разі конкретних розрахунків кількості тарілок необхідно скласти рівняння для визначення координат полюсу й виконати визначені графічні побудови. Як приклад розглянемо застосування цього методу для верхньої колони.

Для відгінної секції на базі схеми (рис. 6.22 а) та рівнянь (6.28) можна записати

$$G - g = -K, \quad (6.55 \text{ а})$$

$$G \cdot y - g \cdot x = -K \cdot y_K, \quad (6.55 \text{ б})$$

$$G \cdot h'' - g \cdot h' = -K \cdot h_K'' + \dot{Q}_B \quad (6.55 \text{ в})$$

Для координат полюсу відгінної секції одержуємо

$$(X_P)_{BC} = \frac{G \cdot y - g \cdot x}{G - g} = \frac{(-K \cdot y_K)}{(-K)} = y_K, \quad (6.56)$$

$$(H_P)_{BC} = \frac{G \cdot h'' - g \cdot h'}{G - g} = \frac{\dot{Q}_B - K \cdot h_K''}{(-K)} = h_K'' - \frac{\dot{Q}_B}{K}. \quad (6.57)$$

Необхідно відзначити, що величина $(H_P)_{BC}$ має від'ємне значення, відносно початку координат.

Для зміцнювальної секції використовують схему на рисунку 6.23 а та рівняння (6.37)

$$G - g = A - A_f, \quad (6.58 \text{ а})$$

$$G \cdot y - g \cdot x = A \cdot y_A - A_f \cdot x_{Af}, \quad (6.58 \text{ б})$$

$$G \cdot h'' - g \cdot h' = A \cdot h_A'' - A_f \cdot h_{Af}'. \quad (6.58 \text{ в})$$

Із цих рівнянь одержуємо

$$(X_P)_{3C} = \frac{A \cdot y_A - A_f \cdot x_{Af}}{A - A_f} = y_A, \text{ (при } y_A = x_{Af} \text{)} \quad (6.59)$$

$$(H_P)_{3C} = \frac{A \cdot h_A'' - A_f \cdot h_{Af}'}{A - A_f}. \quad (6.60)$$

Графічна побудова ізотерм полюсних ліній і визначення кількості теоретичних тарілок для верхньої колони зображені на рисунку 6.28.

Для побудови ізотерм в області насичення між лініями кипіння та конденсації у $h-x-y$ -діаграмі, цю діаграму доповнюють ділянкою з координатами $T-x-y$, як це було показано на рисунку 6.4.

Через нерозривність процесів у відгінній та зміцнювальній секціях колони спільна полюсна лінія проходить через точки $P_1 = P_{BC}$ і $P_2 = P_{3C}$ з координатами, що визначаються рівняннями (6.56), (6.57) і (6.59), (6.60).

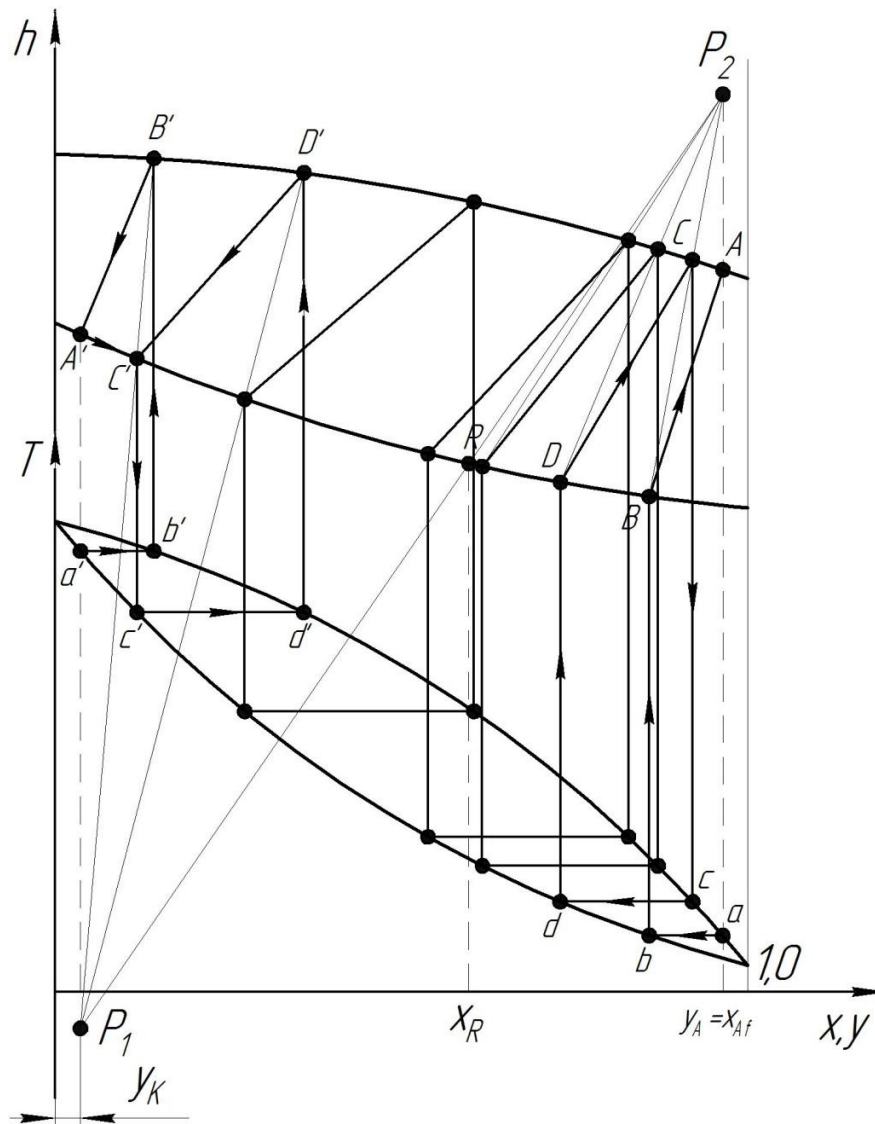


Рисунок 6.28 – Побудова ізотерм і полюсних ліній для визначення кількості тарілок верхньої колони

Послідовність цієї побудови така:

- 1) на основі числових значень x , y_p , T , h' , h'' для бінарної суміші за тиску у верхній колоні [40] будують лінії кипіння та конденсації для обох ділянок діаграми;
- 2) проводять лінії необхідних концентрацій за НКК, тобто $y_A = x_{Af} = \text{const}$ і $y_K = \text{const}$;
- 3) за значеннями координат $(H_P)_{BC}$ і $(H_P)_{3C}$ визначають положення точок P_1 і P_2 і з'єднують їх спільною полюсною лінією;
- 4) на перетині спільної полюсної лінії та лінії кипіння для ентальпійної частини діаграми знаходять значення концентрації, що відповідає концентрації кубової рідини x_R (точка R);
- 5) на перетині вертикалі з полюса P_2 знаходять точки A і a та виконують побудову ізотерми $a-b$ в нижній частині діаграми. Із точки « b » проводять вертикаль до перетину з лінією кипіння у верхній частині (ентальпійній) діаграми, точка B ;
- 6) будують ізотерму $B-A$ і проводять полюсну лінію P_2-B . На перетині цієї полюсної лінії з лінією конденсації визначаємо точку C ;
- 7) із точки C опускають вертикаль і на перетині цієї лінії з лінією конденсації в нижній частині діаграми визначають точку c та будують ізотерму $c-d$;
- 8) проводять вертикальну лінію $d-D$ та будують ізотерму $D-C$ в області насичення верхньої частини діаграми;
- 9) через точку D і полюс P_2 проводять полюсну лінію, знаходимо точку E і продовжують побудову наступних ізотерм. Побудову завершують після перетину ізотерми у верхній частині діаграми спільної полюсної лінії. Кількість теоретичних тарілок відповідає кількості побудованих ізотерм для зміцнювальної секції верхньої колони, що розглядається.

Для відгінної секції побудова ізотерм і полюсних ліній є аналогічною послідовності, викладеній вище для зміцнювальної секції. Із точки « a » проводимо ізотерму $a'-b'$, з точки « b' » проводимо вертикаль $b'-B'$ та будуємо ізотерму у верхній частині діаграми. Після з'єднання полюсною лінією точок P_1 і B' знаходять положення точки C' на лінії кипіння у верхній частині діаграми. Далі за вертикаллю знаходять точку c' та продовжують подальшу побудову ізотерм і полюсних ліній.

На рисунку 6.28 побудова для відгінної секції не показана до кінця, щоб не захащувати докладну побудову для зміцнювальної секції.

Використання методу М. Понсона для розрахунку кількості теоретичних тарілок у нижній колоні майже подібне до побудови для зміцнювальної секції верхньої колони. У цьому разі координати полюса обчислюють за такими рівняннями:

$$(X_P)_{HK} = \frac{G \cdot y - g \cdot x}{G - g} = \frac{A_f \cdot x_{Af}}{A_f} = x_{Af}, \quad (6.61)$$

$$(H_P)_{HK} = \frac{G \cdot h'' - g \cdot h'}{G - g} = \frac{A_f \cdot h'_{Af} - \dot{Q}_K}{A_f} = h'_{Af} - \frac{\dot{Q}_K}{A_f}. \quad (6.62)$$

Кількість теоретичних тарілок для розділення ідеальної бінарної суміші можна визначити також за аналітичними залежностями. Найбільш простою є формула Фенске

$$n_T = \ln \frac{x_{Af} \cdot (1 - x_R)}{x_R \cdot (1 - x_{Af})} / \ln \alpha_{II}, \quad (6.63)$$

де $\alpha_{II} = \frac{(P_{HKK})_{sat}}{(P_{BKK})_{sat}}$ – коефіцієнт розділення (див. розділ 6.2).

За цією залежністю визначають мінімальну кількість тарілок, тому що робоча лінія співпадає з діагоналлю в координатах $x - y$ і найбільш віддалена від рівноважної лінії.

Визначення кількості теоретичних тарілок аналітичним методом необхідно застосовувати під час розділення надрозбавлених розчинів ($x \rightarrow 0$) або під час одержання надчистих продуктів розділення ($x \rightarrow 1$). У цьому разі графічні способи розрахунку не мають достатньої точності та не можуть застосовуватися.

Більш точні аналітичні залежності враховують кутові коефіцієнти прямолінійних ділянок рівноважної лінії в зонах діаграми, де $x \rightarrow 0$ або $x \rightarrow 1$.

Під час розрахунків n_T за допомогою сучасних розрахункових комплексів математична модель процесу розділення доповнюється врахуванням гідрогазодинамічних умов роботи тарілок по висоті колони та деякими іншими конструктивними й технологічними умовами.

Графічні та аналітичні методи розрахунку процесу розділення потрійної суміші $O_2 - Ar - N_2$ наведені в роботах [40, 43] та використовуються для розрахунку аргонних колон повітроділювальних установок.

6.7 Контрольні запитання та завдання до розділу 6

1. Надайте характеристику різних методів розділення газових сумішей.
2. Надайте термодинамічне пояснення фазової рівноваги в розчинах.
3. Якими параметрами характеризується рушійна сила масообмінних процесів?
4. Сформулюйте та поясніть закони Дальтона й Рауля для ідеальних розчинів.
5. Поясніть використання таких діаграм:
 - $x - y$;
 - $T - x - y$;
 - $h - x - y$.
6. Поясніть зображення процесу дроселювання в діаграмі $h - x - y$.

7. Поясніть використання номограми $T - p - h - x - y$ під час розрахунків ректифікаційних колон.
8. Поясніть, як реалізується процес ректифікації бінарної суміші $N_2 + O_2$?
9. Поясніть відмінність роботи ректифікаційних колон для одержання НКК від колон для одержання ВКК.
10. Навіщо в схемі зведеної ректифікаційної колони застосовують конденсатор-випарник?
11. Складіть балансові рівняння:
 - для верхньої колони в цілому;
 - для відгінної секції;
 - для зміцнювальної секції.
12. Розкажіть алгоритм розрахунку кількості тарілок за методом Мак-Кеба й Тіллі.
13. Сформулюйте переваги методу М. Понсона порівняно з методом Мак-Кеба й Тіллі.
14. Як уточнюють розрахунок кількості тарілок у ректифікаційних колонах?

7 ЦИКЛИ ГАЗОВИХ КРІОГЕННИХ МАШИН

7.1 Загальні відомості

Розвиток експериментальних досліджень у різних сферах науки та техніки за кріогенних рівнів температур викликало розроблення й реалізацію кріогенних систем як технічних комплексів компактної машинної конфігурації для охолодження або зріджування основних кріогенних речовин (азот, водень, гелій) за малих або мікропродуктивностях за величиною \dot{Q}_x або G_f . Такі пристрої у свій час одержали назву *газові холодильні машини* та завдяки їх функціонуванню в діапазоні кріогенних температур до них застосовують термінологію «*кріогенні газові машини*» (КГМ). Головна тенденція розроблення та вдосконалення КГМ спрямована на їх спільне функціонування з мікрокріогенними системами, що мають більш високу енергетичну досконалість, та забезпеченням тривалого ресурсу роботи в режимі без обслуговування.

Існує три принципово відмінні типи КГМ, що працюють:

- за оберненим циклом Стірлінга (циклом Аккерета – Келлера), що реалізований у машині «Філіпс» та запропонований Келлером та Йонкерсом [49];

- за циклом Джоуля з регенерацією тепла, що реалізований у машині Мак-Магона – Джиффорда [48, 50];

- під час суміщення прямого та оберненого циклу Стірлінга, що реалізовано в машині Вюлемье – Таконіса [49, 51].

Робочі процеси та конструкції КГМ значно складніші, ніж у кріогенних системах, що працюють за звичайними дросельними, детандерними та комбінованими циклами.

У робочих об'ємах таких машин послідовно відбуваються процеси стиснення та розширення, розподілений у часі теплообмін за змінної маси, тиску та температури.

Серед усіх КГМ машини «Філіпс» мають найбільші показники енергоефективності та відносної маси. Так, наприклад, за умови забезпечення температури 20–30 K відносна маса машини «Філіпс» становить близько 0,5 кг/Вт. КГМ виготовляють в одно- та багатоступеневому виконанні. Останні зазвичай застосовують для попереднього охолодження в гелієвих рефрижераторах та кріозріджувачах.

Робочий процес, конструкції та методи розрахунку всіх перерахованих КГМ викладені в роботах [47, 51].

Необхідно також зазначити, що робоче тіло в КГМ не піддається фазовим перетворенням та знаходиться в газоподібному стані. Для одержання рідкої фази кріоагенту машину доповнюють кріомодулем із дроселюванням та сепарацією рідини перед її відправленням споживачеві.

7.2 Прямий та обернений цикли Р. Стірлінга

Як було вказано вище в кріогенних газових машинах реалізують обернений цикл Стірлінга або суміщають прямий та обернений цикли. На рисунку 7.1 подані у p, v - і T, s -діаграмах прямий цикл Стірлінга для ідеального

теплового двигуна та обернений для ідеальної холодильної (криогенної) машини.

