

УДК
621.5
Б 869

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ

МОСКОВСКИЙ ордена ЛЕНИНА и ордена ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

М. Ю. БОЯРСКИЙ, А. И. ЛУНИН, В. И. МОГОРЫЧНЫЙ

ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИОГЕННЫХ СИСТЕМ ПРИ РАБОТЕ НА СМЕСЯХ



Москва

1990

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ

МОСКОВСКИЙ ордена ЛЕНИНА и ордена ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

М. Ю. БОЯРСКИЙ, А. И. ЛУНИН, В. И. МОГОРЫЧНЫЙ

Утверждено
учебным управлением МЭИ
в качестве учебного пособия
для студентов

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

по курсу

РАЗДЕЛЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМЕСЕЙ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ УСТАНОВКАХ

ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИОГЕННЫХ СИСТЕМ
ПРИ РАБОТЕ НА СМЕСЯХ

Редактор В. М. БРОДЯНСКИЙ

УДК

621.5

Б 869

Характеристики криогенных систем при работе на смесях.
Боярский М. Ю., Лупин А. И., Могорычный В. И. / Ред.
В. М. Бродянский. — М.: Изд-во МЭИ, 1990. — 87 с.

Показаны основные направления эффективного применения систем на смесях для криостатирования, неизотермического охлаждения. Описаны способы увеличения холодопроизводительности использованием теплового эффекта смешения в рефрижераторах с разомкнутым контуром. Приведена методика приближенного формирования составов многокомпонентных рабочих тел по свойствам компонентов смеси.

Пособие предназначено для студентов старших курсов специальности «Техника и физика низких температур», а также для студентов и аспирантов других специальностей, занятых изучением и применением низкотемпературных систем в энерготехнологических процессах.

Рецензенты:

докт. техн. наук проф. Б. А. Иванов,

канд. техн. наук доц. А. Т. Комов

© Московский энергетический институт, 1990 г.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из перспективных направлений развития ресурсосберегающих технологий низкотемпературной техники связано с применением многокомпонентных рабочих тел (МРТ), которые составляют путем смешения традиционно применяемых однокомпонентных веществ. Чаще всего к базовому однокомпонентному веществу, например азоту или аргону, добавляют высококипящие компоненты — углеводороды или их галогенопроизводные — фреоны — так, чтобы МРТ имело нужные свойства, обеспечивающие высокую эффективность систем. В отечественных и зарубежных исследованиях доказано, что при работе рефрижераторов на смесях во многих случаях улучшаются энергетические и массогабаритные характеристики, увеличивается ресурс и повышается надежность работы, сокращается пусковой период. Существенное достоинство этого относительно нового направления совершенствования криогенных систем состоит в том, что во многих случаях оно может быть реализовано с максимальным использованием уже известных конструкторско-технологических решений и оборудования.

В различных прикладных аспектах МРТ с заданными свойствами могут формироваться на основе двух, трех, а иногда и большего числа компонентов, которые должны быть выбраны из множества термодинамически целесообразных, включающего несколько десятков веществ. Решение этой задачи опирается на исследования в двух взаимосвязанных направлениях:

- 1) фазовые равновесия и термодинамические свойства многокомпонентных смесей;
- 2) термодинамический анализ процессов и циклов низкотемпературных установок на МРТ.

Методология и термодинамические основы решения задач, относящихся к первому направлению, изложены в ряде монографий по термодинамике растворов (например, [1, 2]), а также в учебных пособиях, в частности, таких, которые ориен-

тированы на студентов, изучающих процессы в низкотемпературных установках [3]. В отличие от этого вопросы, относящиеся ко второму направлению, систематизированы меньше и освещены, главным образом, в специальных монографиях [4] или в периодической научно-технической литературе. Настоящее учебное пособие в некоторой степени восполняет этот пробел. Оно написано на основе курса лекций «Разделение и использование смесей в низкотемпературных установках», а также на основе результатов научных исследований, проводимых на кафедре криогенной техники МЭИ.

Пособие предназначено в первую очередь для студентов специальности 16.03 «Техника и физика низких температур». Оно может быть полезно студентам других специальностей, таких, как 10.07 «Промышленная теплоэнергетика», занятых изучением и применением низкотемпературных систем в энерготехнологических процессах, а также аспирантам и инженерам, работающим в этих областях.

1. ПРОЦЕССЫ В ДРОССЕЛЬНЫХ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ СИСТЕМАХ, РАБОТАЮЩИХ НА СМЕСЯХ

1.1. Влияние свойств рабочего тела на характеристики дроссельных систем

Среди множества широко используемых рефрижераторов и ожижителей наиболее простыми в конструктивном отношении остаются системы, основанные на эффекте Джоуля—Томсона [2]. В основе их работы наряду со сжатием рабочего тела лежат процессы низкотемпературного дросселирования и регенеративного теплообмена, поэтому будем их называть дроссельными регенеративными системами (ДРС). Совокупность этих процессов служит основой цикла Линде (рис. 1.1), предложенного еще в конце прошлого века [1, 2]. Структурная схема ДРС представляет собой четыре последовательно соединенных ступени [2]: СПТ — ступень подготовки рабочего тела, служащая для перевода подводимой к установке первичной эксергии $E_{вх}$ в эксергию давления E_p ; СПО — ступень предварительного охлаждения (регенеративный теплообмен прямого m и обратного n потоков рабочего тела); СОО — ступень окончательного охлаждения, служит для увеличения термической составляющей эксергии E_T до нужной температуры; СИО — ступень использования охлаждения, в которой эксергия потока рабочего тела E_T реализуется в виде эксергии холода E_q , (в ДРС это обычно испаритель).

Таким образом, роль первых трех ступеней состоит в трансформации входной эксергии $E_{вх}$ (в виде электрической, механической или другой энергии) в эксергию E_T ; роль последней ступени (СИО) — в преобразовании E_T в эксергию полученного холода E_{q0} .

Работа ДРС на чистых веществах характеризуется, как известно [2], низкой энергетической эффективностью, что ограничивает их широкое использование, особенно в установках крупной производительности. Это связано, в первую оче-

редь, с большими потерями при регенеративном теплообмене, поскольку для чистых веществ теплоемкость прямого потока $c_{p,m}$ рабочего тела всегда больше теплоемкости обратного потока $c_{p,n}$. В ДРС на чистых веществах разность температур на холодном конце регенеративного теплообменника достигает очень больших величин $\Delta T_{m-n} = 50-80$ К. В результате значение эксергетического КПД η_e такого цикла на чистых веществах обычно не превышает 3—10%.

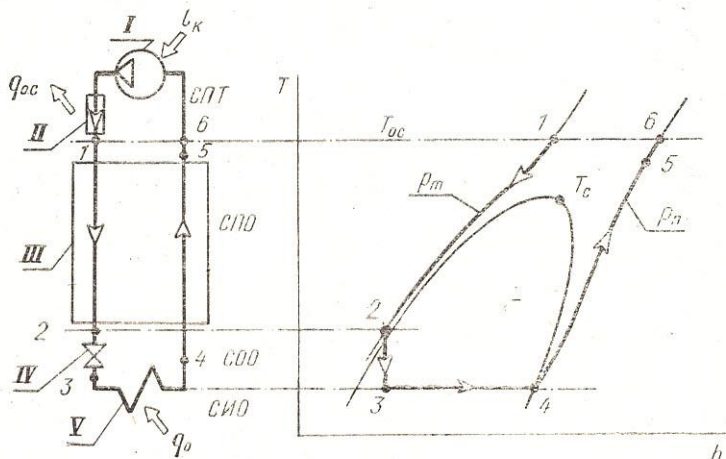


Рис. 1.1. Структурная схема и процессы в диаграмме «температура—энтальпия» дроссельной регенеративной системы: I — компрессор; II — концевой холодильник; III — регенеративный теплообменник; IV — дроссель; V — испаритель

Потери эксергии в ДРС, как и в других криогенных системах, можно разделить на две составляющие — технические d_t и собственные d_c .

Технические потери d_t связаны с несовершенством оборудования: теплопритоками через изоляцию, трением в машинах и гидравлическом тракте; низкая интенсивность теплообмена также вызывает технические потери. В принципе их можно свести к нулю совершенствованием оборудования, а выбор их значений при конструировании определяется, в основном, технико-экономическими соображениями.

Собственные потери d_c вызывают необратимые явления, характерные для выбранной совокупности процессов. В ДРС

к ним относятся потери при дросселировании, при регенеративном теплообмене, обусловленные различием теплоемкостей потоков, при теплообмене рабочего тела с объектом охлаждения. Эти потери невозможно снизить без изменения технологической схемы или свойств рабочего тела.

Собственные потери d_c в ДРС проанализируем, выделив идеализированный цикл — такой, где технические потери отсутствуют. Потери, отнесенные к минимальной работе l_{\min} , затраченной в идеальном цикле, будем отмечать чертой \bar{d}_c . Значения \bar{d}_c и η_e для выбранной совокупности процессов в идеализированном цикле зависят только от свойств рабочего тела. Эти свойства определяют потери как внутренние \bar{d}_c^i , характерные термодинамическим процессам, на которых построен цикл, так и внешние \bar{d}_c^e , сопровождающие процесс теплообмена с объектом охлаждения. Выбор рабочего тела для ДРС должен, естественно, проводиться с учетом обеих составляющих. Для того чтобы разделить \bar{d}_c на составляющие \bar{d}_c^i и \bar{d}_c^e , представим КПД цикла η_e как произведение [2]

$$\eta_e = \eta_e^i \cdot \eta_e^e. \quad (1.1)$$

Величина η_e^i отражает внутренние потери \bar{d}_c^i : в СОО — при дросселировании; в СПО — от необратимости регенеративного теплообмена, вызванные, как показано выше, неравенством теплоемкостей $c_{p,m} > c_{p,n}$.

Другая величина — η_e^e в уравнении (1.1) — учитывает внешние потери \bar{d}_c^e , сопровождающие процесс теплообмена в СИО. Если при теплообмене температуры рабочего тела T_0 и объекта охлаждения (тепловая нагрузка) T_n близки ($\Delta T_{n-0} \rightarrow 0$), то потери пренебрежимо малы и $\eta_e^e \rightarrow 1$. работки холода η_e^i , так и эффективность передачи его к потребителю η_e^e .

Значения η_e^i , рассчитанные для различных чистых веществ, работающих на своих температурных уровнях T_0 , приведены на рис. 1.2. Расчеты проведены для давлений прямого потока, при которых изотермический дроссель — эффект Δh_T — близок к максимальному. Рис. 1.2 наглядно демонстрирует низкую эффективность применения однокомпонентных рабочих тел при низких температурах. При повышении T_0 роль регенерации в цикле снижается, и в области холодильной техники при температурах $T_0 = 230\text{—}240\text{ К}$ ДРС на чистых веществах характеризуются значениями $\eta_e^i \approx 0,7$, как и при работе на смесях.

Внешние собственные потери \bar{d}_c^e проявляются в теплообменнике нагрузки (СИО) — испарителе. В идеальной СИО температуры T_n объекта охлаждения и рабочего тела T_0 должны совпадать. В противном случае величина η_e^e для СИО снижается, что отражается на КПД всей системы η_e .

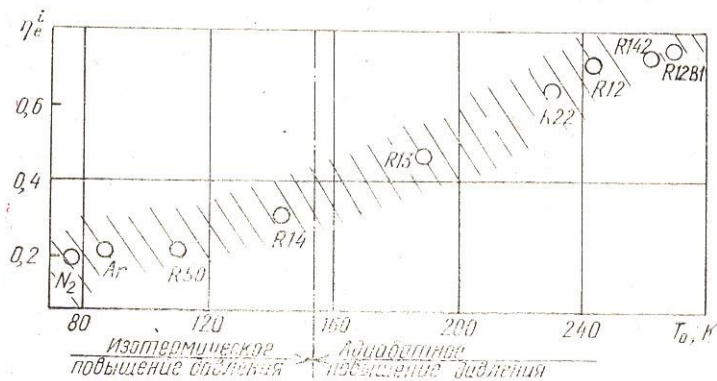


Рис. 1.2. Эксергетические КПД предельно идеализированных циклов ДРС, работающих на чистых веществах

Значения η_e^e можно рассчитать по уравнению

$$\eta_e^e = \frac{1}{1 + \bar{d}_c^e}, \quad (1.2)$$

определив относительные потери \bar{d}_c^e как

$$\bar{d}_c^e = \frac{\tau_{e,0} - \tau_{e,n}}{\tau_{e,n}}, \quad (1.3)$$

где τ_e — эксергетическая температурная функция [2]: для объекта охлаждения нагрузка — индекс «н»; для рабочего тела — «о». Если охлаждение объекта проводится при переменной температуре, то расчет необходимо выполнять по средней температуре [5].

Изменение потерь \bar{d}_c^e в зависимости от температуры приведено на рис. 1.3. В расчетах принято, что технические потери в СИО отсутствуют, что соответствует условию $\Delta T_{n-0}^{\min} = 0$. На рис. 1.3, а показаны значения \bar{d}_c^e , возможные в том случае, когда охлаждение потока нагрузки проводится посредством ДРС, в которой рабочее тело испаряется при

неизменной температуре $T_0 = \text{idem}$. Если начальная T_n' и конечная T_n'' температуры совпадают с T_0 , то $\bar{d}_c^e = 0$. При увеличении разности температур $\Delta T_n = T_n' - T_n''$ значение \bar{d}_c^e существенно возрастает и относительные потери могут достигать 100% даже при довольно высоких температурах $T_n' = 270$ К, а значения η_e^e не превысят 50%. С учетом этого КПД всей системе охлаждения $\eta_e \approx 0,5\eta_e^i$. Следовательно, применение ДРС на чистых веществах для режимов неизотермического охлаждения, когда $T_n = \text{var}$, нерационально даже при относительно высоких температурах T_0 , вплоть до температур кондиционирования воздуха. Здесь по энергетическим показателям более эффективны циклы на смесях для производства холода при переменных температурах.

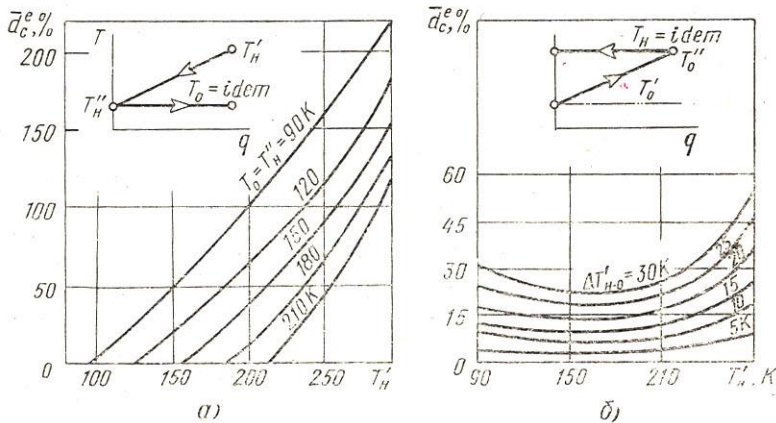


Рис. 1.3. Собственные потери в СИО для различных режимов работы

Значения потерь \bar{d}_c^e в режимах термостатирования объектов, для которых необходимо поддерживать $T_n = \text{idem}$, показаны на рис. 1.3, б, когда для поддержания неизменной температуры используется ДРС с переменной холодопроизводительностью по температурам. Значения потерь рассчитаны при различных $\Delta T = T_n - T_0'$. Расчеты показывают, что эти потери могут быть существенны, особенно при температурах, близких к $T_{0,c}$. Минимальные значения \bar{d}_c^e соответствуют температурам $T_n = 140 - 200$ К. Как показывают расчеты, в режимах

термостатирования при $T \geq 230-240$ К целесообразно применение циклов на чистых веществах. При меньших температурах, когда возрастает влияние потерь при регенеративном теплообмене и дросселировании, лучшие показатели будут иметь ДРС на смесях с ограниченной растворимостью в жидкой фазе. При этом одна из фаз должна состоять преимущественно из низкокипящего компонента [2, 4].

Таким образом, анализ потерь эксергии в целом показывает, что свойства рабочего тела существенно влияют на собственные потери в ДРС.

В общем случае можно выделить два пути уменьшения потерь эксергии.

Первый — конструкторско-технологический, направленный на уменьшение технических потерь. На современном этапе для ДРС возможности его в значительной степени исчерпаны, и заметное улучшение энергетических характеристик может быть достигнуто только в результате сложных и трудоемких работ по усовершенствованию оборудования или усложнению технологических схем установок.

Для ДРС более эффективен второй путь — термодинамический, связанный с уменьшением собственных потерь целенаправленным изменением свойств рабочего тела. В рамках этого направления в области холодильной техники используют два способа. Один из них — синтез новых веществ, например фреонов [5], другой — формирование многокомпонентных рабочих тел (МРТ). В криогенике при $T < 120$ К возможности первого способа крайне ограничены из-за уменьшения числа пригодных исходных веществ. Поэтому здесь благодаря работам прежде всего отечественных исследователей получил развитие второй способ.

В ДРС применение МРТ позволяет, как показывает опыт разработки, существенно уменьшать как технические, так и собственные потери эксергии. В области криотемператур способ получения холода с помощью ДРС на смесях был предложен А. П. Клименко еще в 1959 г. применительно к процессам сжижения природного газа. В схеме ДРС предусматривались специальные сепараторы, установленные на прямом потоке. В каждом из них отделялась жидкая фаза, обогащенная высококипящими компонентами, которая затем дросселировалась и направлялась в обратный поток. Позже, в 1972 г. фирмой Притчард (США) был разработан процесс сжижения природного газа на базе ДРС, которая не включала сепараторов жидкости на прямом потоке и выглядела так же, как

и классический цикл Линде на однокомпонентных рабочих телах.

Применение многокомпонентных смесей в системах, работающих при криотемпературах, меньших $T=110-120\text{ К}$, стало возможным благодаря работам, начатым в конце 60-х — начале 70-х годов под руководством В. М. Бродянского и А. К. Грезина. Экспериментальным путем были подобраны смеси азота с углеводородами и фреонами, которые при криотемпературах $75-80\text{ К}$ не образуют твердой фазы.

Было показано, что можно подобрать состав рабочего тела таким образом, чтобы одновременно выполнялись условия $\Delta h_{\text{т.о.с.}} > 0$ и $\bar{c}_{p,m} \leq \bar{c}_{p,n}$, что в принципе невозможно для чистых веществ (здесь черта над символом теплоемкости означает среднее по температурам значение). Выполнение этих условий достигается тем, что в состав рабочего тела вводятся высококипящие компоненты, которые конденсируются в прямом потоке и испаряются в обратном. Фазовые переходы при этом проходят в широком диапазоне температур $T_{\text{о.с.}} \geq T \geq T_0$. Конденсация в прямом потоке проходит при давлениях больших, чем в обратном потоке. В связи с этим для каждого компонента должно выполняться условие $r_m < r_n$, где r_m и r_n — соответственно теплота фазовых переходов в прямом и обратном потоках. Такая трактовка качественно объясняет возможность выполнения условия $\bar{c}_{p,m} \leq \bar{c}_{p,n}$; на этом соотношении заметно сказывается также изменение теплоемкости конденсированной фазы и теплоты смешения компонентов в зависимости от температуры. На рис. 1.4 а показаны диаграммы $T-h$ и изменения фазового состояния многокомпонентного рабочего тела в цикле в случае полной растворимости компонентов в жидкой фазе (гомогенная жидкость). На диаграмме доля жидкой фазы $\alpha_{\text{ж}}$ пропорциональна ширине заштрихованной полосы, в то время как замкнутая полоса условно показывает общее количество рабочего тела в системе.

Еще в первых работах по применению смесей в ДРС были выделены четыре группы МРТ. Первая включает компоненты с неограниченной растворимостью в жидкой фазе. В испарителе такие смеси кипят при $T=\text{var}$ (рис. 1.4 а). Ко второй группе отнесены смеси на основе компонентов с ограниченной растворимостью. Жидкость в них состоит из двух фаз; при этом одна из них включает преимущественно низкокипящий компонент, что обеспечивает процесс кипения в испарителе при $T=\text{idem}$ (рис. 1.4, б). МРТ третьей группы также сфор-

мированы на основе компонентов с ограниченной растворимостью. Каждая из двух жидкостей подобрана так, что включает низко- и высококипящие компоненты. Такие смеси кипят в испарителе при $T = \text{var}$, как и смеси первой группы. Наконец, в четвертую группу были выделены МРТ, содержащие незначительные добавки компонентов с очень низкой критической температурой (неон, гелий), чтобы обеспечить понижение температуры кипения при заданном давлении обратного потока p_m в цикле.

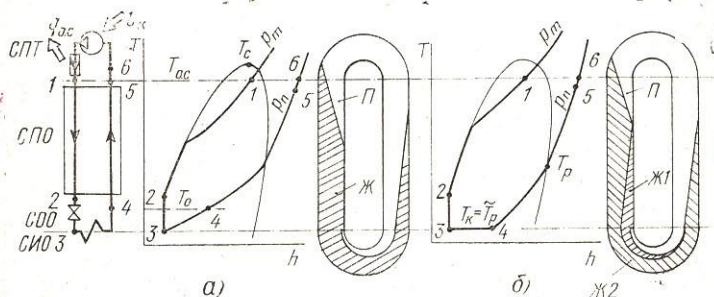


Рис. 1.4. Процессы в ДРС на смесях с гомогенной (а) и гетерогенной (б) жидкостью

На рис. 1.4, б показан цикл ДРС на смеси для наиболее общего случая, когда компоненты имеют ограниченную растворимость. При этом жидкость гетерогенная и включает две фазы. Сжатый прямой поток по мере охлаждения конденсируется в регенеративном теплообменнике и, начиная с некоторой температуры, в нем формируются две жидкие фазы с различными концентрациями (процесс 1—2). После дросселирования (процесс 2—3) образуются три фазы: пар—жидкость 1—жидкость 2. При подводе теплоты к испарителю (процесс 3—4) в пар в основном переходит низкокипящая жидкость 1; при этом температура в испарителе практически не изменяется. Вторая жидкость, состоящая из высококипящих компонентов, испаряется в обратном потоке регенеративного теплообменника (процесс 4—5), охлаждая прямой поток. В смесях такого рода наблюдаются две точки кипения и две точки росы. Первая точка кипения соответствует началу кипения жидкости 1, обогащенной низкокипящим компонентом T_K . Вторая точка кипения соответствует началу кипе-

ния высококипящей жидкости, причем эта точка совпадает с точкой росы $T_k = T_p$ для легкокипящей жидкости. Еще одна точка росы T_p соответствует более высокой температуре, когда из пара начинают конденсироваться первые капли высококипящей жидкости.

Для МРТ, изменяя общий состав смеси $\bar{z} = \{z_1 \dots z_m\}$ и давления p_m и p_n , можно обеспечить любое нужное соотношение теплоемкостей в СПО, что дает возможность влиять на потери в каждой ступени ДРС. Для эффективного проведения процессов в криоблоке необходимо выполнить соотношение $\bar{c}_{p,m} \leq \bar{c}_{p,n}$. При этом обеспечивается минимальная разность температур ΔT_{m-n} на холодном конце регенеративного теплообменника. Изменение ΔT_{m-n} при работе ДРС на азоте и на смеси приведено на рис. 1.5 в координатах $T-q$. Уменьшение ΔT_{m-n} в области низких температур не только снижает

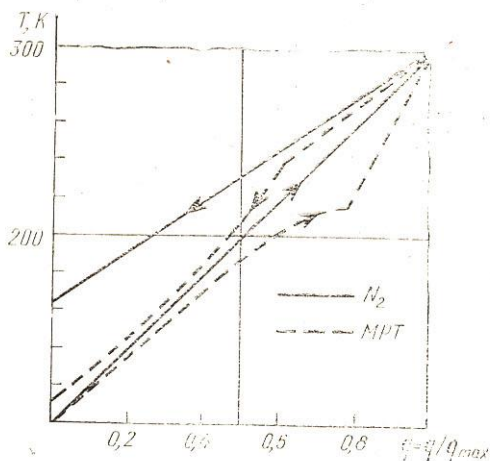


Рис. 1.5. Диаграмма $T-q$ регенеративного теплообменника ДРС

потери эксергии при регенеративном теплообмене, но и повышает эксергетический КПД процесса внутреннего охлаждения — дросселирования: $\eta_{e^x} = \Delta e_t / \nabla e_p$, где e_t и e_p — термическая и барическая составляющие эксергии потока рабочего тела. Так, на рис. 1.6 приведены значения η_{e^x} для чистых

веществ. Там же штрихом показана область значений η_c^A , вычисленных для различных составов МРТ.

