

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.Ю. Баранов, Е.В. Соколова

**Хранение и транспортировка криогенных
жидкостей.
Часть 2**

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлениям подготовки 14.03.01, 16.03.03 и 16.04.03
в качестве учебно-методического пособия для реализации основных
профессиональных образовательных программ высшего образования
бакалавриата и магистратуры

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2018

Баранов А.Ю., Соколова Е.В. Хранение и транспортировка криогенных жидкостей. Часть 2: учебно-методическое пособие.– СПб: Университет ИТМО, 2018. – 60 с.

Рецензент:

Вологжанина С.А., д.т.н., доцент факультета НТЭ

В данной части пособия рассматриваются вопросы, связанные с транспортированием жидких криогенных продуктов по трубопроводам, методы уменьшения и исключения потерь жидкости при хранении, вопросы эксплуатации и охраны труда на криогенных объектах.

Пособие предназначено для работы студентов направлений бакалавриата 14.03.01 Ядерная энергетика и теплофизика и 16.03.03 Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения очной и заочной форм обучения и магистратуры 16.04.03 Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения очной и заочной форм обучения.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2018

© Баранов А.Ю., Соколова Е.В., 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ ЖИДКИХ КРИОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПО ТРУБОПРОВОДАМ..	5
1.1 Изолированные и неизолированные трубопроводы. Особенности конструкций криогенных трубопроводов	5
1.2 Характер течения жидкости в криогенном трубопроводе. Охлаждение теплого трубопровода.....	16
1.3 Гидравлические потери в трубопроводах.....	19
Глава 2. МЕТОДЫ УМЕНЬШЕНИЯ ПОТЕРЬ ЖИДКОСТИ НА ИСПАРЕНИЕ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ.....	23
2.1 Температурное расслоение жидких криопродуктов в емкости	23
2.2 Изменение концентрации жидкости в процессе её хранения... ..	24
2.3 Испарение жидкого водорода в процессе орто-параконверсии.....	31
2.4 Хранение жидких криогенных продуктов при пониженном давлении. Хранение жидких криопродуктов без потерь.....	33
2.5 Хранение и транспортирование жидких криопродуктов в шугообразном состоянии.....	40
Глава 3. ЭКСПЛУАТАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ ЖИДКИХ КРИОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ	45
3.1 Наполнение и опорожнение емкостей.....	45
3.2 Насосы для газификации и перекачки жидких криогенных продуктов.....	45
3.3 Эксплуатация газификационных установок с жидкостными насосами.....	51
3.4 Контрольно-измерительные приборы и арматура криогенных емкостей.....	52
3.5 Вопросы охраны труда и техники безопасности.....	56
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	58

ВВЕДЕНИЕ

В первой части пособия были рассмотрены вопросы, связанные с теплофизическими свойствами криогенных жидкостей, особенностями их хранения; приведены основные типы изоляции, используемые в криогенной технике; описаны конструкционные особенности сосудов и емкостей для хранения и транспортирования криогенных газов и жидкостей; проведен анализ эффективности хранения и транспортирования криогенных газов в сжиженном и газообразном виде; изложены методики расчета: теплопритоков через изоляционную конструкцию и времени захлаживания емкости.

Вторая часть посвящена транспортированию жидких криопродуктов по трубопроводам, рассмотрены различные варианты их изоляции; приведены методы уменьшения и полного исключения потерь жидкости при хранении в емкостях и сосудах; нашли отражение вопросы, связанные с температурным расслоением жидкости в емкости, с изменением концентрации криопродукта в процессе хранения, а также транспортирование и хранение жидкостей в шугообразном состоянии.

Пособие предназначено для работы студентов направлений бакалавриата 16.03.03 Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения очной и заочной форм обучения по дисциплинам «Введение в специальность», «Регулирование и автоматизация криогенных машин и установок», «Транспортирование и хранение криогенных жидкостей», «Теплофизические процессы в криогенных системах» и магистратуры 16.04.03 Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения очной и заочной форм обучения по дисциплинам «Системы сжижения, хранения и транспортирования природного газа» и «Теплофизические процессы в криогенных системах».

Глава 1. ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ ЖИДКИХ КРИОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПО ТРУБОПРОВОДАМ

1.1 Изолированные и неизолированные трубопроводы. Особенности конструкций криогенных трубопроводов

Проблема транспортирования жидких криогенных продуктов по трубопроводам исторически возникла позже, чем техника и технология хранения и транспортирования жидких криопродуктов в емкостях, хотя передача жидких криогенных продуктов между стационарными и транспортными емкостями по коротким гибким трубопроводам (шлангам) осуществлялась с момента начала производства этих продуктов. Это связано с масштабами использования жидких криогенных продуктов, которые первоначально не выходили за рамки лабораторных исследований. Необходимость в передаче жидких кислорода, азота, водорода на сравнительно небольшие расстояния (несколько сотен метров) появилась в связи с созданием крупных криогенных и химических комплексов, а также с развитием ракетной и космической техники [2, 3, 7, 34, 35].

Новые области применения криогенных трубопроводов для жидких продуктов на большие расстояния (даже таких низкотемпературных, как жидкие водород и гелий) открываются в связи с развитием энергетики, в частности при использовании явления сверхпроводимости для передачи электроэнергии на расстояние. Это требует принципиально новых разработок криогенных систем, обеспечивающих функционирование подобных линий [42].