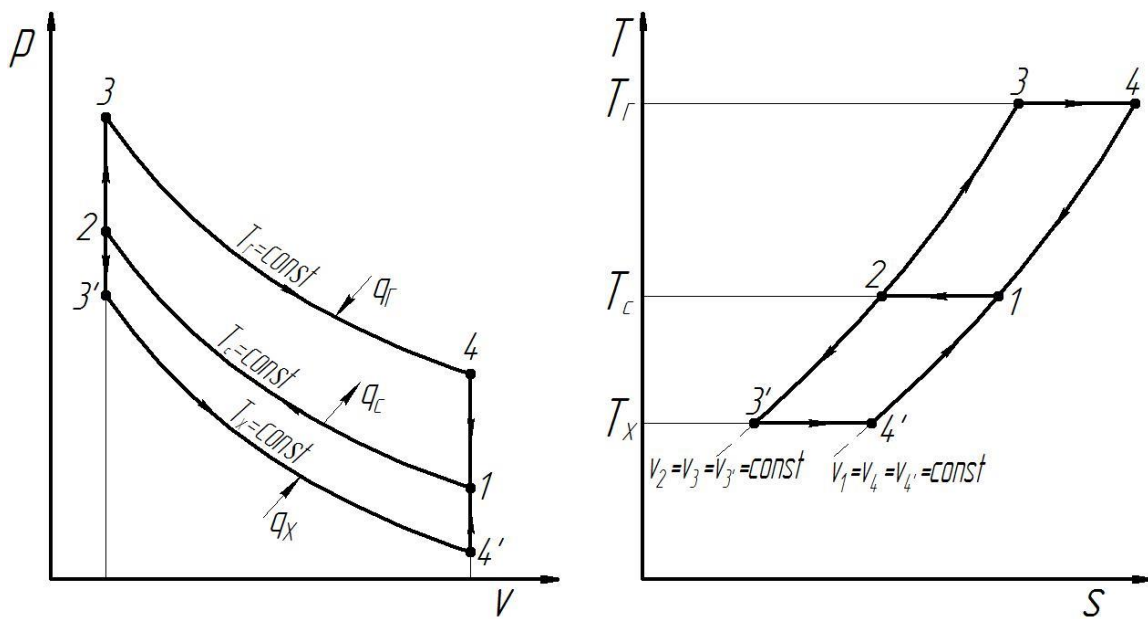


Рисунок 7.1 – Цикл Стірлінга:

1-2-3-4 – для теплового двигуна; *1-2-3'-4'* – для холодильної (криогенної) машини

Прямий зворотний цикл здійснюється між двома джерелами теплоти в ізотермічних умовах у процесах *3-4* з $T_g = \text{const}$ та *1-2* з $T_c = \text{const}$. Тут T_g – температура гарячого джерела (для ідеального теплообміну вона також є температурою робочого тіла в процесі його розширення *3-4*), а T_c – температура середовища, якій передається теплота в процесі стиснення робочого тіла *1-2*. Замикання циклу відбувається за рахунок ізохорних процесів стиснення *2-3* та розширення *4-1*. Як виходить з p, v -діаграми, питома робота ідеального теплового двигуна характеризується еквівалентною площею *1-2-3-4-1*.

Обернений зворотний цикл здійснюється в ізотермічних умовах із низькотемпературним (холодним) джерелом теплоти в процесі *3'-4'* за температури $T_x = \text{const}$ та середовищем, куди відводиться тепло, процес *1-2* за температури $T_c = \text{const}$. На відміну від дросельних і детандерних циклів, що були розглянуті раніше, крім ізотермічних процесів стиснення *1-2* та розширення *3'-4'* повинні бути реалізовані ізохорні процеси стиснення *4'-1* і розширення *2-3'*. Конструктивне рішення для реалізації ізохорних процесів й є основною відмінністю різних типів КГМ.

Питома робота від зовнішнього джерела механічної роботи, необхідна для реалізації оберненого циклу характеризується у p, v -діаграмі площею *1-2-3'-4'-1*.

Реалізація суміщення прямого та оберненого циклів Стірлінга дозволяє термотрансформувати теплоту від рівня T_x до рівня T_c за рахунок енергії у формі теплоти, що підводиться від гарячого джерела за температури T_g , тобто реалізувати режим роботи тепловикористовувальної холодильної машини, наприклад, за схемою Вюлемье – Таконіса.

Параметри енергетичних перетворень для прямого та оберненого циклу Стірлінга подані у вигляді наведених нижче виразів:

Прямий цикл

Питоме теплове навантаження, підведене до робочого тіла в процесі 3-4 за $T_G = \text{const}$

$$q_G = T_G (s_4 - s_3).$$

Питоме теплове навантаження, відведене від робочого тіла в процесі 1-2 за $T_C = \text{const}$

$$q_C = T_C (s_1 - s_2).$$

Питома робота циклу, передана зовнішньому споживачеві

$$l_{\text{ц}} = q_G - q_C.$$

Коефіцієнт перетворення:
– дійсного циклу

$$\text{COP} = l_{\text{ц}} / q_G;$$

– ідеального циклу

$$\text{COP}_{\text{іо}} = \frac{l_{\text{ц}}}{q_G} = \frac{q_G - q_C}{q_G} = \frac{T_G - T_C}{T_G}$$

за умови $s_4 - s_3 = s_1 - s_2$.

Питома робота процесу розширення ідеального газу за $T_G = \text{const}$

$$l_{3-4} = RT_G \ln \left(\frac{v_3}{v_4} \right) = RT_G \ln \left(\frac{v_1}{v_2} \right).$$

Для випадку, коли робочим тілом є газ Ван-дер-Ваальса з коефіцієнтами a і b

Обернений цикл

Питоме теплове навантаження, підведене до робочого тіла в процесі 4'-3' за $T_X = \text{const}$ (питома холодопродуктивність)

$$q_X = T_X (s_{4'} - s_{3'}).$$

Питоме теплове навантаження, відведене від робочого тіла в процесі 1-2 за $T_C = \text{const}$

$$q_C = T_C (s_1 - s_2).$$

Питома робота циклу, підведена до робочого тіла від зовнішнього джерела роботи

$$l_{\text{ц}} = q_C - q_X.$$

Коефіцієнт перетворення:
– дійсного циклу

$$\text{COP} = q_X / l_{\text{ц}};$$

– ідеального циклу

$$\text{COP}_{\text{іо}} = \frac{q_X}{l_{\text{ц}}} = \frac{q_X}{q_C - q_X} = \frac{T_X}{T_C - T_X}$$

за умови $s_{4'} - s_{3'} = s_1 - s_2$.

Питома робота процесу розширення ідеального газу за $T_X = \text{const}$

$$l_{3'-4'} = RT_X \ln \left(\frac{v_{4'}}{v_{3'}} \right) = RT_X \ln \left(\frac{v_1}{v_2} \right).$$

$$l_{3-4} = RT_G \ln \left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b} \right) - a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right). \quad l_{3'-4'} = RT_X \ln \left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b} \right) - a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right).$$

Питома робота процесу стиснення ідеального газу за $T_C = \text{const}$

$$l_{1-2} = RT_C \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right). \quad l_{1-2} = RT_C \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right).$$

У разі, коли робочим тілом є газ Ван-дер-Ваальса з коефіцієнтами a і b

$$l_{1-2} = RT_C \ln \left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b} \right) - a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right). \quad l_{1-2} = RT_C \ln \left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b} \right) - a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right).$$

Для ізотермічних процесів можна також записати:

$$q_G = RT_G \ln \left(\frac{v_1}{v_2} \right), \text{ або} \quad q_X = RT_X \ln \left(\frac{v_1}{v_2} \right), \text{ або}$$

$$q_G = RT_G \ln \left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b} \right); \quad q_X = RT_X \ln \left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b} \right);$$

$$q_C = RT_C \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right), \text{ або} \quad q_C = RT_C \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right), \text{ або}$$

$$q_C = RT_C \ln \left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b} \right). \quad q_C = RT_C \ln \left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b} \right).$$

Подані рівняння використовують під час розрахунків КГМ, що працюють за оберненим циклом Стірлінга або за суміщенням прямого та оберненого циклів. Використання рівняння Ван-дер-Ваальса є достатньо коректним, тому що в машинах «Філіпс» та Вюлемьє-Таконіса стискуваність кріоагентів є незначною через підтримання тисків, що не перевищують 30–40 *бар*. Точніші результати одержують під час використання в розрахункових моделях програмних комплексів, наприклад, ANSYS CFX.

7.3 Схеми реалізації циклу Стірлінга у двоциліндровій машині

Ілюстрація специфіки в організації робочого процесу для циклу Стірлінга подана на рисунку 7.2. Схема містить два циліндро-поршневі вузли, розділені теплообмінним апаратом (регенератором). Привід поршнів може бути будь-якого типу, безумовно, найбільш ефективним є привід лінійного типу як для режиму двигуна, так і для режиму перетворення механічної роботи, наприклад, на електричну енергію.

Підведення та відведення теплоти до робочої речовини реалізується через стінки циліндрів без розгляду конструктивного рішення для цих процесів.

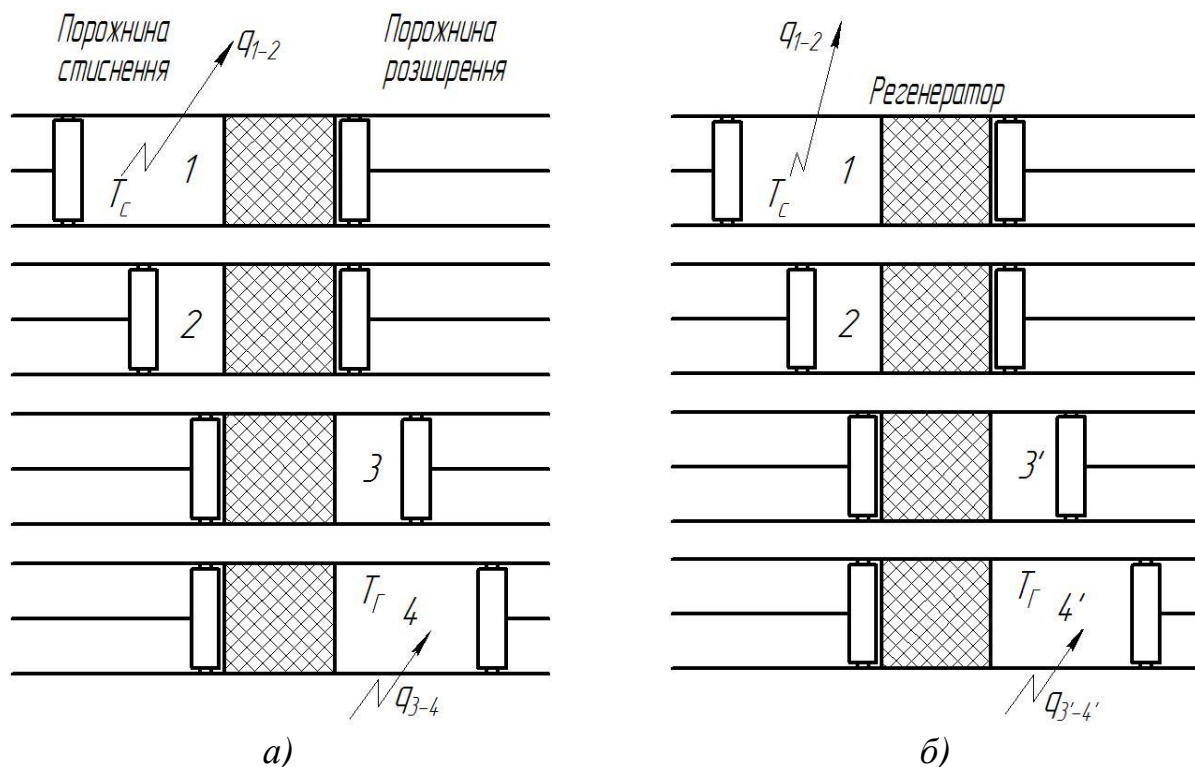


Рисунок 7.2 – Послідовність станів робочого тіла за умов реалізації прямого (а) та оберненого (б) циклу Стірлінга

Розглянемо послідовність процесів згідно зі схемою на рисунку 7.2, а для прямого циклу Стірлінга. Відповідно до цієї схеми в циліндрі протилежно розміщені два поршні. Порожнина циліндра між цими поршнями розділена регенератором. Регенератор являє собою металеву насадку з великою питомою поверхнею, що має здатність по чергово поглинати або відводити теплоту в ізохорних процесах.

Між регенератором і поршнями упродовж циклу утворюються дві порожнини: одна з високою температурою, T_G , за рахунок підведення теплоти, а інша – з температурою середовища, T_C , до якого відводиться тепло. Перша порожнина є порожниною розширення за $T_G = \text{const}$, а друга – порожниною стиснення за $T_C = \text{const}$.

Для ідеального циклу задаються умовою, що матеріал насадки має нульову теплопровідність у поздовжньому напрямку, рух поршнів відбувається без тертя та без перетікань робочого тіла назовні.

Розглянемо послідовність процесів прямого циклу Стірлінга відповідно до схеми (рис. 7.2, а). Для початку циклу оберемо стан робочого тіла, що характеризується точкою 1. Такому початку буде відповідати позиція циліндро-поршневої групи у верхній частині схеми рисунка 7.2, а. Поршень у порожнині стиснення знаходиться на максимальному віддаленні від стінки регенератора, у так званій нижній мертвій точці, а поршень у порожнині розширення – біля торцевої поверхні регенератора, у верхній мертвій точці.

У такому положенні все робоче тіло знаходиться в порожнині стиснення, його об'єм максимальний, а тиск і температура відповідають стану точки 1 на діаграмі рисунка 7.1.

Під час процесу стиснення 1-2 лівий поршень рухається в напрямку до верхньої мертвої точки, а правий поршень у порожнині розширення залишається нерухомим. Робоче тіло стискається в порожнині стиснення і тиск його збільшується до рівня p_2 . Водночас температура залишається сталою $T_2 = T_1$ за рахунок відведення теплового потоку до зовнішнього середовища, і для ідеального циклу такою, що дорівнює T_C , тобто $T_1 = T_2 = T_C$. На рисунку 7.2 показано величину q_{1-2} , відведену від 1 кг робочого тіла в процесі 1-2.

Далі відбувається перехід до положення поршнів із позиції 2 до позиції 3. Під час здійснення процесу 2-3 обидва поршні рухаються одночасно, водночас об'єм між ними залишається сталим. Унаслідок цього робоче тіло, проходячи через пористу насадку регенератора, переходить із порожнини стиснення до порожнини розширення.

У разі проходження газу через насадку регенератора температура газу підвищується за рахунок сприймання теплоти від насадки від T_2 до T_3 , що також спричиняє підвищення тиску від p_2 до p_3 у цьому ізохорному процесі. Положення поршнів у кінці процесу 2-3 показане на третій позиції варіанта схеми, що розглядається.

У процесі розширення газу (процес 3-4) правий поршень продовжує рухатися від регенератора в напрямку власної нижньої мертвої точки, а лівий поршень порожнини стиснення залишається нерухомим біля стінки регенератора. Збільшення об'єму між регенератором і лівим поршнем призводить до зменшення тиску газу в порожнині розширення $p_4 < p_3$, але температура газу водночас залишається сталою $T_4 = T_3 = T_H$ за рахунок підведення теплоти до газу від гарячого джерела, q_{3-4} .

Процес, що замикає цикл, 4-1, який реалізується під час переходу положення поршнів із позиції 4 до позиції 1. Під час цього переходу поршні рухаються одночасно так, щоб повернути робоче тіло за сталого об'єму через насадку регенератора з порожнини розширення в порожнину стиснення.

Під час проходження газу через насадку регенератора теплота від робочого тіла передається матеріалу насадки та внаслідок цього температура газу зменшується від T_4 до T_1 . Теплота, що передається в цьому процесі, зберігається в насадці та передається газу в процесі 2-3 наступного циклу.

Аналогічний опис процесів оберненого термодинамічного циклу Стірлінга можна виконати за позиціями на рисунку 7.2, б. Відмінність буде полягати в рівнях температур та тисків у вузлових точках. Принциповим також є те, що тепловий потік у процесі розширення підводиться від холодного джерела з температурою T_X , такою що дорівнює T_3 і T_4 . Теплота процесу стиснення, зі свого боку, передається навколишньому середовищу з температурою T_C , що й забезпечує ізотермічність цього процесу 1-2.

У разі реалізації прямого циклу Стірлінга робота розширення, що передається механізму руху через правий поршень, домінує над роботою стиснення, і пристрій функціонує як тепловий двигун.