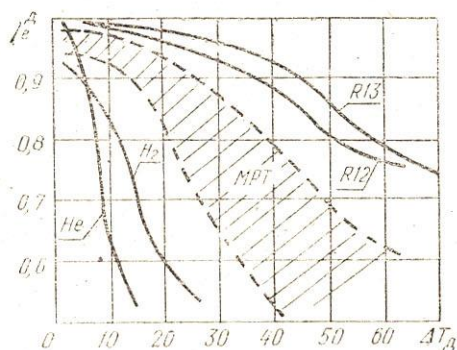


Рис. 1.6. Влияние перепада температур на КПД процесса дросселирования

В СПТ свойства рабочего тела отражаются на технических потерях. Так, характеристики систем на базе поршневых компрессоров при работе на смесях улучшаются в силу целого ряда причин. Уменьшение давления p_m прямого потока рабочего тела [6] до значений $p_m=4,0-6,0$ МПа снижает число ступеней в компрессоре и упрощает их конструкцию. Удельная холодопроизводительность МРТ $q_0 \leq \Delta h_{т.о.с.}$ при прочих равных условиях больше, чем для однокомпонентных криоагентов [2, 3, 4]. Кроме этого, заданная минимальная температура T_0 может быть достигнута при больших значениях p_n — давления обратного потока. Оба эти фактора позволяют уменьшить описанный объем V_h компрессора и, следовательно, улучшить массогабаритные характеристики СПТ и системы в целом. Весьма существенный вопрос обеспечения смазки компрессоров в криогенных системах проще решается при использовании МРТ. Как показывает опыт [4], введение в состав МРТ высококипящих компонентов, хорошо растворяющих масла, обеспечивает работу ДРС до температур $T_0=120-150$ К при использовании серийных холодильных компрессоров без применения специальных систем очистки, что увеличивает ресурс работы компрессоров.

В крупных установках, где используются турбокомпрессоры, применение МРТ позволяет обеспечивать выгодное отно-

шение давлений $\varepsilon = p_m/p_n$. Кроме этого появляется возможность разрешения известных [6] трудностей сжатия легких криоагентов (например, гелия), связанных с их малыми молекулярными массами. Один из способов улучшения характеристик состоит в том, что к основному криоагенту — гелию или водороду — добавляют перед подачей в турбокомпрессор высококипящий относительно тяжелый компонент, например, R_{14} , R_{13} , C_3H_8 , C_4H_{10} . После охлаждения сжатого потока до температур, при которых формируется жидкая фаза, высококипящий компонент отделяют, дросселируют и направляют в обратный поток, а низкокипящий направляют на дальнейшее охлаждение в цикле.

В микрокриогенной технике для криостатирования приемников ИК излучения, элементов радиоэлектронной аппаратуры широкое применение находят системы с разомкнутым контуром, где прямой поток высокого давления поступает в криоблок от баллона (баллонные системы). В таких системах применение МРТ позволило в 3—5 раз улучшить массогабаритные характеристики, одновременно в 1,5 раза сократился пусковой период [4].

Применение МРТ целесообразно не только в криогенной, но и в холодильной технике. Здесь использование дроссельных рефрижераторов характеризуется рядом особенностей, которые формировались по мере развития отрасли в течение нескольких десятилетий. Минимальные температуры не ниже 243—233 К могут быть получены на основе парокомпрессионного цикла [5]. Рабочее тело для него выбирают так, чтобы критическая температура T_c превышала температуру T_{oc} окружающей среды. В этом случае после адиабатного сжатия проводят конденсацию рабочего тела при T_{oc} , а затем дросселирование жидкости до давлений, при которых температура кипения соответствует заданной T_0 . Потери эксергии при дросселировании жидкости относительно невелики, поэтому эксергетический КПД таких циклов определяется прежде всего эффективностью процессов сжатия. С учетом этого рабочее тело стремятся выбрать так, чтобы степень сжатия не превышала $\varepsilon \leq 6-8$, что позволяет при относительно небольших холодопроизводительностях построить рефрижераторы на основе одноступенчатых поршневых компрессоров. Эксергетический КПД таких систем довольно высок и достигает $\eta_e = 0,2-0,3$.

Для получения температур, меньших $T_0 = 233-243$ К, на основе парокомпрессионных циклов перспективно направле-

ние, связанное с использованием неазеотропных МРТ — таких, где фазовые переходы проходят в относительно больших температурных интервалах [1]. В циклах, построенных на их основе, уменьшаются потери эксергии при внешнем теплообмене. Увеличение КПД установок в 1,05—1,1 раза (что часто весьма существенно) достигается в тех случаях, когда внешний теплообмен рефрижераторов с окружающей средой или с охлаждаемым объектом проводится посредством промежуточных теплоносителей. Улучшение характеристик достигается при охлаждении на разных температурных уровнях, например, в двухкамерных холодильниках.

Улучшение характеристик при использовании смесей в пароконденсационных циклах достигается также путем снижения термонапряженности режимов работы поршневых компрессоров, что особенно важно для установок небольшой производительности, где компрессионный агрегат выполняет герметичным, а электродвигатель, расположенный в общем с компрессором кожухе, охлаждается потоком рабочего тела.

Как и в криогенике, применение МРТ в холодильных установках дает больше степеней свободы при выборе решений, что особенно важно при системном подходе к разработке установок с учетом связей с основным технологическим процессом. В частности, при работе на смесях можно улучшить характеристики установок, где сжатие производится струйными аппаратами при утилизации теплоты относительно высокого потенциала.

Таким образом, анализ весьма многочисленных данных показывает, что, формируя МРТ с нужными свойствами, можно улучшать характеристики систем:

1) энергетические — вследствие уменьшения как собственных, так и технических потерь путем выбора рациональных процессов и условий их проведения;

2) массогабаритные — увеличением удельной холодопроизводительности цикла и выбором рациональных давлений p_m и p_n в цикле для увеличения производительности компрессора.

Кроме этого применение смесей в криогенике решает также некоторые частные, но весьма важные вопросы: например, повышаются надежность и ресурс работы при использовании компрессоров с жидкой смазкой без специальных систем очистки.

Эти возможности в значительной степени могут быть реализованы чаще всего на основе уже выпускаемого оборудо-

вания или несущественной модификации, что весьма актуально при разработке серийно выпускаемых систем.

1.2. Этапы разработки дроссельных систем на смесях

В целом процесс проектирования ДРС на смесях подчиняется некоторым общим закономерностям, которые характерны для разработки любой криогенной системы, работающей с помощью потока рабочего тела. Здесь можно выделить пять этапов.

Первый этап — формулирование исходных данных. Основные из них: температура окружающей среды T_{oc} ; распределение тепловой нагрузки на систему $q_n(T)$ в температурном интервале $[T_n', T_n'']$, где должно проводиться охлаждение. При $T_n' = T_n'' = \text{idem}$ ДРС выполняет функции системы криостатирования (СК); при $T_n'' < T_n'$ — системы неизотермического охлаждения (СНО). Здесь же должны быть выявлены взаимосвязи с объектом охлаждения или с основным технологическим процессом, который обслуживает ДРС. На этой основе определяются, во-первых, характеристики, которым должна соответствовать проектируемая система, во-вторых, — источники и виды эксергии, за счет которых должен работать рефрижератор L или E_Q .

Одной из основных целевых функций при разработке криогенных систем служит эксергетический КПД η_e [2]. Это связано с тем, что в крупных промышленных системах энергетическая составляющая в приведенных затратах составляет 60—70%. В микрокриогенных мобильных системах, работающих на автономных объектах, энергопотребление также существенно влияет на массогабаритные характеристики всего комплекса.

Специфика применения объекта или основного технологического процесса, для которых разрабатывается ДРС, может наложить некоторые ограничения на качественный состав МРТ. Часть ограничений может возникнуть из условий пожаровзрывобезопасности или экологических соображений.

Второй этап — выбор способа и оборудования для повышения давления потока рабочего тела. В подавляющем большинстве случаев в ДРС повышение давления МРТ проводится сжатием в компрессорах объемного или кинетического действия. Условия проведения процессов сжатия при формировании МРТ учитываются в виде ограничений, выраженных допустимыми диапазонами изменения давления p_m — прямого и p_n — обратного потоков в цикле. Они, в свою очередь, чаще

всего определяются возможностями уже выпускаемых компрессоров. Кроме этого процессы повышения давления накладывают ограничения на фазовые состояния МРТ. При традиционных подходах поток на входе в ступень компрессора должен находиться в газообразном состоянии. При работе на смесях в ряде случаев целесообразна подача в поршневой компрессор некоторой доли жидкости. При использовании струйных аппаратов подача на вход парожидкостного потока также может улучшить характеристики СПТ.

Третий этап связан с термодинамической оптимизацией выбранного цикла. Здесь основное внимание уделяют собственным потерям эксергии. Значения факторов, определяющих технические потери, при этом задают на основе опыта проектирования. В ряде случаев на этом этапе ими пренебрегают (предельная идеализация циклов). Такой подход позволяет более четко выявить влияние свойств рабочего тела на собственные потери и наметить пути улучшения характеристик системы.

На четвертом этапе проводят конструктивную разработку оборудования, в ходе которой уточняют технические характеристики элементов системы для выбранного состава МРТ и параметров цикла. На этой основе можно оценить не только эффективность выбранных процессов, но и ожидаемые характеристики проектируемой системы в целом.

Пятый этап, который проводят после конструкторско-технологической разработки и изготовления макета ДРС, состоит в экспериментальной доводке системы. Роль его весьма значительна, поскольку на первых четырех этапах только некоторые показатели могут быть определены с нужной точностью расчетным путем. Это связано с тем, что пока недостаточно изучены теплогидравлические характеристики аппаратов и машин при работе на смесях. Роль эксперимента все еще велика при определении транспортных и термодинамических свойств смесей. Кроме того, ряд вопросов в принципе не может быть решен без экспериментальных исследований конкретных систем. В частности, это относится к тем случаям, когда рабочее тело формируют на основе технически чистых компонентов, которые могут включать неконтролируемые примеси.

Задачи определения свойств МРТ и характеристик систем на первом этапе их разработки должны решаться на основе методов, специфика которых в общем проявляется в двух отношениях.

Во-первых, они должны опираться на свойства главным образом чистых компонентов, поскольку экспериментальная информация по смесям в нужном объеме имеется далеко не всегда. Проведение экспериментов на смесях весьма трудоемко, поэтому методы определения свойств и характеристики должны включать способы интерполяции и экстраполяции уже имеющихся экспериментальных данных, которые позволят анализировать конкретную ситуацию при разработке систем.

Во-вторых, методы должны быть оперативны, что позволит анализировать многочисленные возможные варианты для рационального решения конкретных задач.

1.3. Системы криостатирования

Для криостатирования целесообразно, как показано в § 1.1, применение МРТ, в которых жидкость гетерогенна и состоит из двух фаз. В этом случае выбором соответствующего состава \bar{z} можно обеспечить изотермическое изменение (при $T_0 = \text{idem}$) агрегатного состояния в области трехфазного парожидкостного равновесия и, как следствие, уменьшить потери при внешнем теплообмене ДРС с объектом охлаждения. Здесь ограниченная растворимость при давлениях p_n обратного потока в цикле играет положительную роль. Это явление, проявляясь в прямом потоке ДРС, может оказывать и отрицательное влияние на характеристики цикла. При давлениях, меньших критических $p_m < p_n$, возможно образование трех фаз $P-J1-J2$ в прямом потоке. Ограниченная растворимость компонентов существенно влияет на зависимость теплоемкости прямого потока от температуры $\bar{c}_{p,m}(T)$. Это отражается на изменении разности температур ΔT_{m-n} в регенеративном теплообменнике (рис. 1.7) и, как следствие, на характеристиках цикла.

Влияние фазового состояния МРТ на холодопроизводительность q_0 и КПД η_c проанализируем для предельно идеализированного случая.

В режимах криостатирования для циклов на однокомпонентных веществах в пределе выполняется соотношение $q_0 = \Delta h_{\tau_{o.c.}}$ [2]. В отличие от этого в циклах на смесях $q_0 \leq \Delta h_{\tau_{o.c.}}$. Разница значений q_0 и $\Delta h_{\tau_{o.c.}}$ зависит от характера зависимостей $\bar{c}_{p,m}(T)$ и $\bar{c}_{p,n}(T)$. Здесь максимально возможная удельная холодопроизводительность определяется в диаграмме $T-h$ (рис. 1.7) как разность мольных энтальпий при

таком значении температуры T^* в регенеративном теплообменнике, для которого выполняется условие $\Delta T_{m-n} \rightarrow 0$. На значение T^* существенно влияет состав МРТ. В качестве примера на рис. 1.8 приведено изменение q_0 в зависимости от мольной концентрации R 14 в смеси R 14—C₃H₈—C₄H₁₀. Легкокипящая жидкость Ж1 состоит в этом случае практически из чистого

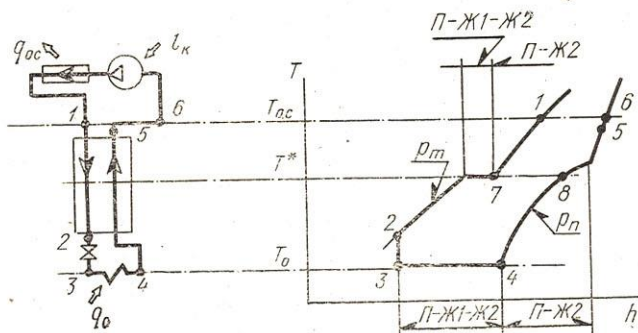


Рис. 1.7. Процессы в ДРС при работе на МРТ с гетерогенной жидкостью: $p_m < p_c$

R 14 и кипит при $T_0 = idem$. При относительно малых значениях $z_{R14} < 0,15$ равновесие П—Ж1—Ж2 в прямом потоке не наблюдается, поскольку конденсация R 14 заканчивается при температуре большей, чем критическая для фазового равновесия Ж1—Ж2. При увеличении z_{R14} в прямом потоке изменяется агрегатное состояние МРТ в области ограниченной растворимости компонентов. Однако вначале это не оказывает существенного влияния на соотношение эффективных теплоемкостей $\bar{c}_{p,m}/\bar{c}_{p,n}$, так как концентрации R 14 относительно невелики. Для таких составов $T^* = T_0$ и $q_0 = \Delta h_{4-3} < \Delta h_{6-1}$. При $z_{R14} \geq 0,25$ влияние фазового состояния при давлении p_m уже существенно; в этой области концентраций значения T^* соответствуют температуре изменения агрегатного состояния при одновременном существовании трех фаз; здесь $q_0 = \Delta h_{8-7}$. Наконец, для $z_{R14} > 0,52$ минимальная разность энтальпий Δh_{m-n} соответствует температуре $T^* = T_{0c}$ и $q_0 = \Delta h_{6-1}$.

Обобщая рассмотренные выше режимы, отметим, что значение q_0 определяется минимальной из трех величин Δh_{6-1} , Δh_{4-3} , Δh_{8-7} . Например, для $z_{C_3H_8} = 0,2$ зависимость $q_0(z_{R14})$

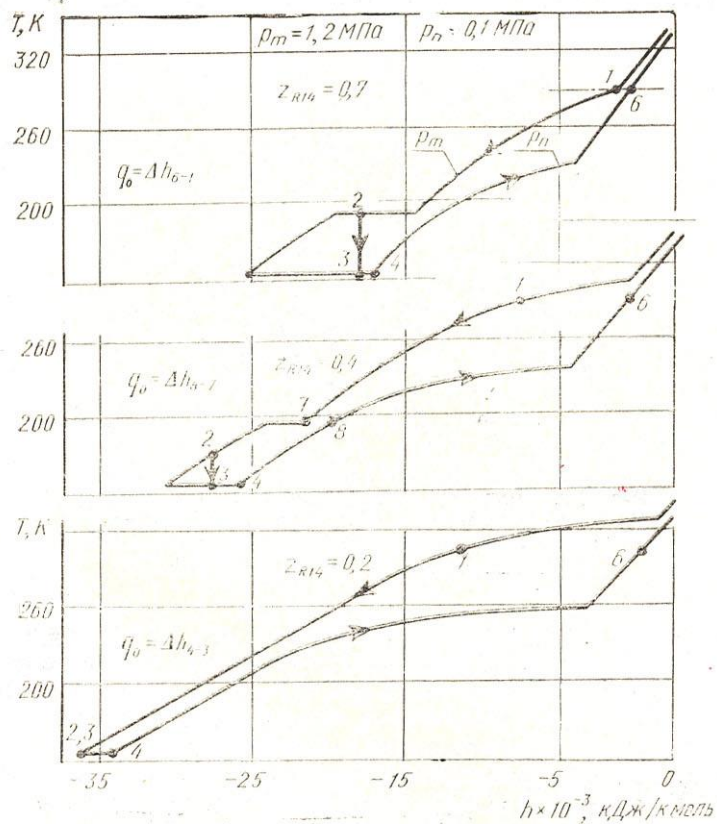


Рис. 1.8. Влияние состава МРТ на параметры в характерных точках ДРС

представляет ломаную линию (рис. 1.9), имеющую два локальных экстремума при $z_{R14} = 0,25$ и $z_{R14} = 0,52$.

Удельная работа компрессора l_k для выбранных давлений p_m, p_n и температуры $T_6 = T_{oc}$ при изменении концентраций изменяется незначительно: при $z_{R14} = 0,2$, $z_{C_2H_6} = 0,2$, $z_{C_3H_8} = 0,6$ $l_k = 65$ Дж/моль; при $z_{R14} = 0,8$ и $z_{C_2H_6} = 0,2$ $l_k = 70$ Дж/моль. В связи с этим зависимость $\eta_e(z)$ для идеализированного цикла определяется в основном изменением q_0 .

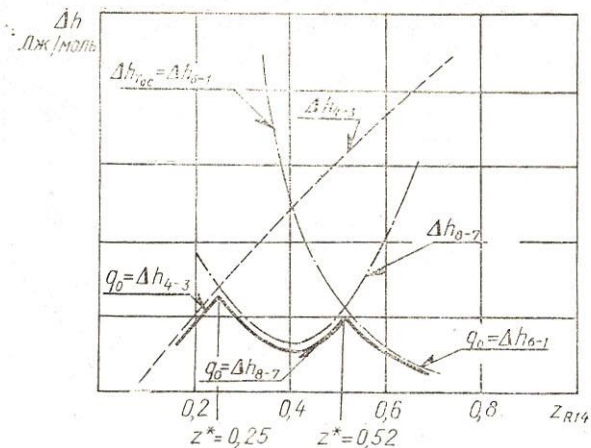


Рис. 1.9. Влияние концентраций компонентов МРТ на удельную холодопроизводительность предельно идеализированного цикла ДРС: $p_m = 1,2$ МПа; $p_n = 0,1$ МПа; $z_{C_3H_8} = 0,2$

Расчетные значения η_e приведены на рис. 1.10 в треугольнике Гиббса [1]. Расчеты показывают, что в смесях R 14—C₃H₈—C₄H₁₀, где при $p_m = 1,2$; $p_n = 0,1$ МПа ограниченная растворимость компонентов проявляется как в прямом, так и в обратном потоках, для идеализированного цикла η_e имеет два экстремума: при $z_{R14} = 0,5$ и $z_{C_3H_8} = 0,3$ локальный ($\eta_e = 0,3$), а при $z_{R14} = 0,7$ и $z_{C_2H_6} = 0,25$ глобальный ($\eta_e = 0,4$).

Закономерности, выявленные на частном примере, носят общий качественный характер для систем криостатирования на смесях как с гомогенной, так и с гетерогенной жидкостью. Сложные зависимости теплоемкостей $\bar{c}_{p,m}$ и $\bar{c}_{p,n}$ от температуры приводят к тому, что величина T^* , где $\Delta T_{m-n} \rightarrow 0$, при изменении \bar{z} , p_m и p_n может принимать различные значения, лежащие на отрезке $[T_0, T_{0c}]$. Это может вызвать полимодальность функций $q_0(\bar{z}, p_m, p_n)$ и $\eta_e(\bar{z}, p_m, p_n)$, что необходимо учитывать при оптимизации. Для отыскания локальных и глобального экстремумов применительно к условиям конкретного применения ДРС необходим специальный анализ. Использование при этом только формальных методов оптимизации довольно трудоемко и далеко не всегда позволяет

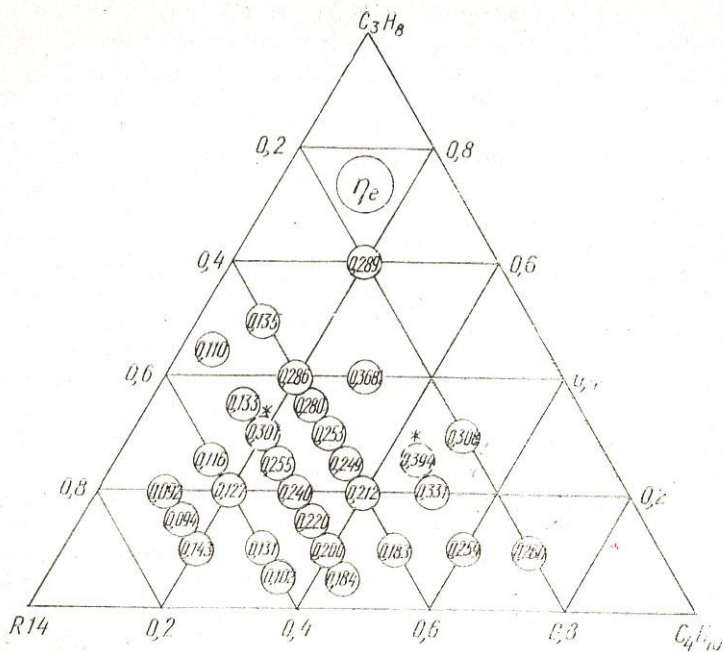


Рис. 1.10. Эксергетические КПД предельно идеализированных циклов ДРС: $p_m=1,2$ МПа; $p_n=0,1$ МПа

решить задачу нахождения глобального экстремума. В связи с этим весьма актуальна разработка опорных планов оптимизации, построенных с учетом физических соображений, отражающих влияние концентраций каждого компонента МРТ на холодопроизводительность и КПД системы. Основы такой методики подбора составов смеси и давлений в цикле ДРС приведены в § 1.5.

1.4. Системы неизотермического охлаждения

Основной особенностью ДРС при работе на МРТ служит возможность достижения высокой энергетической эффективности изменением состава рабочего тела и давлений в цикле. При этом роль высококипящих компонентов существенно различается в системах криостатирования (СК) и системах не-

изотермического охлаждения (СНО). В СК отвод тепла от охлаждаемого объекта при $T_0 = \text{idem}$ обеспечивается, как показано в предыдущем разделе, кипением низкокипящих компонентов МРТ. Высококипящие компоненты вводят для выравнивания средних теплоемкостей прямого $\bar{c}_{p,m}$ и обратного $\bar{c}_{p,n}$ потоков, чтобы уменьшить потери эксергии при регенеративном теплообмене и дросселировании. В СНО высококипящие компоненты должны еще и обеспечить необходимое распределение холодопроизводительности $q_0(T)$ в нужном интервале температур $[T_0', T_0'']$ в соответствии с заданной тепловой нагрузкой $q_n(T)$, также распределенной в некотором интервале температур $[T_n', T_n'']$, где $T_n'' < T_n'$. При этом должны быть сведены к минимуму не только внутренние потери в цикле ДРС, но и внешние — при теплообмене с охлаждаемым технологическим потоком. С учетом этого в СНО эффективно могут применяться только такие МРТ, у которых в нужном интервале температур $\bar{c}_{p,m} < \bar{c}_{p,n}$.