Одним из основных вопросов конструирования трубопроводов, как и емкостей для хранения жидких криогенных продуктов, является защита от теплопритоков извне. Конструирование трубопроводов имеет ряд специфических особенностей. Так, если о неизолированных криогенных емкостях говорить не приходится, то вопрос о целесообразности изоляции трубопроводов не имеет однозначного решения. При больших расходах и малой длине трубопровода, малом времени передачи жидкости, целесообразно использовать неизолированные трубопроводы, так как относительные потери жидкости в этом случае будут малы. Для обоснованного выбора конструктивного решения необходимо учитывать экономическую сторону вопроса, соотнося расходы на изготовление и периодическое охлаждение изоляции с потерями криогенного продукта от подвода теплоты [41].

Говоря о классификации криогенных трубопроводов, следует остановиться на трех типах:

- а) неизолированные трубопроводы;
- б) трубопроводы с газонаполненной изоляцией;
- в) трубопроводы с вакуумной изоляцией различных типов.

Вопрос об использовании различных видов изоляции зависит от ряда факторов, которые следует рассматривать в их совокупности: длительность и периодичность холодной кампании, ограничения потерь жидкости вследствие испарения, длина криогенного трубопровода, стоимость эксплуатации, затраты на изготовление трубопровода и его изолирование и т.п.

В большинстве случаев изоляция необходима: резко снижаются потери жидкости от испарения, предотвращается образование двухфазного потока или во всяком случае уменьшается содержание пара в потоке, что снижает гидравлическое сопротивление трубопровода, увеличивает его пропускную способность.

Вопросы эффективности различных типов изоляции рассмотрены в первой части пособия [1]. Все изложенные там положения в полной мере применимы для изоляции трубопроводов. Тепловое ограждение трубопровода может быть изготовлено либо без использования изоляционного материала (высоковакуумная изоляция), либо с использованием порошкообразных материалов. Наиболее эффективной (и одновременно наиболее дорогой) является, как известно, вакуумно-слоистая изоляция. Вакуум необходимого уровня может обеспечиваться механическими средствами – вакуум-насосами, работающими непрерывно (динамический вакуум), либо создается один раз и сохраняется длительное время за счет герметичности системы (статический вакуум) [38].

Остановимся подробнее на названных трех типах трубопроводов для жидких криогенных продуктов.

Неизолированные трубопроводы используются при передавливании жидкого кислорода или азота из небольших емкостей в лабораторных условиях, в промышленности при их передаче между емкостями и хранилищами, а также ракетных и самолетных системах [2, 3, 7, 31, 34, 35]. При передаче по неизолированным трубопроводам жидкого азота с давлением близким к атмосферному следует учитывать, что в этом случае на наружной поверхности трубопровода может конденсироваться, отдавая при этом дополнительное тепло жидкости в трубопроводе, атмосферный воздух. Если передавать по неизолированному трубопроводу жидкий водород, то на наружной его поверхности будет конденсироваться и вымораживаться воздух, что приведет к большим потерям жидкости.

Теплопритоки к неизолированному трубопроводу практически определяются теплоотдачей от окружающего воздуха к наружной его поверхности. Тепловое же сопротивление переносу теплоты от внутренней поверхности трубопровода к жидкости и самой стенке трубопровода пренебрежимо мало. Сложной задачей представляется оценка количества дополнительной теплоты, проникающего к жидкому азоту (водороду) вследствие конденсации на наружной поверхности трубопровода атмосферного воздуха. Как показывает опыт [3], известные зависимости, по которым рассчитывается теплоотдача при конденсации, не дают совпадения с экспериментом ввиду сложного состава конденсата. Компоненты воздуха конденсируются с разной интенсивностью.

В более благоприятных, по сравнению с трубопроводом с жидким азотом и водородом, условиях находится неизолированный трубопровод с жидким кислородом, так как в отсутствие конденсации воздуха на его наружной поверхности образуется слой инея, который по некоторым данным [4] может почти в 2 раза снижать приток теплоты от окружающего воздуха. Однако эта естественная изоляция легко сдувается и практически большого эффекта не дает. Поэтому в инженерных расчетах она не должна учитываться. При передаче по неизолированным трубопроводам жидких азота и водорода [3,5] подобная снеговая шуба не образуется, так как воздушный конденсат смывает образующийся иней.