Для оберненого циклу Стірлінга має місце обернене співвідношення, коли роботи розширення недостатньо для здійснення роботи стиснення, тому

механізм руху обов'язково доповнюється приводним двигуном, як це має місце в компресорних холодильних машинах і криогенних установках.

Отже, будь-який цикл Стірлінга здійснюється в одному об'ємі газу, який по чергово приєднують до теплових джерел, що мають різні температури.

На практиці в машинах за циклом Стірлінга переривистий рух поршнів замінюється безперервним (гармонічним) у разі використання в механізмі руху кривошипно-шатунного механізму.

Під час використання лінійного приводу поршнів з електронно-програмним регулюванням руху можливе переміщення поршнів із фазою зупинки.

Для реалізації необхідної зміни об'ємів робочих порожнин у машині з суміщенням прямого та оберненого циклів, кінематична схема з гармонічним рухом поршнів має дворядне конструктивне виконання на основі загального механізму руху.

Через конструктивну складність двопоршневих машин, що працюють за прямим або оберненим циклом Стірлінга практичне застосування одержали машини витиснувального типу [47, 51]. У цьому разі машина містить одну робочу порожнину, у якій відбувається по чергове стиснення або розширення газу за відповідного перештовхування робочого об'єму газу через теплообмінний вузол за допомогою витискувального поршня.

На рисунку 7.3 подано основні три схеми машин Стірлінга з витиснувальним і робочим поршнем.

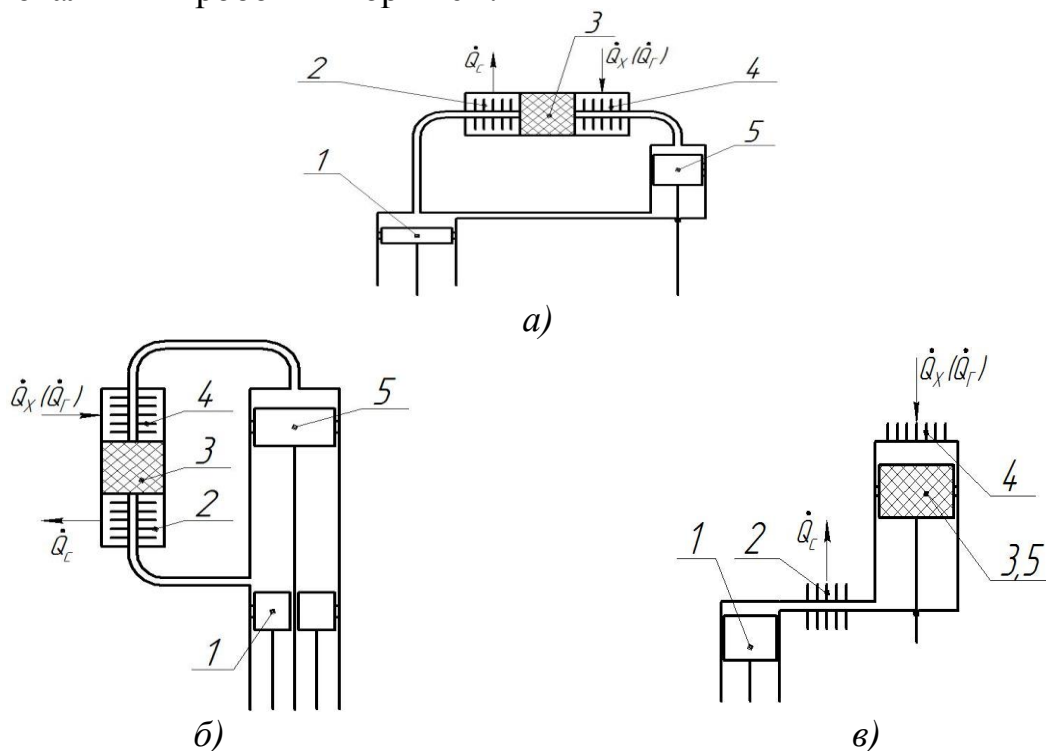


Рисунок 7.3 – Машини Стірлінга витискувального типу:

- a) з одним робочим поршнем і поршнем-витискувачем у різних циліндрах;
- б) з одним робочим поршнем і поршнем-витискувачем, розміщеними співвісно;
- в) з одним робочим поршнем і регенератором-витискувачем

Умовні позначення на рисунку 7.3: 1 – «компресорний» або робочий поршень; 2 – теплообмінник відведення теплоти в процесі стиснення (\dot{Q}_c); 3 – регенератор; 4 – теплообмінник підведення теплоти в процесах розширення

(\dot{Q}_r – у прямому циклі і \dot{Q}_x – в оберненому циклі); 5 – «детандерний» поршень або витискувач.

Основна відмінність між робочим поршнем і витискувачем полягає в тому, що робочий поршень містить газонепроникне (теоретично) ущільнення. Тому без урахування гідравлічного опору тиск робочого тіла над та під витискувачем однаковий, та в разі зворотно-поступального руху витискувач не виконує роботи над газом, а лише перештовхує газ з однієї порожнини до іншої.

У машині за варіантом «в» витискувач виготовляють частково або повністю з порожнистої металевої насадки. У цьому разі він сам є регенеративним теплообмінником та має назву регенеративного витискувача.

Теоретично для приводу витискувача не потрібно підводити механічної роботи. У реальній схемі робота від валу машини витрачається на подолання сили тертя та гідравлічного опору в зазорі між витискувачем та циліндром.

Із багатоманітності наявних конструвальних схем та конструктивного виконання газових машин із циклом Стірлінга можна виокремити цікаву конфігурацію з витискувачем [52], що подано на рисунку 7.4.

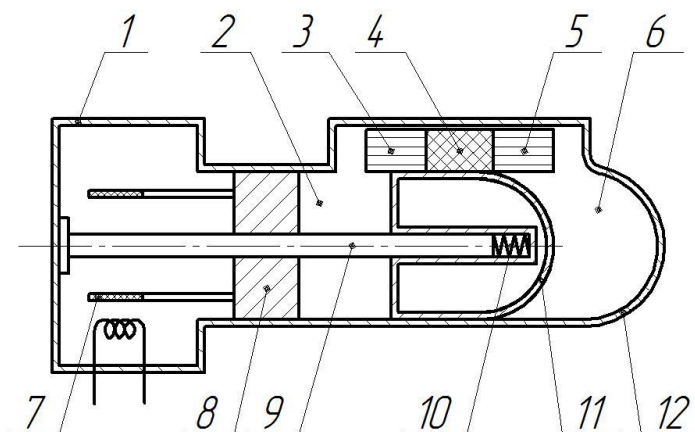


Рисунок 7.4 – Газова холодильна машина з вільним поршнем та лінійним приводом:

- 1, 2, 6 – буферна, компресорна та детандерна порожнини; 3 – холодильник (відведення теплоти стиснення \dot{Q}_c); 4 – регенератор; 5 – теплообмінник навантаження (в режимі холодильної машини – теплообмінник підведення корисної холодопродуктивності); 7 – лінійний електропривід; 8 – робочий поршень; 9 – стрижень витискувача; 10 – пружина; 11 – детандерний поршень (витискувач); 12 – корпус

У наш час також значну увагу приділяють розробленню роторних машин за оберненим циклом Стірлінга [53].

Подані на рисунку 7.1 прямий та обернений цикли Стірлінга – це ідеалізоване термодинамічне подання зворотних процесів, що характеризуються такими припущеннями:

- процеси стиснення та розширення є ізотермічними;
- під час процесів стиснення й розширення вся маса робочого тіла знаходиться у відповідних порожнинах;
- поршні рухаються переривчасто, водночас має місце відсутність гідравлічного опору та механічного тертя;
- для ізохорних процесів передбачена ідеальна регенерація теплоти;

– відсутній мертвий об'єм робочих порожнин.

У реальній машині процеси стиснення й розширення здійснюються не повністю, і тому у p, v -діаграмі необхідно враховувати гармонічний характер руху поршнів та мертві об'єми.

Незважаючи на всі незворотності в робочих процесах машини, що працюють за оберненим циклом Стірлінга (у конфігурації машини «Філіпс») мають високі термодинамічні показники, на які істотно впливають низька металоємність і простота експлуатації. Подібні машини працюють за малих відношень тисків $\pi = 2-2,5$, у разі яких реалізація криогенних установок за звичайними циклами неможлива.

Загальні положення розрахунку циклу Стірлінга для теплового двигуна та криогенної газової машини подані в роботах [47, 50, 51].

7.4 Криогенна газова машина Мак-Магона – Джиффорда

Ця машина працює за оберненим циклом Джоуля з регенерацією тепла. Існує дві модифікації цієї машини: з детандером та з витиснювачем. На рисунку 7.5 подано принципову схему з компресором і детандером, а послідовність процесів у машині – на рисунку 7.6.

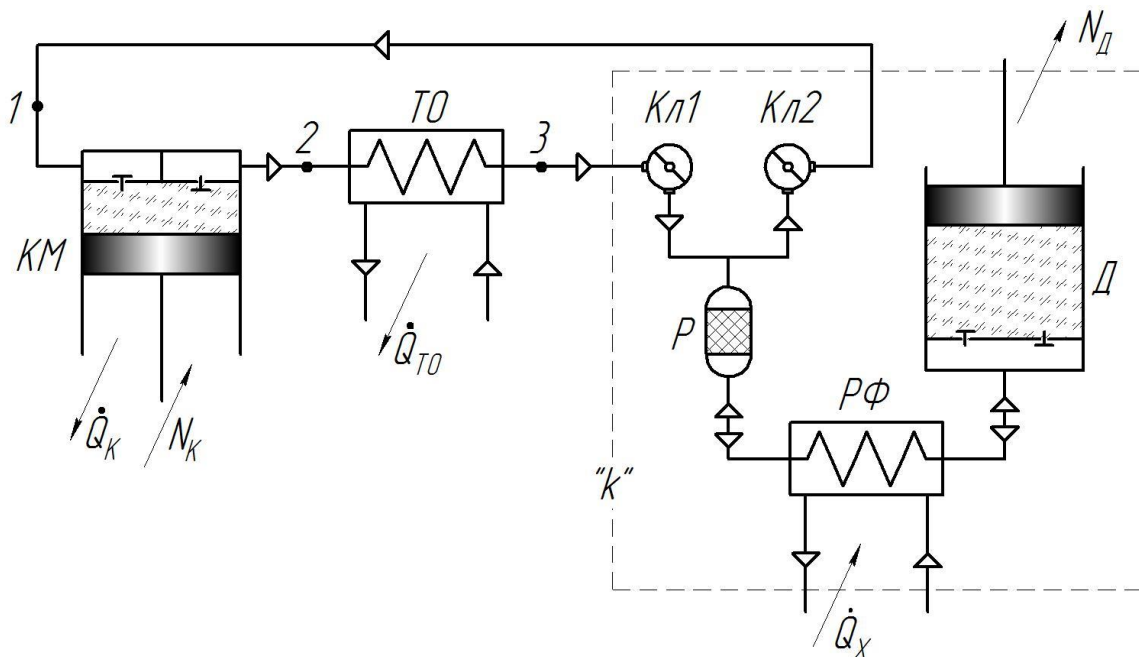


Рисунок 7.5 – Криогенна газова машина Мак-Магона – Джиффорда:
 KM – компресор; TO – теплообмінник; $Kл1, Kл2$ – клапани переключення напрямків потоків;
 P – регенератор; $P\Phi$ – рефрижератор (теплообмінник навантаження на криогенному рівні температур); $Д$ – детандер

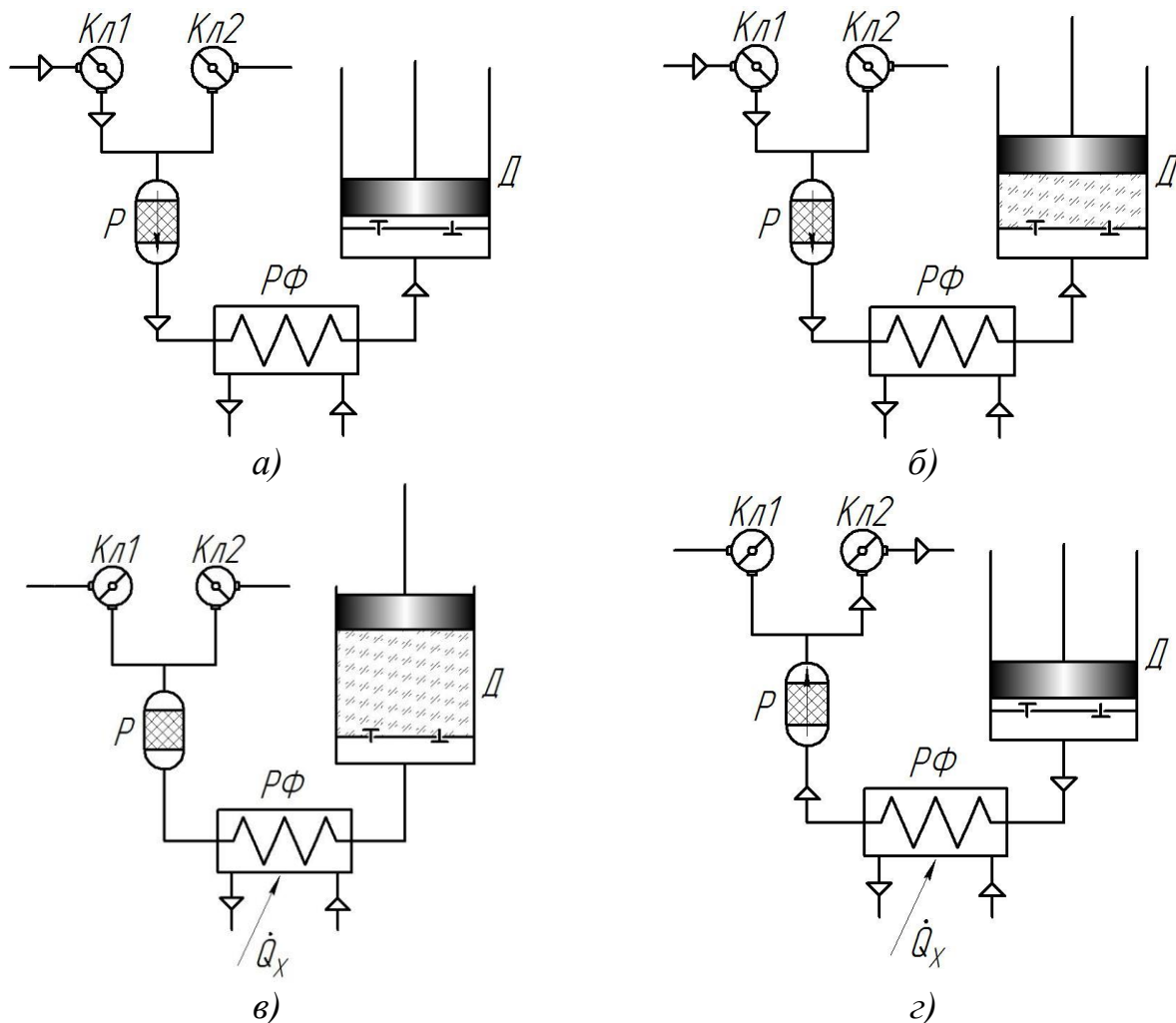


Рисунок 7.6 – Послідовність процесів у криогенній газовій машині Мак-Магона – Джиффорда з детандером:

- а) впускання стиснутого газу через регенератор;
- б) наповнення стиснутим газом частини об'єму циліндра детандера;
- в) розширення газу в детандері при зачинених клапанах;
- г) впускання газу до компресора

Відповідно до рисунка 7.6 у позиції «а» поршень детандера розміщений у нижній мертвій точці. Водночас відкривається впускний клапан стиснутого в компресорі газу, *Кл1*, і регенератор *P* та вся конструкція до поршня детандера заповнюється стиснутим газом із тиском p_1 .

