

#### **4. Idealny proces skraplania gazów. Praca minimalna.**

Do zadań urządzeń i systemów kriogenicznych należą:

1. Kriostatowanie - termostatowanie w przypadku temperatur niższych niż 120 K
2. Oziębianie do temperatur kriogenicznych
3. Skraplanie gazów
4. Rozdział mieszanin gazowych

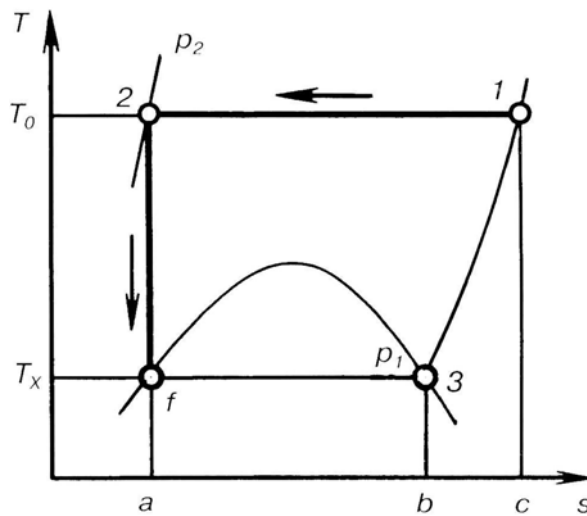
Zarówno kriostatowanie różnych obiektów, jak też ich oziębianie do temperatur kriogenicznych można realizować posługując się skroplonymi gazami. Również rozdzielanie mieszanin gazów polega na ich skropleniu a następnie rozdzieleniu w kolumnach rektyfikacyjnych. Można więc stwierdzić, że podstawowym procesem realizowanym w urządzeniach kriogenicznych jest skraplanie gazów, niezależnie od tego czy urządzenia te pracują one jako chłodziarki, skraplarki czy też służą rozdzielaniu mieszanin gazów.

Jak już wspomniano urządzenia kriogeniczne są energochłonne i nawet, jeżeli procesy w nich zachodzące są rozważane są jako odwracalne, ich termodynamiczna sprawność jest niewielka - porównaj wykład 2. W każdym przypadku pracę urządzenia kriogenicznego można traktować jako składającą się z dwóch części: minimalnej pracy koniecznej do realizacji procesu idealnego  $W_{min}$  oraz nadwyżki pracy  $\Delta W$  wynikającej z nieodwracalności zachodzących przemian termodynamicznych. Wartość dodatkowej pracy  $\Delta W$  ponad pracę minimalną  $W_{min}$  jest w urządzeniach kriogenicznych istotna i z reguły stosunek  $\Delta W / W_{min}$  należy do przedziału 1.5 - 10. Określenie pracy minimalnej pozwala na ocenę i porównanie ze sobą rzeczywistych urządzeń kriogenicznych.

Rozważmy skroplenie gazu rozumiane jako przejście od stanu równowagi z otoczeniem do stanu wrzenia pod ciśnieniem normalnym oraz określmy minimalną pracę jaka musi zostać wydatkowana na skroplenie jednostkowej ilości gazu. Proces skroplenia można przedstawić na wiele sposobów, natomiast jeżeli wszystkie przemiany realizowane w trakcie skraplania są procesami odwracalnymi, to wydatkowana praca jest pracą minimalną. Przeanalizujmy proces skraplania gazu przedstawiony na rysunku 1.