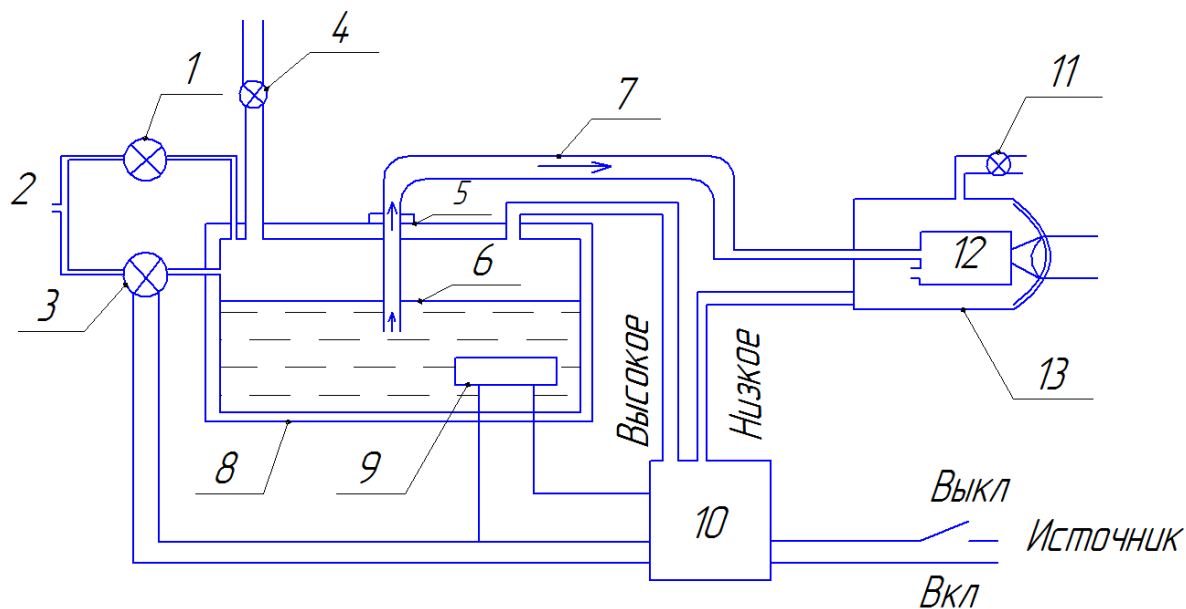


Рис. 1. Система охлаждения жидким азотом фотонного приемника:
 1– предохранительный клапан; 2– линия выпуска; 3– выпускной клапан;
 4– вентиль наполнения; 5– прилив; 6– жидкий азот;
 7– неизолированный криогенный трубопровод; 8– сосуд Дьюара; 9– электронагреватель;
 10– переключатель, управляемый давлением; 11– клапан сброса давления; 12– приемник;
 13 – входное устройство инфракрасной камеры

По данным [4,5,6] теплопритоки к неизолированному трубопроводу в зависимости от условий опыта составляют:

для кислорода ~ 1000-6000 Вт/м²,
для водорода ~ 11000-20000 Вт/м².

Представляет интерес использование описанного в [7] неизолированного трубопровода из специальных сортов резины, металла или синтетического трубопровода из специальных сортов резины, металла или синтетического материала, в самолетных системах для охлаждения фотонных приемников. Принципиальная схема системы, обеспечивающей подачу жидкого криогенного продукта к охлаждаемому объекту, показана на рисунке 1.

Жидкий азот передается к приемнику 12 по трубопроводу 7 из сосуда Дьюара 8, в котором необходимо поддерживать избыточное давление ~ 0,007 – 0,002 МПа (0,07 – 0,2 атм). Для этого закрывается вентиль 3 и включается нагреватель 9, что приводит к испарению части азота и повышению давления. Наличие регулятора давления 10 связано с применением системы на самолетах. Он должен обеспечивать постоянное превышение давления в сосуде 8 по сравнению с наружным (с увеличением высоты относительное давление паров криоагента в сосуде будет расти). Как выяснилось, важную роль в такой системе играет прилив 5 из теплопроводного материала, который аккумулирует теплоту из окружающей среды и передает его жидкому азоту. Это приводит к образованию в трубопроводе двухфазного потока, что в данных условиях является положительным фактором. Как показывали наблюдения, в этом случае поток представляет собой суспензию (капельки жидкости в паре), причем капельки отделены от стенок тонкой газовой прослойкой. Эффективность передачи зависит именно от этой прослойки. Для ее сохранения надо иметь гладкую внутреннюю поверхность трубопровода и отсутствие резких перегибов или соединений, нарушающих непрерывность газовой прослойки. Эффективность передачи растет с увеличением скорости потока и падает с увеличением длины (рисунок 2).

Трубопроводы с газонаполненной изоляцией используются для жидких кислорода, азота, аргона и СПГ. По сравнению с неизолированным трубопроводом в изолированном трубопроводе с жидким кислородом теплоприток может снизиться на 96% [8, 33]. В некоторых случаях, когда длительность работы трубопровода невелика, режим распределение температур в изоляции не успевает принять стационарную форму. Приток теплоты в этом случае может более чем в два раза превышать расчетный подвод теплоты в установившемся режиме.

