

3. Metody uzyskiwania niskich temperatur - ciąg dalszy

3.2. Dławienie izentalpowe

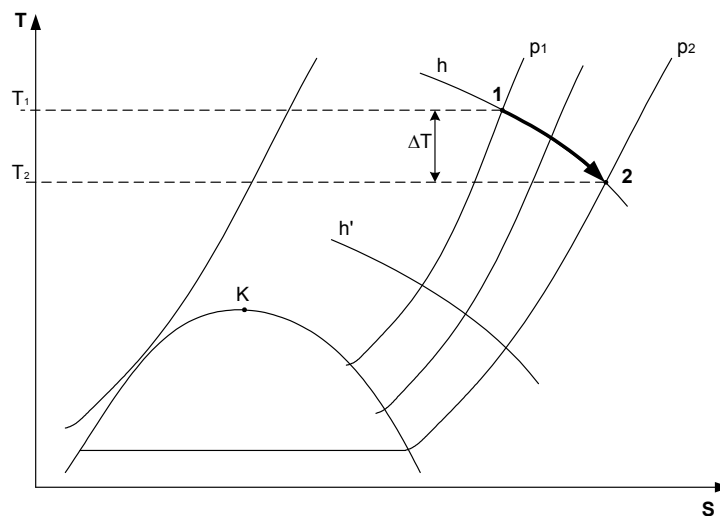
Jeżeli gaz rozpręża się adiabatycznie w układzie otwartym, bez wykonania pracy zewnętrznej oraz bez zmiany prędkości ani istotnej zmiany wysokości, to proces taki określa się dławieniem. Warunek zachowania stałej prędkości nie wyklucza lokalnej zmiany prędkości, szczególnie w obrębie samego elementu dławiącego. Dławienie gazu może odbywać się w trakcie jego przepływu przez porowatą zatyczkę, dyszę, kapilarę czy zawór dławiący. W procesie dławienia gazu nie ulega zmianie jego entalpia, co wynika z bilansu energii układu otwartego:

$$q_{1-2} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(w_2^2 - w_1^2) + g(z_2 - z_1) + l_{1-2} \quad (1)$$

gdzie: q - ciepło, h - entalpia, w - prędkość, z - wysokość, l - praca

Ponieważ w procesie adiabatycznego dławienia zarówno ciepło jak i praca przemiany są równe zero, a zmiany prędkości gazu w oraz jego położenia z są pomijalne, więc:

$$h_1 = h_2 \quad (2)$$



Rys. 1. Przebieg procesu dławienia na wykresie T-s (entalpia oznaczona przez „i”), proces 1'-1: izotermiczne sprężanie, procesy 1-2, 3-4: izentalpowe dławienie, linia przerywana - linia inwersji.

Z równania 2 wynika, że proces adiabatycznego dławienia jest procesem izentalpowym. Spadek temperatury gazu w procesie izentalpowego dławienia może zostać wyznaczony przez wyrażenie entalpii jako funkcji ciśnienia i temperatury $h = h(p, T)$, a następnie przyrównanie do zera jej różniczki zupełnej.

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT \quad (3)$$

Po przekształceniu zależności (3) otrzymuje się różniczkowy efekt dławienia μ_h , który pozwala na określenie zmiany temperatury gazy w efekcie zmiany jego ciśnienia.

$$\mu_h = \left(\frac{dT}{dp} \right)_h = - \frac{\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p} \quad (4)$$

Ponieważ dla przemiany izobarycznej: $dh = dq$ oraz $dq = c_p dT$, więc:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p \quad (5)$$

Po przekształceniu wyrażenia przedstawiającego drugą zasadą termodynamiki:

$dh = Tds + vdp$ do postaci: $\left(\frac{dh}{dp} \right)_T = T \left(\frac{ds}{dp} \right)_T + v$ oraz po podstawieniu równania Maxwella

$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ otrzymuje się ogólne wyrażenie (6) pozwalające na obliczanie

izentalpowego efektu dławienia:

$$\mu_h = \left(\frac{dT}{dp} \right)_h = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} \quad (6)$$

Przy wyprowadzaniu wzoru (6) nie czyniono żadnych założeń dotyczących rodzaju gazu, więc jest on prawdziwy zarówno w przypadku gazu idealnego, w którym nie występują oddziaływania międzycząsteczkowe jak i dla gazu rzeczywistego.

Dla gazu idealnego opisanego równaniem Clapeyrona $(\partial v / \partial T)_p = v / T$ i z równania (6)

otrzymuje się zawsze $\mu_h = 0$. Taka wartość μ_h wynika z faktu, że między cząstkami gazu idealnego nie występują siły wzajemnego oddziaływania. Zwróćmy uwagę, że w procesie dławienia izentalpowego gaz nie wykonuje pracy zewnętrznej. Jeżeli między cząstkami gazu nie występują oddziaływania, to zwiększenie średniej odległości pomiędzy nimi nie wymaga wykonania pracy kosztem energii cieplnej cząstek $E \approx kT$, gdzie k jest stałą Boltzmanna. W efekcie temperatura gazu T pozostaje niezmienną.