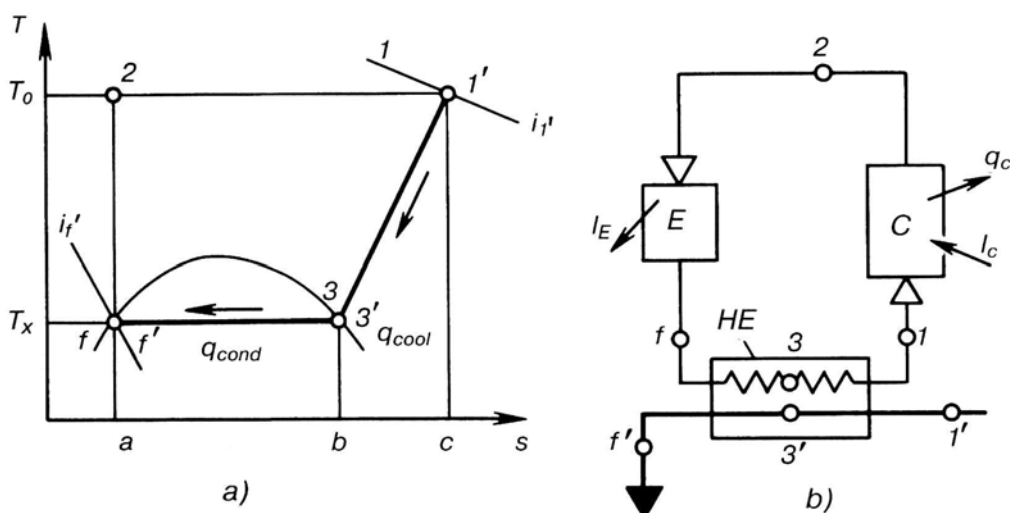
Gaz o początkowym stanie oznaczonym przez punkt 1 zostaje najpierw izotermicznie sprężony do bardzo wysokiego ciśnienia  $p_2$  (przemiana 1-2). W trakcie izotermicznego sprężania do otoczenia zostaje odprowadzone ciepło w ilości  $T_o(s_1 - s_2)$ , natomiast praca sprężania jest równa  $T_o(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)$ . Następnie gaz zostaje izentropowo rozprężony w przemianie 2-f, w trakcie której wykonuje pracę zewnętrzną równą  $l_r = h_2 - h_1$ . Po osiągnięciu stanu punktu f gaz znajduje się w stanie ciekłym, a więc w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem normalnym. Ciśnienie punktu f jest równe ciśnieniu punktu 1. Jeżeli do gazu doprowadzone zostanie ciepło w ilości  $h_1 - h_f$ , to najpierw nastąpi jego całkowite odparowanie (przemiana f-3), a następnie odgrzanie do temperatury otoczenia (przemiana 3-1). Jeżeli wszystkie opisane przemiany są odwracalne, to praca obiegu jest minimalną pracą skroplenia gazu i jest równa:

$$l_{\min} = T_o(s_1 - s_f) - (h_1 - h_f) \quad (1)$$



Rysunek 1. Odwracalny proces skraplania gazu w układzie T-s..

Zwróćmy uwagę, że w opisanym sposobie skraplania gaz skraplany jest równocześnie gazem obiegowym (roboczym) skraplarki, która. Skroplić gaz można natomiast również w ten sposób, że oziębia się go izobarycznie od temperatury otoczenia do temperatury wrzenia i następnie odprowadza się przy stałej temperaturze ciepło kondensacji. Gaz skraplany przepływa wtedy przez wymiennik ciepła przez który w przeciwnym kierunku przepływa czynnik roboczy skraplarki pracującej w układzie zamkniętym. Taki sposób skraplania gazu przedstawia rysunek 2. Jeżeli w wymienniku ciepła nie występują różnice temperatur pomiędzy gazem obiegowym skraplarki, a gazem skraplanym to minimalna praca skroplenia jest również opisana równaniem (1).



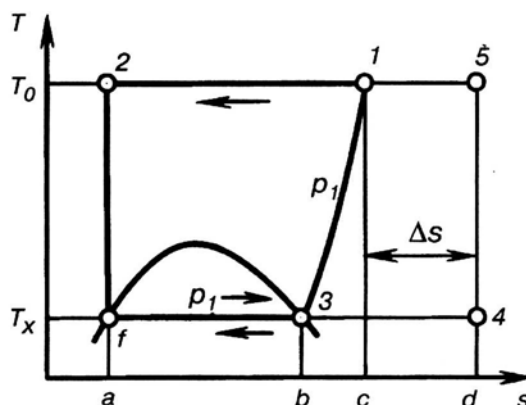
Rysunek 2. Proces oziębiania i skraplania gazu w wymienniku ciepła, a - wykres T-s, b - schemat techniczny urządzenia, C - sprężarka, E - rozprężarka, HE - wymiennik ciepła.