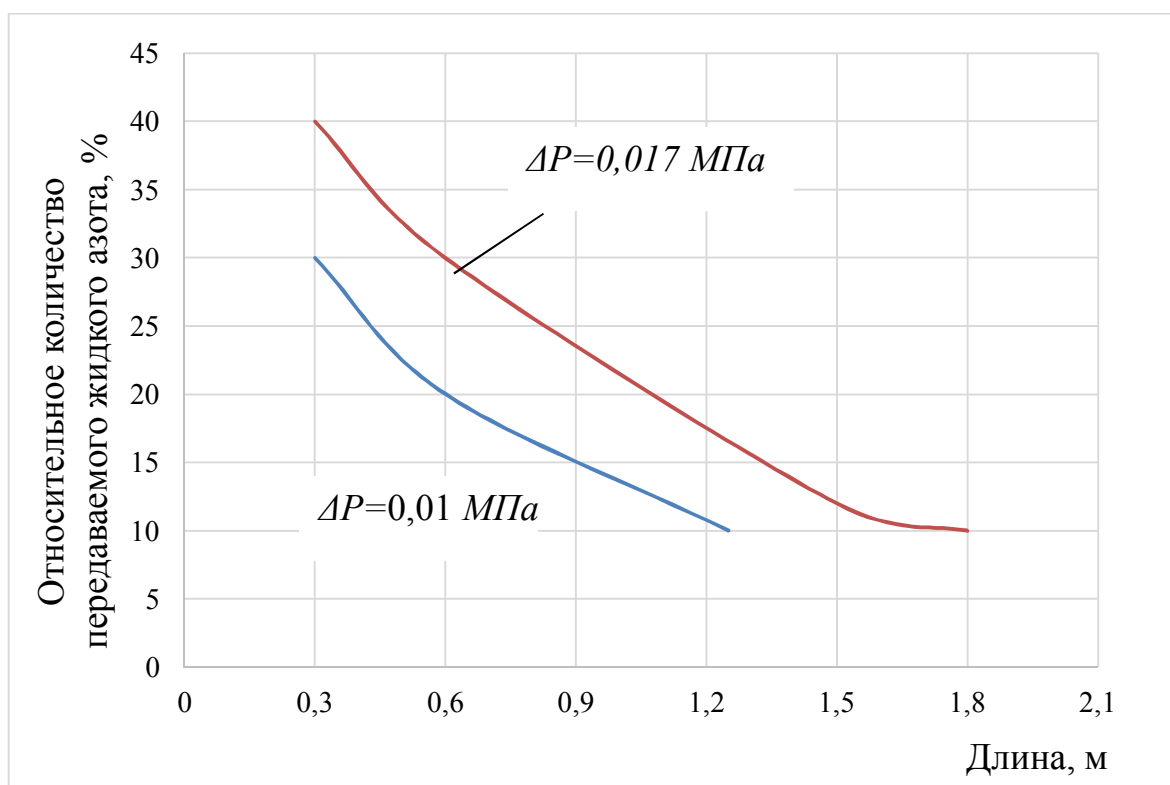


Рис.2 Пропускная способность неизолированного криогенного трубопровода диаметром 1,9 мм

В установившемся температурном режиме приток теплоты определяется в основном теплопроводностью и рассчитывается по известной зависимости для цилиндрической стенки. Однако такой расчет может дать сильно заниженный результат в силу следующих обстоятельств:

- Изоляция трубопровода с помощью известных теплоизоляционных материалов не обеспечивает защиты от водяных паров, содержащихся в воздухе.
- При передаче по трубопроводу криоагента на холодной поверхности трубы конденсируется воздух. Влага и жидкий воздух ухудшают изоляционные свойства материалов. Конденсат воздуха обогащен кислородом, в случае использования изоляции горючей изоляции резко возрастает опасность пожаров.

Негерметичную газонаполненную изоляцию помещают в защитный кожух, который вентилируют сухим азотом. Для жидкого водорода такой вид изоляции вообще неприемлем, так как в этом случае наддув пришлось бы производить водородом или гелием, что неэкономично, а при использовании водорода и небезопасно.

Кроме указанных выше факторов величину эффективного коэффициента теплопроводности изоляции подобного типа влияет качество монтажа, степень уплотнения материала, усадка сыпучей

изоляции, наличие плохо загерметизированных стыков. Исследования, проведенные в рабочих условиях на различных трубопроводах, показали, что в этих случаях эффективный коэффициент теплопроводности может почти в два раза превышать справочные данные.

В качестве изоляции для кислородопроводов часто применяют стекловолокнистые маты. Для обеспечения парового барьера [8] (пароизоляции) в этом случае изолированный трубопровод покрывается снаружи полимерной пленкой. Используют также пенополистирол, пенополиуретан и пеностекло. Образующиеся стыки герметизируют специальной мастикой. Основным достоинством такой изоляции является простота ее изготовления по сравнению с вакуумной. Стоимость газозаполненной изоляции не превышает 10% от стоимости вакуумной изоляции [9].

Монтаж газозаполненной теплоизоляции прост и не требует демонтажа внутреннего трубопровода. Изоляцию просто ремонтировать и защищать от температурных напряжений (нет необходимости в установке сильфонов).

Трубопроводы с вакуумной изоляцией предполагают наличие двух коаксиально расположенных труб. Внутренняя труба служит для передачи жидкого криогенного продукта, а наружная создает вакуумное изоляционное пространство.

Криогенные трубопроводы со статическим вакуумом используют в лабораторных масштабах. Крупные магистрали с вакуумной изоляцией обычно работают на динамическом вакууме.

При использовании вакуумно-порошковой изоляции [1], когда не требуется глубокий вакуум, для его поддержания достаточно работы механических насосов. При использовании высоковакуумной и вакуум-слоистой изоляции перед механическими устанавливают диффузионные насосы. Вакуумная изоляция трубопроводов предполагает использование адсорбентов для повышения вакуума в рабочих условиях в системах со статическим вакуумом.

В некоторых случаях для создания вакуума применяется криогенная откачка. Для этой цели хорошо использовать двуокись углерода, которая при температурах 80 К и ниже имеет очень низкое давление насыщенных паров. Вакуумное пространство под небольшим избыточным давлением заполняется газообразной CO_2 ; при подаче в трубопровод жидкого азота или кислорода CO_2 десублимирует на наружной поверхности внутренней трубы, что обеспечивает высокое разрежение.

Вакуумные системы криогенных трубопроводов могут быть либо секционного, либо несекционного типа. Секционный вариант рассчитан на статический вакуум, сохранение которого гарантируется заводом-изготовителем. Трубопровод собирается на месте эксплуатации из отдельных секций, изоляционное пространство которых уже откачено до состояния вакуума. В отличие от этого при несекционном варианте отдельные участки соединяются на месте эксплуатации в единую линию, после чего производят испытание на герметичность, а затем обеспечивают динамический вакуум. Каждый из вариантов имеет свои достоинства и недостатки.

При секционном варианте увеличивается число трудно изолируемых стыков и металлоемкость всей системы, практически невозможен ремонт отдельных секций при нарушении вакуума. Однако, такая изоляция не требуется системы вакуумной откачки. Этот вариант предпочтительнее использовать при работе в полевых условиях.

Несекционный вариант требует наличия достаточно сложной вакуумной системы, зато не имеет недостатков секционного варианта.

Рассмотрим кратко различные типы вакуумной изоляции, используемые в криогенных трубопроводах.