Если в цикле ДРС используется МРТ с гомогенной жидкостью, то фазовый переход в обратном потоке проходит в широком интервале температур от $T_{k,n}$ — температуры кипения, до $T_{p,n}$ — температуры росы (рис. 1.11). При этом выполняется соотношение $\bar{c}_{p,m} < \bar{c}_{p,n}$, что обеспечивает минимальную разность температур на холодном конце регенеративного теплообменника и дает возможность подводить теплоту q_0 к обратному потоку от охлаждаемого объекта.

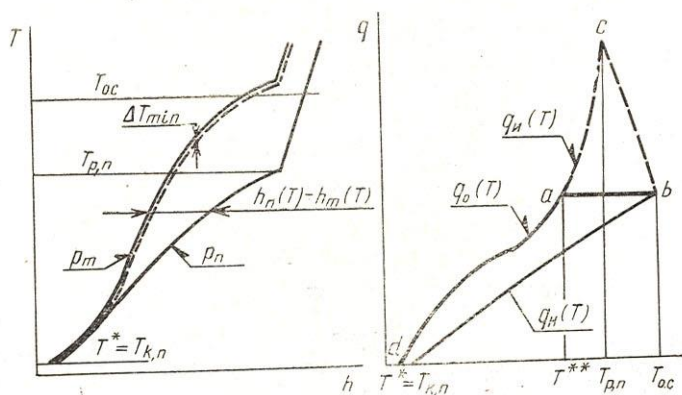


Рис. 1.11. Распределение холодопроизводительности по температурам

Зависимость $q_0(T)$ проанализируем для предельно идеализированного цикла ДРС, для которого минимальная разность температур пренебрежимо мала: $\Delta T_{m-n}^{\min} = 0$. Из энергетического баланса криоблока очевидно, что $q_0 = \Delta h_T$ однако заранее не ясно, при каких температурах может быть реализована холодопроизводительность q_0 . Задача состоит в том, чтобы найти вид функции $q_0(T)$ для заданного состава МРТ \bar{z} и давлений p_m и p_n в цикле. Зависимости $h_m(T)$ и $h_n(T)$ при этом должны быть известны на основе термодинамических расчетов (рис. 1.11). Очевидно, что подвод теплоты к СНО возможен только при $T \geq T^*$, где T^* соответствует сечению, в котором $\Delta T_{m-n} = 0$. Например, для цикла, представленного на рис. 1.11, T^* соответствует температуре на холодном конце регенеративного теплообменника.

Оптимальная для заданных условий эпюра $q_0(T)$ может быть найдена, если известно распределение по температурам $q_n(T)$ избытка холода обратного потока по отношению к прямому. Для любой температуры T , выбранной на отрезке $[T^*, T_{0c}]$, значение q_n можно вычислить как

$$q_n = \int_{T^*}^T c_{p,n}(T) dT - \int_{T^*}^T c_{p,m}(T) dT. \quad (1.4)$$

В частности, при $T = T_{0c}$ $q_n = h_n - h_m = \Delta h_{T_{0c}}$. При графической интерпретации результатов расчета значение q_n для любой температуры можно определить как отрезок абсциссы на диаграмме $T-h$ (рис. 1.11). Распределение $q_n(T) = h_n(T) - h_m(T)$ приведено на этом же рисунке. Величина $q_n(T)$ может быть полностью реализована в виде распределенной холодопроизводительности только в том случае, когда для всех сечений теплообменника выполняются условия $q_n > 0$ и $dq_n/dT > 0$. Иногда эти условия выполняются лишь на некоторой части теплообменника — рис. 1.11, тогда зависимость $q_n(T)$ может иметь максимум, соответствующий температуре росы обратного потока $T_{p,n}$ (точка c на рис. 1.11). При температурах $T > T_{p,n}$ производная по температуре отрицательна, $dq_n/dT < 0$. Это говорит о том, что на этом отрезке $\bar{c}_{p,n} < \bar{c}_{p,m}$ и для охлаждения прямого потока необходимо использовать холод меньшего температурного уровня, чем $T_{p,n}$. Величина его соответствует отрезку $[a c]$ ординаты, численно равному отрезку $[b c]$. Таким образом, избыточный холод q_n обратного потока может быть реализован в виде распределенной холодопроизводительности $q_0(T)$ только при температурах

$T^* \leq T \leq T^{**}$. Оптимальное распределение тепловой нагрузки $q_n^{\text{opt}}(T)$ по температурам в этом случае должно соответствовать линии $d-a-b$ на рис. 1.11.

Для идеализированной системы η_e будет максимальным, если совпадут функции $q_n(T)$ и $q_n^{\text{opt}}(T)$. Действительно, при этом потери в дросселе будут минимальными, так как перепад температур на нем пренебрежимо мал $\Delta T_d \rightarrow 0$. В диапазоне $[T^*, T^{**}]$ теплообмен как внутренний (в регенеративном теплообменнике), так и внешний (с объектом охлаждения) также проходит при $\Delta T_{m-n} \rightarrow 0$ и $\Delta T_{n-0} \rightarrow 0$. Значение η_e определяется, в основном, потерями при регенеративном теплообмене на отрезке $[T^{**}, T_{0c}]$.

Если распределение тепловой нагрузки $q_n(T)$ по температурам не совпадает с оптимальной эпюрой $q_n^{\text{opt}}(T)$, то η_e уменьшится из-за внешней необратимости. С учетом этого для заданной нагрузки $q_n(T)$ оптимизация состава \bar{z} МРТ и давлений p_m и p_n может быть сведена к минимизации функционала

$$F_0 = q_0(T) - q_n(T) = F_0(\bar{z}, p_m, p_n) \quad (1.5)$$

при ограничении $q_n(T) \leq q_0(T)$ во всем температурном диапазоне $[T^*, T_{0c}]$. Точно так же можно проводить оптимизацию состава МРТ и давлений для реальных циклов. Здесь, однако, нужно учесть конечные значения ΔT_{m-n} в регенеративном теплообменнике. Для этого в уравнении (1.4) должны быть изменены пределы интегрирования.

В реальной системе распределенная по температурам холодопроизводительность $q_0(T)$ может быть получена только при тех температурах, где выполняется условие $\Delta T_{m-n} \geq \Delta T_{\text{min}}$. Значение ΔT_{min} задают заранее на основе опыта конструирования систем. Процедура построения оптимальной нагрузки при этом в принципе остается прежней. Отличие состоит только в том, что она вычисляется как $q_0(T) = h_n(T) - h_m(T + \Delta T_{\text{min}})$, а минимальная температура получения холода повышается до значения, при котором $\Delta T_{m-n} = \Delta T_{\text{min}}$. При графической интерпретации расчетного метода на диаграмму $T-h$ наносится условно линия h'_m , соответствующая желаемому изменению $\Delta T_{m-n}(T)$ — на рис. 1.11 она нанесена штрихом. Тогда для любой температуры величину $q_n(T)$ можно определить как отрезок абсциссы $[h_n, h'_m]$. Введение в расчет конечных значений ΔT_{m-n} уменьшает как холодопроизводительность, так и интервал температур $[T^*, T^{**}]$, где производится холод.

Внешняя тепловая нагрузка $q_n(T)$ в одних случаях может быть подведена непосредственно к регенеративному теплооб-

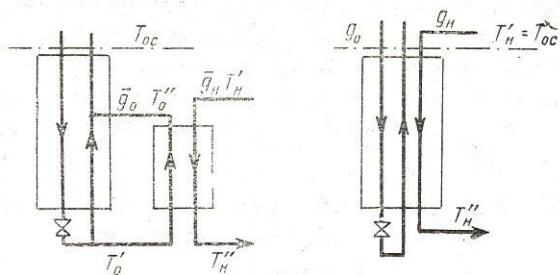


Рис. 1.12. Схемы подключения охлаждаемого потока

меннику. В других случаях она может подводиться в специальном теплообменнике нагрузки (рис. 1.12), относительный расход МРТ $\bar{g}_0 = G_0/G_m$ определяется по диаграмме $T-h$ из энергетического баланса регенеративного теплообменника

$$\bar{g}_0 = 1 - \frac{(h'_{r_{oc}} - h'_{r^*})_m}{(h_{r_{oc}} - h_{r^*})_n} \quad (1.6)$$

Максимальное значение относительного расхода потока нагрузки определяется из энергетического баланса теплообменника нагрузки

$$\bar{g}_n = \frac{q_0(T)}{\Delta h_n} \quad (1.7)$$

где Δh_n — разность удельных энтальпий технологического потока (нагрузки) в теплообменнике. Допустимые значения \bar{q}_n

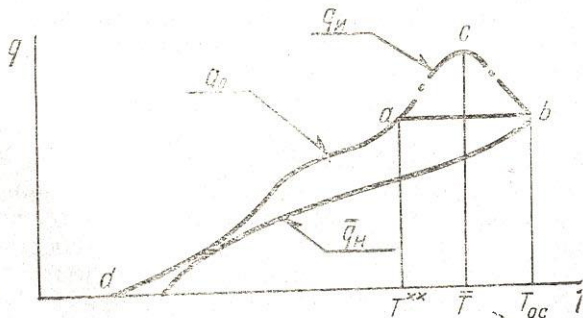


Рис. 1.13. Согласование холодопроизводительности и тепловой нагрузки

определяются по точке касания кривых $q_0(T)$ и $\bar{q}_n(T)$ (рис. 1.13).

Таким образом, в целом описанный метод позволяет определить оптимальную тепловую нагрузку $q_n(T)$ для ДРС на смесях при заданных \bar{z} , p_m и p_n . Выбор оптимальных режимов работы может быть проведен методом проб и ошибок сопоставлением $q_0(T)$ и $q_n(T)$.

1.5. Методика подбора состава рабочего тела для заданной тепловой нагрузки

Одна из особенностей ДРС при работе на смесях состоит в том, что изменение состава МРТ \bar{z} и давлений в цикле p_m и p_n влияет не только на удельную холодопроизводительность q_0 , но и на характер распределения ее по температурам $q_0(T)$. С учетом этого можно обеспечить высокую эффективность систем применительно к различным тепловым нагрузкам $q_n(T)$, заданным в интервале температур $[T_n', T_n'']$ в соответствии со спецификой охлаждаемого объекта. Процедуру подбора эффективного рабочего тела можно разделить на два этапа: первый — предварительный выбор компонентов из множества термодинамически целесообразных; второй — оптимизация, позволяющая уточнить значения независимых переменных для достижения максимума целевой функции $\eta_c(\bar{z}, p_m, p_n)$. Для того чтобы на этапе прогнозирования решить эту задачу в целом, необходимо разработать метод расчета, позволяющий отразить вклад каждого компонента МРТ в распределение холодопроизводительности $q_0(T)$ по температурам. Предварительно должны быть вычислены изотермические разности энтальпий обратного h_n и прямого h_m потоков: $\Delta h_{m-n}(T)$. Проведение таких расчетов по свойствам только чистых компонентов вызывает принципиальные трудности при тех температурах, где изобарный подвод или отвод теплоты сопровождается изменением агрегатного состояния МРТ, этот процесс может проходить при $T = \text{idem}$ или $T = \text{var}$ в зависимости от фазового состояния жидкости.

В смесях с гомогенной жидкостью изменения агрегатного состояния можно проанализировать на основе теории идеальных растворов [1]. Уже такой простейший подход позволяет по свойствам чистых компонентов установить ряд качественных закономерностей, важных на этапе предварительного формирования МРТ. Вместе с этим в некоторых, практически важных случаях, можно с приемлемой точностью получить и количественные результаты, нужные для анализа циклов ДРС.

Расчеты характеристик циклов на идеальных смесях позволяют выявить соотношения, важные на этапе предварительного выбора компонентов МРТ. Для достижения максимальных значений η_e состав МРТ должен быть подобран так, чтобы выполнялись условия (см. рис. 1.13)

$$T_{k,m} \geq T_{oc}; T_{k,n} \leq T^*; T_{p,n} \geq T^{**}.$$

Расчеты характерных температур $T_{k,m}$, $T_{k,n}$, $T_{p,n}$ при использовании теории идеальных растворов могут быть проведены по уравнениям:

— в точке кипения, где $\alpha_{ж}=1$,

$$F_k(T) = \sum_{i=1}^m z_i k_i - 1 = 0;$$

— в точке росы, где $\alpha_{ж}=0$,

$$F_p(T) = \sum_{i=1}^m z_i/k_i - 1 = 0. \quad (1.9)$$

При этом коэффициенты распределения компонентов по фазам не зависят от концентраций и определяются соотношением $k_i = p_{s,i}(T)/p$ [1, 7].

Анализ уравнений (1.8) и (1.9) для расчета T_k и T_p и результаты расчетов показывают, что T_k определяется прежде всего концентрацией z_n низкокипящего компонента, тогда как T_p — значением z_b для высококипящего компонента. Эта закономерность выполняется тем строже, чем больше разница критических температур этих компонентов.

При формировании МРТ по свойствам чистых компонентов расчет можно проводить приближенно по упрощенным зависимостям:

— для расчета T_k

$$z_n \cdot p_{s,n}(T) = p; \quad (1.10)$$

— для расчета T_p

$$z_b/p_{s,b}(T) = 1/p. \quad (1.11)$$

При этом зависимость давления насыщения $p_s(T)$ от температуры в обобщенном виде может быть представлена как [7]

$$\ln p_{s,r} = k_s(1 - 1/T_r), \quad (1.12)$$

где $k_s = T_{s,r}^{\circ} \cdot \ln p_c / (1 - T_{s,r}^{\circ})$ — безразмерный коэффициент, который вычисляется при подстановке p_c , кг/см²; $p_{s,r} = p_s(T)/p_c$; $T_{s,r}^{\circ} = T_{s,r}^{\circ}/T_c$; $T_{s,r}^{\circ}$ — нормальная температура кипения; индекс s указывает на критические, индекс r — приве-

Данные к критическим параметры. На рис. 1.14 показаны результаты расчетов $p_s(T)$ для некоторых возможных компонентов МРТ.

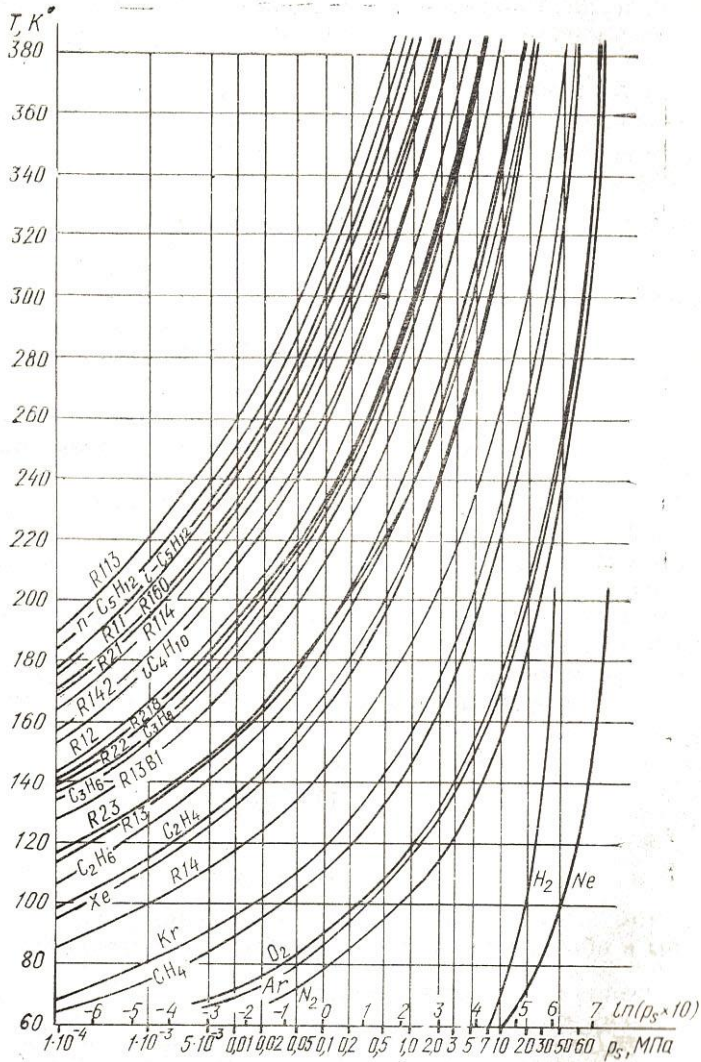


Рис. 1.14. Зависимость температуры насыщения от давления

После подстановки (1.12) в (1.10) и (1.11) и упрощений найдены приближенные уравнения для расчета T_k и T_p в явном виде:

$$T_k \simeq T_{c,n} / \left[1 + \frac{\ln(z_n p_{c,n}/p)}{k_S} \right], \quad (1.13)$$

$$T_p \simeq T_{c,v} / \left[1 + \frac{\ln(p_{c,v}/z_v p)}{k_S} \right]. \quad (1.14)$$

При заданном интервале температур $[T_0', T_0'']$, где должно проводиться охлаждение посредством ДРС, полученные соотношения (1.13) и (1.14) позволяют выбрать концентрации z_n и z_v низко- и высококипящих компонентов только по их критическим параметрам. В МРТ с гомогенной жидкостью для $T_{c,v}/T_{c,n} \geq 1,5$, $z_n \geq 0,1$ и $z_v \geq 0,1$ погрешность расчетов T_k и T_p по этим уравнениям не превышает $\delta T = 5-10$ К, что приемлемо в качестве начального приближения.

Еще одна задача методики формирования МРТ состоит в том, чтобы отразить вклад каждого компонента в холодопроизводительность и ее распределение по температурам. В общем случае зависимость $q_0(T) = \Delta h_{n-m}(T) = h_n(T) - h_m(T)$ определяется тремя составляющими: теплоемкостью жидкости, теплотой фазового перехода при изменении агрегатного состояния, теплоемкостью пара. Если в первом приближении воспользоваться теорией идеальных растворов, то можно провести расчет Δh_{n-m} по свойствам чистых компонентов. Для многих смесей криоагентов изобарная теплота фазового перехода r может быть определена как

$$r = \sum_{i=1}^m z_i r_i(p), \quad (1.15)$$

где $r_i(p)$ — теплота фазового перехода компонента при давлении смеси. Однако для МРТ, включающих компоненты с сильно различающимися критическими параметрами, встречаются существенные трудности. Они связаны с тем, что необходимо определять энтальпии чистых веществ в гипотетических состояниях, которые должны вводиться в расчет, когда фазовое состояние компонента при заданных p и T другое, чем для МРТ. Здесь вычисление абсолютных значений h путем экстраполяции данных из физически существующих состояний приводит к неконтролируемой погрешности. Эти погрешности частично могут быть взаимно компенсированы при вычисле-

нии разностей $\Delta h_{n-m} = h_n(T) - h_m(T)$, необходимых для расчета $q_0(T)$.

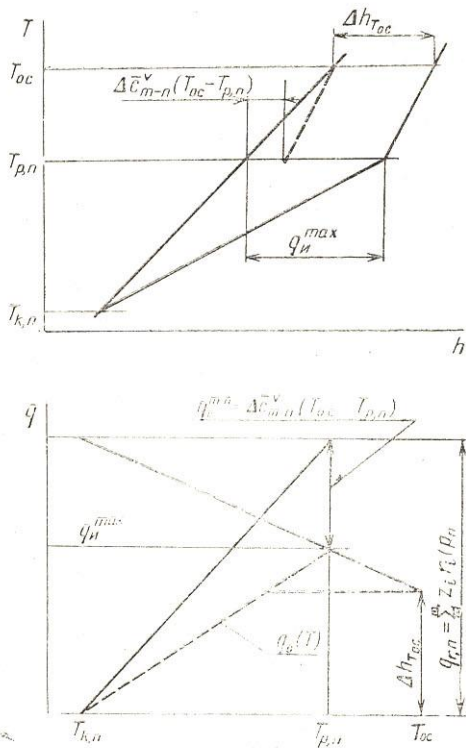


Рис. 1.15. Принцип построения эпюры холодопроизводительности при давлении прямого потока больше критического

Предположим вначале, что $p_m > p_c$, и поэтому в прямом потоке m нет фазовых переходов. На изобаре обратного потока (рис. 1.15) выделим два температурных интервала: один из них $[T_{к,п}, T_{р,п}]$, где происходит выкипание компонентов и $\bar{c}_{р,п} > \bar{c}_{р,м}$, другой — $[T_{р,п}, T_{ос}]$ соответствует перегреву пара: здесь $\bar{c}_{р,м} > \bar{c}_{р,п}$. Примем также, что при $T < T_{к,п}$ $\Delta h_{n-m} = 0$. С учетом этого холод $q_0(T) = h_n(T) - h_m(T)$ может

быть произведен, как уже отмечалось выше, только при $T^* > T_{к,н}$. В интервале $[T_{к,н}, T_{р,н}]$ бóльшая эффективная теплоемкость обратного потока вызвана фазовым переходом; вместе с тем теплоемкость паровой фазы при p_m больше, чем для p_n . Поэтому максимальное значение $q_{и}$ избытка холода в обратном потоке найдем как

$$q_{и}^{\max} = \sum_{i=1}^m z_i r_i(p_n) - (T_{р,н} - T_{к,н}) \Delta \bar{c}_{m-n}^V. \quad (1.16)$$

где $\Delta \bar{c}_{m-n}^V$ — разность эффективных теплоемкостей паровых фаз. Для того чтобы вычислить $q_{и}^{\max}$, нужно учесть, что доля паровой фазы увеличивается от 0 до 1 при увеличении температуры от $T_{к,н}$ до $T_{р,н}$ и изменяется ее состав. Это вносит серьезные трудности в определение $\Delta \bar{c}_{m-n}^V$. Учитывая, что основную роль играет первое слагаемое уравнения (1.16), изменение $\Delta \bar{c}_{m-n}^V$ в зависимости от температуры примем таким же, как для интервала $[T_{р,н}, T_{о,с}]$. Тогда величину $q_{и}^{\max}$ можно записать как

$$q_{и}^{\max} = \Delta \bar{c}_{m-n}^V (T_{о,с} - T_{р,н}) + \Delta h_{T_{о,с}}. \quad (1.17)$$

Решая систему двух уравнений (1.16) и (1.17), найдем

$$\begin{aligned} q_{и}^{\max} &= \sum_{i=1}^m z_i r_i(p_n) - \frac{\sum_{i=1}^m z_i r_i(p_n) - \Delta h_{T_{о,с}}}{T_{о,с} - T_{к,н}} (T_{р,н} - T_{к,н}) = \\ &= q_r^n - q_c^{m-n}, \end{aligned} \quad (1.18)$$

где первое слагаемое отражает вклад теплоты фазового перехода при кипении обратного потока, второе — разность теплоемкостей паровых фаз прямого и обратного потоков.