Між позицією «а» та позицією «б» відбувається часткове наповнення циліндра детандера стиснутим газом, поршень у кінці процесу наповнення займає деяке проміжне положення. Газ, що надійшов до циліндру, охолоджений за рахунок його проходження через холодну насадку регенератора. У позиціях «а» і «б» впускний клапан *Кл2* зачинений.

У позиції «в» крайнє верхнє положення поршня детандера, що здійснив роботу з подолання зовнішнього атмосферного тиску з одночасним охолодженням газу в циліндрі під час розширення від p_1 до p_2 . У цьому процесі обидва клапани зачинені, а охолодження газу в циліндрі певною мірою передається газу, що знаходиться в трубній порожнині рефрижератора та в насадці регенератора.

У позиції «г» показано закінчення процесу вихлопу газу після його розширення. У цій позиції випускний клапан $Kл1$ зачинений, а впускний $Kл2$ – відчинений. Холодний газ циліндра проштовхується через рефрижератор і регенератор установки. У рефрижераторі відбувається реалізація корисної холодопродуктивності з незначним нагріванням газу на виході з рефрижератора, та далі в міру проходження газу через регенератор його насадка охолоджується, а газ природно нагрівається до рівня температури всмоктування в компресор. Після фази вихлопу цикл повторюється. Зображення такого циклу у T,s -діаграмі подане на рисунку 7.7.

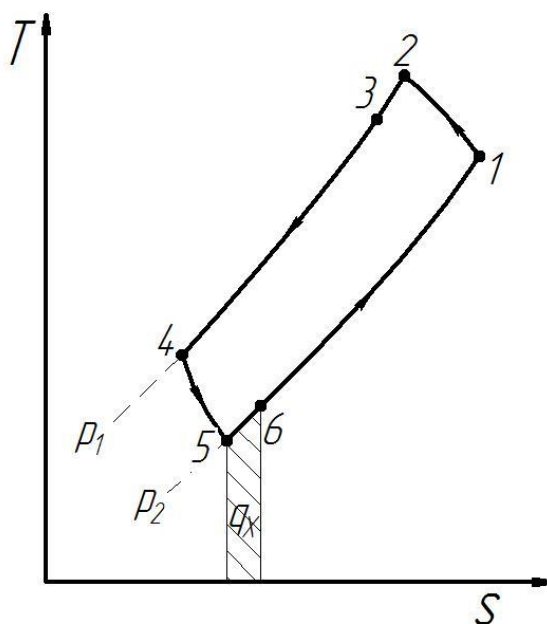


Рисунок 7.7 – Термодинамічні процеси в циклі Мак-Магона – Джиффорда

Завдяки реверсивності процесів у регенераторі на схемі рисунка 7.5 подано лише три стани газу 1, 2, 3. Водночас процес 1-2 характеризує політропне стиснення газу в компресорі, а процес 2-3 – охолодження стиснутого газу в теплообміннику.

У процесах 3-4 і 6-1 відбувається теплообмін між газом і насадкою із розподіленням за часом, процес 4-5 під час розширення газу в детандері, а процес 5-6 характеризує нагрівання газу в рефрижераторі за рахунок сприйняття теплоти від охолоджувального середовища або тіл на криогенному рівні температури $T_x = 0,5(T_6 + T_5)$.

Для частини системи в межах контура «к» на рисунку 7.5 рівняння енергетичного балансу для 1 кг маси робочого газу записують у вигляді

$$q_x - l_d = h_1 - h_3 \quad (7.1)$$

звідки питома масова холодопродуктивність циклу

$$q_x = l_d - (h_3 - h_1) \quad (7.2)$$

де h_3 і h_1 – питома ентальпія газу на виході з теплообмінника й на вході в компресор;

l_D – питома робота детандера.

Енергетичну ефективність циклу оцінюють коефіцієнтом перетворення

$$COP = \frac{q_x}{l_K - l_D},$$

де l_K і l_D – відповідні питомі роботи компресора й детандера.

Як робочу речовину в таких машинах застосовують гелій. У цьому разі можливо досягти температури $T_x = 50 - 60 \text{ K}$.

Розрахунок параметрів такого циклу виконують за звичайними залежностями, викладеними у розділі 4 «Детандерні та комбіновані цикли».

Варіант одноступеневої машини Мак-Магона – Джиффорда з витискувачем, подано на рисунку 7.8.

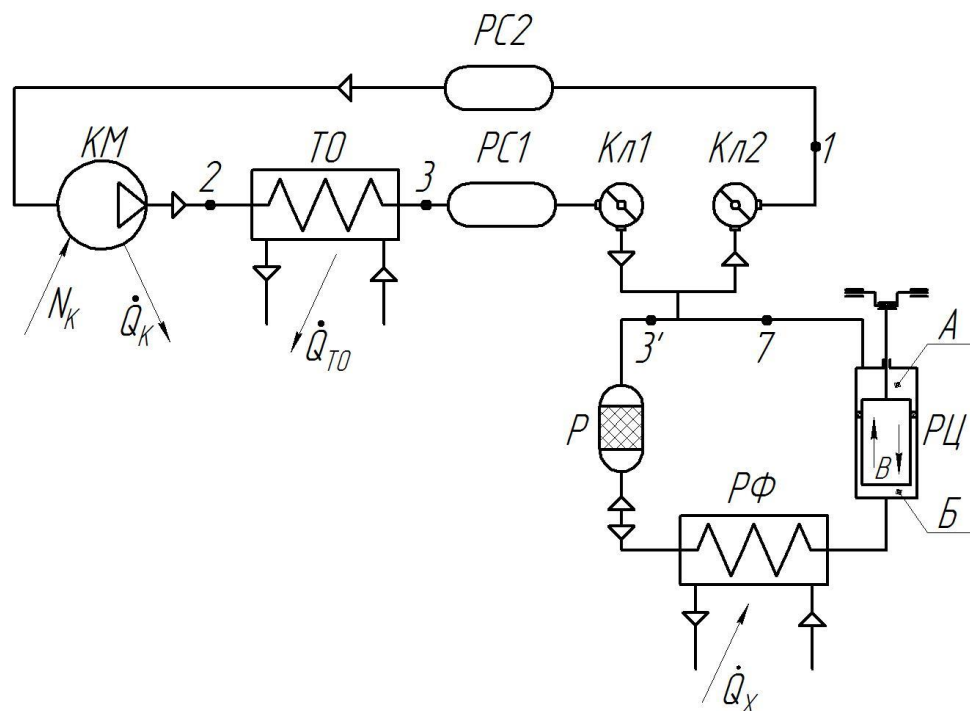


Рисунок 7.8 – Машина Мак-Магона – Джиффорда з витискувачем:
 КМ – компресор; ТО – теплообмінник; РС1, РС2 – ресивери; Кл1, Кл2 – клапан впуску та впуску; Р – регенератор; РФ – рефрижератор; РЦ – робочий циліндр; В – поршень-витискувач; А – тепла порожнина циліндра; Б – холодна порожнина циліндра

Пристрій для підведення корисного навантаження (холодопродуктивності) за кріогенного рівня температури (рефрижератор) зазвичай поєднують конструктивно з регенератором або холодною порожниною циліндра.

На відміну від машини Мак-Магона – Джиффорда з детандером у машині з витискувачем має місце зміна температури газу перед регенератором на фазі впуску (стан точки 3'), що викликане змішуванням газу після компресора й

теплообмінника (стан точки 3) із газом з теплої порожнини циліндра (стан точки 7). На рисунку 7.9 подано процеси в T,s -діаграмі, де вказані стани газу в точках 3 і 7.

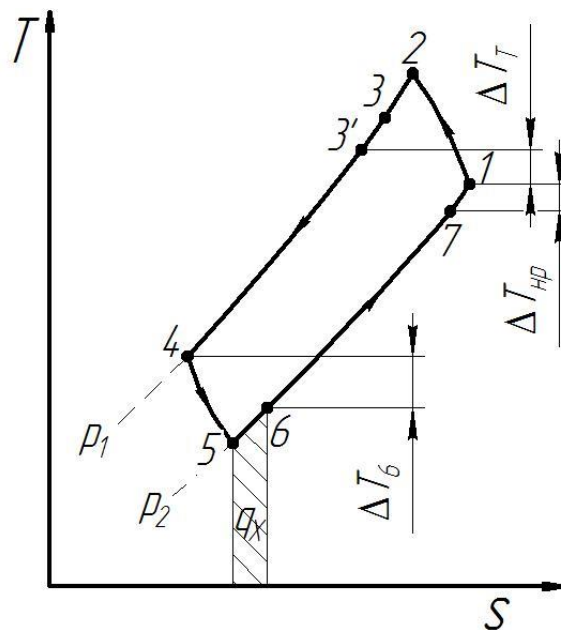


Рисунок 7.9 – Термодинамічні процеси циклу кріогенної газової машини Мак-Магона – Джиффорда з поршнем-витискувачем

Основним елементом машини є зачинений з обох кінців робочий циліндр, усередині якого переміщається поршень-витискувач, що займає приблизно 5/6 довжини циліндра. Об'єми A та B , обмежені кришками циліндра й торцевими поверхнями поршня-витискувача, змінюються від нуля до максимального значення під час переміщення витискувача, причому сумарний об'єм обох порожнин залишається сталим. Обидві порожнини циліндра з'єднані через регенератор, тому газ, що знаходиться в системі, одночасно заповнює обидві порожнини циліндра, регенератор і рефрижератор.

Кріогенератор з витискувачем працює як наведено нижче (з урахуванням позначень станів робочого тіла на рисунку 7.7).

Фаза «підвищення тиску». Коли поршень-витискувач знаходиться в крайньому нижньому положенні ($V_B = 0$), через відкритий впускний клапан $Kл1$ газ заповнює теплу порожнину A , регенератор і рефрижератор. Відбувається зростання тиску від p_2 до p_1 у порожнині A , регенераторі та рефрижераторі. Водночас температура газу у вказаних елементах підвищується від T_1 до T_3 .

Фаза «заповнення газом». У разі відкритого впускного клапану поршень-витискувач рухається вгору, переміщуючи газ із порожнини A до порожнини B . Проходячи регенератор, газ охолоджується (процес 3-4). У зв'язку з охолодженням газу та зменшенням його об'єму через впускний клапан у регенератор надходить додаткова маса газу, ΔG .

Температура газу на вході до регенератора (точка 3'), як було вказано вище, є температурою змішування і в першому наближенні береться такою, що дорівнює $T_{3'} = 0,5(T_3 + T_7)$, де температура в точці 7 задається залежно від значень недорекуперації 5–10 K на теплому кінці регенератора.

Додаткову масу газу, що надходить до регенератора визначають за наближеною залежністю [4]

$$\Delta G \approx \frac{V_{ц} \cdot p_1}{R} \left(\frac{1}{T_6} - \frac{1}{T_3} \right).$$

Фаза «розширення газу». Коли витискувач досягає верхньої мертвої точки, впускний клапан закривається, та після цього відкривається випускний клапан. Відбувається дуже швидке розширення газу в процесі вільного випуску з циліндра, і температура газу зменшується (процес 4-5). Потім при відкритому впускному клапані поршень-витискувач опускається та відбувається завершальна фаза циклу.

Фаза «випуск газу». У разі відкритого клапану $K_{л2}$ та опусканні поршня-витискувача газ із холодної порожнини проштовхується через рефрижератор і регенератор, процеси 5-6 і 6-7 із реалізацією підведення корисної холодопродуктивності, q_x . Після виходу з теплої сторони рефрижератора газ частково спрямовується через клапан $K_{л2}$ у компресор і там стискається, а інша частина газу заповнює теплу порожнину A циліндра. Коли поршень-витискувач досягає нижньої мертвої точки, випускний клапан закривається, а впускний – знову відкривається й цикл повторюється.

Розрахунок параметрів циклу викладено в роботах [47, 51]. Із метою створення більш низьких температур застосовують дво- та триступеневі схеми кріоблока (регенератор і циліндр). Для виробництва невеликої кількості холоду на рівні 7 K застосовують двоступеневу схему. У багатоступеневих схемах зазвичай кривошипно-шатунний механізм приводу витискувача замінюють пневмоприводом з обертовим золотником.

Машини Мак-Магона – Джифффорда застосовують для охолодження й термостатування, а також для зріджування газів за наднизької продуктивності. Реальні конструкції таких машин відрізняються високою надійністю завдяки винятковій простоті конструкції.

7.5 Кріогенна газова машина Вюлем'є – Таконіса

Використання в машині Стірлінга витискного вузла дозволило Р. Вюлем'є (R. Vuilleumier) запатентувати в 1918 році тепловикористовувальну газову холодильну машину, що забезпечує з'єднання прямого та зворотного циклів Стірлінга без проміжного перетворення теплоти гарячого джерела на технічну роботу на валу механізму руху, необхідну для термотрансформації низькопотенційного тепла. У 1951 році К. Таконіс запропонував зміну машини Вюлем'є у вигляді співвісного розміщення витискувачів і штоків в одній температурній зоні.

Теоретично в такій машині в циклі двигуна розвивається потужність, необхідна кріогенній машині залежно від цільового призначення оберненого циклу.

Витоки витискувачів зазвичай пов'язані з колінчастим валом для одночасності руху, але зі зрушенням за фазою. Підведена до витоків робота дуже мала, оскільки вона необхідна лише для подолання внутрішнього тертя в

робочому тілі та механічного тертя рухомих частин.

На рисунку 7.10 наведена схема й діаграма робочого процесу машини Вюлемьє–Таконіса.

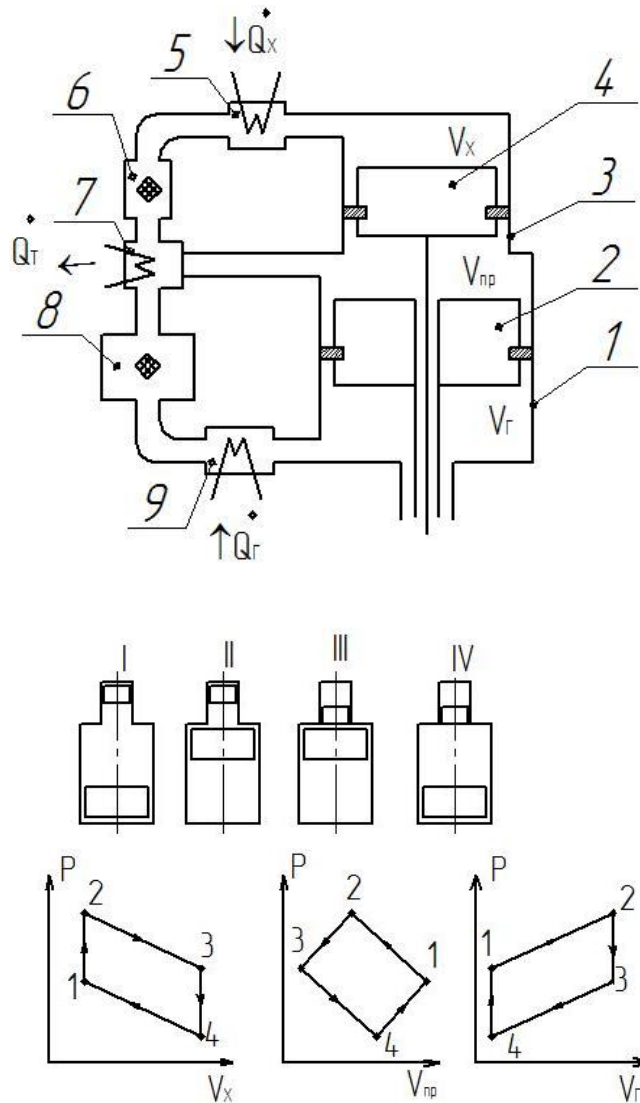


Рисунок 7.10 – Принципова схема й діаграма робочого процесу теплового насоса за циклом Вюлем’є – Таконіса:

- 1 і 3 – теплий і холодний циліндри; 2 і 4 – теплий і холодний витискувачі;
- 5 – теплообмінник навантаження від низькопотенціального джерела теплоти;
- 6 і 8 – регенератори холодного й гарячого циліндрів; 7 – теплообмінник для відведення теплоти; 9 – теплообмінник навантаження від гріючого джерела тепла

Витискувачі 2 і 4 поділяють замкнений об’єм циліндрів на три робочі порожнини змінного об’єму:

- гарячу V_r ;
- проміжну $V_{np} = V_{np}^r + V_{np}^x$;
- холодну V_x .