Вакуумно-порошковая изоляция не требует, как уже отмечено, такого высокого вакуума, как высоковакуумная и вакуум-экранный. В изоляционном объекте монтируют перфорированную трубку, покрытую фильтрующим материалом, через которую производится вакуумирование. Однако при заполнении изоляционным порошком достаточно длинного горизонтального трубопровода, трудно обеспечить равномерное распределение порошковой изоляции в изоляционном пространстве. Из-за сопротивления, которое порошок оказывает перемещению газа, возрастает время откачки заполненной порошком полости. Теплоемкость порошка повышает затраты криоагента при охлаждении трубопровода. В большинстве случаев перед эксплуатацией требуется из изоляционного порошка удалить влагу, что тоже вызывает определенные трудности. В связи с этим при изолировании трубопроводов следует отдавать предпочтение другим видам вакуумной изоляции. Исключение составляют магистрали для выдачи СПГ в суда метановозы. Эти трубопроводы имеют большую длину и диаметр, что затрудняет применение вакуумной изоляции.

При использовании высоковакуумной изоляции предъявляются более жесткие требования к герметичности всей системы, а также к чистоте обработки поверхностей, участвующих в лучистом теплообмене; в вакуумном пространстве должны отсутствовать загрязнения. Кольцевой зазор между трубами, образующий вакуумное

пространство, выбирается исходя из конструктивных соображений (возможность быстрого вакуумирования, размещение опорных проставок и т.п.) и практически составляет не менее 25-30 мм. В некоторых случаях на трубопроводах с жидким гелием и водородом кроме высоковакуумной изоляции используется экранирование жидким азотом. Это резко сокращает теплопритоки излучением к внутреннему трубопроводу, однако сильно усложняет и удорожает конструкцию.

Экранно-вакуумная изоляция благодаря своей высокой эффективности позволяет обходиться без азотного экрана, обеспечивая примерно такую же степень снижения теплопритоков извне. Характеристика этого вида изоляции дана в первой части пособия [1]. При намотке такой изоляции на трубопровод в виде непрерывной спирали общий теплоперенос увеличивается. Поэтому рекомендуется после каждого оборота фольги делать обрыв. В связи с дороговизной и трудностью выполнения экранно-вакуумная изоляция может быть рекомендована лишь для изолирования линий жидкого гелия или водорода, работающих непрерывно длительное время. Линии кратковременного действия нецелесообразно изолировать таким образом, так как потери криоагента на охлаждение трубопровода будут сводить к минимуму эффект от ее использования.

В таблице 1.1 даны величины теплопритоков к трубопроводу с жидким азотом при использовании различных типов изоляции [10].

Таблица 1.1

Теплопритоки к трубопроводу с жидким азотом (диаметр 25 мм, длина 6,1 м)

Вид изоляции	Теплоприток, Вт
Трубопровод без изоляции	1470
Пористые блоки толщиной 100 мм	220
Вакуумно-порошковая изоляция толщиной 100 мм (включая опоры и соединения)	38
Высоковакуумная изоляция (диаметр трубы 32 мм)	32

Остановимся на конструктивных особенностях криогенных трубопроводов, выполненных по типу «труба в трубе», предполагающих использование различных модификаций вакуумной изоляции. Одно из основных требований – соблюдение герметичности. Испытания на герметичность внутреннего трубопровода производится перед установкой наружного кожуха. При этом используются галоидный или гелиевый течеискатели [45]. Наиболее жесткие требования герметичности предъявляются к внутреннему трубопроводу, так как обнаруженные течи при рабочих температурах могут увеличиваться до недопустимых пределов. Соединения должны

содержать минимальное число разъемов. Герметичность неразъемных соединений в большинстве случаев обеспечивается аргонодуговой сваркой (даже в случаях соединения меди с медью и меди с нержавеющей сталью).

В некоторых случаях пористость, образующаяся при сварке, устраняется покрытием дефектного места слоем припоя, менее прочны, однако не менее герметичны соединения, полученные мягкой пайкой. Обычно такие типы соединений используются в лабораторной практике [6].

При выборе материалов для трубопроводов требования сохраняются такими же, как и при конструировании емкостей. Особое внимание следует обратить на то, что при конструировании внутренних трубопроводов материалы должны иметь малую величину коэффициента линейного расширения в диапазоне от температуры окружающей среды до рабочих температур.

Наряду с традиционно используемыми материалами перспективным является использование алюминия или инвара, материала имеющего самый низкий коэффициент линейного расширения, что позволяет использовать без применения компенсаторов температурных напряжений.

Компенсация температурных напряжений обеспечивается применением сильфонов, а в некоторых случаях установкой U-образных или лирообразных компенсаторов путем изгиба самого трубопровода. Первый способ предпочтительнее так как снижет металлоемкость и упрощает монтаж трубопровода. Конструкция сильфона приведена на рисунке 3. Гофрированная поверхность придает им достаточную жесткость при высокой подвижности в осевом направлении.