W przypadku gazów rzeczywistych między cząstkami występują oddziaływania.

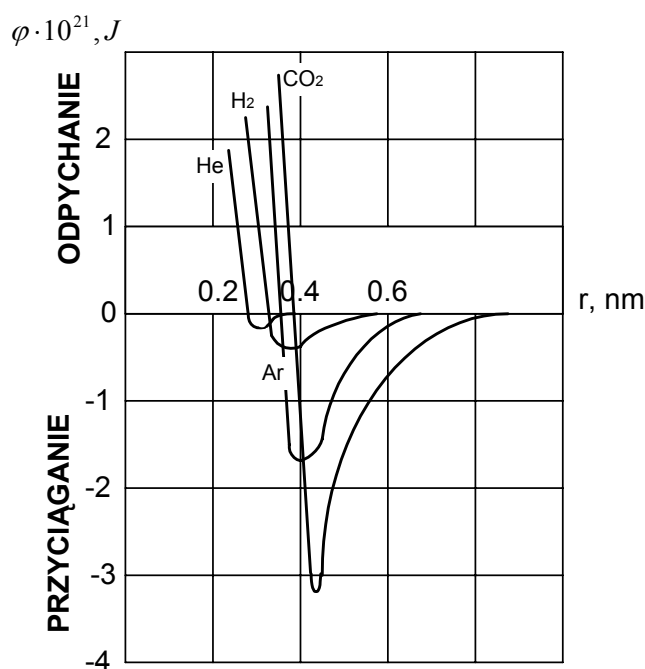
Oddziaływania te zależą od indywidualnych cech gazu oraz jego temperatury i ciśnienia. W efekcie oddziaływań pojawia się wewnętrzna potencjalna energia cząstek. W przypadku wysokich ciśnień, a więc dużej gęstości gazu, energia ta zależy od rozmiarów molekuł. W zasadzie nie można przypisać molekułom ustalonego rozmiaru, może on się zmieniać w pewnych granicach, wynikających z dopuszczalnych deformacji powłok elektronowych i "efektywny" rozmiar cząstek zależy np. od stanu skupienia materii. Przeciętne efektywne średnice atomów gazów są rzędu 0,2 - 0,5 nm, przy czym średnice jąder atomów są rzędu 10^{-5} nm.

Powłoki elektronowe oscylują powodując powstawanie pól elektrycznych, które z kolei wytwarzają przyciągające siły van der Waalsa o charakterze elektrostatycznym. Jeżeli cząstki gazu zostaną na tyle do siebie zbliżone, że ich powłoki elektronowe zaczynają się wzajemnie

przenikać (odległości między cząstkami są rzędu efektywnej średnicy molekuł), to zaczynają się pojawiać siły odpychania, które szybko przewyżają siły przyciągania. Na rysunku 2. pokazano energie potencjalne cząstek wybranych gazów w funkcji odległości pomiędzy nimi. Energia potencjalną cząstek powstałą w wyniku ich wzajemnych oddziaływań opisuje potencjał Lennarda-Jonesa:

$$\varphi = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7)$$

gdzie ε_0 odpowiada minimum energii potencjalnej i jest głębokością studni potencjału, natomiast r jest odległością pomiędzy molekułami, σ jest odległością między molekułami przy której siły odpychania i przyciągania się równoważą.



Rys. 2. Energia potencjalna cząstek w funkcji odległości (potencjał Lennarda Jonesa).

Jeżeli odległość pomiędzy cząstkami jest większa od ich efektywnych rozmiarów to dominującymi siłami są siły przyciągania i energia potencjalna cząstek przyjmuje wartości ujemne. Oznacza to, że aby zwiększyć odległość pomiędzy cząstkami należy zwiększyć ich energię potencjalną, czyli w procesie dławienia zostanie obniżona energia cieplna gazu, a więc jego temperatura obniży się. Jeżeli energia potencjalna gazu jest równa zero, to zwiększanie odległości pomiędzy cząstkami nie powoduje zmiany temperatury, natomiast w przypadku dodatnie energii potencjalnej, dławienie gazu powoduje, że ulega ona obniżeniu. Zasada zachowania energii wymaga, aby w tym przypadku wzrosła energia cieplna cząstek i w efekcie temperatura gazu rośnie. W konsekwencji w efekcie dławienia gazu rzeczywistego jego temperatura może maleć, rosnać lub nie ulegać zmianie, czyli wartość wynikającego ze wzoru (6) różniczkowego efektu dławienia μ_h może być dodatnia, ujemna lub równa zero. Jeśli μ_h jest dodatnie, to dławiony gaz oziębia się, jeśli μ_h jest ujemne, gaz ogrzewa się.