Дані порожнини гідравлічно пов’язані між собою теплообмінними апаратами та регенераторами. За допомогою теплообмінників 9, 7 і 5 машина пов’язана з джерелами тепла на трьох температурних рівнях.

За зворотно-поступального руху витискувачів у циліндрах сумарний

робочий об'єм і маса газу в машині залишаються сталими впродовж усього циклу. Для простоти розгляду циклу розіб'ємо його на чотири процеси, вважаючи одночасно, що витискувачі рухаються переривчасто.

У фазі *I–II* (процес 1-2) за нерухомого холодного витискувача газ проштовхується теплим витискувачем через регенератор 8 і теплообмінник 9 із проміжного об'єму V_{np} до теплового об'єму V_T . За рахунок підведення тепла до газу в регенераторі та теплообміннику тиск у робочому об'ємі машини підвищується, $p_2 > p_1$.

У фазі *II–III* (процес 2-3) теплий витискувач нерухомий у верхній мертвій точці. Холодний витискач переміщується з верхньої до нижньої мертвої точки й перештовхує газ із проміжної до холодної порожнини. До того, ж у регенераторі 6 газ охолоджується, а в теплообміннику 5 до газу підводиться теплота від низькопотенціального джерела, але сумарний ефект від підведення теплоти \dot{Q}_x і відведення теплоти \dot{Q}_{pez} в регенераторі призводить до зменшення тиску, $p_2 < p_3$.

На завершальній фазі *III–IV* (процес 3-4) за нерухомого холодного витискувача, розміщеного в нижній мертвій точці, газ перештовхується з теплої області V_T до проміжної V_{np} за рахунок переміщення теплового витискача із верхньої мертвої точки до нижньої. Одночасно відбувається подальше зниження тиску в робочому об'ємі машини, $p_4 < p_3$.

На завершальній фазі *IV–I* (процес 4-1) за нерухомого в нижній мертвій точці теплового витискувача газ перештовхується холодним витискачем із холодного об'єму до проміжної порожнини за певного підвищення тиску, $p_1 > p_4$.

Для ідеальних умов функціонування кріогенної машини за схемою Вюлем'є – Таконіса термодинамічний аналіз можна розглядати так (рис. 7.11):

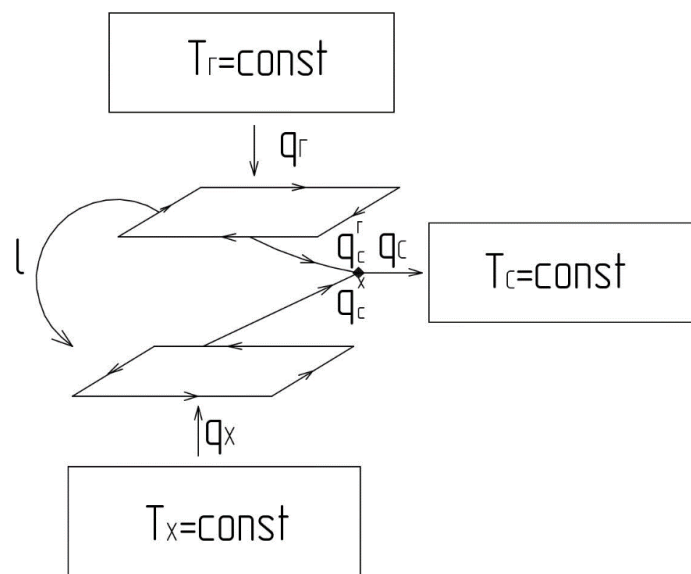


Рисунок 7.11 – Схема ідеальної кріогенної машини з використанням трьох «резервуарів» теплоти зі сталою температурою

Відповідно до рисунка 7.11 теплота, що підводиться від гарячого джерела

q_G , у циклі теплового двигуна перетворюється на роботу l , і виділення тепла за температури $T_c = \text{const}$ величиною q_c^G , тобто

$$l = q_G - q_c^G. \quad (7.3)$$

Термотрансформація низькопотенціальної теплоти q_X на температурний рівень T_c потребує роботи, еквівалентної тій, що повинен виробити тепловий двигун,

$$l = q_c^X - q_X. \quad (7.4)$$

Для ідеальних циклів Стірлінга, як і для циклу Карно, можна записати

$$\begin{cases} l = q_G \cdot \frac{T_G - T_c}{T_G} \\ q_X = l \cdot \frac{T_X}{T_c - T_X} \end{cases} \quad (7.5)$$

Енергетичний баланс розглянутої системи має вигляд:

$$q_c = q_G + q_X. \quad (7.6)$$

Коефіцієнт перетворення ідеального циклу в режимі криогенерації

$$COP_{\Sigma}^{id} = \frac{q_X}{q_G}. \quad (7.7)$$

Після підстановки

$$COP_{\Sigma}^{id} = \frac{T_X}{T_G} \cdot \frac{T_G - T_c}{T_c - T_X}. \quad (7.8)$$

На рисунку 7.12 наведено графік залежності COP_{id} для рівнів температур, що зазвичай використовують у режимі криогенерації.

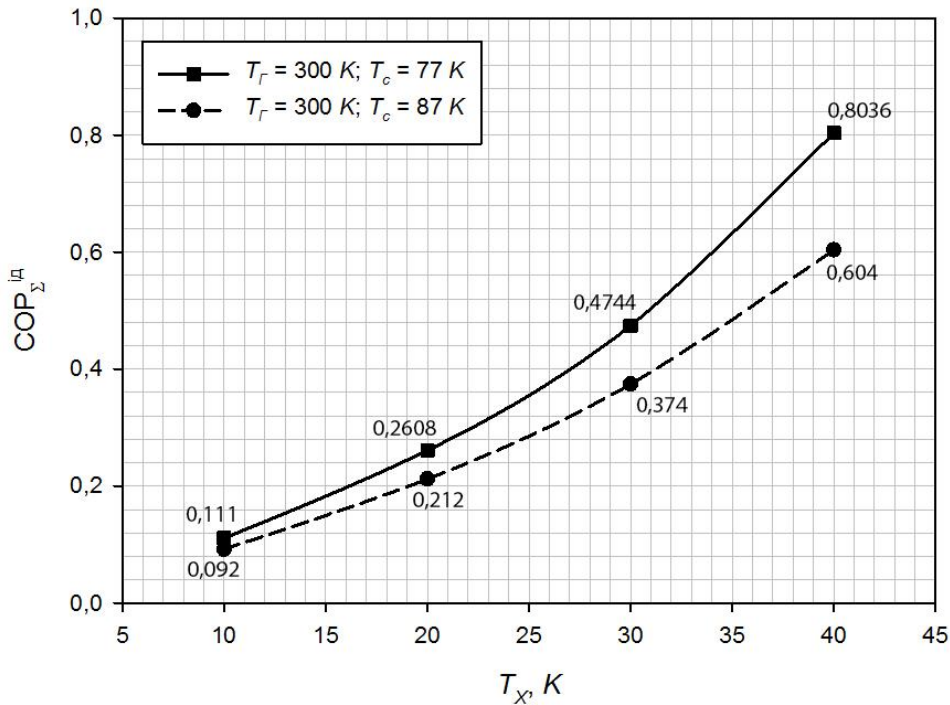


Рисунок 7.12 – Графік залежності $COP_{\Sigma}^{id} = f(T_X, T_c, T_r)$

Для ідеалізованого робочого процесу кріогенної газової машини, що працює за схемою Вюлем'є – Таконіса, описаною нижче, за такою системою рівнянь:

– тепловий потік, Bm , що передається в холодильний об'єм V_X (холодопродуктивність)

$$\dot{Q}_X = k_X \cdot A_X \cdot B; \quad (7.9)$$

– тепловий потік, Bm , що передається в тепловий об'єм V_r

$$\dot{Q}_r = k_r \cdot A_r \cdot B; \quad (7.10)$$

– тепловий потік, відведений із проміжного об'єму, Bm

$$\dot{Q}_{TH} = \dot{Q}_r + \dot{Q}_X. \quad (7.11)$$

У цих рівняннях позначено:

$$k_X = \frac{\pi \cdot n}{60} \frac{V_X \cdot d \cdot \sin \beta \cdot P_{\max}}{c^2 + d^2 - 2 \cdot c \cdot d \cdot \cos \beta}, \quad (7.12)$$

$$k_r = \frac{\pi \cdot n}{60} \frac{V_r \cdot c \cdot \sin \beta \cdot P_{\max}}{c^2 + d^2 - 2 \cdot c \cdot d \cdot \sin \beta}, \quad (7.13)$$

$$A_X = \frac{a + b + e}{\sqrt{(a + b + e)^2 - c^2 - d^2 + 2 \cdot c \cdot d \cdot \cos \beta}} - 1, \quad (7.14)$$

$$A_\Gamma = 1 - \frac{a + b + e}{\sqrt{(a + b + e)^2 - c^2 - d^2 + 2 \cdot c \cdot d \cdot \cos \beta}}, \quad (7.15)$$

$$B = a + b + e + c \cdot \cos \theta - d \cdot \cos(\theta - \beta). \quad (7.16)$$

У цих виразах V_X і V_Γ , m^3 ; P_{max} , Па; n , об / хв;

$$a = \frac{V_X}{2 \cdot T_X} \cdot \left(1 + \frac{T_X}{T_c}\right), \quad b = \frac{V_\Gamma}{2 \cdot T_\Gamma} \cdot \left(1 + \frac{T_\Gamma}{T_c}\right),$$

$$c = \frac{V_X}{2 \cdot T_X} \cdot \left(\frac{T_X}{T_c} - 1\right), \quad d = \frac{V_\Gamma}{2 \cdot T_\Gamma} \cdot \left(\frac{T_\Gamma}{T_c} - 1\right),$$

$$e = \frac{V_{p,x}}{T_{p,cep}} + \frac{V_{TO,x}}{T_{TO,cep}},$$

тут $V_{p,x}$, $V_{TO,x}$ – вільні об'єми регенератора й теплообмінника холодного контура;

$T_{p,cep}$, $T_{TO,cep}$ – середні температури в регенераторі й теплообміннику;

θ – кут фазового зсуву в переміщенні витискувачів між максимальним тиском і мінімальним об'ємом порожнини розширення;

β – конструктивний кут між кривошипами,

$$\operatorname{tg} \theta = d \cdot \sin \beta / (d \cdot \cos \beta - c),$$

$$P_{max} = M_\Sigma \cdot R / B,$$

де $M_\Sigma = \frac{P}{R} \sum_1^n (V_i / T_i)$ – загальна маса газу в усіх порожнинах машини, отже,

$$\sigma = \frac{P_{max}}{P_{min}} = \frac{a + b + e - c \cdot \cos \theta + d \cdot \cos(\theta - \beta)}{B}.$$

За умови гармонійного переміщення витискувачів у циліндрах об'єми робочих порожнин можна виразити так:

– для гарячої порожнини

$$V_\Gamma = 0,5 \cdot V_{O\Gamma} \cdot (1 - \cos \varphi + 0,5 \cdot \lambda_\Gamma \cdot \sin^2 \varphi);$$

– для проміжних порожнин

$$V_{II}^G = 0,5 \cdot V_{OG} \cdot (1 - \omega_G) \cdot (1 + \cos \varphi - 0,5 \cdot \lambda_G \cdot \sin^2 \varphi),$$

$$V_{II}^X = 0,5 \cdot V_{OG} \cdot (1 - \omega_X) \cdot [1 + \cos(\beta - \varphi) + 0,5 \cdot \lambda_X \cdot \sin^2(\beta - \varphi)] / \omega;$$

– для холодної порожнини

$$V_X = 0,5 \cdot V_{OG} \cdot [1 - \cos(\beta - \varphi) + 0,5 \cdot \lambda_X \cdot \sin^2(\beta - \varphi)] \cdot \omega.$$

Тут $V_{OG} = V_{G_{\max}} = \pi \cdot D_G^2 \cdot s_G / 4$ і $V_{OX} = V_{X_{\max}} = \pi \cdot D_X^2 \cdot s_X / 4$ – максимальний об'єм гарячої та холодної порожнин відповідно;

s_G, s_X – довжина ходу гарячого й холодного витискувачів;

$\omega = V_{OG} / V_{OX}$ – коефіцієнтне відношення робочих об'ємів;

$\omega_G = \pi \cdot (d_{um}^G)^2 \cdot s_G / 4 \cdot V_{OG}$, $\omega_X = \pi \cdot (d_{um}^X)^2 \cdot s_X \cdot \omega / 4 \cdot V_{OG}$ – коефіцієнти, що враховують об'єми, зайняті штоками витискувачів;

φ – кут повороту колінчастого вала;

$\lambda_G = s_G / 2 \cdot l_G$, $\lambda_X = s_X / 2 \cdot l_X$ – коефіцієнти, що враховують кінцеву довжину шатуна витискувача.

Розрахункова модель циклу Вюлем'є – Таконіса ґрунтується на роздільному методі термодинамічного аналізу, у якому для визначення наявних або індикаторних величин теплопродуктивності \dot{Q}_X і \dot{Q}_G використовують ідеалізовані моделі, а теплові втрати визначають під час аналізу самостійних моделей процесів, що відбуваються в апаратах та елементах конструкції, за знайдених в ідеалізованій моделі температурах і масових витратах у граничних перерізах апаратів та елементів.

Опис гідродинамічної моделі та алгоритм розрахунку реального циклу наведені у [51].

7.6 Контрольні запитання та завдання до розділу 7

1. Охарактеризуйте різні типи кріогенних газових машин (відмінності циклів).

2. Зобразіть зворотний цикл Стірлінга (прямий та обернений) у p, h -діаграмі.

3. Поясніть роль регенератора в машинах, що працюють за циклом Стірлінга.

4. За рахунок якого технічного рішення забезпечується процес за сталого об'єму у двоциліндровій машині, що працює за циклом Стірлінга?

5. Поясніть переваги застосування поршня-витискувача в машинах, що працюють за циклом Стірлінга.

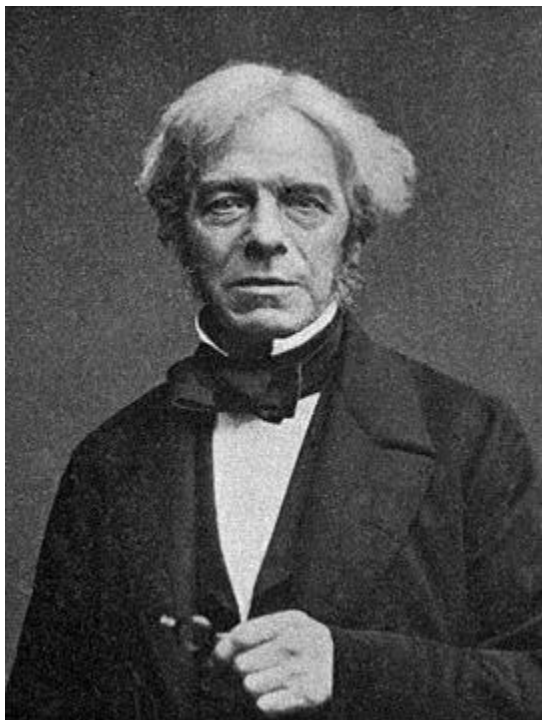
6. У чому полягає мета встановлення клапанів у кріогенну газову машину Мак-Магона – Джиффорда?

7. Поясніть призначення регенератора на схемі рисунка 7.5.