Tabela 1. Minimalna  $W_{\min}$  oraz rzeczywista  $W$  praca skroplenia gazów kriogenicznych

Gaz	$h_1 - h_f$ kJ/kg	$l_{\min}$		$l$	
		kW h/kg	kW h/l	kW h/kg	kW h/l
Hel	1563	1,9	0,237	16 - 32	2 - 4
Wodór	3953	3,4	0,238	22 - 42	1,5 - 3,0
Neon	368,6	0,372	0,445	3,5 - 5,5	3 - 4,5
Azot	433,3	0,213	0,172	1,2 - 1,8	1 - 1,5
Powietrze	428,3	0,205	0,179	1,2 - 1,8	1 - 1,5
Argon	273,1	0,134	0,186	0,8 - 1	1,1 - 1,4
Tlen	406,9	0,177	0,202	1 - 1,5	1,2 - 1,7
Metan	912,7	0,307	0,130	0,6 - 1	0,25 - 0,5

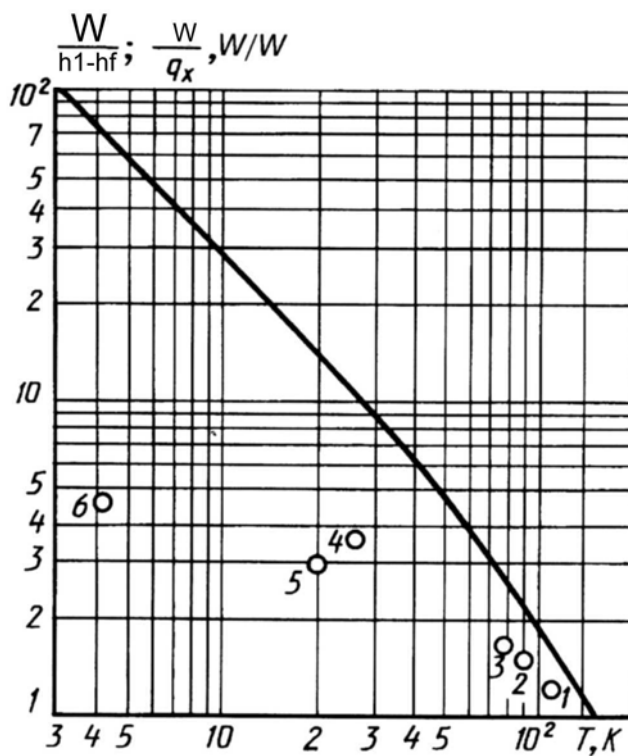
W tabeli 1 podano minimalne prace skraplania 1 kg oraz 1 litra najczęściej stosowanych gazów kriogenicznych. Dla porównania podano rzeczywiste wartości pracy skraplania wynikające z efektywności stosowanych obecnie chłodziarek kriogenicznych. Jak wynika z tabeli 1 praca rzeczywista przekracza pracę minimalną kilka do kilkunastu razy. Największe różnice występują w przypadku helu, najmniejsze w przypadku metanu. Przyczyną są nieodwracalności procesów zachodzących w skraplarkach rzeczywistych, takich jak: wymiana ciepła przy skończonej różnicy temperatur, dławienie, rozprężanie adiabatyczne czy też wypływ swobodny gazu. Ponadto wszelkie dopływy ciepła z otoczenia do niskotemperaturowych części chłodziarek i skraplarek powodują zwiększenie pracy obiegu.

Zwróćmy również uwagę, że idealny proces skraplania gazu realizowany w urządzeniu przedstawionym na rysunku 2 zakłada, że ciepło jest odbierane od skraplanego gazu w całym przedziale temperatur  $T_o - T_f$  w ten sposób, że nie występują różnice temperatur pomiędzy gazem skraplanym i czynnikiem obiegowym chłodziarki. Oznacza to, że chłodziarka taka powinna rozwijać moc chłodniczą w całym przedziale temperatur od temperatury otoczenia  $T_o$  do temperatury wrzenia gazu  $T_f$ . Jeżeli do skraplania gazu została by użyta chłodziarka pracująca w cyklu Carnot'a i rozwijająca całą moc chłodniczą w najniższej temperaturze  $T_f$ , to praca konieczna do skroplenia gazu byłaby wyższa od pracy minimalnej - porównaj rysunek 3. Pole 1-2-f-3-1 na rysunku 3 odpowiada minimalnej pracy skraplania, natomiast pole 5-1-1-f-3-4-5 odpowiada pracy obiegu Carnot'a. Wydajności chłodnicze obu obiegów są jednakowe i równe odpowiednio polom: 1-3-f-a-b-c-1 w przypadku obiegu o minimalnej pracy skraplania oraz 4-3-f-a-b-c-d-4 w przypadku obiegu Carnot'a.



Rysunek 3. Porównanie procesów skraplania gazu przy zastosowaniu obiegu Carnot'a oraz obiegu z niezotermicznym dolnym źródłem ciepła charakteryzującym się minimalną pracą skraplania.