При давлениях смеси $p_m < p_c$ необходимо учитывать еще и конденсацию компонентов в прямом потоке (рис. 1.16). Для этого в уравнение (1.18) нужно добавить еще одно слагаемое: $\sum_{i=1}^m z_i r_i(p_m)$. Кроме того, нужно учесть, что парожидкостные состояния для обоих потоков могут наблюдаться при $T > T_{о,с}$. Тогда изотермический дроссель-эффект удобно вычислить при $T \geq T_{р,м}$, где смесь гомогенна. С учетом этого

$$\Delta c_{m-n}^V = \frac{\sum_{i=1}^m z_i r_i(p_n) - \sum_{i=1}^n z_i r_i(p_m) - \Delta h_{T_{p,m}}}{T_{p,m} - T_{k,n}}, \quad (1.19)$$

$$q_n^{\max} = \sum_{i=1}^m z_i r_i(p_n) - \sum_{i=1}^{m'} z_i r_i(p_m) - \Delta c_{m-n}^V (T_{p,n} - T_{k,n}) = q_r^n - q_r^{m'} - q_c^{m-n}. \quad (1.20)$$

Второе слагаемое уравнения (1.20) должно учитывать вклад только тех компонентов, которые конденсируются в прямом потоке в интервале температур $[T_{k,m}, T_{oc}]$. Здесь $m' < m$, поскольку часть компонентов конденсируется за пределами этого интервала температур.

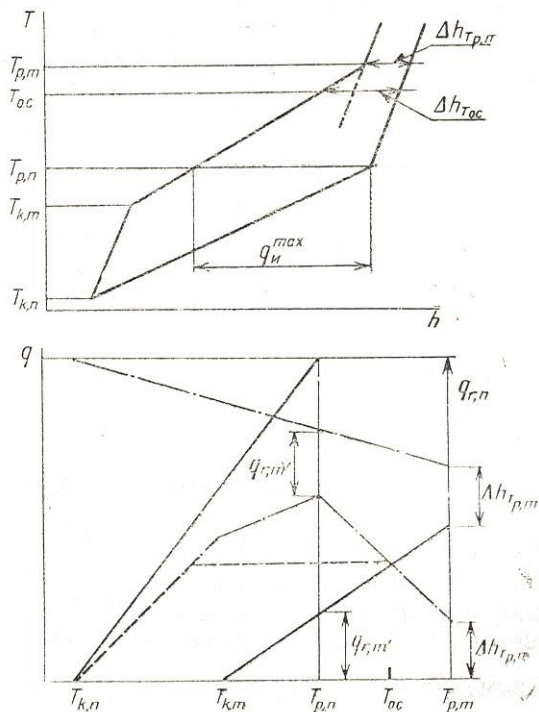


Рис. 1.16. Принцип построения эпоры холодопроизводительности при давлении прямого потока больше критического

Соотношение составляющих q_0 и принцип построения q_0^{\max} показаны на рис. 1.15 для $p_m > p_c$ и на рис. 1.16 для давлений прямого потока ниже критического $p_m < p_c$. На этих рисунках изобары условно показаны прямыми линиями.

Для того чтобы на основе уравнений (1.18) или (1.20) построить эпюру холодопроизводительности $q_0(T)$, нужно предварительно рассчитать температурные интервалы, в которых происходит кипение (обратный поток) или конденсация (прямой поток) каждого компонента МРТ. Строго говоря, выкипание или конденсация каждого компонента при $p = \text{idem}$ проходит во всем температурном интервале $[T_k, T_p]$. Однако основное влияние на $q_0(T)$ каждый компонент оказывает в более узком интервале интенсивного фазового перехода $[T'_{и,i}, T''_{и,i}]$. Здесь $T'_{и,i}$ и $T''_{и,i}$ — максимальная и минимальная температуры, характеризующие процессы интенсивной конденсации и испарения при давлениях p_m или p_n .

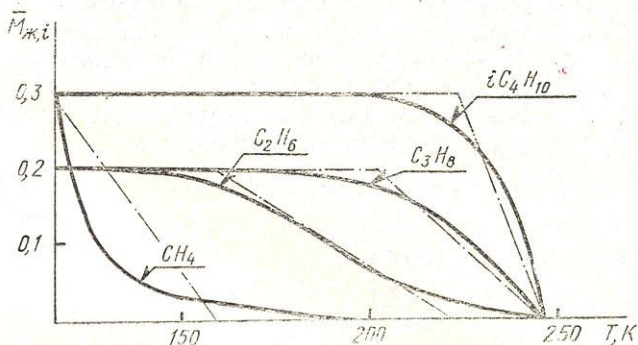


Рис. 1.17. Содержание компонентов в жидкой фазе четырехкомпонентной смеси: $p=0,15$ МПа; — — — расчет по уравнению (1.23)

Для того чтобы выделить отрезок $[T'_{и,i}, T''_{и,i}]$, проанализируем изменение относительного (на моль смеси) содержания каждого компонента в жидкой фазе. Для этого введем величину $\bar{M}_{ж,i} = \alpha_{ж,i} x_i$; очевидно, что при $T \leq T_k$ $\alpha_{ж,i} = 1$, $\bar{M}_{ж,i} = z_i$. Зависимости $\bar{M}_{ж,i}(T)$, рассчитанные с применением единого уравнения состояния, приведены в качестве примера для четырехкомпонентной смеси на рис. 1.17. Расчеты показывают, что температурные интервалы интенсивного выкипания компонентов различаются тем больше, чем больше раз-

личаются их критические температуры. Для низкокипящих компонентов $d^2\bar{M}_{ж,н}/dT^2 > 0$, поэтому при увеличении T в точке кипения наблюдается резкое уменьшение значения $\bar{M}_{ж,н}$, что свидетельствует об интенсивном выкипании. При температурах, близких к T_p (точка росы), $\bar{M}_{ж,н}$ плавно уменьшается до нуля. Для высококипящих компонентов, наоборот, $d^2\bar{M}_{ж,в}/dT^2 < 0$, поэтому при температурах, близких к T_k , значения $\bar{M}_{ж,в}$ изменяются слабо, а затем резко уменьшаются так, что $\bar{M}_{ж,в} = 0$ при $T = T_p$.

Для того чтобы по свойствам чистых компонентов выделить интервал $[T'_{н,и}, T''_{н,и}]$, предварительно нужно рассчитать изменение доли жидкости $\alpha_{ж}(T)$. Однако даже при использовании теории идеальных растворов точное определение ее приводит к весьма громоздким аналитическим выражениям, что неудобно для оперативных расчетов на этапе предварительного выбора состава МРТ. Для упрощения введем линейную аппроксимацию: $\alpha_{ж}(T) = (T_p - T)/(T_p - T_k)$. Изменение величины $\bar{M}_{ж,и}$ при интенсивном фазовом переходе также можно принять линейным, как это видно на рис. 1.17. На основе обработки многочисленных вариантных расчетов для МРТ принято для начала интенсивного кипения компонента $\bar{M}_{ж,и} = \alpha_{ж}x_i = 0,97$ и для окончания кипения $\bar{M}_{ж,и} = \alpha_{ж}x_i = 0,15$. Привлекая балансное уравнение

$$x_i = z_i / [\alpha_{ж}(1 - k_i) + k_i],$$

можно записать:

— для начала выкипания

$$\frac{\alpha_{ж}}{\alpha_{ж} - k_i \alpha_{ж} + k_i} = 0,97; \quad (1.21)$$

— для окончания выкипания

$$\frac{\alpha_{ж}}{\alpha_{ж} - k_i \alpha_{ж} + k_i} = 0,15. \quad (1.22)$$

Подставляя в эти уравнения значение $\alpha_{ж} = \frac{T_p - T}{T_p - T_k}$, после преобразований с учетом (1.12) получим

$$\frac{p_{с,и}}{p} \exp \left[T_{S,r}^0 \frac{\ln p_{с,и}}{1 - T_{S,r}} \left(1 - \frac{T_{с,и}}{T_{н,и}} \right) \right] - \frac{T_p - T_{н,и}}{\beta_{н}(T_{н,и} - T_k)} = 0. \quad (1.23)$$

Это уравнение можно еще упростить, приняв $T_{S,r}^0 \cdot \ln p_{с,и} / (1 - T_{S,r}) = 6,1$, что для большинства компонентов МРТ дает погрешность не более 5%. С учетом этого

$$\frac{\beta_{c,i}}{\rho} \exp\left(6,1 - \frac{6,17\bar{T}_{c,i}}{T_{n,i}}\right) - \frac{T_p - \bar{T}_{n,i}}{\beta_{n,i}(T_{n,i} - T_K)} = 0, \quad (1.24)$$

где коэффициент $\beta_{n,i}$ принимается различным при расчетах $T'_{n,i}$ и $T''_{n,i}$: $\beta'_{n,i}=32$ и $\beta''_{n,i}=0,18$. Уравнение (1.24) целесообразно решать относительно $T_{n,i}$ численным методом. Это менее трудоемко, чем расчеты по приближенным уравнениям, разрешенным в явном виде относительно $T_{n,i}$. Так, разложение экспоненты в степенной ряд и дальнейшие преобразования приводят, по крайней мере, к кубическому уравнению относительно $T_{n,i}$. Результаты приближенных расчетов по уравнению (1.24) на рис. 1.17 показаны штрихпунктирными линиями.

Найденные для каждого компонента значения $T'_{n,i}$ и $T''_{n,i}$ позволяют провести построение эпюры $q_0(T)$ на основе уравнений (1.18) или (1.20). При этом вклад теплоты фазового

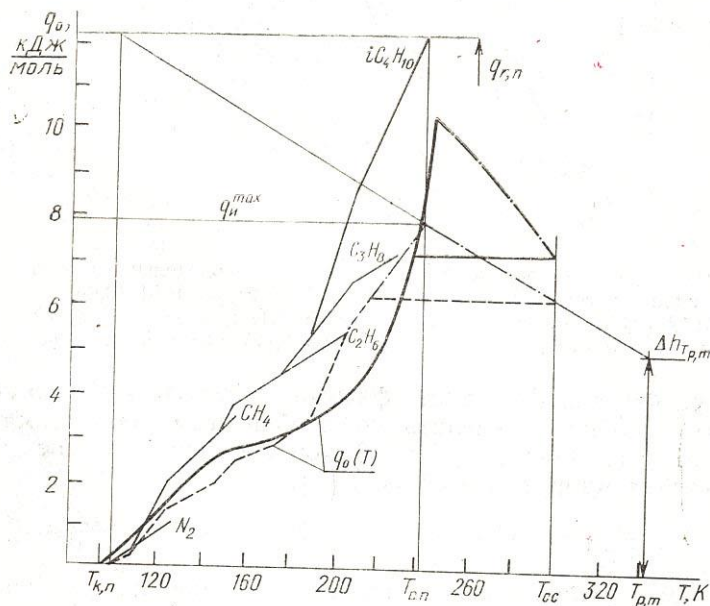


Рис. 1.18. Построение эпюры холодопроизводительности для цикла на пятикомпонентной смеси N_2 (0,184) — CH_4 (0,300) — C_2H_6 (0,140) — C_3H_8 (0,093) — iC_4H_{10} (0,283); $p_m=4,63$ МПа; $p_n=0,14$ МПа; — — — — $q_0(T)$ на основе ЕУС; — — — — $q_0(T)$ по приближенной методике

перехода каждого компонента должен быть учтен на соответствующем температурном интервале $[T'_{и,и}, T''_{и,и}]$, как это показано на рис. 1.18 и 1.19.

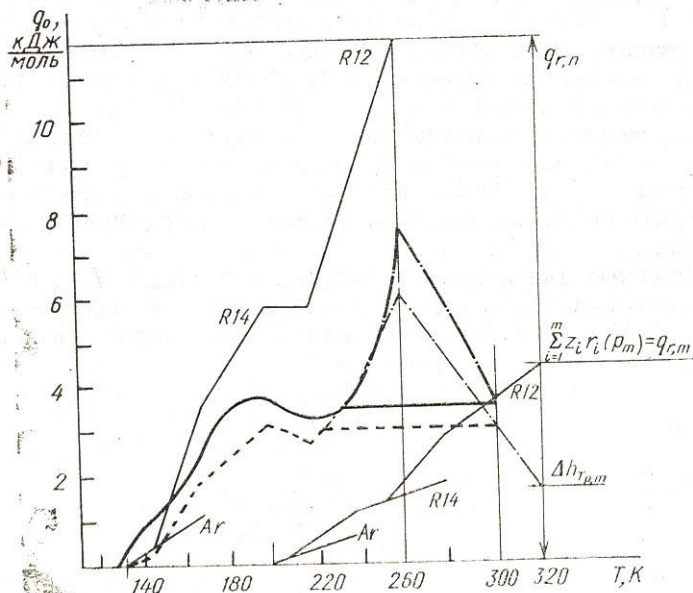


Рис. 1.19. Построение эпюры холодопроизводительности для цикла на трехкомпонентной смеси Ar (0,2) — R 14 (0,45) — R 12 (0,35): $p_m=3,5$ МПа; $p_n=0,5$ МПа; — — — — $q_0(T)$ на основе ЕУС; — — — — $q_0(T)$ по приближенной методике

В расчетах $q_0(T)$ теплоту фазового перехода каждого компонента удобно определить по обобщенным зависимостям. В частности, при $0,6 \leq T_r \leq 1,0$ хорошее приближение дает корреляция Кэррута и Кобаяши [7]:

$$\frac{r(p)}{RT_c} = 7,08 (1 - T_r)^{0,354} + 10,95 \omega (1 - T_r)^{0,456}. \quad (1.25)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная; ω — фактор ацентричности [7]. Графическая интерпретация этой зависимости приведена на рис. 1.20.

Изотермический дроссель-эффект Δh_T для газообразного МРТ можно вычислить различными, хорошо известными [1, 2, 7] способами: в частности, по изотермическим откло-

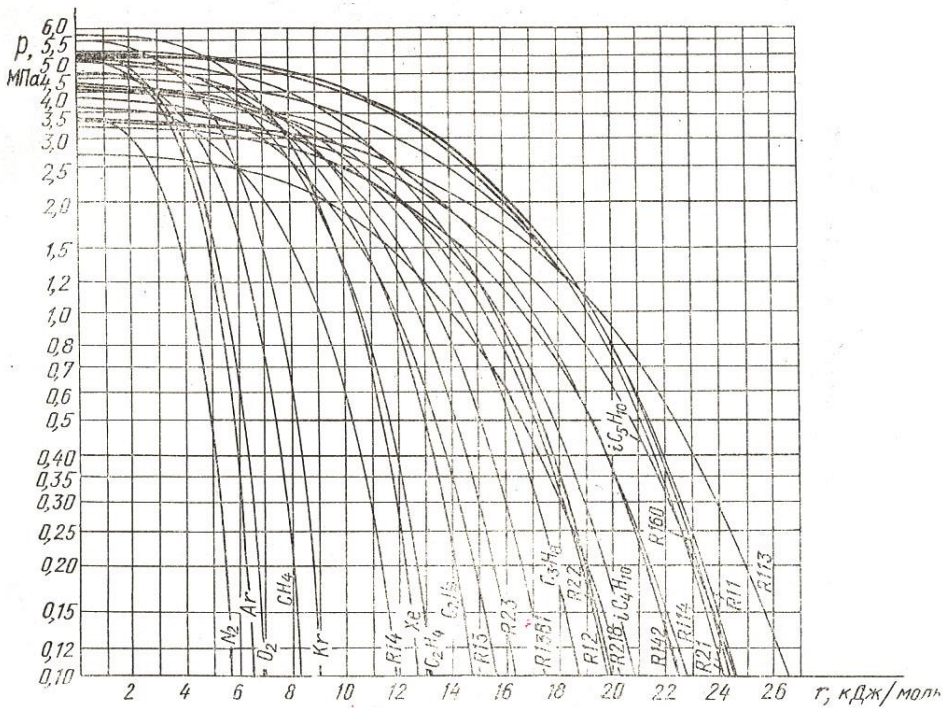


Рис. 1.20. Зависимость теплот фазового перехода компонентов МРТ от давления

нениям энтальпии от идеально-газовой при помощи уравнения Йена и Александра [7]. Зависимость $\Delta h_T/T_c$ от приведенного давления $p_r = p/p_c$, построенная для $z_c = 0,28$ по данным [7], показана на рис. 1.21. Приведенные температура и давление для смесей определялись по псевдокритическим параметрам, вычисленным по правилам Прауншица и Ганна [7]:

$$T_{c,m} = \sum_{i=1}^m y_i T_{c,i} / \rho_{c,m} \quad R \sum_{i=1}^m (y_i z_{c,i}) T_{c,m} / \sum_{i=1}^m y_i v_{c,i}$$

Методика предварительного расчета $q_0(T)$ по свойствам чистых компонентов построена с введением ряда допущений. Влияние каждого из них на точность полученных результатов оценить довольно трудно. Вместе с этим погрешность приближенной методики в целом может быть выявлена сопоставлением с более точными расчетами, проведенными на основе единого уравнения состояния (ЕУС). Сопоставление результатов расчета $q_0(T)$ для двух МРТ приведено на рис. 1.18 и 1.19; сплошной линией показаны зависимости, рассчитанные по ЕУС, штрихом — на основе приближенных уравнений (1.18) и (1.20). На рисунках выделены составляющие $q_{r,n}$, $q_{r,m}$ и $q_{c,m-n}$, а также показан вклад каждого компонента в q_0 . В расчетах для пятикомпонентной смеси (рис. 1.18) не учитывалось расслоение жидкости, которое в обратном потоке проявляется при $T \leq 120$ К. В МРТ с гомогенной жидкостью, как видно, эпюра $q_0(T)$ с удовлетворительной для начального приближения точностью прогнозируется по свойствам чистых компонентов.

Для циклов на смесях с гетерогенной жидкостью построение эпюры $q_0(T)$ должно проводиться по-разному в зависимости от характера изобарного процесса изменения агрегатного состояния в области трехфазного парожидкостного равновесия (П—Ж1—Ж2).

В тех случаях, когда одна из жидких фаз МРТ состоит преимущественно из низкокипящего компонента, изменение агрегатного состояния в интервале $[T_k, T_p]$ проходит при $T = \text{idem}$. Для таких МРТ довольно точно можно считать, что фазовый переход проходит при температуре насыщения низкокипящего компонента, соответствующей давлению прямого или обратного потока в цикле. При этом на изобаре МРТ наблюдается скачкообразное изменение энтальпии, которое приближенно можно вычислить как $\Delta h_{n-m} = z_n r_n(p)$. При разработке систем криостатирования (СК) на температурный

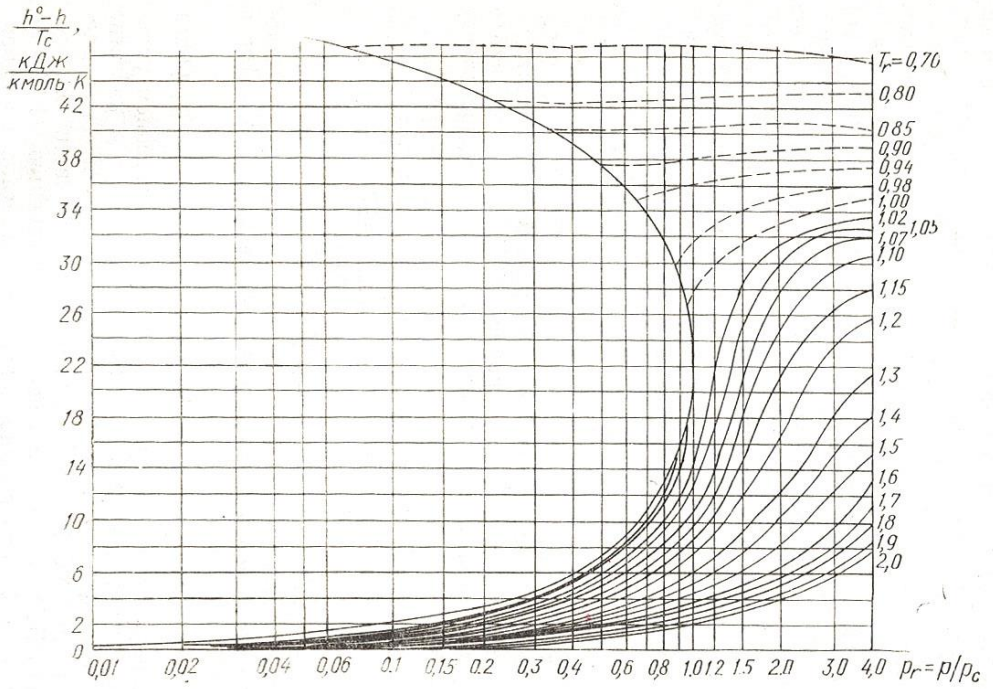


Рис. 1.21. Отклонение энтальпии от идеальногогазовой: $z_c=0,28$

уровень T_0 это соотношение позволяет выбрать нужную концентрацию z_n низкокипящего компонента и давление обратного потока p_n , чтобы обеспечить требуемую холодопроизводительность $q_0(T_0)$. Остальные компоненты МРТ будут выкипать в обратном потоке (или конденсироваться в прямом) при $T > T_k = \tilde{T}_p$, где жидкость гомогенна. Несмотря на отмеченные особенности, анализ циклов на таких смесях в первом приближении также может быть проведен на основе методики, изложенной выше. Специфика построения эюры $q_0(T)$ на основе уравнения (1.18) или (1.20) проявится только в одном: для низкокипящего компонента составляющая $z_n r_n(p)$ должна откладываться при неизменной температуре $T''_{n,n} = T''_{n,n} = T_{s,n}(p)$, вычисленной для давления прямого p_m или обратного p_n потока. Тогда долю жидкости Ж2, кипящей при переменной температуре, для любого значения T в интервале $[\tilde{T}_p, T_p]$ можно определить как

$$\alpha_{ж2} = \alpha_{ж,0} \frac{T_p - T}{T_p - \tilde{T}_p}, \quad (1.26)$$

где T_p — температура росы жидкой фазы Ж2; \tilde{T}_p — температура расслоения жидких фаз; $\alpha_{ж,0}$ — начальная доля жидкости при температуре \tilde{T}_p . Из уравнения (1.26) можно найти величину $\alpha_{ж,2}$ при нужной температуре $T = T_{n,i}$ и подставить в уравнение (1.23):

$$\frac{p_{c,i}}{p} \exp \left[\left(1 - \frac{T_{c,i}}{T_{n,i}} \right) k_S \right] - \frac{\theta}{\beta_{n,i} \left(\frac{1}{\alpha_{ж,0}} - \theta \right)} = 0, \quad (1.27)$$

где $\theta = 1 - \alpha_{ж2} = (T_p - T_{n,i}) / (T_p - \tilde{T}_p)$.

Учитывая, что во второй жидкости концентрация низкокипящего компонента мала, можно принять $\alpha_{ж1} = z_n$. Тогда начальная доля второй жидкости определяется как

$$\alpha_{ж,0} = 1 - z_n. \quad (1.28)$$

Это предположение проверено расчетом с применением уравнения состояния для ряда смесей, используемых в качестве МРТ дроссельных циклов. Отклонение значения $\alpha_{ж,0}$, рассчитанного по ЕУС Редлиха—Квонга в модификации Барне—Кинга (РКБК), от определенного по уравнению (1.28) не превышает 10%, что вполне допустимо на этапе предварительного выбора концентраций.

Таким образом, на основе изложенной выше приближенной методики можно проводить предварительное формирова-

ние состава МРТ, чтобы обеспечить нужное распределение холодопроизводительности $q_0(T)$ в заданном интервале температур, а также для криостатирования при $T_0 = \text{idem}$. Исходными данными при этом служат свойства чистых компонентов, представленные в виде зависимостей, отражающих изменение теплоты кипения от давления насыщения (рис. 1.20), отклонения энтальпий от идеальноегазовой (рис. 1.21) и взаимосвязь давления и температуры насыщения (см. рис. 1.14).

1.6. Алгоритм выбора состава МРТ и давлений в цикле

Алгоритм предварительного выбора компонентов МРТ из множества термодинамически целесообразных представлен на рис. 1.22. Исходные данные соответствуют наиболее общему случаю, когда необходимо проводить неизотермическое охлаждение в интервале температур $[T_n', T_n'']$ при распределенной тепловой нагрузке на ДРС, заданной эюрой $q_n(T)$. Кроме того, должны быть заданы ограничения, отмеченные в § 1.2.