8. Поясніть роль поршня-витискувача в кріогенній газовій машині Мак-Магона – Джиффорда.
9. Сформулюйте переваги кріогенної газової машини за циклом Вюлем'є – Таконіса порівняно з кріогенною газовою машиною «Філіпс».
10. У якому процесі (рис. 7.10) реалізується генерація холоду?

8 БІОГРАФІЧНІ ДАНІ ДІЯЧІВ КРІОГЕННОЇ ТЕХНІКИ Й ТЕХНОЛОГІЇ, ЯКІ ЗРОБИЛИ НАЙБІЛЬШИЙ ВНЕСОК У ЇЇ РОЗВИТОК [54]

МАЙКЛ ФАРАДЕЙ (англ. *Michael Faraday*) (1791–1867) – англійський фізик і хімік, засновник учення про електромагнітне поле, один із перших дослідників проблем зріджування газів, член Лондонського королівського товариства



Майкл Фарадей народився 22 вересня 1791 року в Лондоні (Англія) в сім'ї коваля. Закінчив початкову школу й на цьому його формальне навчання завершилося, однак хлопець продовжував займатися самоосвітою. У 13 років був учнем власника книжної лавки та майстерні, що переплітала книжки. Робота в книжковій майстерні дала йому можливість багато читати. Він відвідував публічні лекції, зокрема лекції Гемфрі Деві в Королівському інституті. Деві відіграв значну роль у рішенні Фарадея присвятити себе науці. Фарадей звернувся до Деві з проханням узяти його на роботу до Королівського інституту, і в 1813 р. його бажання здійснилося. У 1813–1815 роках, мандруючи разом із Деві Європою, Фарадей відвідав лабораторії Франції та Італії. Наукова діяльність Фарадея в

майбутньому відбувалася в стінах Королівського інституту, де він спочатку допомагав Деві у хімічних експериментах, а пізніше розпочав самостійні дослідження з хімії. До найважливіших із них належать одержання бензолу (1825 р.), зріджування хлору (1823 р.) та деяких інших газів: сірководню, діоксиду вуглецю, аміаку, етилену. Він здійснив низку відкриттів у різних галузях фізики, серед них особливо відомий метод зріджування газів. У 1824 році ним було відкрито бензол та ізобутилен.

Ім'я М. Фарадея одержало певну значимість у наукових колах, у 1825 р. він замість Г. Деві став директором лабораторії, а в 1827 р. – професором Королівського інституту.

Талановитий експериментатор, наділений науковою інтуїцією, М. Фарадей поставив кілька дослідів, під час яких відкрив фундаментальні фізичні закони та явища. М. Фарадей у 1821 р. вперше відкрив обертання магніту навколо провідника зі струмом та обертання провідника зі струмом навколо магніту. Упродовж наступних 10 років М. Фарадей намагався «перетворити магнетизм на електрику». Його дослідження завершилося в 1831 р. відкриттям електромагнітної індукції. Він детально вивчив явище електромагнітної індукції, вивів її основний закон, з'ясував залежність індукційного струму від магнітних властивостей середовища, дослідив явище самоіндукції. М. Фарадей уперше запропонував уявлення про електричне та магнітне поля.

Намагаючись установити кількісні співвідношення між різними видами електрики, Фарадей розпочав дослідження електролізу, відкрив його закони (1833–1834 рр.). У 1832 р. Фарадей висловив думку про те, що поширення електромагнітних взаємодій є хвильовим процесом, який відбувається зі скінченною швидкістю.

У 1845 р., досліджуючи магнітні властивості різних матеріалів, Фарадей відкрив явище парамагнетизму й діамагнетизму. У 1845 р. він відкрив обертання площини поляризації світла в магнітному полі (ефект Фарадея). Це було перше спостереження

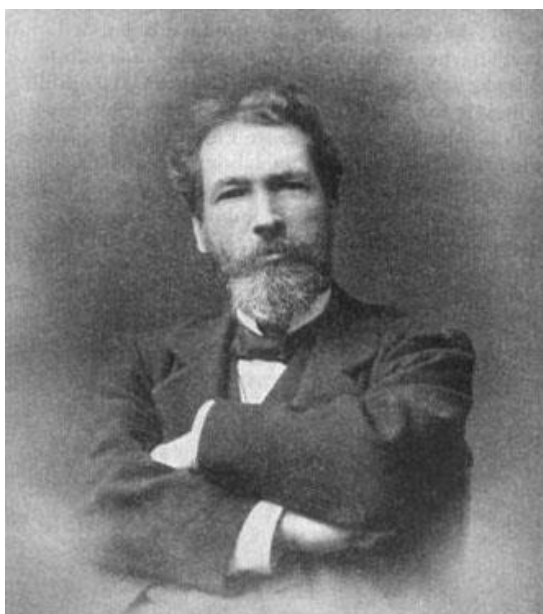
зв'язку між магнітними й оптичними явищами, які пізніше одержали підтвердження в електромагнітній теорії світла Джеймса Максвелла.

Фарадею першому належить думка про зв'язок електричних, магнітних та світлових явищ.

За життя вчений був удостоєний Королівської медалі (1835, 1846 рр.) та Медалі Коплі (1832, 1838 рр.), із 1823 року був членом-кореспондентом Паризької академії наук. М. Фарадей помер 25 серпня 1867 року у Лондоні, Англія.

На честь М. Фарадея названа одиниця вимірювання ємності – фарад, а також стала Фарадея. Із 1977 по 1996 роки ім'я вченого носила британська антарктична станція Фарадей (нині це українська станція Академік Вернадський). Зображення Фарадея є на звороті банкнот серії Е номіналом 20 фунтів, що були випущені Банком Англії, та були в обігу з 1991 по 2001 роки.

РАУЛЬ-П'ЄР ПІКТЕ (1846–1929) (фр. *Raoul-Pierre Pictet*) – швейцарський фізик, який уперше одержав рідкий азот та одночасно з Л. П. Кайєте – рідкий кисень



Народився в Женеві (Швейцарія) 4 квітня 1846 року. Навчався (1868–1870 рр.) фізики в Парижі. У 1870 р. повернувся в Женеву та зайнявся експериментами в галузі фізики низьких температур. З 1879 року – професор Женевського університету. У 1879–1886 рр. очолював кафедру в Женевському університеті.

У 1876 році Р.-П. Пікте розпочав експерименти у сфері зріджування газів, не маючи достатнього досвіду в інженерній діяльності. Проте запропонована Пікте установка відрізнялася складністю та оригінальністю рішення. Він розробив «каскадний» метод зріджування газів і майже одночасно із французьким інженером

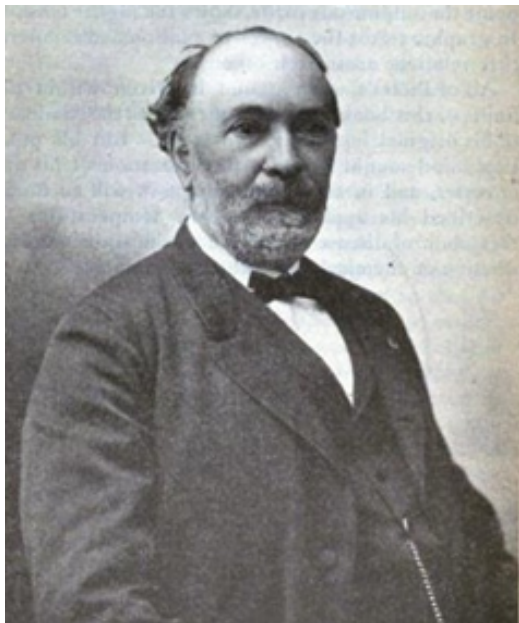
Л.-П. Кайєте Р.-П. Пікте вперше одержав (1877 р.) рідкий кисень за тиску 320 атм і температури $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, що була досягнута під час використання сірчистої та вугільної кислот. Надалі Р.-П. Пікте також виконав зріджування повітря, азоту, водню та вуглекислого газу.

Р.-П. Пікте вперше використав робоче тіло холодильних установок, що складається із суміші двох різних речовин. Ідея двокомпонентної суміші з часом була розвинута й використана в холодильних і криогенних установках із наперед заданими властивостями.

У 1886 р. Р.-П. Пікте заснував у Берліні промислово дослідницьку лабораторію. Потім жив у Парижі, де помер 27 липня 1929 року.

Удостоєний нагороди Лондонського королівського товариства «за надзвичайно важливі відкриття у сфері хімії» – медалі Г. Деві (1878 р.).

ЛУЇ ПОЛЬ КАЙЄТЄ (фр. *Louis Paul Cailletet*) (1832–1913) – французький фізик і винахідник, член Паризької академії наук



Народився в Шатійон-сюр-Сені 21 вересня 1832 року. У 1852 році закінчив лицей Генріха IV в Парижі. Після завершення Гірничого інституту (École des mines) завідував чавуноплавильними заводами свого батька, що дало йому можливість вивчити металургійні процеси, про які він надрукував ряд робіт у «Comptes rendus» Паризької академії наук, до якої був обраний у 1884 році. Із 1905 року – президент аероклубу Франції. Із середини 70-х років XIX століття основні роботи Л. П. Кайєте пов'язані із властивостями зріджених газів і методами їх одержання.

Як і багато його попередників, Л. П. Кайєте розпочав зі спроб зріджування ацетилену під високим тиском. За розрахунками передбачалося, що для цього буде потрібен тиск близько 60 ат, однак під час експерименту апаратура почала протікати й газ, що стискався, став просочуватися назовні. Л. П. Кайєте встиг помітити, що в посудині на мить утворилася невелика хмарка. Спочатку він пояснив цю подію присутністю домішок в ацетилені. Пізніше, одержавши чистий ацетилен із лабораторії, він знову повторив дослід. І знову з'явилася хмарка. Тепер він був упевнений у тому, що спостерігав конденсацію ацетилену.

Ще раз перевіривши всі результати, Л. П. Кайєте взявся до зріджування атмосферних газів, розпочавши з кисню. Довівши тиск кисню в посудині до 300 атм і піддавши його охолодженню до -29°C , Кайєте оточив кисень діоксидом сірки, що випаровувався. Коли тиск різко впав, він знову спостерігав утворення хмарки з крапель конденсату.

Академії наук Л. П. Кайєте надав звіт про одержання рідкого кисню 24 грудня 1877 року, але виявилось, що ще два дні тому свій звіт про зріджування кисню відправив фізик із Женеви Рауль-П'єр Пікте. Той писав, що зумів одержати рідкий кисень за тиску 320 атм і температури -140°C . Виходило так, що першовідкривачем способу зріджування газу повинен був стати Пікте. Однак виявилось, що ще 2 грудня Л. П. Кайєте відправив листа з докладним описом експерименту в Париж своєму другові Анрі Девілю, який негайно доставив лист секретарю академії наук. Так Луї Поль Кайєте офіційно став першою людиною, яка змогла одержати рідкий кисень.

Л. П. Кайєте одним з перших побудував залежності густини рідини й пари від температури та проаналізував їх. У 1870–1878 рр. незалежно від Е. Г. Амага встановив відхилення від закону Бойля за високого тиску газів. У 1891–92 рр. виконав дослід з вивчення падіння тіл з Ейфелевої вежі.

Помер Л. П. Кайєте 5 січня 1913 року в Парижі.

«За надзвичайно важливі відкриття у сфері хімії» Л. П. Кайєте удостоєний нагороди Лондонського королівського товариства – медалі Г. Деві (1878 р.).

ДЖЕЙМС ДЬЮАР (англ. *James Dewar*) (1842–1923) – англійський фізик і хімік, член Лондонського королівського товариства, уперше одержав рідкий водень, винайшов посудину для зберігання зріджених газів, що була названа його ім'ям



Народився Д. Дьюар 20 вересня 1842 року в Кінкардін-он-Форте (Kincardine-on-Forth). Він був наймолодшим із шістьох дітей. У 15 років Джеймс осиротів. Навчався юнак в Університеті Единбургу (University of Edinburgh) під керівництвом лорда Плейфейра (Lord Playfair). Пізніше він став постійним помічником свого наставника.

У 1875 році Д. Дьюар обійняв посаду професора натурфілософії в Кембриджі, а пізніше йому вдалося також одержати членство в Королівському Інституті та іменну посаду професора хімії.

У 1897 році Д. Дьюар став президентом Хімічного товариства, у 1902-му – президентом Британської асоціації просування наук. Крім того, у період 1893–1894 рр. Джеймс у складі Королівської комісії перевіряв водні запаси Лондона. Паралельно Д. Дьюар значився в складі Комітету з вибухових речовин. Саме тут він разом із Фредеріком Августом Абелем (Frederick Augustus Abel) розробив кордит – альтернативу бездимному пороху.

У 1867 році Д. Дьюар описав кілька хімічних формул бензолу. У своїх дослідженнях Дьюар устиг покрити цілий ряд різних тем. Його цікавили органічна хімія, властивості водню, високотемпературна хімія та фізика, температура Сонця й електричної іскри, електрофотометрія та хімічні властивості електричної дуги.

Найчастіше ім'я Д. Дьюара пов'язують із його дослідженнями зі зріджування так званих «ідеальних газів» та дослідами з температурами, близькими до абсолютного нуля. Розпочав досліди в цій галузі Джеймс ще в 1874 році. У 1885 році він продемонстрував перший у світі публічний досвід зі зріджування кисню й повітря. Незабаром після цього Джеймс побудував машину, що дозволяла відводити зріджені гази через спеціальні клапани й використовувати їх для охолодження. Пізніше рідкому кисню знайшлося застосування в багатьох дослідженнях, пов'язаних із метеоритами. До 1891 року Дьюар уже міг одержувати рідкий кисень у промислових масштабах; до кінця року йому вдалося показати, що й кисень, і озон у рідкому стані помітно піддаються магнітному випромінюванню. У 1892 році вчений додумався використовувати для зберігання зріджених газів спеціальну посудину із внутрішньою вакуумною оболонкою – посудину Дьюара, або, по суті, термос. У 1899 р. Д. Дьюар зміг одержати кисень у твердому агрегатному стані. У 1904 р. спільно з П. Кюрі встановив, що при радіоактивному розпаді радону утворюється гелій.

Д. Дьюар нагороджений медалями Румфорда (1894 р.) і Лавуазьє (1904 р.), Деві (1909 р.), Коплі (1916 р.) та деякими іншими. У 1899 році він став першим лауреатом Золотої медалі Ходжкінса від Смітсонського Інституту (Вашингтон) за внесок у знання про склад і властивості атмосферного повітря.

Д. Дьюар був Фуллерівським професором хімії в Королівському Інституті. Джеймс Дьюар помер 27 березня 1923 року в Лондоні та був кремований у крематорії Голдерс Грін, де й зберігається його прах.

КАРЛ ФОН ЛІНДЕ (нім. *Carl Paul Gottfried von Linde*) (1842–1934) – німецький інженер, професор, доктор філософії, який розробив технологію охолодження й розділення газів



Карл фон Лінде народився в Баварії 11 червня 1842 року в родині лютеранського міністра. Очікувалося, що він піде по стопах батька, але Карл обрав свій шлях і закінчив Цюріхський інститут технологій, щоб стати інженером. Після закінчення інституту він деякий час працював на заводі в м. Кемптон, потім одержав посаду керівника технічного відділу на локомотивному заводі у м. Мюнхені, але в 1868 році, дізнавшись про відкриття нового технічного університету в Мюнхені, перевівся туди на посаду лектора, незважаючи на те, що йому було всього 26 років. У 1872 році він став професором. Одним із найвідоміших людей, яких він навчав, був Рудольф Дизель – винахідник дизельної установки. У 1879 у Вісбадені заснував товариство холодильних машин. У 1895 році сконструював і побудував першу промислову

установку для одержання рідкого повітря з використанням ефекту Джоуля-Томсона та вдосконалив цей процес запровадження попереднього охолодження (цикл Лінде-Хемпсона). Надалі К. Лінде працював над проблемою розділення на складові частини сумішей різних технічно важливих газів. У 1902 році К. Лінде створив, а у 1907 році істотно вдосконалив постійно діючий ректифікаційний апарат для розділення повітря на компоненти.