Na rysunku 4 przedstawiono względną minimalną pracę skraplania wybranych gazów kriogenicznych  $W_{\min} / (h_1 - h_f)$  oraz stosunek pracy obiegu Carnot'a do wydajności chłodniczej cyklu  $w_c / q_c$ .



Rysunek 4. Jednostkowa praca w funkcji temperatury, temperatura otoczenia  $T_o = 300$  K, praca obiegu Carnot'a - linia ciągła, minimalna praca skraplania gazów - punkty, 1 - metan, 2 - tlen, 3 - azot, 4 - neon, 5 - wodór, 6 - hel.

Jak wynika z rysunku 4, szczególnie w przypadku takich gazów jak hel, wodór i neon istotne jest aby moc chłodnicza skraplarek tych gazów była rozwijana w całym przedziale temperatur  $T_o - T_f$ , a nie tylko w temperaturze  $T_f$ . Taką idealną skraplarkę można sobie wyobrazić jako urządzenie kaskadowe o nieskończonej ilości stopni. W praktyce pojawia się więc następujący problem:

Ile stopniowe urządzenie zastosować, jeżeli znany jest rodzaj gazu, który ma zostać skroplony, jak również przy jakich poziomach temperatur powinny pracować poszczególne stopnie.

Określenie właściwej ilości stopni kaskadowej skraplarki kriogenicznej jest istotne, gdyż duża ilość stopni przybliża urządzenie do idealnego, czyni je jednak bardziej skomplikowanym, kosztownym i zawodnym.

### **Zasady doboru ilości stopni wielostopniowej skraplarki kriogenicznej oraz pośrednich poziomów temperatur.**

Potraktujmy wielostopniową skraplarkę jako złożoną z wielu obiegów Carnot'a wytwarzających moc chłodniczą na poziomach temperatur  $T_1, T_2 \dots T_b \dots T_x$ . Wszystkie obiegi pracują pomiędzy temperaturą otoczenia a odpowiednio temperaturą  $T_1, T_2 \dots T_b \dots T_x$ . W  $i$ -tym stopniu od skraplanego gazu odbierane jest ciepło  $Q_i$  w ilości:

$$Q_i = c_p (T_i - T_{i+1}), \quad (2)$$

natomiast praca  $W_i$  i efektywność chłodnicza  $i$ -tego stopnia  $\varepsilon_i$  są równe:

$$W_i = c_p (T_i - T_{i+1}) \frac{T_o - T_{i+1}}{T_{i+1}}, \quad \varepsilon_i = \frac{T_{i+1}}{T_o - T_{i+1}} \quad (3)$$

Rozważmy najpierw zagadnienie optymalnego wyznaczenia pośredniego poziomu temperatury w kriogenicznym urządzeniu dwustopniowym pracującym w zakresie temperatur  $T_o - T_x$ , gdzie  $T_o$  - temperatura otoczenia,  $T_x$  - temperatura wrzenia skraplanego gazu lub temperatura kriostatowania. Oznaczmy przez  $T_1$  pośredni poziom temperatury.

Stopień pierwszy służy do oziębienia skraplanego gazu od temperatury  $T_o$  do temperatury  $T_1$  i pracuje w zakresie temperatur  $T_o - T_1$ , natomiast w drugim stopniu następuje oziębienie gazu od  $T_1$  do  $T_x$ . Drugi stopień pracuje w zakresie temperatur  $T_o - T_x$ . Ilości ciepła odbierane od jednostkowej ilości gazu  $m$  są odpowiednio równe:

$$Q_1 = m \cdot c_p \cdot (T_o - T_1) \quad Q_2 = m \cdot c_p \cdot (T_1 - T_x) \quad (4)$$

Niech efektywności chłodnicze obu stopni  $Q/W$  będą odpowiednio równe  $\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$ :

$$\varepsilon_1 = \frac{T_1}{T_o - T_1} \quad \varepsilon_2 = \frac{T_x}{T_o - T_x} \quad (5)$$

Jednostkowe prace obu stopni obiegu są równe:

$$W_1 = \frac{c_p (T_o - T_1)(T_o - T_1)}{T_1} \quad W_2 = \frac{c_p (T_1 - T_x)(T_o - T_x)}{T_x} \quad (6)$$

Całkowita praca dwustopniowego obiegu jest równa:

$$W = W_1 + W_2$$

Zauważmy, że całkowita praca dwustopniowego obiegu kaskadowego  $W$  jest funkcją temperatury  $T_1$ . Warunkiem koniecznym aby praca  $W$  była pracą minimalną jest przyrównanie do zera pochodnej  $dW / dT_1$ .