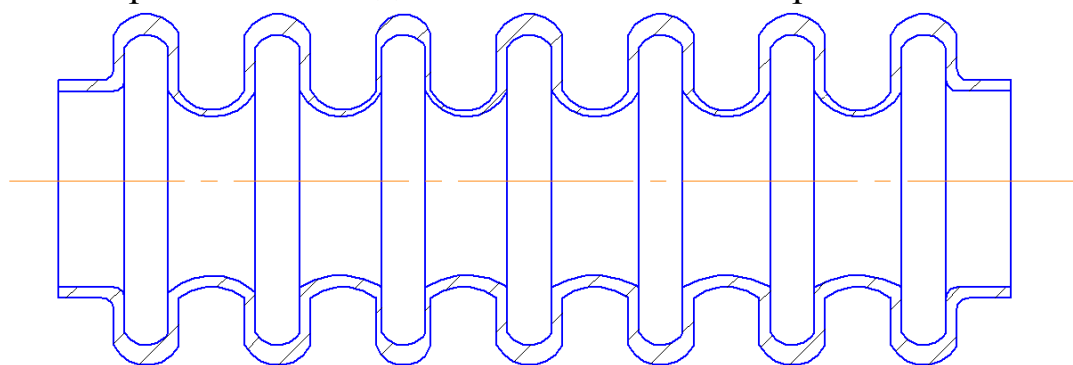


Рисунок 3. Сильфон

Использование сильфонов для соединения длинных секций позволяет изготавливать разъемные конструкции (рисунок 5) [8]. Обычно длина каждой секции составляет 12 м. Вакуумное пространство каждой секции содержит адсорбент для поддержания достаточно высокого вакуума в рабочих условиях.

Откачка при изготовлении и по мере необходимости при эксплуатации осуществляется через вакуумный вентиль, установленный на наружном трубопроводе. На нем же смонтирован датчик для контроля вакуума и предохранительная мембрана.

Вариант неразъемной сварной конструкции приведен на рисунке 6.

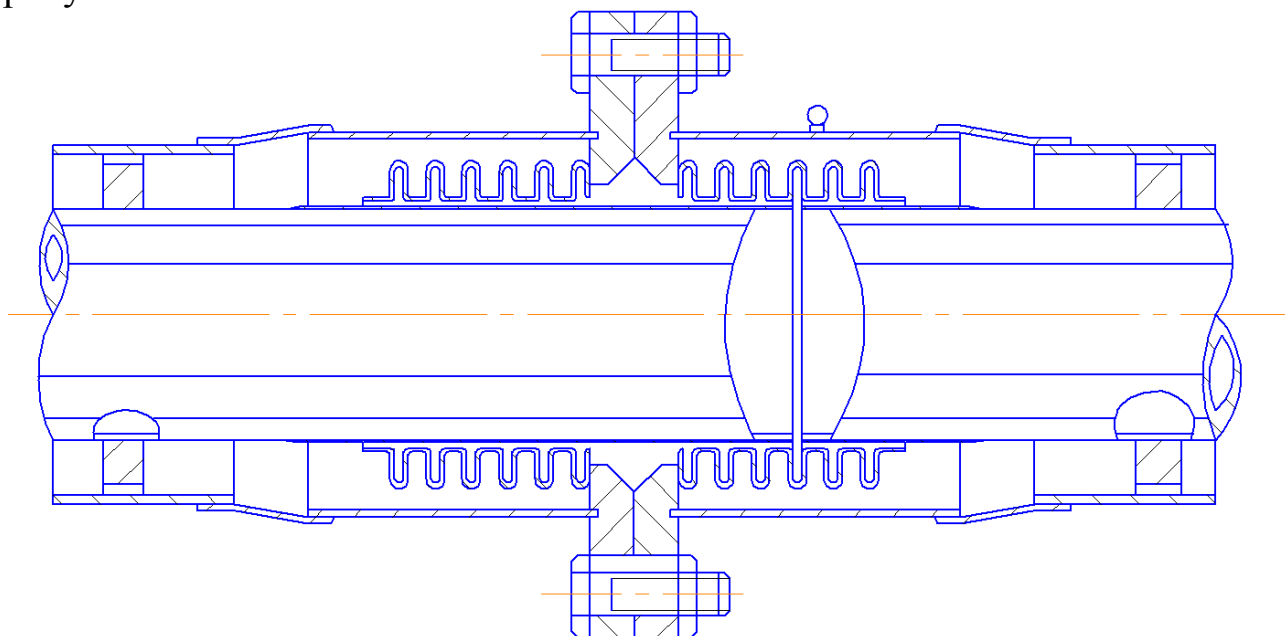


Рис.5. Соединение секции криогенного трубопровода с использованием сильфонов

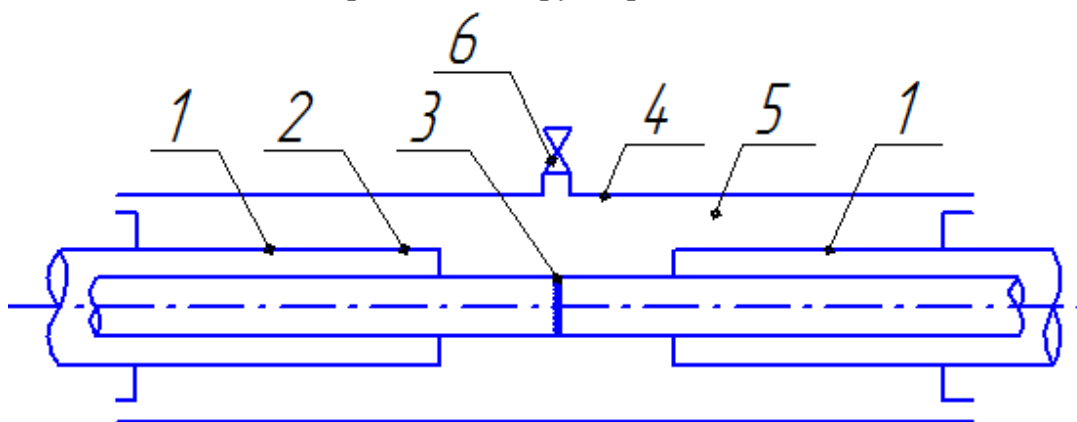


Рис. 6 Неразъемное соединение секции трубопровода с вакуумной изоляцией

В ходе монтажа такого трубопровода вначале сваривают встык внутренние трубы 1, затем на этот участок наносят изоляцию, после чего приваривают кожух 4.