У 1870 і 1871 роках К. Лінде опублікував кілька статей у журналі про баварську промисловість і торгівлю, у яких він описав власні дослідження у сфері холодильного обладнання. Статті зацікавили пивоварню Guinness, яка з метою спрощення зберігання пива зважилася замовити у К. Лінде декілька холодильних установок. Так з'явилися перші холодильні машини К. Лінде. До 1880 року було продано в цілому 747 холодильних машин. У 1910 році був одержаний перший патент на технологію.

Жага до науки не дозволяла Карлу фон Лінде стати підприємцем. Досить тривалий час він займається винахідництвом і дослідженням процесів пов'язаних зі змішуванням кисню та азоту, в результаті чого в 1904 році на світ з'явився ацетиленовий пальник. Однак це не означає, що К. Лінде все ж не був успішним бізнесменом. Використовуючи свій досвід і зв'язки, він домігся суспільного визнання, використовуючи та запроваджуючи свої патенти в багатьох найбільших компаніях свого часу. Лінде став засновником того, що тепер відоме як Linde Group – найбільша промислова компанія з транспортування газів у світі.

У 1910 році К. Лінде віддав управління справами своїм синам, водночас залишаючись спостерігачем і радником аж до своєї смерті 16 листопада 1934 року.

У 1913 році К. Лінде отримав Нобелівську премію з фізики, а також серед його нагород треба виділити: медаль Елліота Крессона (вища нагорода інституту Франкліна, Філадельфія, США) за наукові й технічні досягнення (1914 р.); медаль Вільгельма Екснера за наукові досягнення, що вплинули на економіку Австрії (1922 р.).

К. Лінде у 1897 році був посвячений у рицарі як Ritter von Linde.

ГЕЙКЕ КАМЕРЛІНГ-ОННЕС (1853–1926) (гол. *Heike Kamerlingh Onnes*) – нідерландський фізик і хімік, удостоєний у 1913 р. Нобелівської премії з фізики за дослідження властивостей речовин за низьких температур



Народився 21 вересня 1853 року у Гронінгені (Голландія) в родині власника цегельного заводу Харма Камерлінг-Оннеса й дочки архітектора, уродженої Анни Гердіни Коерс. Закінчив Гронінгенський університет (1876 р.), стажувався в Гейдельберзькому університеті у Р. Бунзена і Г. Кірхгофа. У 1879 р. одержав ступінь доктора філософії. З 1882 по 1924 рр. – професор експериментальної фізики Лейденського університету. У 1878–1882 рр. Г. Камерлінг-Оннес читав лекції в університеті Делфта. У 1883 році захистив докторську дисертацію, темою якої було оригінальне доведення про обертання Землі.

Розпочавши працювати у невеликій лабораторії Лейдена, Камерлінг-Оннес упродовж декількох років реорганізував її, побудував високопродуктивну установку для зріджування етилену, кисню, азоту та повітря. У 1906 р. одержав рідкий водень, у 1908 р. – рідкий гелій. У 1909 р. досяг температури, що лише на 0,9 K перевищує абсолютний нуль. Основною метою експериментів було не досягнення абсолютного нуля, а дослідження властивостей речовин за наднизьких температур, зокрема спектрів поглинання елементів, фосфоресценції різних сполук, в'язкості зріджених газів і магнітних властивостей речовин. У 1911–1913 рр. відкрив явище надпровідності ртуті за температури нижче ніж 4,1 K, потім олова, свинцю, талію та інших елементів за температури рідкого гелію. У 1912 році Г. Камерлінг-Оннес також уперше одержав новий стан рідкого гелію, який став називатися надтекучим після відкриття П. Л. Капіцею надтекучості рідкого гелію. У 1913 р. виявив зникнення надпровідності під впливом сильних магнітних полів і струмів. У 1924 р. проілюстрував виникнення невщухаючого струму в кільці із двох контактуючих надпровідників. Запропонував використовувати обмотку з надпровідних матеріалів для створення потужних магнітних полів. Г. Камерлінг-Оннес виконував також термодинамічні дослідження, зокрема побудував діаграму вільної енергії для бінарних сумішей, досліджував стани одно- та двоатомних газів і рідин за низьких температур.

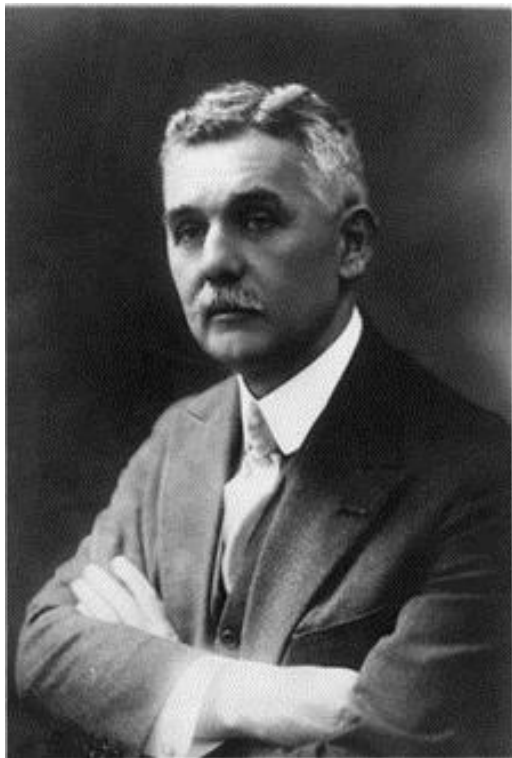
У 1913 році Камерлінг-Оннес був удостоєний Нобелівської премії з фізики «за дослідження властивостей речовини за низьких температур, що привели до виробництва рідкого гелію».

Г. Камерлінг-Оннес заслужив у колег почесне прізвисько «Пан Абсолютного Нуля».

Крім теоретичних та експериментальних досліджень Г. Камерлінг-Оннес займався рядом практичних інженерних розробок, що використовували низькі температури, зокрема, брав участь у розробленні систем зберігання харчових продуктів, вагонів-рефрижераторів, установок виробництва льоду.

Помер Г. Камерлінг-Оннес у Лейдені 21 лютого 1926 року.

ЖОРЖ КЛОД (фр. *Georges Claude*) (1870–1960) – французький інженер-хімік і винахідник. Активно працював над скрапленням газів, вивченням і популяризацією неонових освітлення, експериментами над одержанням енергії за рахунок відкачування холодної води з морських глибин



Народився 24 вересня 1870 року в Парижі, Франція. Закінчив Вищу школу промислової фізики та хімії в Парижі.

У 1896 році Ж. Клод узявся за проблему вибухонебезпечності ацетилену. Цю речовину в ті часи використовували для освітлення; на жаль, за високого тиску він зазвичай вибухає. Ж. Клод показав, що ацетилен дуже добре розчиняється в ацетоні, а утворений розчин із практичної точки зору аналогічний ацетилену й може зберігатися під тиском 25 атм, та є найменш небезпечним.

Систему скраплювання повітря Ж. Клод розробив у 1902 році, його винахід дозволив одержувати в промислових масштабах зріджений кисень, азот та аргон. У середині 1902 року заснував компанію з виробництва технічних газів Air Liquide, яка існує досьогодні.

У грудні 1910 року Жорж Клод створив першу газорозрядну лампу, заповнену неоном, який досить активно вироблявся як побічний

продукт його зріджувальних установок. Ідею для неонових трубок Ж. Клоду підказали трубки Гейслера (Geissler) і розроблені Деніелом Муром (Daniel McFarlan Мооге) системи азотного освітлення. Уперше неонове освітлення Клод показав у 1910 році на автомобільному шоу у Парижі. У процесі роботи Ж. Клод зробив два побічних важливих відкриття. По-перше, йому вдалося розробити новий спосіб очищення неону; по-друге, Ж. Клод винайшов спосіб істотно збільшити термін придатності використовуваних у трубках електродів. 9 листопада 1911 року Ж. Клод запатентував неонову рекламу. У 1920-х роках Жорж Клод першим запропонував удосконалити лампи розжарювання, замінивши аргон криптоном, що повинно було зменшити теплові втрати, а експериментально цю ідею першим перевірів Імре Бродь.

У 1930 році побудував першу працюючу установку для одержання електроенергії з океану на Кубі потужністю 22 кВт.

Жорж Клод був активним прихильником маріонеткового уряду Віши. Клод устиг опублікувати серію робіт, що підтримували колабораціонізм та увійти в один із колабораціоністських комітетів у 1940 році.

У 1944 році, після звільнення Франції, Ж. Клод постав перед судом. Ученого виключили з Французької Академії наук, звинувачення в пропаганді вішистів були визнані обґрунтованими. Ж. Клод був засуджений до довічного ув'язнення, але в 1950-му році його звільнили.

Французький хімік Жорж Клод помер у 1960 році, у Парижі.

ФРЕНСІС САЙМОН, або ФРАНЦ ОЙГЕН СІМОН (нім. *Franz Eugen Simon*) (1893–1956), – німецький і британський фізик-експериментатор, член Лондонського королівського товариства



Ф. Сімон народився в Берліні 2 липня 1893 року в родині багатого єврейського торговця. Серед його предків по материнській лінії – відомий філософ Мозес Мендельсон. У 1903 році Ф. Сімон вступив до гімназії кайзера Фрідріха, де вивчав латинську та грецьку мови та інші предмети класичного циклу. У 1912 році Сімон вступив до Берлінського університету, де збирався вивчати фізику, хімію та математику. Водночас Ф. Сімон навчався в Мюнхенському університеті в А. Зоммерфельда.

З 1913 по 1917 роки Ф. Сімон служив у польовій артилерії (у званні лейтенанта) в основному на Західному фронті. За особисту мужність Ф. Сімон був нагороджений Залізним хрестом 1-го класу.

Навесні 1919 року Ф. Сімон відновив власні заняття в Берлінському університеті, відвідуючи лекції Макса Планка, Макса фон Лауе, Фріца Габера й Вальтера Нернста. Останній став науковим керівником Ф. Сімона, який у січні 1920 року розпочав роботу над докторською дисертацією. Робота, присвячена поведінці питомої теплоємності речовин за низьких температур, була закінчена через 18 місяців. Після одержання в грудні 1921 року ступеня доктора філософії Ф. Сімон залишився працювати в університеті. У 1922 році він був призначений асистентом В. Нернста. У 1924 році Ф. Сімон обійняв посаду приват-доцента, а в 1927 р. – асистента професора. Упродовж 1920-х років йому вдалося створити в інституті відділ фізики низьких температур, що продовжував плідну роботу з вивчення теплоємності тіл, одержання твердого гелію, дослідження адсорбції газів і структури кристалів. За проектом Ф. Сімона в інституті було створено новий зріджувач водню та установку зі зріджування гелію, четверту у світі на той момент. До кінця 1920-х років Ф. Сімон був уже широко відомий у наукових колах.

На початку 1931 року Ф. Сімон переїхав до Бреслау, де обійняв посаду професора фізичної хімії місцевого Технічного університету. Тут Ф. Сімон реалізував ідею зріджування гелію методом адіабатичного розширення.

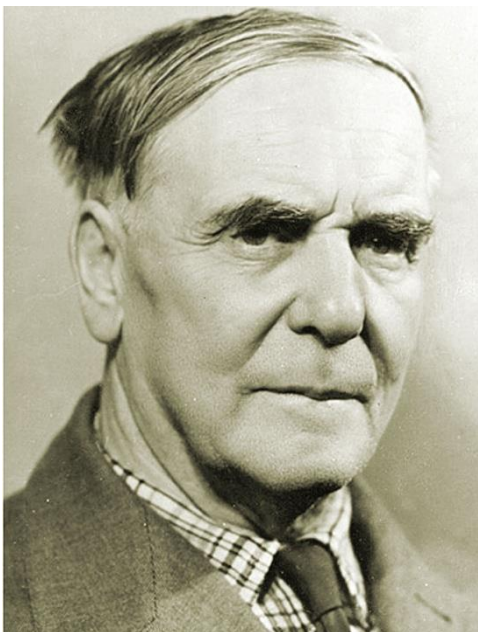
У 1933 р. Ф. Сімон емігрував до США, де в Кларендонській лабораторії (Оксфордський університет) розгорнув обширні експериментальні дослідження з магнітного охолодження та інших темах. Після початку Другої світової війни роботи в лабораторії були зупинені. Маючи багато вільного часу, Ф. Сімон займався питанням розділення ізотопів. За участь у цьому проекті в 1946 році він був нагороджений Орденом Британської імперії.

У 1956 році Ф. Сімон був обраний директором Кларендонської лабораторії, але влітку він серйозно захворів і після чергового рецидиву 31 жовтня 1956 р. помер.

За свої успіхи упродовж життя Ф. Сімон був також удостоєний Першої медалі Камерлінг-Оннеса Голландського інституту охолодження (1952 р.), медалі К. Лінде (1952 р.), медалі та премії Гутрі (1956 р.), був обраний почесним членом американської академії мистецтв і наук (1952 р.).

Пам'ять Ф. Сімона було увічнено Британським Інститутом Фізики, який із 1959 р. присуджує Меморіальну премію Саймона (британське трактування прізвища Сімон). Це міжнародна нагорода в галузі фізики низьких температур, яку вручають раз на три роки. Із 2005 року її вручають на Міжнародній конференції з низьких температур.

КАПІЦА ПЕТРО ЛЕОНІДОВИЧ (1894–1984) – фізик, один із засновників фізики низьких температур і фізики сильних магнітних полів



Народився 8 липня 1894 р. у Кронштадті у сім'ї військового інженера. Закінчив гімназію, потім реальне училище. Захоплювався фізикою та електротехнікою, особливу пристрасть виявляв до конструювання годинників. У 1912 році вступив до Петербурзького політехнічного інституту, але в 1914 р., після початку Першої світової війни, потрапив на фронт.

Після демобілізації повернувся в інститут і працював у лабораторії А. Ф. Іоффе. Перша наукова робота (присвячена одержанню тонких кварцових ниток) вийшла в 1916 р. у «Журналі російського фізико-хімічного товариства». Після закінчення інституту П. Л. Капіца став викладачем фізико-механічного факультету, потім співробітником створеного в Петрограді фізичного інституту, який

очолив Іоффе.

У 1921 р. П. Л. Капіцу відрядили до Англії, де він працював у Кавендішській лабораторії Кембриджського університету, очолюваній Е. Резерфордом. Російський фізик швидко зробив блискучу кар'єру – став директором лабораторії Монд при Королівському науковому товаристві. Його роботи 20-х рр. ХХ ст. присвячені ядерній фізиці, фізиці та техніці надсильних магнітних полів, фізиці й техніці низьких температур, електроніці великих потужностей, фізиці високотемпературної плазми.

У 1934 р. П. Л. Капіца повернувся в Росію. У Москві ним був заснований Інститут фізичних проблем АН СРСР, пост директора якого він зайняв у 1935 р. Одночасно П. Л. Капіца став професором МГУ (1936–1947 рр.). У 1939 р. вченого обрано академіком АН СРСР, із 1957 р. був членом президії АН СРСР.

Разом з організацією наукового процесу П. Л. Капіца постійно займався дослідницькою роботою. У співробітництві з Н. Н. Семеновим він запропонував метод визначення магнітного моменту атома. П. Л. Капіца першим в історії науки помістив камеру Вільсона в сильне магнітне поле та спостерігав викривлення траєкторії руху альфа-частинок. Він установив закон лінійного зростання електричного опору ряду металів залежно від напруженості магнітного поля (закон Капіци). Ним створені нові методи зріджування водню та гелію; розроблений спосіб зріджування повітря за допомогою турбодетандера.