Po obliczeniu pochodnej  $dW / dT_1$  i przyrównaniu jej do zera otrzymuje się:

$$\frac{T_o}{T_1} = \frac{T_1}{T_x}, \quad \text{a stąd:} \quad T_1 = \sqrt{T_o T_x} \quad (7)$$

Podobnie można pokazać, że dla dowolnych dwóch sąsiednich stopni wielostopniowego kaskadowego urządzenia kriogenicznego powinien być spełniony warunek:

$$\frac{T_{i-1}}{T_i} = \frac{T_i}{T_{i+1}} \quad (8)$$

Równanie (8) wynika z policzenia sumy prac  $W_i$  oraz  $W_{i+1}$  oraz przyrównania pochodnej tej sumy względem  $T_i$  do zera:

$$\frac{\partial(W_i + W_{i+1})}{\partial T_i} = 0 \quad (9)$$

Uogólniając powyższe rozważania można napisać, że poziomy temperatur w  $n$  - stopniowym urządzeniu kriogenicznym powinny zostać wybrane w taki sposób, aby spełniony był następujący warunek:

$$\frac{T_o}{T_1} = \frac{T_1}{T_2} = \dots = \frac{T_i}{T_{i+1}} = \frac{T_{i+1}}{T_{i+2}} = \dots = A = const \quad (10)$$

Mnożąc przez siebie wszystkie ułamki tworzące prawą stronę wyrażenia (10) uzyskuje się:

$$\frac{T_o}{T_x} = A^n \quad \text{oraz} \quad \frac{T_o}{T_i} = A^i \quad (11)$$

Po przekształceniu równań (11) i wyrugowaniu  $A$  otrzymuje się:

$$T_i = \sqrt[n]{T_o^{n-i} T_x^i} \quad , \quad \frac{T_i}{T_{i+1}} = \sqrt[n]{\frac{T_o}{T_x}} \quad (12)$$

Po podstawieniu (10, 11, 12) do (2) otrzymuje się wyrażenie pozwalające na obliczenie pracy dostarczanej do  $i$ -tego stopnia obiegu:

$$W_i = c_p T_o \cdot \sqrt[n]{\frac{T_o}{T_x} - 1} \cdot \left[ 1 - \sqrt[n]{\left(\frac{T_x}{T_o}\right)^{i+1}} \right] \quad (13)$$

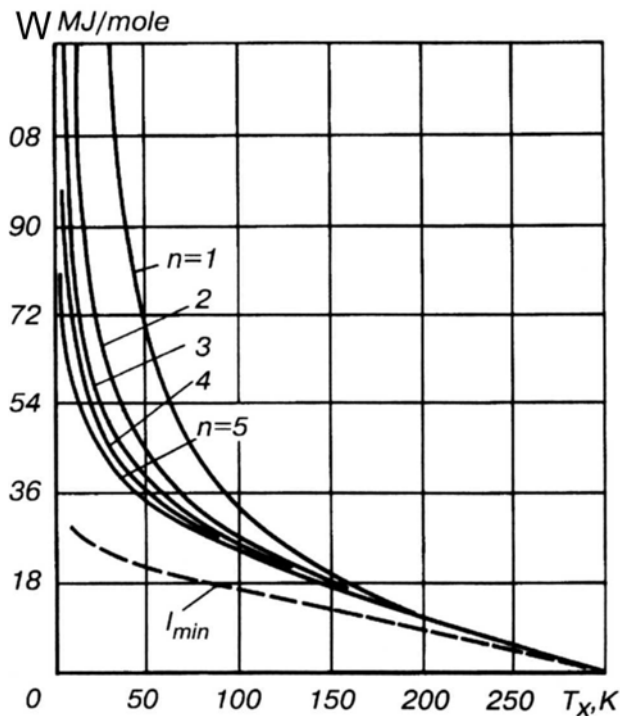
Całkowita praca obiegu wielostopniowego o  $n$  stopniach jest równa:

$$W = \sum_{i=1}^{i=n} W_i = c_p T_o \left( \sqrt[n]{\frac{T_o}{T_x} - 1} \right) \sum_{i=1}^{i=n} \left[ 1 - \sqrt[n]{\left(\frac{T_x}{T_o}\right)^{i+1}} \right] + \left( \frac{T_o}{T_x} - 1 \right) r \quad (14)$$

W równaniu (14) uwzględniono zarówno ochłodzenie gazu, jak i jego kondensację ( $r$  – utajone ciepło parowania).