Шаг первый (рис. 1.22) состоит в выборе низкокипящего компонента (НК) и давления обратного потока p_n . Для этого

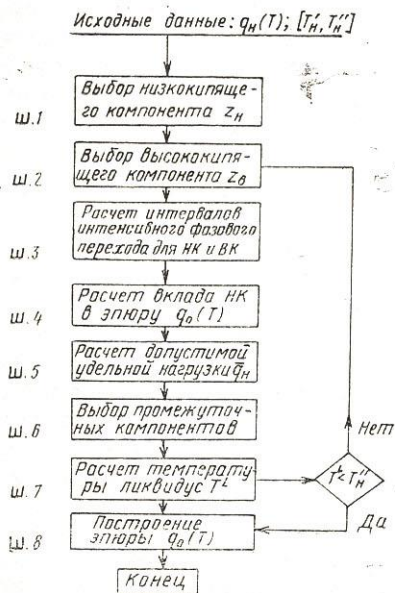


Рис. 1.22. Алгоритм выбора состава МРТ по свойствам чистых компонентов

можно воспользоваться уравнением (1.13), рассчитав z_n при $T_{к, n} = T_n''$; это соотношение отражает первое необходимое условие работоспособности ДРС с предельно идеализированным циклом.

Второй шаг, связанный с выбором высококипящего компонента (ВК) и его концентрации z_v , должен проводиться на основе уравнения (1.14). При этом учитывается другое предельное условие работоспособности ДРС $T_{р, n} = T_n'$. Вместе с этим компонент должен быть таким, чтобы исключалась возможность образования жидкой фазы при сжатии МРТ в компрессоре. При одноступенчатом сжатии для этого должно быть введено ограничение $T_{р, m} \leq T_{о.с} + (50-80) \text{ К}$. Если сжатие многоступенчатое, аналогичное ограничение нужно ввести для каждой ступени.

Необходимые условия работоспособности ДРС, на основе которых проводится первоначальный выбор низко- и высококипящих компонентов, можно обеспечить несколькими способами. Для того чтобы выбрать рациональный, необходим следующий шаг 3 — расчет интервалов $[T'_{и, i}, T''_{и, i}]$ для НК и ВК при давлении p_n . После этого, зная интервал интенсивного выкипания $[T'_{и, n}, T''_{и, n}]$ компонента НК, можно определить вклад его в эпюру $q_0(T)$ удельной холодопроизводительности МРТ. После вычисления составляющей $q_{r, n} = z_n r_n(p_n)$ шаг 4 в уравнении (1.18) нужно рассчитать (шаг 5) удельную эпюру нагрузки $\bar{q}_n(T) = Q_n(T) \bar{g}_n$, где отношение расходов потока нагрузки G_n и МРТ G_0 определяется как

$$\bar{g}_n = G_n/G_0 = Q_n(T''_{и, n})/z_n r_n(p_n). \quad (1.29)$$

Шестой шаг (шаг 6 на рис. 1.21) связан с выбором промежуточных компонентов (ПК), обеспечивающих нужную зависимость $q_0(T)$ при температурах $T''_{и, n} < T < T'_{и, в}$. Выбор ПК можно провести на основе уравнения (1.23). Из него следует, что при заданных T_k и T_p , значения которых определяются компонентами НК и ВК соответственно, интервалы интенсивного фазового перехода других компонентов зависят только от их критических температур. На этой основе можно выбрать рациональное число промежуточных компонентов так, чтобы выполнялись два условия: во-первых, необходимо перекрыть интервал температур $[T''_{и, n}, T'_{и, в}]$, во-вторых, обеспечить максимальное значение $q_{r, n} = \sum q_{r, i(n)}$, суммируя слагаемые $z_i r_i(p_n)$, как это сделано в построениях на рис. 1.18 и 1.19.

После того, как состав \bar{z} МРТ предварительно выбран, необходимо провести (шаг 7) расчет температуры T^L «ликвидус», если хотя бы для одного компонента температура тройной точки $T_{T,i} > T_n'' = T_{K,n}$. Состав МРТ должен быть подобран так, чтобы $T^L < T_{K,n}$, что исключает возможность формирования твердой фазы. В противном случае необходима коррекция \bar{z} .

Если условие $T^L < T_{K,n}$ соблюдается, то на основе уравнений (1.18) или (1.20) можно построить (шаг 8) эпюру $q_0(T)$ в первом приближении.

Второй этап выбора МРТ — оптимизация состава и давлений p_m и p_n в цикле, чтобы обеспечить условие $\eta_e(\bar{z}, p_m, p_n) = \max$, — также проводится на основе представленной выше методики. Она позволяет обеспечить максимальные значения η_e^{K6} КПД криоблока, который вместе с $\eta_e^{Cпт}$ КПД ступени подготовки рабочего тела определяет значения $\eta_e^2 = \eta_e^{K6} \cdot \eta_e^{Cпт}$. Поскольку зависимость η_e^2 мультипликативна относительно η_e^{K6} и $\eta_e^{Cпт}$, можно использовать метод динамического программирования. Для этого вначале необходимо определить условия, обеспечивающие $\eta_e^{K6}(\bar{z}, p_m, p_n) = \max$. Это можно сделать, сопоставляя зависимости $q_0(T)$ и $q_n(T)$ и корректируя \bar{z} , p_m и p_n на основе разработанной методики, поскольку она в явном виде отражает вклад каждого компонента МРТ в холодопроизводительность. На этом этапе зависимость $q_0(T)$ нужно строить по уточненным данным, полученным расчетом с использованием ЕУС или экспериментально.

При оптимизации первый шаг состоит в определении для предварительно выбранных \bar{z} , p_m и p_n значения η_e^{K6} с учетом конечной разности температур между потоками. Для этого по методике, изложенной в § 1.4, нужно построить $q_0(T)$ -эпюру удельной холодопроизводительности при $\Delta T_{m-n} \neq 0$. Сопоставляя ее с удельными тепловыми нагрузками $\bar{q}_n(T)$, выберем максимальную, соответствующую такому расходу $\bar{g}_n = G_n/G_0$, для которого $\Delta T_{n-0} = \min$ (рис. 1.23). Если при этом значения η_e^{K6} ниже ожидаемых, то необходима коррекция \bar{z} , p_m или p_n . При этом эпюры $q_0(T)$ и $\bar{q}_n(T)$ целесообразно перестроить в координатах $q - \tau_e$, где τ_e — эксергетическая температурная функция. В этой диаграмме (рис. 1.23) площадь между кривыми, как известно [2], отражает потери эксергии при теплообмене. Зная на основе расчетов температурные интервалы $[T'_{i,i}, T''_{i,i}]$ интенсивного фазового перехода для каждого компонента (на рис. 1.23 они выделены

стрелками под осью абсцисс), легко принять решение для изменения \bar{z} , чтобы минимизировать площадь между кривыми в координатах $q-\tau_e$.

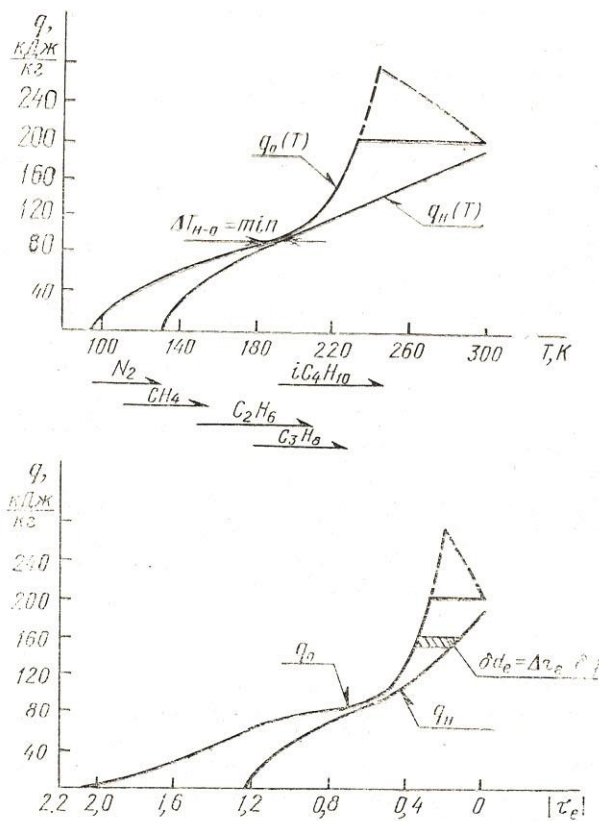


Рис. 1.23. Эпюры холодопроизводительности и нагрузки в координатах $q-T$ и $q-\tau_e$

В частном случае, результаты расчета которого приведены на рис. 1.23, нужно увеличить концентрации C_2H_6 и C_3H_8 ; при этом концентрацию N_2 нужно уменьшить, поскольку $T_0' = 95 \text{ K}$ существенно ниже необходимой $T_n'' = 138 \text{ K}$.

Разработанная методика позволяет проводить предварительный выбор состава МРТ по свойствам чистых компонентов; вместе с этим на ее основе можно оперативно проводить оптимизацию параметров цикла и состава МРТ с привлечением более точной информации, получаемой расчетом по ЕУС или из эксперимента.

1.7. Области целесообразного применения внешних криогенных циклов на смесях

Многие широко распространенные криогенные установки построены на основе традиционно используемых процессов изотермического получения холода, что обусловлено, как ранее показано, термодинамическими свойствами применяемых однокомпонентных криоагентов. Такие процессы используют не только в тех случаях, когда они органически согласуются с характеристиками охлаждаемых объектов, но и для неизотермического охлаждения, например, технологических потоков [2, 4, 6, 8]. Это снижает, как показано в § 1.1, эксергетический КПД системы в целом.

Целесообразность применения смесей для неизотермического охлаждения при $T = \text{var}$ отмечалась еще в первых работах по формированию криоагентов с заданными свойствами. Эффективность этого направления также доказана применительно к хорошо изученным процессам переработки природного газа. В то же время применительно к разработке криорефрижераторов и ожижителей эти процессы пока изучены существенно меньше. Исследования характеристик криогенных систем на смесях для конкретных условий неизотермического охлаждения показывают, что применение смесей может быть весьма эффективным для вспомогательного охлаждения основного технологического потока. Здесь ДРС, работающие на смесях, выполняют функции внешнего криогенного цикла (ВКЦ). Применяя в ВКЦ многокомпонентные рабочие тела с гомогенной жидкостью, можно обеспечить отвод теплоты от охлаждаемого технологического потока при переменных температурах, что приведет к уменьшению внешних потерь эксергии при теплообмене.

На первом этапе, определяя области рационального применения ДРС, для оценки эффективности неизотермического охлаждения введем понятие эксергетического КПД внешнего

криогенного цикла, работающего на смесях $\eta_e^{\text{ВКЦ}}$. Его, в свою очередь, для ДРС удобно представить аналогично (1.2) в виде

$$\gamma_e^{\text{ВКЦ}} = \eta_e^{\text{КБ}} \gamma_e^{\text{КМ}}, \quad (1.30)$$

где $\eta_e^{\text{КМ}}$ и $\eta_e^{\text{КБ}}$ — эксергетические КПД компрессора и криоблока ДРС. Значения составляющих $\eta_e^{\text{ВКЦ}}$ заранее неизвестны, поэтому будем задавать их в тех пределах, которые можно ожидать на основе опыта применения МРТ в конкретных разработках. Известно [5], что для прочих равных условий КПД компрессора при работе на смесях и на однокомпонентных криоагентах в первом приближении имеет одно и то же значение. С учетом этого примем в расчетах $\eta_e^{\text{КМ}} = 0,65$, что характерно для компрессоров относительно большой производительности. Эксергетический КПД криоблока при работе на смесях может достигать очень высоких значений: $\eta_e^{\text{КБ}} = 0,7-0,9$ [2, 4]. С учетом этого будем величину $\eta_e^{\text{ВКЦ}}$ варьировать в пределах $0 < \eta_e^{\text{ВКЦ}} < 0,6$.

Эксергетический КПД всей системы η_e^{Σ} , куда включен ВКЦ, определим как отношение производительности, выраженной в эксергетических величинах $E_{q_0}^{\Sigma}$, к суммарным затратам, где выделим две составляющие. Одна из них — $E_{\text{КМ}}$ отражает затраты работы на повышение давления основного технологического потока, другая — $E_{\text{ВКЦ}}$ — на внешней криогенный цикл:

$$\eta_e^{\Sigma} = E_{q_0}^{\Sigma} / (E_{\text{КМ}} + E_{\text{ВКЦ}}). \quad (1.31)$$

Значение $E_{\text{ВКЦ}}$ определяется как эксергетической производительностью цикла, так и его эксергетическим КПД $\eta_e^{\text{ВКЦ}}$. С учетом этого суммарный эксергетический КПД определим как

$$\eta_e^{\Sigma} = \frac{E_{q_0}^{\Sigma}}{E_{\text{КМ}} + q_n(T) \bar{\tau}_e / \eta_e^{\text{ВКЦ}}}. \quad (1.32)$$

Здесь величина $q_n(T)$ определяет эпюру тепловой нагрузки, т. е. распределение тепловой нагрузки (охлаждение основного технологического потока) по температурам; $\bar{\tau}_e$ — средняя величина эксергетической температурной функции [2] в интервале температур между началом T_n' и окончанием охлаждения T_n'' технологического потока.

Рассмотрим некоторые криогенные системы, где ВКЦ на смесях может привести к улучшению энергетических характеристик.

1) Рефрижераторы и ожижители с контуром предварительного охлаждения

ВКЦ на смесях для предварительного охлаждения криорефрижераторов и ожижителей может заменить традиционно применяемые детандерные ступени, газовые криогенные машины, контуры с предварительно сжиженными однокомпонентными криоагентами [2, 4, 8]. В качестве примера на рис. 1.24 показаны две схемы неонowego рефрижератора: одна из них (рис. 1.24, а) включает контур с азотом, кипящим под вакуумом при температуре $T=65\text{ К}$; другая (рис. 1.24, б) построена с применением ДРС на смесях для предварительного охлаждения прямого потока неона.

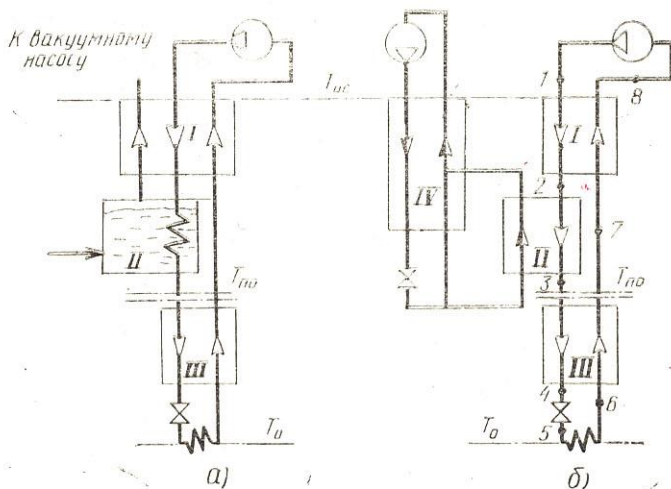


Рис. 1.24. Схемы рефрижераторов с предварительным охлаждением

Проанализируем схемы рефрижераторов и ожижителей неона водорода и гелия с предварительным охлаждением посредством ВКЦ, который подключен так же, как на рис. 1.24. Вначале определим эксергию теплоты, которую необходимо отводить от прямого потока основного контура, — нагрузку ВКЦ $E_{вкц}$ и сравним ее с суммарными затратами эксергии E_{Σ} в системе. В тех случаях, когда доля $\bar{E} = E_{вкц}/E_{\Sigma}$ в суммарных затратах окажется существенной, можно ожидать значительного повышения КПД η_e^{Σ} всей системы вследствие

применения высокоэффективного вспомогательного контура на смесях. На рис. 1.25 представлены результаты таких расчетов для неоновых, водородных и гелиевых рефрижераторов и ожижителей. Во всех расчетах принято: температура окружающей среды $T_{o.c.} = 300$ К; разность температур на теплоемке регенеративных теплообменников вследствие недорекуперации $\Delta T_n = 5$ К; минимальная разность температур между прямым и обратным потоками $\Delta T_{min} = 5$ К; теплопритоки из окружающей среды $q_{o.c.} = 3-5\%$ от разности энтальпий прямого потока основного рабочего тела; гидравлические сопротивления пренебрежимо малы.

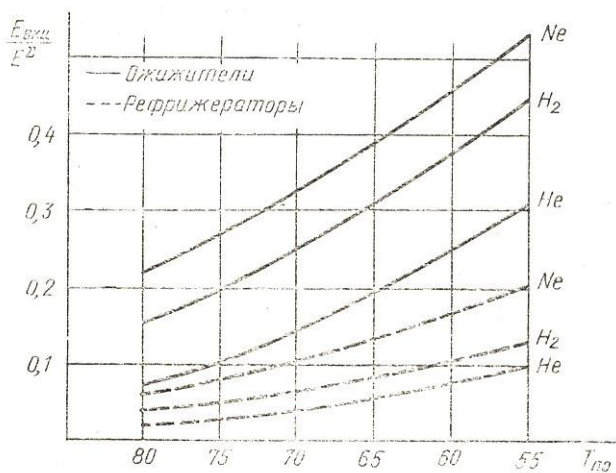


Рис. 1.25. Доли эксергии, отводимой от прямого потока контуром предварительного охлаждения, по отношению к суммарным затратам эксергии

Как и следовало ожидать, доля эксергии \bar{E} , отводимой вспомогательным контуром от прямого потока, возрастает с понижением минимальной температуры $T_{n''}$ в контуре предварительного охлаждения. Изменение η_e^2 всей системы в зависимости от $\eta_e^{вкц}$ вспомогательного контура было рассчитано для неонowego рефрижератора и гелиевых рефрижератора и ожижителя.

Для неонowego рефрижератора тепловая нагрузка на контур предварительного охлаждения, которая подводится в теп-

лообменнике II (рис. 1.24), распределена в температурном интервале $[T_2, T_3]$. Анализ процессов в ступени предварительного охлаждения неонowego рефрижератора показал, что прямой поток неона необходимо охлаждать с температуры $T_2=130$ К, где начинают сказываться потери при теплообмене из-за разности температур ΔT_{m-n} . Температура точки 3 определяется возможностями контура предварительного охлаждения $T_3=T_n''$.

Расчеты показывают (рис. 1.26), что при температурах предварительного охлаждения $T_n''=55-65$ К возможно существенное увеличение КПД всей системы вследствие применения ДРС на смесях. Так, например, при $T_n''=60$ К и $\eta_e^{вкц}=0,2$, значение КПД всей системы составит $\eta_e^z=0,36$, что примерно в 1,3 раза выше, чем для рефрижератора с азотной ванной.

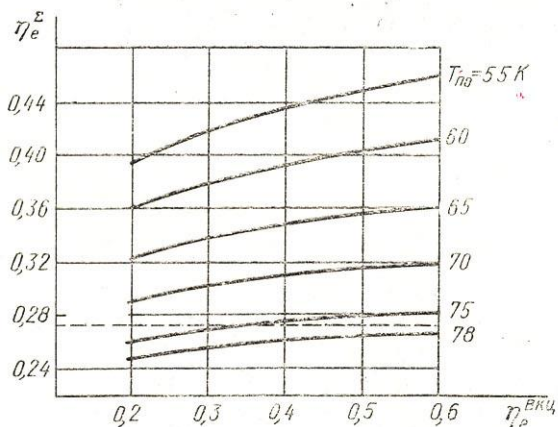


Рис. 1.26. Характеристики неонowego рефрижератора с ВКЦ

Аналогичные расчеты, проведенные для гелиевых рефрижераторов и ожижителей (рис. 1.27 и 1.28), показывают, что здесь значительное повышение эффективности системы также связано с понижением температуры $T_{по}$ предварительного охлаждения. Особенно это заметно в ожижителе, где влияние ВКЦ больше. Возможность применения циклов на смесях при температурах ниже 65—70 К связана с исследованием равновесий жидкой и твердой фаз.

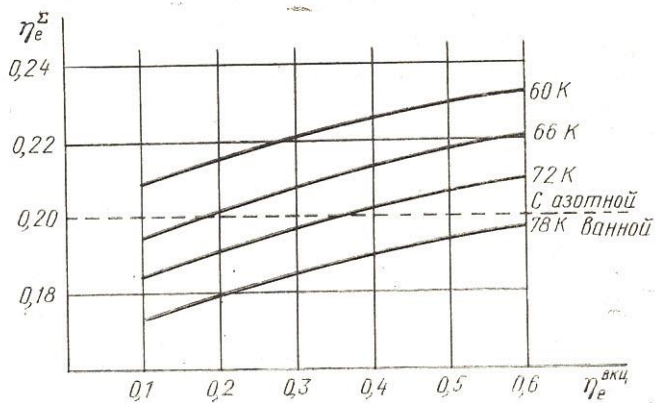


Рис. 1.27. Влияние температуры МРТ за дросселем на эффективность гелиевого рефрижератора

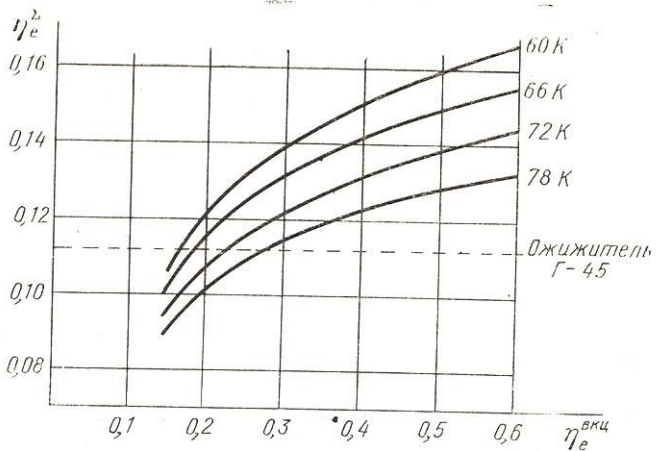


Рис. 1.28. Влияние температуры МРТ за дросселем на эффективность гелиевого ожижителя

Рис. 1.29 показывает возможность повышения энергетической эффективности ожижителя водорода. Верхняя кривая, соответствующая значению $\eta_e^{\text{ВКЦ}}=1$, служит теоретическим пределом повышения η_e^{Σ} . Звездочками отмечены значения η_e^{Σ} схемы с азотной ванной, в которой азот кипит соответственно температуре $T_{\text{по}}$ под вакуумом и при атмосферном давлении.

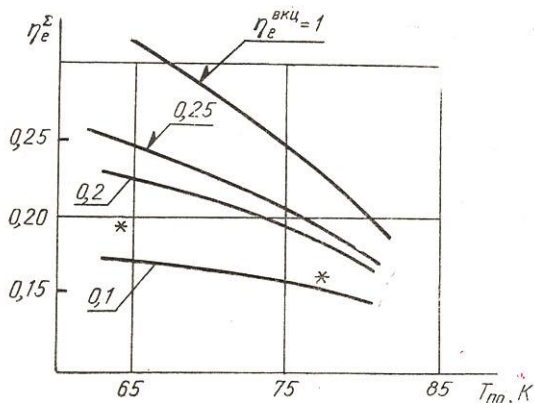


Рис. 1.29. Влияние характеристик ВКЦ на КПД ожижителя водорода

Криогенные системы, работающие на неоне, водороде, гелии с контуром на МРТ, могут иметь не только лучшие энергетические, но и технико-эксплуатационные показатели, чем у существующих систем. Это связано с тем, что оптимальные давления прямого потока p_m в ДРС на смесях меньше, чем давления сжатия азота, неона, водорода, и находятся в интервале $p_m = 3-8 \text{ МПа}$ [6]. При работе на азото-углеводородных смесях допускается жидкая смазка компрессора ВКЦ вплоть до температур $T_{\text{по}} = 120-130 \text{ К}$. Отсутствие в схемах с ВКЦ низкотемпературных машин-детандеров позволит увеличить также надежность и ресурс работы всей системы.