П. Л. Капіца розвинув загальну теорію електронних приладів магнетронного типу, одержав генератори безперервної дії – планотрон і ніготрон.

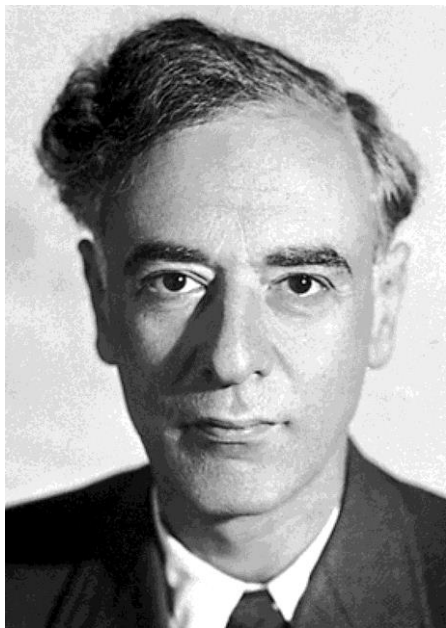
У 1959 р. експериментально виявив утворення високотемпературної плазми у високочастотному розряді, запропонував схему термоядерного реактора. Заслуги вченого були високо оцінені радянським і світовим науковим співтовариством.

П. Л. Капіца двічі став Героєм Соціалістичної Праці (1945, 1974 рр.) і двічі – лауреатом Державної премії СРСР (1941, 1943 рр.).

У 1978 р. йому була вручена Нобелівська премія з фізики.

Помер 8 квітня 1984 р. у Москві.

ЛАНДАУ ЛЕВ ДАВИДОВИЧ (1908–1968) – радянський фізик, лауреат Нобелівської премії з фізики



Народився в сім'ї інженера-нафтовика 9 (22) січня 1908 року у м. Баку (Азейбарджан). У чотирнадцять років вступив до Азербайджанського державного університету ім. Кірова (Бакинського університету), де навчався одночасно на двох факультетах: фізико-математичному та хімічному. Після цього додатково закінчив Ленінградський університет (1927 р.) під керівництвом акад. А. Ф. Іоффе. У 1926–1927 роках опублікував перші роботи з теоретичної фізики. У 1929 р. був відряджений до Данії, до Нільса Бора, якого потім вважав своїм єдиним вчителем, а також – до Англії та Швейцарії. У 1932 р. очолив теоретичний відділ Українського фізико-технічного інституту у Харкові.

Рятуючись від судового процесу, що розпочався в Харкові над фізиками, у 1937 р. Ландау прийняв запрошення П. Л. Капіци обійняти посаду керівника теоретичного відділу Інституту фізичних проблем (ІФП) АН СРСР. Але в 1938 р. Л. Д. Ландау заарештовують за антирадянську агітацію. У в'язниці він провів рік і був звільнений завдяки героїчному втручання П. Л. Капіци, який узяв Ландау «на поруки». Після звільнення, до самої смерті в 1968 р., Л. Д. Ландау був співробітником ІФП.

7 січня 1962 р. на шляху з Москви до Дубно, Л. Д. Ландау потрапив у автокатастрофу. Унаслідок серйозних поранень він перебував упродовж 3 місяців у комі. Фізики всього світу брали участь у порятунку життя Ландау. Після аварії та до самої смерті 1 квітня 1968 року Л. Д. Ландау практично перестав займатися науковою діяльністю.

Наукова спадщина Л. Д. Ландау дуже велика й різноманітна. Він розробив теорію діамagnetизму вільних електронів – діамagnetизм Ландау (1930 р.), разом із Є. Ліфшицем створив теорію доменної структури феромагнетиків та одержав рівняння руху магнітного моменту – рівняння Ландау-Ліфшиця (1935 р.), увів поняття антиферомагнетизму як особливої фази магнетика (1936 р.), вивів кінетичне рівняння для плазми у випадку кулонівської взаємодії та встановив вид інтеграла зіткнень для заряджених частинок (1936 р.), створив теорію фазових переходів другого роду (1935–1937 рр.), уперше одержав співвідношення між густиною рідин у ядрі та енергією збудження (1937 р.), створив теорію надтекучості гелію, поклавши тим самим початок створенню фізики квантових рідин (1940–1941 рр.), спільно з В. Лазаревичем-Гінзбургом побудував феноменологічну теорію надпровідності (1950 р.), розвинув теорію фермі-рідини (1956 р.), висунув теорію двокомпонентного нейтрино (1957 р.).

За піонерські дослідження в галузі теорії конденсованих середовищ, зокрема теорії рідкого гелію, у 1962 році Ландау було присуджено Нобелівську премію з фізики. Указом Президії Верховної Ради СРСР (із грифом «Не підлягає опублікуванню») від 4 січня 1954 року за виняткові заслуги перед державою під час виконання спеціального завдання Л. Д. Ландау присвоєно звання Героя Соціалістичної Праці із врученням ордена Леніна й золотої медалі «Серп і Молот».

Нагороджений трьома орденами Леніна (1949, 1954, 1962 рр.), орденом Трудового Червоного Прапора (1945 р.), орденом «Знак Пошани» (1943 р.), медалями.

Л. Д. Ландау є Лауреатом Ленінської (1962 р.) і Сталінської (1946, 1949, 1953 рр.) премій, академіком АН СРСР, членом академій наук Данії, Нідерландів, Американської академії наук і мистецтв (США), Французького фізичного товариства, Лондонського фізичного товариства й Лондонського королівського товариства.

Список літератури

1. Справочник по физико-техническим основам криогеники / под ред. М. П. Малкова. – 3-е изд. – Москва : Энергия, 1985. – 432 с.
2. Криогенные системы : учебник для вузов по курсу «Криогенная техника» / А. М. Архаров, В. П. Беляков, Е. И. Микулин и др. – Москва : Машиностроение, 1987. – 536 с.
3. Coolpack [Электронный ресурс]. – Режим доступа : www.ipu.dk/products/coolpack.
4. Архаров А. М. Криогенные системы: основы теории и расчета : учебник для студентов вузов по специальности «Криогенная техника» / А. М. Архаров, И. В. Марфенина, Е. И. Микулин. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Машиностроение, 1988. – 464 с.
5. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения / под ред. В. И. Епифановой, Л. С. Аксельрода. – 2-е изд. – Москва : Машиностроение, 1973. – Т. 1, 2.
6. El-Saed, Evans R. Thermoeconomics and the Design of Heat Systems // Trans. ASME. Journal of Engineering for power. – 1970. – № 1. – P. 27–35.
7. Гохштейн Д. П. Современные методы термодинамического анализа энергетических установок / Д. П. Гохштейн. – Москва : Энергия, 1966. – 368 с.
8. Bejan A. Thermal Design and Optimisation / A. Bejan, G. Tsatsaronis, M. Moran. – New York : J. Wiley, 1996.
9. Moran M. I. Fundamentals of engineering thermodynamics / M. I. Moran, H. N. Shapiro. – New York : J. Wiley, 1992.
10. Tsatsaronis G. Energietechnik. Umbruck fur Vorlesung / G. Tsatsaronis. – Berlin : TU Berlin, 2005.
11. Морозюк Т. В. Теория холодильных машин и тепловых насосов / Т. В. Морозюк. – Одесса : Студия «Негоциант», 2006. – 712 с.
12. Тсатсаронис Д. Взаимодействие термодинамики и экономики для минимизации стоимости энергопреобразующей системы / Д. Тсатсаронис. – Одесса : ООО «Студия «Негоциант», 2002. – 152 с.
13. Арсеньев В. М. Теплонасосна технологія енергозбереження : навчальний посібник / В. М. Арсеньев. – Суми : Сумський державний університет, 2011. – 283 с.
14. Мартыновский В. С. Циклы, схемы и характеристики термотрансформаторов / В. С. Мартыновский ; под ред. В. М. Бродянского. – Москва : Энергия, 1972. – 215 с.
15. Френкель М. И. Поршневые компрессоры: теория, конструкция и основы проектирования / М. И. Френкель. – Ленинград : Машиностроение, 1974. – 743 с.
16. Холодильные машины / Н. Н. Кошкин, И. А. Сакун, Е. М. Бамбушек ; под общ. ред. И. А. Сакуна. – Ленинград : Машиностроение, 1985. – 510 с.
17. Соколов Е. Я. Струйные аппараты / Е. Я. Соколов, Н. М. Зингер. – Москва : Энергия, 1970. – 286 с.
18. Вайсман М. Д. Термодинамика парожидкостных потоков / М. Д. Вайсман. – Ленинград : Энергия, 1987. – 272 с.

19. Вскипающие адиабатные потоки / В. А. Зысин, Г. А. Баранов, Б. А. Барилевич, Т. Н. Парфенова. – Москва : Атомиздат, 1978. – 160 с.
20. Цегельский В. Г. Двухфазные струйные аппараты / В. Г. Цегельский. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. – 408 с.
21. Марченко В. Н. Струйная термокомпрессионная установка (СТК): назначение, принцип действия, термодинамическая модель и результаты расчетных исследований параметров рабочего процесса / В. Н. Марченко, Н. А. Жиленко // Вісник СумДУ. – 2004. – № 13 (72). – С. 50–60.
22. Прокопов М. Г. Теплофизическая модель рабочего процесса жидкостно-парового струйного компрессора : дис. ... канд. техн. наук / М. Г. Прокопов. – Сумы, 2011. – 188 с.
23. Sharapov S. The use of liquid-vapor ejector in vacuum systems / S. Sharapov, M. Protsenko, V. Arsenyev // Refrigeration Science and Technology Proceedings. – 2013. – № 4. – С. 1–7.
24. Арсеньев В. М. Теплові насоси: основи теорії і розрахунку : навчальний посібник / В. М. Арсеньєв, С. С. Мелейчук. – Суми : Сумський державний університет, 2018. – 364 с.
25. Герш С. Я. Глубокое охлаждение / С. Я. Герш. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва ; Ленинград : Государственное энергетическое издательство, 1957. – Ч. 1. – 392 с.
26. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Наука, 1972. – 720 с.
27. Грезин А. К. Микрокриогенная техника / А. К. Грезин, В. С. Зиновьев. – Москва : Машиностроение, 1977. – 232 с.
28. Суслов А. Д. Дроссельные микроохладители / А. Д. Суслов, А. М. Горшков, В. А. Маслаков. – Москва : Машиностроение, 1978. – 155 с.
29. Епифанова В. И. Компрессорные и расширительные турбомашин радиального типа : учебник для вузов по специальности «Криогенная техника» / В. И. Епифанова. – Москва : Машиностроение, 1984. – 376 с.
30. Hausen H. Ueber die Temperaturänderung von Gasen bei der Entspannung durch Drosselung und durch äussere Arbeitsleistung / H. Hausen // Z. F. Techn. Physik. – 1926. – № 7. – 371 s.
31. Герш С. Я. Эффективные циклы глубокого охлаждения и новые принципы разделения воздуха / С. Я. Герш. – Москва : Машгиз, 1946. – 119 с.
32. Беляков В. П. Криогенная техника и технология / В. П. Беляков. – Москва : Энергоиздат, 1982. – 272 с.
33. Усюкин И. П. Установки, машины и аппараты криогенной техники. Часть 1 / И. П. Усюкин. – Москва : Пищевая промышленность, 1976. – 343 с.
34. Бережной Ю. В. Разработка концерном «Укрросметалл» азотных мембранных винтовых машин типа АМВП / Ю. В. Бережной // Компрессорное и энергетическое машиностроение. – Сумы, 2005. – № 1 (1). – С. 40–43.
35. Анализ технических возможностей создания модулей ожижения для азотно-мембранных установок / В. М. Арсеньев, С. М. Ванеев, Г. В. Кирик, А. Д. Стадник // Вісник СумДУ. – 2007. – № 3. – С. 5–9.
36. Оптимизация схемного решения криомодуля для азотно-мембранной винтовой установки / В. М. Арсеньев, С. М. Ванеев, М. И. Проценко,

Г. В. Кирик, А. Д. Стадник // Холодильна техніка і технологія. – 2008. – № 2 (112). – С. 9–13.

37. Анализ схем ожижения азота для установки АМВП-0,25/1,2 с применением дожимного компрессора / В. М. Арсеньев, С. М. Ванеев, М. И. Проценко, Г. В. Кирик, А. Д. Стадник // Вісник СумДУ. Серія «Технічні науки». – 2009. – № 1. – С. 7–13.

38. Кириллин В. А. Термодинамика растворов / В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, Э. Э. Шпильрайн. – 2-е изд. – Москва : Энергия, 1980. – 288 с.

39. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд ; пер. с англ. ; под ред. Б. И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия, 1982. – 592 с.

40. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения / под ред. В. И. Елифановой, Л. С. Аксельрода. – 2-е изд. – Москва : Машиностроение, 1973. – Т. 1. – 472 с. ; Т. 2. – 568 с.

41. Герш С. Я. Глубокое охлаждение / С. Я. Герш. – 3-е изд. – Москва ; Ленинград : Госэнергоиздат, 1957. – Ч. 1. – 392 с. ; 1960. – Ч. 2. – 496 с.

42. Усюкин И. П. Установки, машины и аппараты криогенной техники / И. П. Усюкин. – Москва : Легкая и пищевая промышленность, 1982. – № 34, ч. 2. – 296 с.

43. Головкин Г. А. Криогенное производство инертных газов / Г. А. Головкин. – Ленинград : Машиностроение, 1983. – 416 с.

44. Наринский Г. Б. Ректификация воздуха / Г. Б. Наринский. – Москва : Машиностроение, 1987. – 248 с.

45. Mac Cabe W. Graphical Design of fractionating Columns / W. Mac Cabe, E. Thiele // Ind. Eng. Chem. Bd. – 1925. – № 17, Nr 6. – S. 605.

46. Ponchon M. Etude graphique de la distillation fractionne industrielle / M. Ponchon // La technique modern. – Paris, 1921.

47. Криогенные газовые машины / А. Д. Суслов, Г. А. Гороховский, В. Б. Полтараус, А. М. Горшков. – Москва : Машиностроение, 1982. – 213 с.

48. Архаров А. М. Низкотемпературные газовые машины / А. М. Архаров. – Москва : Машиностроение, 1969. – 223 с.

49. Köhler I. W. L. Die Gaskältemaschine von Philips / I. W. L. Köhler, C. O. Jonkers // Kältetechnik. – 1954. – № 9. – С. 10.

50. Уокер Г. Машины, работающие по циклам Стирлинга / Г. Уокер ; пер. с англ. – Москва : Энергия, 1978. – 152 с.

51. Новотельнов В. Н. Криогенные машины : учебник для вузов по спец. «Техника и физика низких температур» / В. Н. Новотельнов, А. Д. Суслов, В. Б. Потараус. – Санкт-Петербург : Политехника, 1991. – 335 с.

52. Перспективи розвитку газових холодильних машин Стірлінга помірного холоду / В. В. Трандафілов, О. Ю. Яковлева, М. Г. Хмельнюк // Холодильна техніка і технологія. – 2015. – № 51 (3). – С. 26–33.

53. Роторно-поршневая машина объемного расширения : пат. РФ № 2528221 / Е. Ф. Драчко. – Заявл. 06.11.2009 ; опубл. 10.09.2014.

54. Вікіпедія [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://uk.wikipedia.org/wiki>.

Навчальне видання

**Арсеньєв Вячеслав Михайлович,
Козін Віктор Миколайович**

**КРІОГЕННА ТЕХНІКА:
ОСНОВИ ТЕОРІЇ І РОЗРАХУНКУ ЦИКЛІВ КРІОГЕННИХ УСТАНОВОК**

Навчальний посібник

Художнє оформлення обкладинки С. О. Шарапова
Редактор О. Ф. Дубровіна
Комп'ютерне верстання В. М. Козіна

Формат 60×84/8. Ум. друк. арк. 31,62. Обл.-вид. арк. 24,74. Тираж 300 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.