Posługując się równaniem (14) można policzyć jednostkową pracę skraplania gazu w funkcji temperatury skraplania i ilości stopni obiegu.

Rysunek 5 przedstawia prace skraplania obliczoną dla gazu jednoatomowego w zależności od temperatury kondensacji gazu oraz ilości stopni obiegu.



Rysunek 5. Praca skraplania w obiegu wielostopniowym.

Znaczenie ilości stopni obiegu wzrasta wraz z obniżaniem się temperatury kondensacji gazu. Zwróćmy uwagę, że jakkolwiek równanie (14) zostało wyprowadzone w oparciu o ograniczoną ilość założeń i nie uwzględnia rzeczywistych strat występujących w chłodziarkach, to w sposób prawidłowy odpowiada na pytanie, w jaki sposób ilość stopni wpływa na pracę urządzenia. W zasadzie nie ma uzasadnienia termodynamicznego stosowania układów wielostopniowych, jeżeli temperatura kondensacji  $T_x > 150$  K. Ogólnie można stwierdzić, że skraplanie metanu, powietrza, tlenu i argonu powinno odbywać się w urządzeniach jedno- lub dwustopniowych. Skraplanie wodoru i neonu należy przeprowadzać w urządzeniach dwu- lub trójstopniowych, natomiast skraplarki helu powinny być co najmniej trzystopniowe.

Powyższe wnioski odpowiadają danym przedstawionym na rysunku 4. Minimalna praca skroplenia metanu, tlenu i azotu jest tego samego rzędu co praca jednostopniowego obiegu Carnot'a, minimalna praca skroplenia wodoru i neonu jest około o rząd niższa od pracy obiegu Carnot'a a praca skroplenia helu - o dwa rzędy.

Określając liczbę stopni skraplarek i chłodziarek kriogenicznych należy wziąć również pod uwagę niezawodność i prostotę projektowanych układów. W przypadku urządzeń niewielkich o małych wydajnościach chłodniczych istotna jest prostota i niezawodność, więc układy takie charakteryzują się niewielką ilością stopni, nawet w przypadku skraplarek i chłodziarek helowych. W przypadku dużych urządzeń, rozwijających moce chłodnicze na poziomie kilowatów w temperaturach helowych, ilość stopni istotnie wzrasta do kilku lub nawet kilkunastu.

## Przykłady obliczeniowe

### Przykład 1.

Wyznaczyć pośredni poziom temperatury w dwustopniowej skraplarce wodoru ( $n=2$ ), temperatura otoczenia  $T_o = 300$  K, temperatura kondensacji  $T_x = 20,3$  K.

Stosując wzór (12) dla powyższych danych otrzymujemy:

$$T_1 = \sqrt{T_o T_x} = \sqrt{300 \cdot 20,3} \approx 78 \text{ K}$$

### Przykład 2.

Wyznaczyć poziomy temperatur trójstopniowej skraplarki helu ( $n=3$ ), temperatura otoczenia  $T_o = 300$  K, temperatura kondensacji  $T_x = 4,2$  K.

Stosując wzór (12) otrzymujemy:

$$T_1 = \sqrt[3]{T_o^2 T_x} = \sqrt[3]{300^2 \cdot 4,2} \approx 72,3 \text{ K}$$

$$T_2 = \sqrt[3]{T_o T_x^2} = \sqrt[3]{300 \cdot 4,2^2} \approx 17,4 \text{ K}$$

Zwróćmy uwagę, że pośrednia temperatura dwustopniowej skraplarki wodoru wyliczona w przykładzie 1. jest praktycznie równa temperaturze wrzenia azotu pod ciśnieniem normalnym (77,4 K). Podobnie obliczona temperatura pierwszego stopnia w skraplarce helu wynosi 72,3 i jest zbliżona do temperatury wrzenia azotu, a temperatura drugiego stopnia wynosi 17,4 K i różni się o mniej niż 3 K od temperatury wrzenia wodoru (przykład 1). Oznacza to, że w praktyce pośrednim stopniem w skraplarce wodoru może być skraplarka azotu, natomiast przy skraplaniu helu można posłużyć się jako pośrednimi stopniami skraplarkami azotu i wodoru. Z tego powodu nieraz mówi się o stopniach "azotowych" i "wodorowych", nawet w przypadku kiedy we wszystkich stopniach gazem roboczym skraplarki lub chłodziarki jest hel.