В литературе [11] приведены специфические устройства для перекачки жидкого водорода и жидкого гелия: трубопроводы различного диаметра с высоковакуумной изоляцией, некоторые из них имеют гибкую секцию. Благодаря высоковакуумной изоляции при переливе жидкого водорода по трубопроводу длиной 23 м с расходом около 750 л/ч за счет теплопритоков испаряется только 5 л/ч жидкости.

Для перелива небольших количеств и на незначительные расстояния жидких гелия и водорода используют переливные устройства, называемые сифонами. Они также представляют собой конструкцию «труба в трубе» и могут выполняться либо жесткими, либо гибкими [10,12].

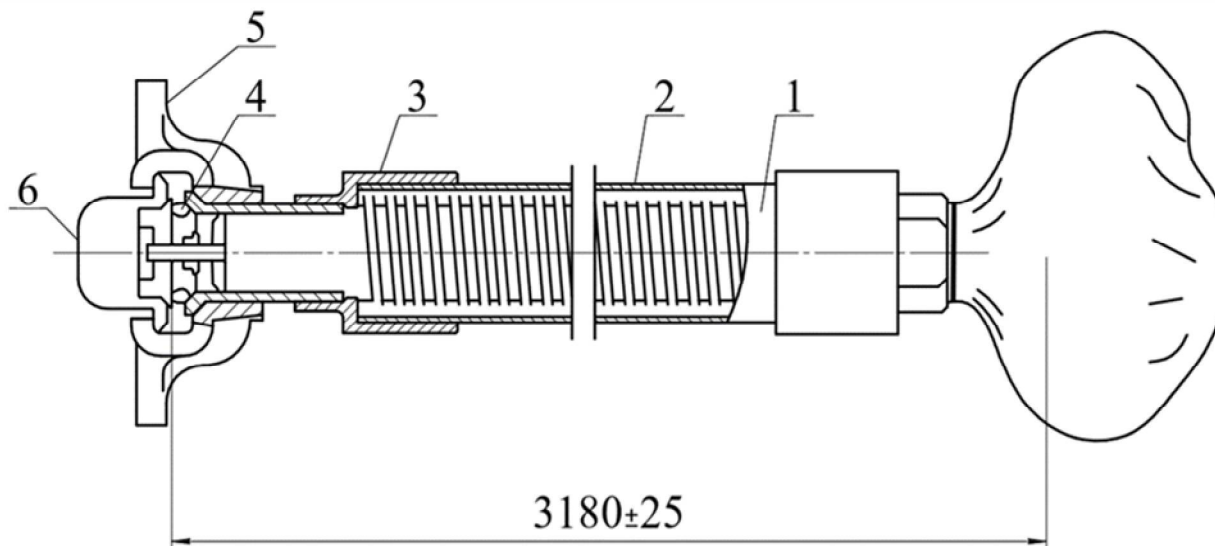
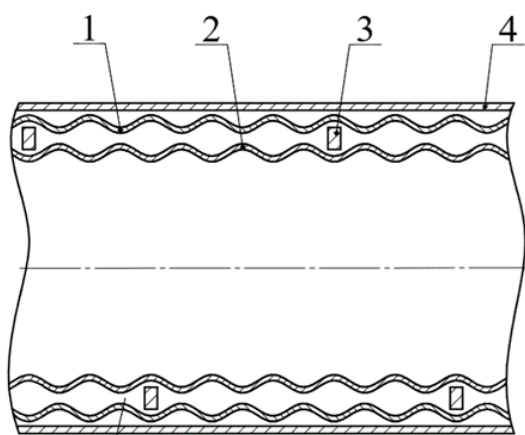


Рис. 7 Гибкий шланг для переливания жидких кислорода и азота:

- 1 – металлическая оплетка; 2 – гофрированная труба; 3 – штуцер;
4 – уплотнительное кольцо; 5 – муфта с гайкой «Рот»; 6 – съемная заглушка

Для перекачки из одной емкости в другую жидких кислорода и азота используют гибкие шланги из гофрированных металлических труб с волокнистой изоляцией (без вакуума). Конструкция такого шланга приведена на рисунке 7 [13].

Отечественной промышленностью выпускаются гибкие шланги с



Высокий вакуум

Рис. 8 Схема гибкого криогенной трубопровода: 1 – наружная труба;

- 2 – внутренняя труба;
3 – проставка; 4 – изоляционная оболочка

внутренним диаметром 40, 70 и 100 мм. Гайки «Рот», которыми оборудуются шланги, обеспечивают быстрое и надежное соединение их с емкостями. Зарубежные компании выпускают гибкие криогенные трубопроводы с проходным сечением от 12 до 87 мм [10].

Схематическая конструкция такого трубопровода приведена на рисунке 8. Длина таких трубопроводов составляет

300-600 м. Трубы 1 и 2 изготовлены из гофрированной меди. Проставка 3 представляет собой полиэтиленовую полосу, намотанную по спирали на внутреннюю трубку. Предварительный вакуум в изолирующем пространстве составляет примерно 10^{-3} Па (около 10^{-5} мм рт.ст.). При диаметре внутреннего трубопровода 32 мм теплопритоки составляют около 1,3 Вт/м. Оболочка 4 наполнена из прочного изоляционного материала – поливинилхлорида.