Разработка новых, перспективных технологий в народном хозяйстве потребует в ближайшие годы резкого увеличения производительности установок, производящих жидкий азот. В этой связи перспективны варианты присоединения к существующим крупным воздухоразделительным установкам ожижителей на базе ДРС на смесях для получения жидкого продукта из отбросного потока азота.

Сравнение эффективности такого ожижителя азота проведено в сопоставлении с детандерной схемой. Результаты расчетов приведены на рис. 1.30 для различных давлений прямого потока азота $p_m^{N_2}$ и значений эксергетического КПД $\eta_{e}^{вкц}$. Расчеты показывают существенное преимущество схемы с ВКЦ. Наряду со снижением удельных энергозатрат в 1,25—2 раза может быть получена большая доля жидкости. Давления прямого потока азота в схеме с ВКЦ значительно ниже, что позволит применять турбокомпрессоры в крупных установках.

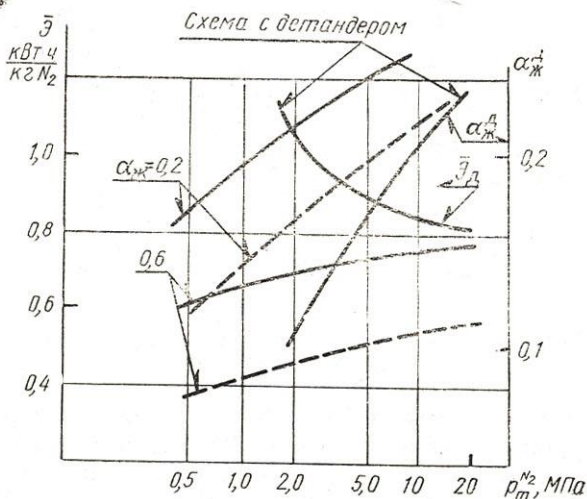


Рис. 1.30. Удельные энергозатраты на ожижение азота: — $\eta_{e}^{вкц} = 0,2$; — $\eta_{e}^{вкц} = 0,4$

2) Установки разделения воздуха

Ряд перспективных технологических процессов, осуществляемых с применением продуктов разделения воздуха, может быть эффективно реализован только при улучшении технико-экономических показателей установок разделения воздуха (УРВ). Такие процессы разрабатываются, в частности, применительно к актуальным проблемам энергетической программы, продовольственной программы — азотная технология, в ряде других важнейших отраслей народного хозяйства. Улуч-

шение технико-экономических характеристик УРВ связано, прежде всего, со снижением удельных энергозатрат, поскольку энергетические составляющие в приведенных затратах для УРВ составляют 60—70%. Совершенствование криогенного процесса целесообразно для УРВ, производящих жидкие продукты разделения воздуха. Это связано с тем, что в таких установках до 70% потребляемой энергии расходуется на получение холода.

Известно, что один из путей повышения эффективности УРВ, производящих жидкие продукты, связан с применением внешнего криогенного цикла. Впервые ВКЦ для УРВ был реализован фирмой «Филипс» в 1957 г. с применением газовой криогенной машины, работающей по обратному циклу Стирлинга. Это направление получило развитие и в отечественных работах А. Д. Суслова, А. М. Архарова и др. [6] для установок малой производительности.

Принципиально новый путь существенного снижения энергозатрат при выработке жидких продуктов разделения воздуха связан с применением ДРС на смесях. В качестве конкретного примера, демонстрирующего возможности этого направления, проанализируем характеристики установки получения жидкого кислорода (рис. 1.31). Расчеты проведены для

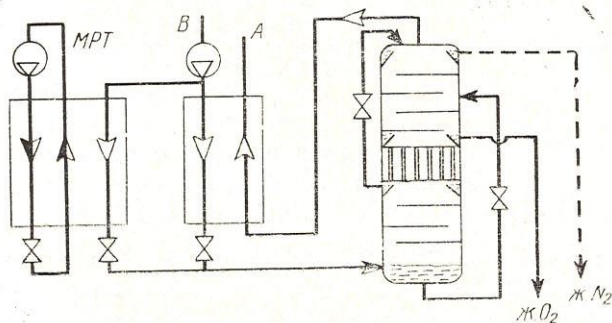


Рис. 1.31. Принципиальная схема УРВ с ВКЦ

различных значений $\eta_e^{\text{вкц}}$ и давления воздуха p_v , поступающего на разделение. Результаты расчетов (рис. 1.32) показывают, что применение ВКЦ с $\eta_e^{\text{вкц}} = 0,2-0,25$, что реально достижимо, позволяет понизить энергопотребление при выра-

ботке жидкого кислорода в 1,25—1,3 раза. Наиболее полно преимущества ВКЦ на смесях в жидкостных УРВ проявятся при снижении давления воздуха, поступающего в блок разделения, вплоть до давления в ректификационной колонне. Как и в ожижителях, применение ВКЦ в УРВ позволяет решить еще одну очень важную задачу — существенно увеличить долю сжиженных продуктов разделения воздуха. Как

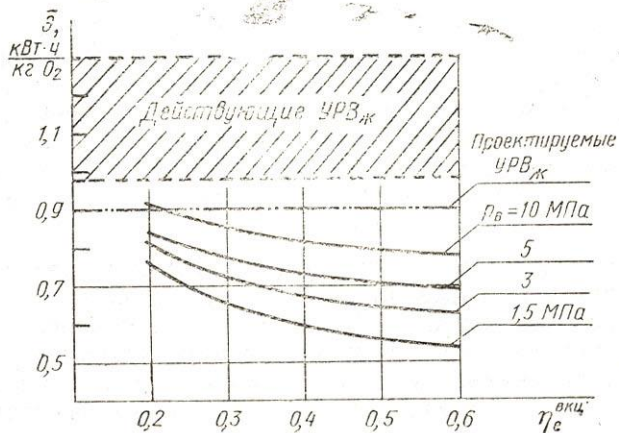


Рис. 1.32. Удельные энергозатраты на получение жидкого кислорода

известно [2], при построении криогенного процесса на перерабатываемом воздухе доля жидких продуктов не превышает $\alpha_{\text{ж}}=0,2$. Применение ВКЦ в принципе позволяет увеличить $\alpha_{\text{ж}}$ до единицы, что требует, однако, модернизации не только ступени предварительного охлаждения, но и узла разделения.

Таким образом, применение внешнего криогенного цикла, работающего на смесях, в рефрижераторах, ожижителях и в установках разделения воздуха, производящих жидкие продукты, связано с возможностью повышения их энергетических и эксплуатационных показателей, для достижения которых необходим выбор эффективных многокомпонентных рабочих тел и режимов работы ВКЦ.

2. УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ДРС ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА СМЕШЕНИЯ

2.1. Тепловой эффект смешения

В ДРС с замкнутым контуром улучшение характеристик при использовании смесей связано, в основном, с изменениями агрегатного состояния рабочего тела, которые проводят в нужных интервалах температур. В ДРС с разомкнутым контуром, где рабочее тело подается в криоблок от баллонов (рис. 2.1), возможен еще один, принципиально иной способ улучшения характеристик. Он связан с использованием изобарной теплоты смешения компонентов МРТ. Известно, что изотермическое смешение ряда жидких и газообразных компонентов сопровождается подводом теплоты [4]. Этот эффект можно использовать для увеличения холодопроизводительности ДРС. Для этого компоненты рабочего тела должны быть смешаны непосредственно в криоблоке (рис. 2.1). Возможности увеличения холодопроизводительности ДРС путем использования теплового эффекта смешения можно оценить на основе известных экспериментальных данных по теплоте смешения и соответствующему температурному эффекту для различных газов.

Теплота, поглощаемая или выделяемая системой при смешении n_1 молей первого компонента и n_2 молей второго компонента в условиях постоянства температуры и давления, называется теплотой смешения. Будучи отнесена к 1 молю образующей смеси, эта величина называется интегральной мольной теплотой смешения — Δh^E . Если при изотермическом смешении компонентов теплота поглощается (эндотермический процесс), то $\Delta h^E > 0$. Если же процесс смешения сопровож-

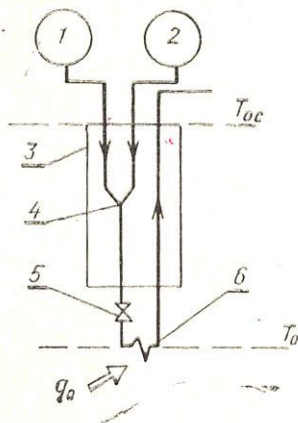


Рис. 2.1. Принципиальная схема ДРС с использованием теплового эффекта смешения: 1, 2 — баллоны; 3 — регенеративный теплообменник; 4 — смеситель; 5 — дроссель; 6 — испаритель

дается выделением теплоты (экзотермический процесс), то $\Delta h^E < 0$. При смешении компонентов в адиабатных условиях температура смеси будет отличаться от температуры компонентов на величину температурного эффекта смешения $\Delta T^E = T'' - T'$, где T'' — температура на выходе из смесителя; T' — на входе в него. Значение ΔT^E можно рассчитать как

$$|\Delta T^E| = |\Delta h^E| / c_p, \quad (2.1)$$

где c_p — средняя теплоемкость смеси. Очевидно, что выполняются следующие соотношения:

$$\Delta T^E < 0 \text{ для } \Delta h^E > 0 \text{ и } \Delta T^E > 0 \text{ для } \Delta h^E < 0.$$

Начало экспериментальному и расчетному определению теплового эффекта смешения газов при высоких давлениях положили работы голландских ученых в лаборатории Камерлинг—Оннеса в Лейдене. Первые результаты, которые были

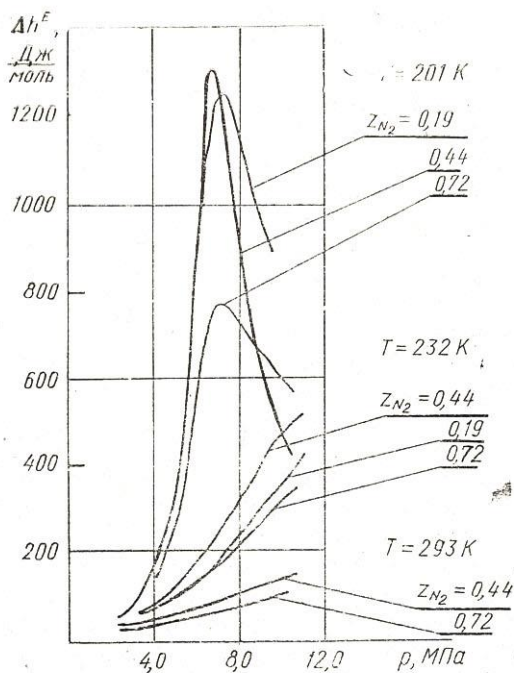


Рис. 2.2. Изотермическая теплота смешения азота с метаном

опубликованы в 1967 г., были получены для бинарных смесей водорода, азота, аргона. В настоящее время в отечественных и зарубежных исследованиях получены экспериментальные данные, характеризующие Δh^E , и для ряда других смесей, представляющих интерес при разработке ДРС. На рис. 2.2 представлены зависимости $\Delta h^E(T, p)$ для газовых смесей азот-метан. Значения температурного эффекта смешения ΔT^E для одной из этих смесей приведены на рис. 2.3.

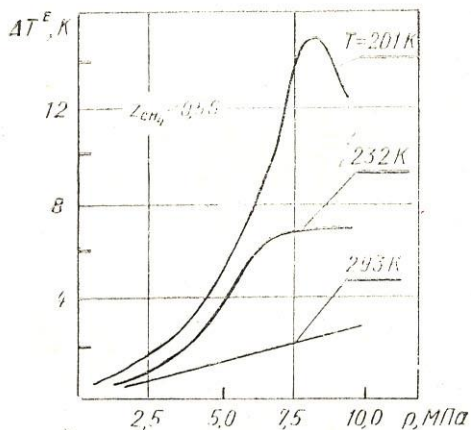


Рис. 2.3. Температурный эффект смешения азота с метаном

Расчеты, проведенные с использованием уравнений состояния, показывают (рис. 2.4), что для известных азотно-углеводородных и азотно-фреоновых МРТ значения Δh^E также довольно высоки и сопоставимы с изотермическим дроссель-эффектом Δh_T . Сопоставления Δh^E и изотермического дроссель-эффекта Δh_T приведены на рис. 2.4 для двух МРТ следующих составов: $N_2-CH_4-C_2H_6-C_3H_8$ (азот-метан-этанпропан) и $N_2-R14-R13-Ne$ (азот-хладон 14-хладон 13-неон). Сопоставления показывают, что при относительно низких давлениях $p < 4,0-6,0$ МПа Δh^E превышает Δh_T , что создает хороший резерв для увеличения холодопроизводительности ДРС.

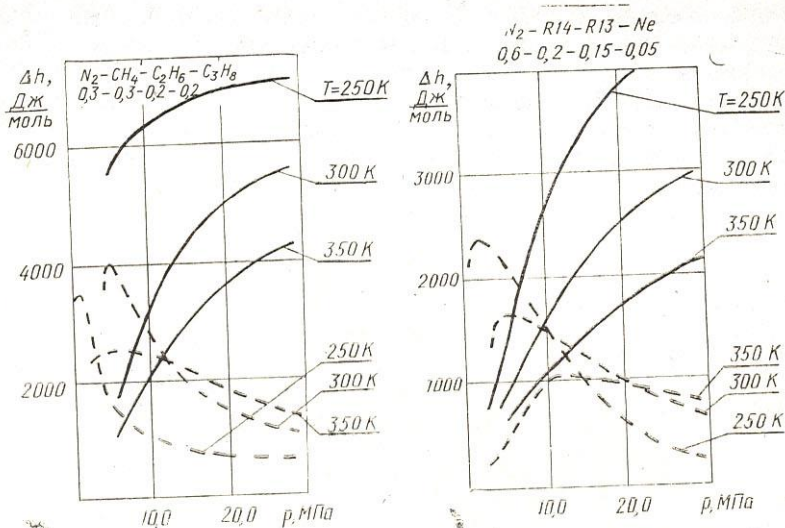


Рис. 2.4. Температурный эффект смешения и изотермический дроссель-эффект МРТ: ———— Δh_T ; - - - - Δh^E

Приближенный метод расчета Δh^E , отражающий физическую картину процесса смешения газов, был предложен сотрудниками МЭИ В. В. Алтуниным, В. Ф. Бондаренко и Д. О. Кузнецовым. В дальнейшем этот метод условно будем называть методом АБК. По этому методу при давлениях $p \leq (1,5-2)p_c$ расчет Δh^E проводится по уравнению

$$\Delta h^E = \sum_i^m z_i [h_i(p_i) - h_i(p)] + p \sum_i^m \sum_j^m z_i z_j \left(B_{ij} - T \frac{dB_{ij}}{dT} \right), \quad (2.2)$$

где h_i — энтальпии компонентов при давлении смешения p или парциальном давлении, вычисленном в соответствии с законом Дальтона $p_i = z_i p$; B_{ij} — перекрестный второй вириальный коэффициент, который в первом приближении можно рассчитать из уравнения, полученного обобщением экспериментальных данных для чистых веществ [7], на основе теории термодинамического подобия:

$$B = \frac{RT_c}{p_c} f^{(0)}, \quad (2.3)$$

где

$$f^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,330}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8}. \quad (2.4)$$

В этих уравнениях p_c и T_c — критические давление и температура; T_r — приведенная температура. Для расчета B_{ij} с помощью уравнения (2.3) необходимо определить перекрестные критические температуру $T_{c,ij}$ и давление $p_{c,ij}$ смеси, включающей компоненты i и j . Это можно сделать с помощью следующих соотношений:

$$T_{c,ij} = (T_{c,i} T_{c,j})^{1/2} (1 - k_{ij}), \quad (2.6)$$

$$p_{c,ij} = \frac{z_{c,ij} R T_{c,ij}}{V_{c,ij}}, \quad (2.7)$$

где

$$z_{c,ij} = \frac{z_{c,i} + z_{c,j}}{2}; \quad V_{c,ij} = \left(\frac{V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3}}{2} \right)^3. \quad (2.8)$$

Для смеси T_r определяется как

$$T_r = T \left/ \sum_i \sum_j z_i z_j T_{cij} \right. \quad (2.9)$$

В уравнениях (2.6) — (2.8) $z_{c,ij}$ — критическая сжимаемость смеси; V_{cij} — критический объем смеси; k_{ij} — эмпирический коэффициент, характеризующий бинарную смесь; в первом приближении можно принять $k_{ij} = 0$; $z_{c,i}$ и $z_{c,j}$ — критические коэффициенты сжимаемости чистых компонентов. Более совершенные методы расчета B_{ij} можно найти в [7].

В табл. 2.1 приведены результаты расчета Δh^E для трех бинарных газовых смесей для $T = 310$ К и $p = 10,0$ МПа. Из этих данных следует, что основной вклад в Δh^E для газовых смесей вносят односортовые взаимодействия молекул. Разносортовые молекулярные взаимодействия дают отрицательный вклад в Δh^E .

Анализ экспериментальных и расчетных данных по теплоте смешения различных пар компонентов позволяет выявить некоторые качественные закономерности.

1. Зависимость Δh^E от давления имеет максимум, который смещается в сторону больших значений p при повышении температуры смешения.

2. Чем больше разница между критическими температурами смешиваемых компонентов, тем больше величина теплового эффекта смешения. Другими словами — влияние разно-

сортных взаимодействий на величину Δh^E растет по мере сближения критических температур смешиваемых компонентов. Это приводит к уменьшению теплового эффекта смешения.

Теплоты смешения газов при $T=310\text{ К}$, $p=10,0\text{ МПа}$

Таблица 2.1

Смешиваемые компоненты	Вклад одно-сортных взаимодействий, Дж/моль	Влияние разно-сортных взаимодействий, Дж/моль	Теплота смешения, Дж/моль
$N_2-CH_4(0,8-0,2)$	300	-130	170
$N_2-C_2H_6(0,9-0,1)$	890	-210	680
$CH_4-C_2H_6(0,7-0,3)$	740	-90	650

3. При температурах в окрестности критической точки высококипящего компонента именно односортные взаимодействия молекул этого компонента определяют преимущественно величину теплового эффекта смешения.

Найденные закономерности позволяют выбрать оптимальные составы МРТ в низкотемпературных системах, использующих эффект смешения.

2.2. Процессы в ДРС с разомкнутым контуром

Рефрижераторы с разомкнутым контуром, где используется теплота испарения или сублимации рабочего тела [4], можно применять только при ограниченном сроке хранения, так как запасенная в них эксергия постоянно расходуется на компенсацию теплопритоков из окружающей среды. Поэтому в тех случаях, когда возможны длительные перерывы в работе без дозонаправки системы, целесообразно использовать дроссельные регенеративные системы ДРС баллонного типа. В таких ДРС рабочее тело хранится при температуре окружающей среды в баллоне, куда оно предварительно закачивается компрессором. В связи с тем, что рабочий контур в такой системе разомкнут, обратный поток выбрасывается в окружающую среду. Замена компрессора баллоном в дроссельном рефрижераторе и использование в связи с этим разомкнутого контура вносит некоторые особенности в процессы, проходящие в ДРС. Работа баллонных систем исследована в [4], [9].

Выбор рабочего тела для ДРС с разомкнутым контуром производится по заданным величинам T_0 , $T_{0.c}$ и p_n так же, как и в системах с замкнутым контуром. Необходимо, чтобы изотермический дроссель-эффект, соответствующий $T_{0.c}$, был положительным. Так же, как и в ДРС с замкнутым контуром, при работе на азотном температурном уровне $T=65-80$ К в качестве рабочего тела можно использовать не чистые вещества, а многокомпонентные смеси. При этом можно сформировать рабочее тело с большим дроссель-эффектом Δh^T , чем для чистых веществ.

В ДРС с разомкнутым контуром для дополнительного увеличения холодопроизводительности целесообразно использовать тепловой эффект смешения. Для этого в криоблоке должен быть установлен смеситель, как это показано на рис. 2.1, 2.5.

Влияние теплового эффекта смешения на процессы в ДРС сначала проанализируем для предельно идеализированных квазистационарных процессов, приняв неизменными давления, а также расход рабочего тела в системе. Предположим, что в криоблоке проводится смешение двух компонентов A и B ; смешанные потоки обозначим: n — обратный поток на выходе из криоблока; m — прямой поток после смесителя (рис. 2.5).

Удельную холодопроизводительность ДРС определим из энергетического баланса для контрольного контура, выделенного на рис. 2.5 штрихом:

$$q_0^z = h_n - (z_A h_A + z_B h_B), \quad (2.10)$$

где z — мольные доли потоков; q_0' и q_0'' — удельные холодопроизводительности при температурах $T' < T_0''$ соответственно. Все величины в уравнении (2.10) отнесены к 1 молью потока n на выходе из криоблока. Энтальпии потоков определены при температуре на входе в криоблок (обычно $T_{0.c}$). Так как

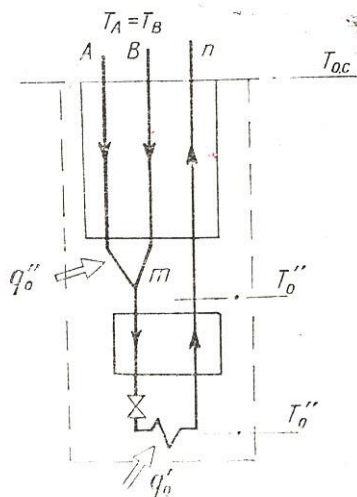


Рис. 2.5. Схема криоблока ДРС, работающей с использованием теплового эффекта смешения

давление обратного потока близко к $p=0,1$ МПа, тепловым эффектом смешения пренебрегаем. С учетом этого после преобразований получим

$$q_0' + q_0'' = q_0^E = \Delta h_{T_{o.c.}} + \Delta h_{T_{o.c.}}^E, \quad (2.11)$$

где $\Delta h_{T_{o.c.}}$ — изотермический дроссель — эффект смеси, вычисленный при температуре потоков на входе в криоблок. Отсюда следует, что холодопроизводительность ДРС при смешении потоков рабочего тела в криоблоке больше, чем при подаче готовой смеси, на величину теплового эффекта смешения $\Delta h_{T_{o.c.}}^E$, соответствующего температуре потоков на входе в криоблок.

Для того чтобы выделить влияние Δh^E на распределение q_0 по температурам, примем ряд допущений, позволяющих более четко отразить качественную сторону процессов. Компоненты, подаваемые в криоблок отдельно, будем рассматривать как один поток, теплоемкость которого равна $c_{p,h} = z_A c_{p,A} + z_B c_{p,B}$. Для теплоемкости смеси запишем

$$c_{p,m} = z_A c_{p,A} + z_B c_{p,B} + \frac{\partial(\Delta h^E)}{\partial T}. \quad (2.12)$$

Допустим, что знак и значение температурной производной от Δh^E остаются неизменными при понижении температуры потоков в теплообменнике, тогда:

если $\partial(\Delta h^E)/\partial T > 0$, то $c_{p,m} > c_{p,h}$ и $T_m > T_h$;

если $\partial(\Delta h^E)/\partial T < 0$, то $c_{p,m} < c_{p,h}$ и $T_m < T_h$.

Эти соотношения справедливы для любого сечения регенеративного теплообменника.