Kiedy $\mu_h = 0$, temperatura gazu nie zmienia się podczas dławienia:

$$\mu_h > 0 \text{ - oziębianie } \Delta T / \Delta P = (T_2 - T_1) / (p_2 - p_1) > 0, \quad T_2 < T_1 \quad p_2 < p_1,$$

$\mu_h < 0$ - ogrzewanie $\Delta T / \Delta P = (T_2 - T_1) / (p_2 - p_1) < 0$, $T_2 > T_1$,

$\mu_h = 0$ - brak zmiany temperatury, punkt inwersji.

Punkt odpowiadający wartości $\mu_h = 0$ nosi nazwę punktu inwersji. Punkty inwersji leżą na krzywej inwersji. Krzywą inwersji opisuje równanie (7), które można rozwiązać po podstawieniu równania stanu gazu.

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = 0 \quad \text{stąd} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{v}{T} \quad (8)$$

Rozwiązanie równania (8) wymaga obliczenia $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ z równania stanu gazu. Jak już wspomniano w przypadku gazu doskonałego opisanego równaniem Clapeyrona $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v / T$ i z równania (6) otrzymuje się zawsze $\mu_h = 0$. Równanie stanu gazu rzeczywistego powinno przewidywać trzy wartości różniczkowego efektu dławienia: $\mu_h = 0$, $\mu_h < 0$, $\mu_h > 0$. Pierwszym historycznie równaniem, które prawidłowo opisywało właściwości gazu rzeczywistego jest równanie van der Waalsa:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = R \cdot T \quad (9)$$

Równanie van der Waalsa uwzględnia siły przyciągania między cząsteczkami przeciwdziałające ekspansji równe a / v^2 i zwane ciśnieniem kohezyjnym (a - współczynnik kohezji) oraz zmniejszenie objętości gazu o tzw. kowolumen b wynikający z efektywnych rozmiarów molekuł i będący najmniejszą objętością do której można sprężyć 1 kg danego gazu. Po zastosowaniu równania van der Waalsa otrzymuje się następujące wyrażenie określające różniczkowy efekt dławienia:

$$\mu_i = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} \quad (10)$$

oraz temperaturę inwersji gazu opisanego równanie van der Waalsa:

$$T_{inv} = \frac{2a}{Rb} \quad (11)$$

Krzywa inwersji oddziela obszar oziębiania od obszaru nagrzewania gazu w procesie dławienia. Przebieg krzywych inwersji niektórych gazów stosowanych w kriogenice pokazano na rys. 3, natomiast w tabeli 1 zestawiono maksymalne temperatury inwersji tych gazów. Jak wynika z tabeli 1 równanie van der Waalsa poprawnie opisuje właściwości gazów pod względem jakościowym, natomiast prowadzi do dużych błędów ilościowych. Wyniki obliczeń bardzo bliskie danym doświadczalnym otrzymuje się poprzez zastosowanie wirialnego równania stanu w postaci:

$$pv = RT + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (12)$$

gdzie $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ – kolejne współczynniki wirialne

Różniczkowy współczynnik Joule-Thomsona obliczony z równania (11) dany jest przez wyrażenie:

$$\mu_h = \frac{\left(T \frac{dB}{dT} - B \right) + p \left(T \frac{dC}{dT} - C \right) + \dots}{c_p} \quad (13)$$

Zazwyczaj w równaniu (13) opuszcza się wyższe współczynniki wirialne.

Przy niskich ciśnieniach (poniżej 0,6 MPa) i w zakresie temperatur 273 – 373 K współczynnik μ_h w zasadzie zależy jedynie od temperatury i jest opisany przez zaproponowany przez Joule'a i Thomson'a wzór empiryczny:

$$\mu_h = A_0 (273/T)^2 \quad (14)$$

Natomiast dla wyższych ciśnień prawdziwa jest zależność empiryczna:

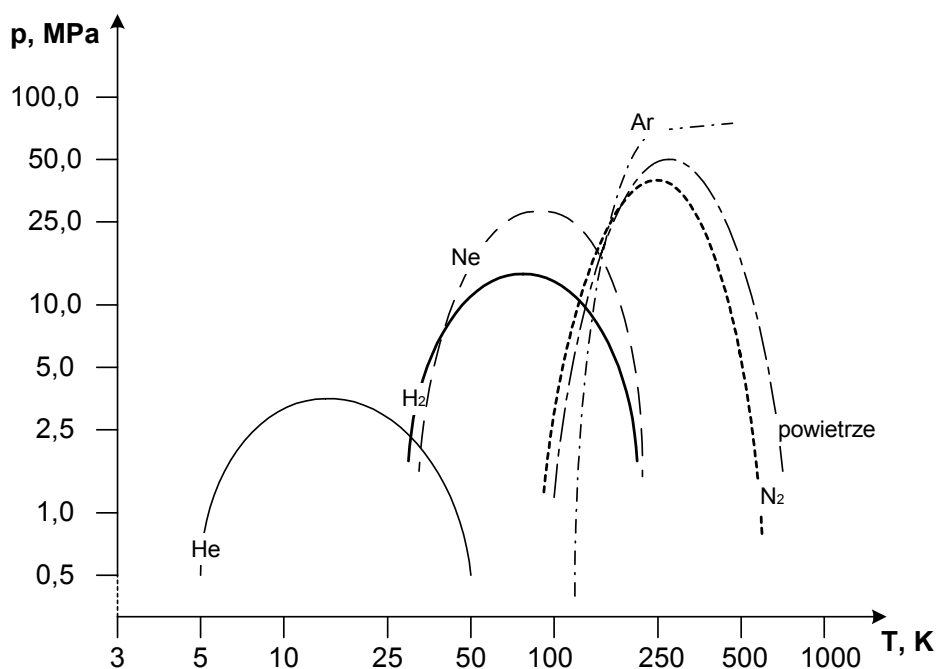
$$\mu_h = (A_0 - B_0 p) \cdot (273/T)^2 \quad (15)$$

gdzie A_0 i B_0 są stałymi zależnymi od rodzaju gazu.

Wpływ ciśnienia zaczyna być istotny powyżej kilku MPa.

Z równań (14) i (15) wynika, że wraz z obniżaniem temperatury wzrasta różniczkowy efekt dławienia. Spadek temperatury w procesie 3-4 pokazanym na rysunku 1 jest większy od spadku temperatury w procesie 1-2.

Wszystkie gazy stosowane w kriogenice można podzielić na dwie grupy: gazy, których temperatura inwersji jest wyższa od temperatury pokojowej (tzw. grupa A) oraz gazy, których temperatura inwersji jest niższa od temperatury pokojowej (grupa B). Jak wynika z tabeli 1 do grupy B należą wodór, neon i hel. W przypadku gazów grupy A dławienie może być jedynym procesem prowadzącym do skroplenia tych gazów. Gazy należące do grupy B muszą być wstępnie oziębione poniżej temperatury inwersji lub proces dławienia powinien być poprzedzony np. rozprężaniem izentropowym gazu z wykonaniem pracy zewnętrznej. Aby osiągnąć maksymalny spadek temperatury w procesie dławienia gaz powinien zostać sprężony do ciśnienia inwersji odpowiadającego początkowej temperaturze - linia przerywana na rysunku 1.



Rysunek 3. Przebieg krzywych inwersji gazów kriogenicznych.

Tabela 1.
Maksymalne temperatury inwersji gazów stosowanych w kriogenice.

Gaz	Maksymalna temperatura inwersji ,K	
	eksperyment	z równania van der Waalsa
Argon	765	
Azot	604	837
Hel-3	39	
Hel-4	46	34,3
Neon	230	
Powietrze	650	895
Metan	953	
Tlen	771	1090
Wodór	204,6	223

Różniczkowy efekt dławienia opisywany równaniem 6 pozwala obliczyć całkowity efekt dławienia, czyli różnicę temperatur gazu ΔT_h przed i po dławieniu. Jeżeli dławienie zachodzi od ciśnienia p_1 do ciśnienia p_2 , to:

$$\Delta T_h = \int_{p_1}^{p_2} \mu_h dp \quad (16)$$

Wartość ΔT_h można również określić z wykresu T-s oraz z tablic termodynamicznych.

Izotermiczny efekt dławienia.

Jeżeli proces dławienia przebiega w warunkach izotermicznych (tzn. temperatura gazu przed i za zaworem jest stała), to od zdławionego gazu należy odebrać lub dostarczyć ciepło Q . Z równań (4) oraz (5) wynika, że:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \mu_h \cdot c_p \quad (17)$$

Po scałkowaniu równania (17) otrzymuje się tzw. izotermiczny efekt dławienia będący różnicą entalpii pomiędzy stanami gazu w punktach 1' i 1 (rysunek 1).

$$\Delta h_T = \int_{p_1}^{p_1'} \mu_h c_p dp \quad (18)$$

Izotermiczny efekt dławienia (18) określa ilość ciepła jaką może być doprowadzona do gazu w trakcie procesu dławienia i pozwala na określenie wydajności chłodniczej chłodziarek wykorzystujących zjawisko dławienia.