Сопоставим изменение температур для двух случаев: первый — подача смешанного потока в криоблок, второй — раздельная подача компонентов и смешение их в криоблоке. На рис. 2.6 показано качественное изменение температур для $\partial(\Delta h^E)/\partial T < 0$. Определим величину $\Delta T = T_h - T_m$ в любом сечении теплообменника, приняв сначала, что $\partial(\Delta h^E)/\partial T < 0$. Пусть на любом участке теплообменника от теплого конца до какого-то сечения j раздельные потоки (линия k) или их смесь (линия m) передают обратному потоку n одинаковое количество теплоты $q_k = q_m = q_n$ (рис. 2.6). Тогда справедливо равенство

$$\int_{T_m}^{T_{o.c.}} c_{p,m} dT = \int_{T_k}^{T_{o.c.}} c_{p,k} dT. \quad (2.13)$$

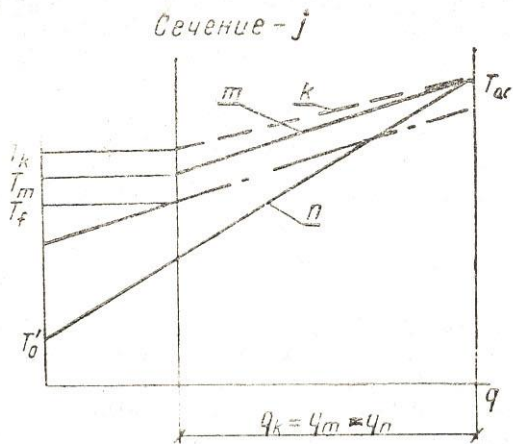


Рис. 2.6. Процессы в теплообменнике при использовании теплового эффекта смешения

Учитывая (2.12), уравнение (2.13) можно записать в следующем виде:

$$\int_{T_m}^{T_k} c_{p,k} dT + \int_{T_k}^{T_{0,c}} c_{p,k} dT + \int_{T_m}^{T_{0,c}} \frac{\partial \Delta h^E}{\partial T} dT = \int_{T_k}^{T_{0,c}} c_{p,k} dT \quad (2.14)$$

или

$$\int_{T_m}^{T_k} c_{p,m} dT + \int_{T_k}^{T_{0,c}} c_{p,k} dT + \int_{T_k}^{T_{0,c}} \frac{\partial \Delta h^E}{\partial T} dT = \int_{T_k}^{T_{0,c}} c_{p,k} dT. \quad (2.15)$$

После упрощений и интегрирования получим из уравнения (2.14)

$$\int_{T_m}^{T_k} c_{p,k} dT = \Delta h_{T_m}^E - \Delta h_{T_{0,c}}^E, \quad (2.16)$$

а из уравнения (2.15)

$$\int_{T_m}^{T_k} c_{p,m} dT = \Delta h_{T_k}^E - \Delta h_{T_{0,c}}^E. \quad (2.17)$$

Разность температур между потоками, поданными в криоблок раздельно, и потоком смеси можно получить из уравнения (2.16):

$$\Delta T_{k,m} = \frac{\Delta h_{T_m}^E - \Delta h_{T_{o.c.}}^E}{\bar{c}_{p,k}} \quad (2.18)$$

Эту же величину из уравнения (2.17) получим в ином виде:

$$\Delta T_{k,m} = \frac{\Delta h_{T_k}^E - \Delta h_{T_{o.c.}}^E}{\bar{c}_{p,m}} \quad (2.19)$$

В уравнениях (2.18) и (2.19) $\bar{c}_{p,k}$ и $\bar{c}_{p,m}$ — среднеинтегральные удельные теплоемкости компонентов и смеси в интервале температур от T_k до T_m соответственно.

Температурный эффект ΔT^E , получаемый в адиабатном процессе смешения, можно определить как

$$\Delta T^E = T_k - T_f = \frac{\Delta h_{T_k}^E}{\bar{c}_{p,m}} \quad (2.20)$$

где T_f — температура прямого потока смешения. Тогда из уравнений (2.19) и (2.20) найдем

$$\Delta T_{mj} = T_m - T_f = \frac{\Delta h_{T_{o.c.}}^E}{\bar{c}_{p,m}} \quad (2.21)$$

Таким образом, при положительном тепловом эффекте на входе в криоблок ($\Delta h_{T_{o.c.}}^E > 0$) температура смеси T_f , образовавшейся в адиабатном смесителе, будет всегда меньше температуры T_m смеси в том же сечении, поданной в холодный блок в готовом виде, на величину температурного эффекта смешения $\Delta T_{T_{o.c.}}^E$, вычисленного при температуре входа компонентов в криоблок. На рис. 2.6 штрихпунктирная линия, показывающая изменение T_f при смешении на различных температурных уровнях, располагается эквидистантно кривой T_m .

Из (2.14) и (2.15) следует, что уравнение (2.21), связывающее величины $\Delta T_{m,f}$ и $\Delta h_{T_{o.c.}}^E$, справедливо для любой зависимости $\Delta h^E(T)$.

Теперь проанализируем влияние способа смешения на распределение холодопроизводительности по температурам. Как отмечалось ранее, при работе ДРС на МРТ теплоемкости

потоков могут изменяться в широких пределах так, что $\bar{c}_{p,m} \leq \bar{c}_{p,n}$. Предположим вначале, что $\bar{c}_{p,m} > \bar{c}_{p,n}$. Диаграммы $T-q$ для этого случая при изотермическом и адиабатном смешении потоков представлены на рис. 2.7, а и б соответственно. Как и раньше, сплошные линии на этих рисунках отражают изменение температуры полностью смешанного потока, штриховые — потоков, смешение которых проводится непосредственно в криоблоке.

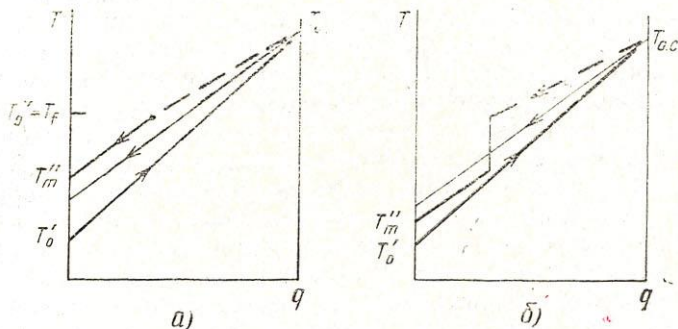


Рис. 2.7. Сопоставление процессов изотермического (а) и адиабатного (б) смешения: $c_{p,m} > c_{p,n}$

При изотермическом смешении потоков в криоблоке (см. рис. 2.5) к смесителю должна быть подведена теплота $q_0'' = \Delta h_{T_j}$ соответствующая тепловому эффекту смешения при температуре $T_j = T_0'' \leq T_{0,c}$. Если с понижением температуры тепловой эффект смешения увеличивается, то из уравнения (2.11) следует, что холодопроизводительность q_0' будет меньше, чем изотермический дроссель-эффект. (Для идеализированного процесса без смешения в криоблоке $q_0' = \Delta h_{T_{0,c}}$.) Этот результат — следствие того, что смешение приведет к увеличению температуры T_m'' перед дросселем. Таким образом, изотермическое смешение потоков рабочего тела в криоблоке должно привести к увеличению q_0'' суммарной холодопроизводительности ДРС при одновременном уменьшении холодопроизводительности на нижнем температурном уровне T_0' по сравнению с работой системы на готовой смеси.

При адиабатном смешении потоков в криоблоке (рис. 2.7, б) температура прямого потока после смешения будет ниже, чем при подаче готовой смеси, на величину, которая, согласно уравнению (2.21), соответствует температурному

эффекту смешения ΔT^E , вычисленному при температуре $T_{0,c}$ компонентов на входе в криоблок. В результате смешения понизится температура смеси перед дросселем и соответственно увеличится q_0' . Однако это возможно только тогда, когда температура прямого потока после смешения выше, чем температура обратного потока в том же сечении теплообменника. В противном случае только часть теплоты смешения можно использовать для увеличения q_0' ; оставшаяся часть холодопроизводительности должна быть реализована при $T > T_f$.

Для ДРС на многокомпонентных смесях возможны такие случаи, когда $c_{p,m} < c_{p,n}$. При этом увеличение q_0' путем смешения потоков рабочего тела в криоблоке не представляется возможным, поскольку на холодном конце теплообменника $\Delta T_{\min} \rightarrow 0$ даже без использования эффекта смешения. В таких системах использование эффекта смешения целесообразно для увеличения холодопроизводительности при $T > T_0''$, что можно использовать для сокращения времени пуска и для компенсации теплопритоков. Во многих микрокриогенных системах теплопритоки составляют основную часть тепловой нагрузки на ДРС, поэтому в конечном итоге использование эффекта смешения приведет к улучшению массовых и габаритных характеристик системы.

Таким образом, смешение потоков рабочего тела в криоблоке ДРС позволяет увеличить суммарную холодопроизводительность системы на величину теплового эффекта смешения, отнесенного к температуре компонентов на входе в криоблок. Температура, при которой может быть получена дополнительная холодопроизводительность, зависит как от условий процесса смешения (изотермический или адиабатный), так и от соотношения теплоемкостей прямого и обратного потоков в теплообменнике.

В реальных ДРС характер изменения ΔT между прямым и обратным потоками существенно зависит от температурной зависимости $\Delta h^E(T)$. Для многокомпонентных систем она имеет довольно сложный вид, поскольку определяется не только характером взаимодействия разнотипных молекул в смеси, но и фазовыми переходами в регенеративном теплообменнике. Так, на рис. 2.8 в качестве примера приведена зависимость $\Delta h^E(T)$, рассчитанная для азотно-углекислотной смеси. Видно, что при уменьшении температуры изменяются не только абсолютные значения Δh^E , но и их знак.

Найденные качественные закономерности позволяют в общем виде отразить влияние $\Delta h^E(T)$ на холодопроизводитель-

ность разомкнутых ДРС, что должно учитываться при их разработке.

1. Использование теплового эффекта смешения позволяет увеличить суммарную холодопроизводительность ДРС на величину теплового эффекта смешения, определенную для условий входа компонентов в холодный блок.

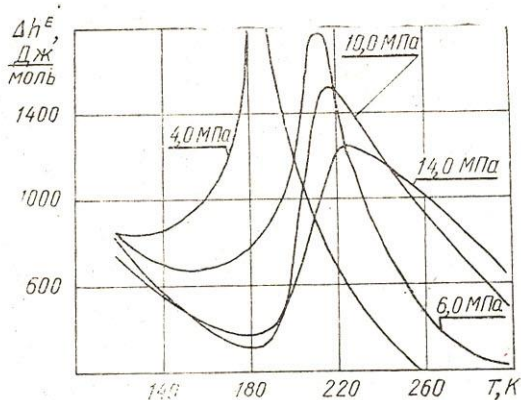


Рис. 2.8. Изменение теплоты смешения азота с потоком углеводородов CH_4 (0,8) — C_2H_6 (0,1) — C_3H_8 (0,1)

2. При адиабатном смешении тепловой эффект может быть полностью использован для увеличения холодопроизводительности ДРС на нижнем температурном уровне только в тех случаях, когда средняя теплоемкость прямого потока больше, чем обратного. Необходимое условие при этом — температура смеси после адиабатного смесителя должна быть выше температуры обратного потока в том же сечении. Проведение смешения в адиабатных условиях приводит к снижению температуры перед дросселированием и, следовательно, к увеличению холодопроизводительности при T_0 .

3. Изотермическое смешение может привести как к увеличению, так и к уменьшению холодопроизводительности на нижнем температурном уровне по сравнению с величиной, получаемой при работе на готовой смеси. Влияние изотермического смешения на холодопроизводительность q_0 определяется характером зависимости теплового эффекта смешения от температуры.

2.3. Выбор рационального варианта смешения

Раздельная подача в криоблок ДРС для смешения всех компонентов рабочего тела при их числе $m > 2$ на практике может оказаться нецелесообразной, поскольку приведет к усложнению конструкции и ухудшению объемно-массовых показателей ДРС вследствие увеличения количества элементов арматуры и баллонов. В связи с этим возникает необходимость часть компонентов смешивать предварительно перед подачей в криоблок. Чаще всего целесообразно предварительно составлять только два различающихся по составу потока рабочего тела. Техническая реализация схемы ДРС с двумя баллонами (или с одним двухсекционным баллоном) не вызывает трудностей.

Для проведения оптимизации параметров такой ДРС необходимо проанализировать влияние составов потоков, на которые предварительно разделено рабочее тело, а также концентраций компонентов в них на холодопроизводительность системы. Из предыдущего анализа следует, что при распределении компонентов рабочего тела по баллонам следует стремиться к тому, чтобы величина теплового эффекта смешения, определенная на входе в холодный блок, была максимальной: $\Delta h^E_{T_{o.c.}} = \max$.

Анализ проведем на примере трехкомпонентной смеси, размещаемой в двух баллонах (рис. 2.9). Каждый компонент может быть заправлен либо только в один баллон, либо — в два одновременно.

Учитывая аддитивное свойство теплового эффекта смешения, можно записать для предварительного разделения рабочего тела на две части:

$$\Delta h^E = \Delta h_0^E - [(\Delta h^E)_n^I + (\Delta h^E)_n^{II}], \quad (2.21)$$

где Δh_0^E — тепловой эффект, получаемый при смешении всех компонентов в криоблоке; $(\Delta h^E)_n$ — тепловые эффекты предварительного смешения в I и II баллонах, отнесенные к расходу всего рабочего тела.

Анализ изменения величин, входящих в уравнение (2.21), при различных сочетаниях и концентрациях компонентов в баллонах удобно провести, используя для расчета тепловых эффектов смешения метод АБК, описанный ранее. Для этого уравнение (2.21) представим в виде

$$\Delta h^E = \sum_j^m \Delta h_{T_j} z_j + \rho_m \sum_j^m \sum_k^m z_j z_k \left(B_{jk} - T \frac{dB_{jk}}{dT} \right), \quad (2.22)$$

где $\Delta h_{T,j}$ — изотермический дроссель-эффект j -го компонента при понижении давления от давления смешения p_m до парциального давления p_j , определяемого по закону Дальтона $p_j = p_m z_j$.

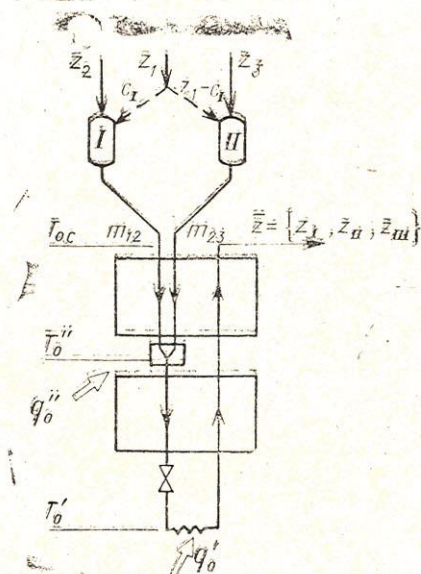


Рис. 2.9. Схема размещения трехкомпонентного МРТ в двух баллонах

Пусть доля c_1 компонента, имеющего концентрацию z_1 в смеси, направляется в баллон I (рис. 2.9). Тогда величину $(\Delta h^E)_n^1$, отнесенную к расходу смеси состава \bar{z} , определенного на выходе из криоблока, можно определить по уравнению

$$(\Delta h^E)_n^1 = (c_1 + z_2) (\Delta h^E)_n^{12}, \quad (2.23)$$

где теплота предварительного смешения $(\Delta h_n^E)^{12}$ должна определяться через $(z_j)^1$ -концентрации компонентов в баллоне I;

$$z_1^1 = \frac{c_1}{c_1 + z_2}, \quad z_2^{11} = \frac{z_2}{c_1 + z_2}.$$

Влияние концентрации z_j компонента на изотермический дроссель-эффект $\Delta h_{T,j}$ можно отразить уравнением

$$\Delta h_{T,j} = k_j (p_m - z_j p_m) = k_j p_m (1 - z_j), \quad (2.24)$$

где k_j — коэффициент пропорциональности. С учетом этого запишем

$$(\Delta h^E)_n^2 = k_1 p_m (1 - z_1^I) z_1^I + k_2 p_m (1 - z_2^I) z_2^I + 2p_m z_1^I z_2^I \left(B_{12} - T_{o.c} \frac{dB_{12}}{dT} \right). \quad (2.25)$$

Тогда

$$(\Delta h^E)_n^T = \frac{c_1 z_2}{c_1 + z_2} \theta_I, \quad (2.26)$$

где величина $\theta_I = p_m \left[k_1 + k_2 + 2 \left(B_{12} + \frac{dB_{12}}{dT} \right) \right]$ не зависит от концентрации компонентов. Заметим, что $\theta_I > 0$, если $(\Delta h^E)_n^I > 0$, и $\theta_I < 0$, если $(\Delta h^E)_n^I < 0$, поскольку в уравнении (2.26) множитель при θ_I всегда положителен. Выражение вида (2.23) можно записать для смешения любых двух компонентов. Из уравнения (2.21) следует, что максимальное значение Δh^E может быть получено при минимальной сумме:

$$s = \frac{c_1 z_2}{c_1 + z_2} \theta_I + \frac{(z_1 - c_1) z_3}{z_1 - c_1 + z_3} \theta_{II}, \quad (2.27)$$

где $z_1 + z_2 + z_3 = 1$, $c_1 \in [0, z_1]$.

Проанализируем поведение функции s на отрезке $[0, z_1]$. Для этого запишем выражение для частной производной второго порядка от функции s по c_1 :

$$\frac{\partial^2 s}{\partial^2 c_1} = -2 \left[\frac{z_2^2 \theta_I}{(c_1 + z_2)^3} + \frac{z_3^2 \theta_{II}}{(z_1 + z_3 - c_1)^3} \right]. \quad (2.28)$$

Анализ показывает, что вторая производная $\partial^2 s / \partial^2 c_1$ на отрезке $[0, z_1]$ может иметь как отрицательный, так и положительный знак. Если теплота предварительного смешения в I и во II баллонах положительна ($\partial^2 s / \partial^2 c_1 < 0$), то на исследуемом отрезке кривая $s(c_1)$ вогнута, т. е. минимум суммы может быть только на концах отрезка $[0, z_1]$. Значение s_{\min} можно найти, сопоставляя величины:

$$s_{c_1=0} = \frac{z_1 z_3}{z_1 + z_3} \theta_{II}, \quad s_{c_1=z_1} = \frac{z_1 z_2}{z_1 + z_2} \theta_I. \quad (2.29)$$

Отсюда следует, что распределение j -го компонента в два баллона нецелесообразно, когда теплота предварительного

смешения положительна и необходимо получить максимальное значение Δh^E при условиях входа в холодный блок. Предварительное смешение j -го компонента ($j=1, 2, 3$) следует проводить с тем компонентом, с которым значение теплоты смешения будет меньшим.

Если Θ_I и Θ_{II} (или теплоты предварительного смешения) будут иметь отрицательные значения, то величина $\partial^2 s / \partial^2 c_1$ будет положительной. Вторая производная может быть положительной и в том случае, когда в квадратных скобках уравнения (2.28) слагаемое со знаком «минус» по абсолютной величине будет больше слагаемого, имеющего знак «плюс». Тогда зависимость $s(c_1)$ будет c_1 -выпуклой, а минимум суммы s может быть найден при значениях, взятых между 0 и z_1 . В этих случаях размещение одних и тех же компонентов в двух баллонах приведет к увеличению теплового эффекта Δh^E , определенного на входе в холодный блок.

Если на отрезке $[0, z_1]$ вторая производная положительна, то доля c_1 компонента, направляемая в баллон I для условия получения минимальной суммы теплот предварительного смешения, может быть определена путем решения уравнения $\partial s / \partial c_1 = 0$.

Таблица 2.2

Расчет величины Θ/p_m для различных пар компонентов

Пары компонентов, смешиваемых предварительно	k_1	k_2	B_{12}	$T \frac{dB_{12}}{dT}$	Θ/p_m
	Дж · моль ⁻¹ · МПа ⁻¹				
N ₂ —CH ₄	56	160	-19,8	79,5	17
N ₂ —C ₂ H ₆	56	995	-45,5	116,3	727
CH ₄ —C ₂ H ₆	160	995	-80	166,1	663
N ₂ —R13	56	1160	-55,6	172,3	760
N ₂ —R14	56	383	-30,7	112,5	153
N ₂ —Ne	56	-5	-10,8	20,7	12
R13—R14	1160	383	-143,4	337,2	582
R13—Ne	1160	-5	1,3	53,7	1050
R14—Ne	383	-5	7,4	38,8	315

В табл. 2.2 приведены расчетные значения Θ/p_m для нескольких пар компонентов для p_m до 10 МПа при $T=300$ К.

По предлагаемой методике проведем анализ (в качестве примера) составов предварительно подготавливаемых частей смеси: $z_N = 0,7$; $z_{C_2H_4} = 0,2$; $z_{C_2H_6} = 0,1$.

Как видно из табл. 2.2, для любой из пар $N_2-C_2H_4$, $N_2-C_2H_6$, $C_2H_4-C_2H_6$ величины Θ_i будут положительны. Следовательно, значение c_1 , соответствующее минимальной сумме s и максимальной величине Δh^E , определенной на входе в холодный блок, лежит на концах отрезка $[0, z_1]$. Это можно проиллюстрировать более точными расчетами на основе ЕУС. Рассмотрим три варианта распределения компонентов смеси по баллонам. В каждом варианте на две части делится только один из компонентов. Концентрации компонентов в баллоне I определим с использованием приведенных выше выражений, а в баллоне II — по следующим уравнениям:

$$(z_1)_{II} = \frac{z_1 - c_1}{z_1 - c_1 + z_3}, \quad (z_3)_{II} = \frac{z_3}{z_1 - c_1 + z_3}.$$

Учтем также, что мольные доли потоков, смешиваемых в криоблоке, равны:

$$m_{12} = \frac{z_1}{(z_2)_I}, \quad m_{13} = \frac{z_3}{(z_2)_{II}}.$$

Результаты расчетов, представленные в табл. 2.3 и на рис. 2.10, свидетельствуют о том, что наибольшие величины теплового эффекта смешения будут получены в криоблоке, если в процессе предварительного смешения каждый из компонентов смеси будет направляться только в один баллон. Таким образом, расчеты подтвердили выводы предварительного анализа.

Анализ, проведенный выше, показывает, что положительный эффект смешения обусловлен взаимодействием односортовых молекул, а взаимодействие разносортовых молекул приводит к уменьшению теплового эффекта. В результате предварительного смешения уменьшается вклад в Δh^E односортовых взаимодействий, поскольку компоненты перед смешением в криоблоке находятся в составе смесей при парциальных давлениях меньших, чем давление индивидуальных компонентов. Вместе с тем предварительное смешение исключает разносортовые взаимодействия молекул при смешении в холодном блоке. Благодаря этому предварительное смешение может в ряде случаев обеспечить получение величин Δh^E больших, чем Δh_0^E (уравнение (2.21)). Как пример в табл. 2.4, приведены значения Δh_0^E и Δh^E при смешении азота с потоком углеводородов в пятикомпонентной смеси ($N_2 + C_2H_4 + C_2H_6 + C_3H_8 +$

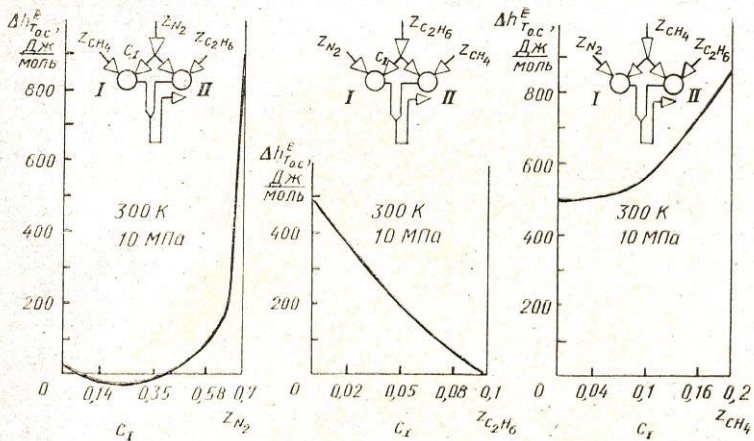


Рис. 2.10. Зависимость теплоты смешения от доли C_1 разделяемого компонента, которая направляется в баллон I: $T_{o.c.} = 300$ К; $p = 10$ МПа

+ C_4H_{10}). При $T = 300$ К и $p = 10$ МПа такой способ увеличивает теплоту смешения до 1094 Дж/моль; в то же время смешение отдельных компонентов дало бы только 729 Дж/моль. Это дополнительный, заметный резерв для увеличения холодопроизводительности ДРС.

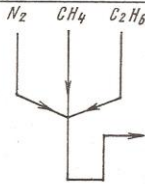
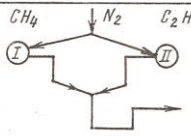
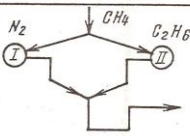
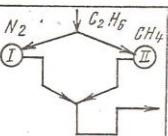
Таблица 2.4

Теплоты смешения, Дж/моль, пятикомпонентной смеси $N_2 - CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8 - C_4H_{10}$ при концентрациях 0,26 — 0,16 — 0,16 — 0,16 — 0,26

$p, \text{МПа}$	$T = 300 \text{ К}$		$T = 350 \text{ К}$	
	Δh_{J}^E	$\Delta h_{N_2 + \sum C_i}^E$	Δh_0^E	$\Delta h_{N_2 + \sum C_i}^E$
30,0	374	500	847	942
25,0	432	595	1073	1169
20,0	540	752	1431	1518
15,0	630	909	2016	2072
10,0	729	1094	3017	2950
5,0	1612	1961	4837	3134

Таким образом, оптимизация состава смешиваемых потоков для увеличения холодопроизводительности ДРС может

Таблица 2.3

Условия смешения														
T, K	p, МПа		C_I , мольн. доли				C_I , мольн. доли				C_I , мольн. доли			
			0	0,14	0,56	0,7	0	0,1	0,16	0,2	0	0,05	0,08	0,1
300	10,0	936	6	-21	93	871	493	565	748	871	493	202	72	6
	5,0	903	3	-12	48	876	198	216	270	876	198	79	24	3

быть проведена по предложенной методике с использованием заранее рассчитанных значений Θ для различных пар потоков рабочего тела. Это позволит сократить число сопоставимых вариантов и относительно просто выявить дополнительные резервы для увеличения холодопроизводительности системы.

При этом в анализе могут быть определены количественно доли разделяемого компонента, которые направляются в предварительно формируемые потоки, если оптимизация составов проводится для потоков с невысокой плотностью. Если плотность компонентов и их смесей близка к величинам, соответствующим давлениям, в 1,5—2 раза превышающим критические, рассмотренная методика может дать только качественный результат, т. е. поможет ответить на вопрос о целесообразности направления каждого компонента в два потока.

Оптимизационный анализ составов потоков при более высоких давлениях, а также если компоненты находятся при $T_{с.с.}$ в жидком состоянии, следует проводить, используя рассчитанные значения теплот предварительного смешения для всех возможных сочетаний компонентов в потоках.

3. КРИОАККУМУЛЯТОРЫ

3.1. Особенности применения криоаккумуляторов

В гл. 1 и 2 были рассмотрены особенности применения смесей в качестве рабочих тел в установках для получения холода. Однако смеси могут найти применения и при аккумуляции холода, т. е. служить рабочими телами в криоаккумуляторах (КА). Во многих практически важных случаях аккумулярование холода целесообразно, так как позволяет оптимизировать процессы его получения и потребления.

Как известно [4], рабочее тело в криоаккумуляторах может находиться в жидком или твердом состоянии; следовательно, процесс потребления холода (подвод тепла к КА) сопровождается кипением или сублимацией рабочего тела. Анализ таких систем применительно к чистым (однокомпонентным) рабочим телам сделан в [4]. Применение многокомпонентных рабочих тел в испарительных и сублимационных системах криостатирования может значительно расширить температурные границы подобных систем путем формирования рабочего тела с нужными свойствами.

Обычно ресурс как испарительных, так и сублимационных систем криостатирования невелик и определяется при прочих равных условиях запасом рабочего тела. Между тем требования к ресурсу систем криостатирования, а особенно автономных систем непрерывно растут. Одни из путей повышения ресурса — это сочетание криорефрижератора с замкнутым циклом с криоаккумулятором. В принципе в криоаккумуляторе может использоваться теплота кипения или сублимации, однако это не всегда удобно, так как объем испарившегося тела на два — три порядка больше, чем в конденсированном состоянии.

В отличие от этого в КА, использующих теплоту плавления, фазовый переход проходит практически без увеличения удельного объема рабочего тела. Это дает возможность использовать его многократно при циклическом замораживании посредством криорефрижератора (КР), реализующего тот или иной криогенный цикл.

В ряде случаев криоаккумуляторы, использующие теплоту плавления, необходимы и в системах криостатирования элементов радиоэлектронной аппаратуры. Это объясняется тем, что ряд детекторов обладает столь высокой чувствительностью, что не допускают в период работы никаких вибраций; иногда даже шум, сопровождающий кипение рабочего тела, серьезно ухудшает характеристики подобных устройств. В этих случаях криоаккумулятор, в котором плавится рабочее тело, просто незаменим.

На рис. 3.1 приведена циклограмма работы системы криостатирования с криоаккумулятором. Как уже отмечалось, такое сочетание позволяет решить один из основных вопросов для автономных систем — увеличить при прочих равных условиях суммарное время t_{Σ} работы системы криостатирования. В этом случае оно будет больше, чем t_p , — ресурс работы криорефрижератора с замкнутым циклом, вследствие подключения КА, циклограмма работы которого также приведена на рис. 3.1. Время цикла $t_{\text{ц}}$ работы комбинированной системы можно представить как

$$t_{\text{ц}} = t_a + t_{\text{ка}} = \frac{1}{n} t_p \lambda + t_{\text{ка}}, \quad (3.1)$$

где t_a — время аккумуляции холода, вырабатываемого КР при замораживании рабочего тела КА; $t_{\text{ка}}$ — время криостатирования объекта посредством КА при плавлении рабочего тела; n — число циклов; $\lambda \leq 1$ — коэффициент, учитывающий

уменьшение ресурса работы при многократных включениях рефрижератора. Холодопроизводительность рефрижератора

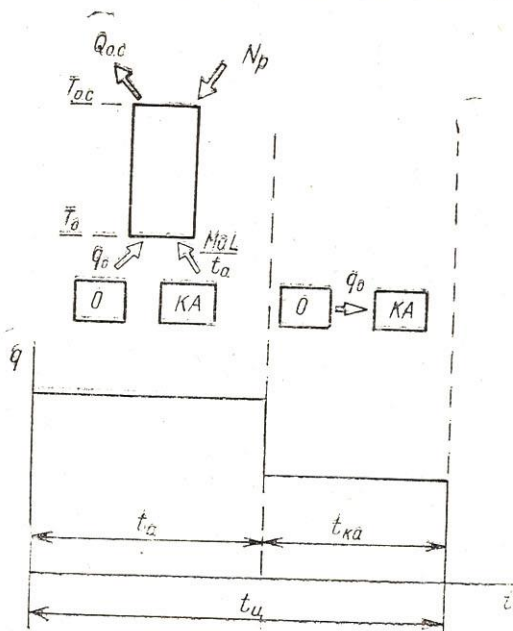


Рис. 3.1. Циклограмма работы схемы криостатирования с криоаккумулятором (КА): КР — криорефрижератор, О — объект криостатирования

q_p должна быть выше, чем необходимая q_0 для криостатирования объекта:

$$q_p \cong q_0 + M_a L / t_a, \quad (3.2)$$

где M_a — масса рабочего тела КА. Учитывая, что $t_z = n t_u$ и $M_a L = t_{ka} q_0$, найдем соотношение, позволяющее определить массу выбранного рабочего тела, теплота плавления которого r_s :

$$M_a r_s = q_0 t_u (1 - \bar{t}_a), \quad (3.3)$$

где $\bar{t}_a = t_p / t_z = t_a / t_u$ — относительное время аккумуляции холода, вырабатываемого посредством КР. Для определения M_a

необходимо задать \bar{t}_a и $t_{ц}$. При $\bar{t}_a=1$ ($t_a=t_{ц}$) комбинированная система вырождается в систему без КА. В этом случае $t_2=t_p$. При уменьшении \bar{t}_a увеличивается M_a и необходимая холодопроизводительность рефрижератора $q_p=q_0/\bar{t}_a$, что увеличивает массу и габариты системы. За счет этого, однако, при неизменном ресурсе КР увеличивается время работы системы $t_2=\lambda t_p/\bar{t}_a$. Выбор времени одного цикла $t_{ц}$ должен проводиться с учетом того, что при малых значениях $t_{ц}$ увеличивается частота включений КР, что может негативно сказаться на ресурсе t_p работы рефрижератора. В уравнении (3.1) это нужно учесть уменьшением значения λ . Таким образом, выбор величин $t_{ц}$ и t_a , определяющих M_a , должен проводиться путем компромисса между увеличением времени работы системы t_2 и некоторым увеличением ее массогабаритных характеристик.

3.2. Выбор рабочего тела для криоаккумуляторов

Один из основных вопросов при разработке систем с КА связан с выбором рабочего тела, которое должно иметь температуру плавления несколько ниже, а в пределе равную заданной температуре криостатирования T_0 . Очевидно, что теплота плавления L при этом должна быть возможно большей. Желательно, чтобы критическая температура рабочего тела также была возможно большей. В этом случае при отогреве КА давление испарившейся жидкой фазы в сосуде постоянного объема будет меньше.

В тех случаях, когда для заданной температуры T_0 не удастся подобрать однокомпонентное рабочее тело КА, нужные свойства могут быть обеспечены целенаправленным формированием МРТ.

При поиске многокомпонентных криоаккумулирующих тел важное значение имеет тип фазовой диаграммы жидкость—твердое тело для рассматриваемой смеси. На рис. 3.2 представлены некоторые, наиболее часто встречающиеся типы подобных фазовых диаграмм для бинарных систем. На этом рисунке приняты следующие обозначения: A и B — компоненты смеси; L — жидкость; S — твердая фаза; $S1$ — $S2$ — зона несмесимости для твердых растворов; $L1$ — $L2$ — зона несмесимости для жидких растворов; $T_э$ и $X_э$ — эвтектические температура и состав.

На рис. 3.2, *a* приведена диаграмма для случая, когда компоненты смеси в жидкой фазе неограниченно смешиваются

между собой и в то же время компоненты смеси абсолютно не смешиваются в твердом состоянии, т.е. твердая фаза — это механическая смесь твердых чистых компонентов. Такой вид диаграмм типичен для смесей, составленных на основе углеводородов и их галогенопроизводных — фреонов.

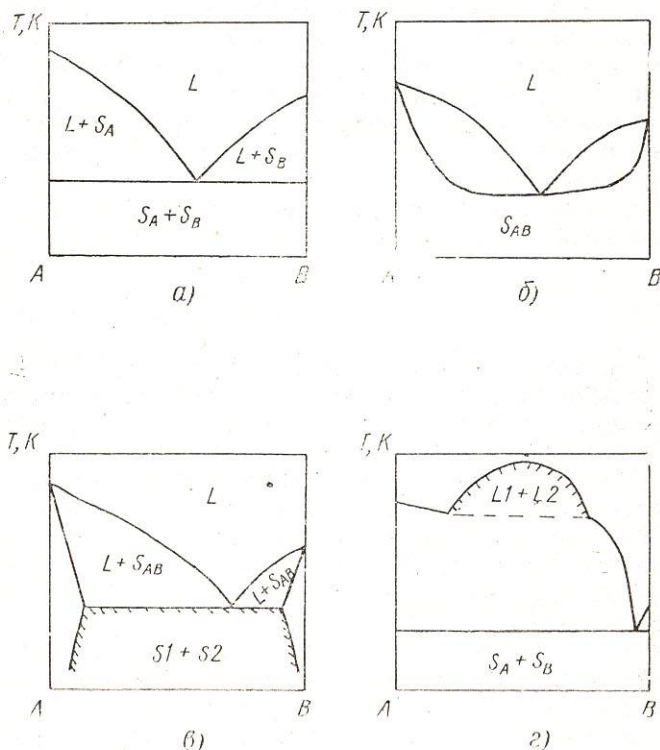


Рис. 3.2. Типы диаграмм, характеризующих фазовое равновесие «жидкость — твердое тело». Границы зон несмесимости в жидком и твердом состоянии выделены штриховкой

Диаграмма, приведенная на рис. 3.2, б, относится к случаю, когда компоненты неограниченно смешиваются как в жидком, так и в твердом состояниях. Такая диаграмма характерна для некоторых смесей криоагентов, например аргон — метан ($Ar - CH_4$), молекулы которых близки по раз-

мерам, а межмолекулярные взаимодействия разнородных и односортовых молекул отличаются незначительно. Для большинства смесей «классических» криоагентов, таких, как азот N_2 , кислород O_2 , аргон Ar , криптон Kr , метан CH_4 и т. д., типичная фазовая диаграмма представлена на рис. 3.2, в. Особенность этой диаграммы связана с ограниченной растворимостью твердых компонентов — зона несмесимости $S1-S2$ в твердом состоянии.

Диаграмма, которая изображена на рис. 3.2, г, характерна для смесей, компоненты которых лишь ограниченно смешиваются в жидком и полностью не смешиваются в твердом состоянии. Для криоаккумуляторов чаще всего выбирают смеси, которым соответствуют диаграммы, приведенные на рис. 3.2, а и в.

В настоящее время надежные данные о фазовом равновесии «жидкость — твердое тело» получают из экспериментов. Расчет фазовой диаграммы сопряжен со значительными сложностями главным образом из-за несовершенства методов расчета твердых растворов, которые находятся в стадии разработки. Тем не менее, на основе уже известных термодинамических соотношений [1, 2, 3] можно выявить качественные закономерности, позволяющие целенаправленно формировать рабочее тело криоаккумулятора на заданные условия применения.

Как уже отмечалось, важной характеристикой многокомпонентного криоаккумулирующего рабочего тела является теплота плавления L , которая определяется разностью энтальпий жидкой h^L и твердой фаз: $L = h^L - h^S$. В свою очередь, энтальпии конденсированных фаз можно определить, зная избыточные энтальпии h^{EL} и h^{ES} , молярные концентрации компонентов, а также энтальпии компонентов в чистом виде $h_{oi}(T, p)$ при температуре T и давлении p смеси. Для МРТ запишем

$$L = \sum_i^m (h_{oi}^L - h_{oi}^S) x_i + (h^{EL} - h^{ES}). \quad (3.4)$$

Напомним, что избыточная энтальпия определяется как [1, 2]

$$h^E = h^P - \sum_i^m x_i h_{oi}, \quad (3.5)$$

где h^P — энтальпия рассматриваемого раствора; $\sum_i^m x_i h_{oi}$ — энтальпия идеального раствора того же состава, что и реаль-

ный раствор. Подобное определение избыточной энтальпии справедливо как для жидкого раствора, так и для твердого.

Сразу отметим, что для расчета h^{EL} и h^{ES} необходимо предполагать соответствующими методами расчета свойств конденсированных фаз. Для жидких растворов такие методы уже существуют. Достаточно подробно эти методы описаны в [7].

Если принять, что теплоемкости чистых компонентов в твердом и жидком состоянии равны и пренебречь влиянием температуры на их значения, то $h_{o,i}^L - h_{o,i}^S = L_i(T_3) = L_i(T_{Ti})$, где T_{Ti} — температура тройной точки. С учетом этого в общем случае теплоту плавления многокомпонентной смеси можно рассчитать как

$$L = \sum_i^m L_i x_i + (h^{EL} - h^{ES}), \quad (3.6)$$

а для смеси эвтектического состава x_{i3} , не формирующей твердых растворов во всем диапазоне концентраций:

$$L_3 = \sum_i^m L_i(T_{Ti}) x_{i3} + h_3^{EL}. \quad (3.7)$$

Избыточная энтальпия для жидкого раствора может быть рассчитана с помощью коэффициентов активности компонентов раствора $\gamma_i(x_1, \dots, x_m, T, p)$.

Как известно [1, 7], γ_i используется при описании избыточных термодинамических функций. Так, например, основная избыточная термодинамическая функция g^E — избыточная энергия Гиббса — с помощью коэффициентов активности определяется следующим образом:

$$g^E = RT \sum_i^m x_i \ln \gamma_i. \quad (3.8)$$

Избыточную энергию Гиббса можно также определить как

$$g^E = h^E - T \cdot s^E.$$

Здесь s^E — избыточная энтропия [3].

Для подавляющего числа смесей, которые в принципе могут быть использованы как криоаккумулирующие рабочие тела, можно считать, что $s^E = 0$. Тогда

$$h^E = RT \sum_i^m x_i \ln \gamma_i. \quad (3.9)$$

Одно из самых простых соотношений, которые применяются для расчета γ_i — это уравнение Маргулеса. Для бинарного

раствора коэффициенты активности γ_1 и γ_2 с помощью этого уравнения определяются соотношениями

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12} x_2^2, \quad (3.10)$$

$$RT \ln \gamma_2 = A_{12} x_1^2, \quad (3.11)$$

где A_{12} — коэффициент Маргулеса; x_1 и x_2 — концентрации 1 и 2 компонентов соответственно. Коэффициент Маргулеса определяют на основе экспериментальных данных.

Для многокомпонентных криоагентов характерны положительные отклонения от идеальных растворов ($h^{EL} > 0$). В этом случае введение в состав смеси каждого нового компонента приводит к понижению температуры эвтектики. Покажем это, предположив для качественного анализа, что коэффициенты активности γ_i компонентов в жидком растворе определяются из уравнения Маргулеса. Для упрощения выкладок примем, что коэффициенты, характеризующие парные взаимодействия, равны. Тогда в трехкомпонентной смеси $A_{12} = A_{13} = A_{23} = A$ и для каждого компонента можно записать уравнение, которое для компонента 1 имеет вид

$$RT \ln \gamma_1 = A (x_2^2 + x_3^2 + x_2 x_3). \quad (3.12)$$

В бинарной смеси ($x_3 = 0$, $x_1 = 1 - x_2$) температура T_1^L ликвидус может быть найдена из уравнения Шредера-Ван-Лаара в сочетании с уравнением (3.12):

$$T_1^L = \frac{A(1-x_1)^2 + L_1}{(L_1 - T_{T1} R \ln x_1 / T_{T1})}. \quad (3.13)$$

В трехкомпонентной смеси с такой же концентрацией первого компонента

$$T_1^L = \frac{A(1-x_1)^2 - Ax_2 x_3 + L_1}{(L_1 - T_{T1} R \ln x_1) / T_{T1}}. \quad (3.14)$$

Сопоставление уравнений (3.13) и (3.14) показывает, что при одном и том же значении x_1 температура ликвидус для 1-го компонента в тройном растворе ниже, чем в бинарном, поскольку $Ax_2 x_3 > 0$. Аналогичный вывод справедлив для 2-го и 3-го компонентов. Это означает, что в смеси с положительными отклонениями от закона Рауля температура эвтектики в трехкомпонентной смеси всегда ниже, чем в бинарных растворах компонентов 1—2, 2—3 и 1—3. Таким образом, соответствующим выбором компонентов можно обеспечить температуру эвтектики МРТ, близкую к заданной температуре криостатирования.

Характеристики ряда рабочих тел криоаккумуляторов приведены в табл. 3.1.

Избыточная энтальпия h^{EL} жидкой фазы относительно невелика, хотя в ряде случаев она составляет около 0,1 от $\sum L_i x_i$. Массовые характеристики КА определяются значениями L_3 , а объемные характеристики — произведением $L_3 \rho^L$, где ρ^L — плотность жидкой фазы.

Из данных, представленных в табл. 3.1, следует, что переход от чистых к многокомпонентным криоаккумулирующим телам позволяет существенно расширить температурный диапазон применения криоаккумуляторов, а также улучшить их массогабаритные характеристики.

Таблица 3.1

Характеристика рабочих тел криоаккумуляторов

Эвтектический состав x_3 , мольн. доли	T_3 , К	L_3	h_3^{EL}	$L_3 \rho^L$, Дж/см ³
		Дж/г		
CH ₄ —C ₃ H ₈ 0,620—0,380	79,2	86,4	11,8	53,1
C ₃ H ₆ —C ₃ H ₈ 0,490—0,510	79,0	79,1	3,1	57,6
C ₃ H ₆ —R13 0,170—0,830	84,5	36,3	2,6	59,4
C ₃ H ₈ —R13 0,825—0,175	83,2	67,5	4,0	59,5
C ₂ H ₆ —C ₃ H ₈ —CH ₄ 0,300—0,250—0,450	73,0	78,9	8,9	52,0
C ₃ H ₈	85,5	41,3	—	56,0
CH ₄	90,68	58,1	—	26,2
R13	86,7	30,55	—	55,5
Ar	83,8	—	—	—

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Шпильрайн Э. Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980.
 2. Бродянский В. М., Семенов А. М. Термодинамические основы криогенной техники. М.: Энергия, 1980.
 3. Боярский М. Ю. Основы расчета фазовых равновесий в многокомпонентных смесях. М.: Моск. энерг. ин-т, 1984.
 4. Автономные криорефрижераторы малой мощности/М. Ю. Боярский, А. Б. Грачев, Н. В. Калинин и др.: Под ред. В. М. Бродянского. М.: Энергоатомиздат, 1984.
 5. Соколов Е. Я., Бродянский В. М. Энергетические основы трансформации тепла и процессов охлаждения. М.: Энергия, 1987.
 6. Криогенные системы: Учебник для вузов по курсу «Криогенная техника»/А. М. Архаров, В. П. Беляков, Е. И. Микулин и др. М.: Машиностроение, 1987.
 7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справ. пособие. Л.: Химия, 1982.
 8. Грачев А. Б. Расчет и оптимизация схем криогенных установок: Учеб. пособие по курсу «Рефрижераторы и ожижители». М.: Моск. энерг. ин-т, 1987.
 9. Грезин А. К., Зиновьев В. С. Микроригенная техника. М.: Машиностроение, 1977.
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Процессы в дроссельных регенеративных системах, работающих на смесях	5
1.1. Влияние свойств рабочего тела на характеристики дроссельных систем	5
1.2. Этапы разработки дроссельных систем на смесях	17
1.3. Системы криостатирования	19
1.4. Системы неизотермического охлаждения	23
1.5. Методика подбора состава рабочего тела для заданной тепловой нагрузки	28
1.6. Алгоритм выбора состава МРТ и давлений в цикле	43
1.7. Области целесообразного применения внешних криогенных циклов на смесях	47
2. Улучшение характеристик ДРС использованием теплового эффекта смешения	57
2.1. Тепловой эффект смешения	57
2.2. Процессы в ДРС с разомкнутым контуром	62
2.3. Выбор рационального варианта смешения	70
3. Криоаккумуляторы	76
3.1. Особенности применения криоаккумуляторов	76
3.2. Выбор рабочего тела для криоаккумуляторов	79
Литература	85

Михаил Юрьевич Боярский
Анатолий Иванович Лунин
Владимир Иванович Могорычный

Учебное пособие
по курсу

«Разделение и использование смесей в низкотемпературных установках»

**ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИОГЕННЫХ СИСТЕМ
ПРИ РАБОТЕ НА СМЕСЯХ**

(Кафедра криогенной техники)

Редактор издательства *Н. Н. ТолчENOва*
Технический редактор *В. З. Комарова*
Корректор *С. Н. Амелина*

Темплан издания МЭИ 1990 г. (I), поз. 84 (учеб.)

Подписано к печати 06.02.1991 г.

Формат 60×84/16 Физ. печ. л. 5,5 Усл. печ. л. 5,12 Уч.-изд. л. 4,53

Тираж 500 Изд. № 82 Заказ 1838 Цена 15 коп.

Типография издательства МЭИ, Красноказарменная, 13