Конструкция различных проставок для криогенных трубопроводов, центрирующих внутреннюю трубу по отношению к наружной, показаны на рисунке 9. Материалом проставок чаще всего является фторопласт-4, так как он наряду с малым коэффициентом теплопроводности (около $3 \cdot 10^{-1}$ Вт/(м·К)) имеет малый коэффициент газовыделения в вакууме.

1.2 Характер течения жидкости в криогенном трубопроводе. Охлаждение теплого трубопровода

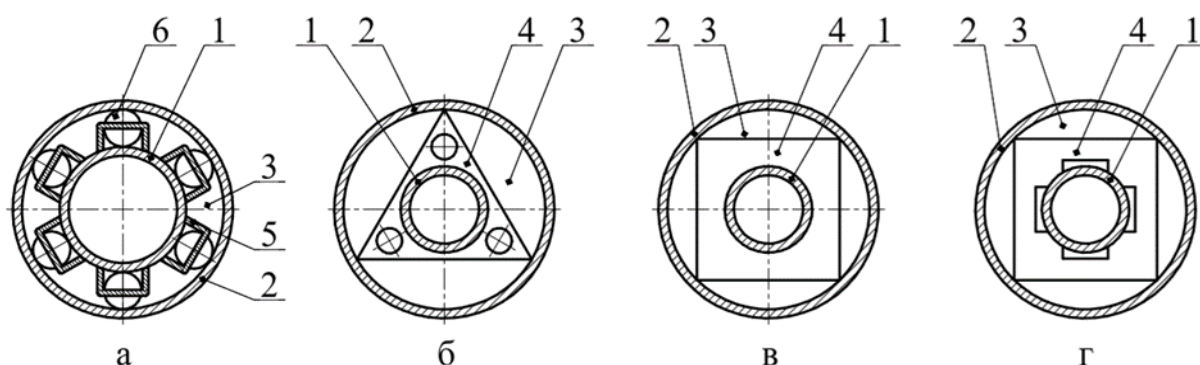


Рис.9 Конструкции проставок для криогенных трубопроводов:
а – шестишариковая направляющая; б – треугольная; в и г – квадратная;
1 – внутренняя труба; 2 – наружная труба; 3 – вакуумная полость; 4 – проставка;
5 – держатель; 6 – шарик из керамики или нержавеющей стали

Наиболее благоприятные условия работы криогенного трубопровода имеют место в случае передачи однофазного потока некипящей жидкости. При этом трубопровод имеет большую пропускную способность, надежно регулируется распределение жидкости при разветвленной трубопроводной системе и обеспечивается минимальное сопротивление линии при заданной производительности [31].

Передача по криогенному трубопроводу однофазного потока жидкости возможна, если в трубопровод поступает жидкость, охлажденная ниже температуры насыщения. Поступающая жидкость становится некипящей и в случае повышения ее давления перед трубопроводом в жидкостном насосе или иным путем. Для повышения

эффективности работы трубопровода необходимо стремиться, чтобы в конце его из-за теплопритоков извне и диссипации энергии трения, а также падения давления не образовался двухфазный поток, т.е. чтобы на выходе жидкость оставалась некипящей, или насыщенной. В этом случае для расчета процесса течения жидкости можно использовать обычные соотношения между скоростью потока и перепадом давлений [40,41].

Максимальная скорость движения жидкости в трубе равна скорости звука жидкости, которая для жидких однофазных криогенных продуктов весьма высока. В парожидкостной смеси вследствие ее большой адиабатической сжимаемости скорость звука резко падает. Поэтому максимальная пропускная способность трубопровода при передаче двухфазного потока ограничена относительно малой величиной.

Объем парожидкостной смеси даже при малом паросодержании увеличивается во много раз по сравнению с объемом жидкости. Поэтому на участке движения двухфазного потока при постоянстве массового расхода резко возрастает скорость, а значит, и сопротивление, встречаемое потоком, которое пропорционально квадрату скорости. В результате при заданном напоре пропускная способность трубопровода резко снижается [36,44].

Движение двухфазного криогенного потока осложняется испарением жидкости из-за теплопритоков и неравновесности фаз. Встречается три типа движения двухфазного потока в трубопроводах. Первый тип характеризуется довольно равномерным распределением пузырьков пара по всему объему потока, т.е. движением однородной парожидкостной смеси. Второй тип характеризуется чередованием участков пара и жидкости в движущемся потоке и часто называется снарядным. Третий тип характеризуется движением жидкости по кольцевому сечению у стенок трубы и пара с большой скоростью в ее центральной части.

Если при передаче жидкости по криогенному трубопроводу в установившемся режиме можно принять, как уже указывалось, меры для исключения образования двухфазного потока [32], то в процессе первоначального охлаждения теплого трубопровода образование двухфазного потока неизбежно.

Охлаждение теплого криогенного трубопровода описано в [2, 31, 35].

Поступающая в начале охлаждения в теплый трубопровод некипящая жидкость полностью испаряется на начальном его участке и далее по трубопроводу движется газ. Через некоторое время начальный

участок охлаждается, и жидкость начинает испаряться в глубине трубопровода, образуя двухфазный поток, который затем превращается в пар. При постоянстве массового расхода скорость пара (газа) должна возрасти по сравнению со скоростью жидкости на несколько порядков. В результате, как уже указывалось выше, пропускная способность трубопровода сильно снижается. С течением времени фронт жидкости продвигается и при хорошей тепловой изоляции трубопровода и непрерывном поступлении жидкости достигает его конца. Чтобы уменьшить время охлаждения теплого криогенного трубопровода большой протяженности, в некоторых случаях на нем устанавливают через определенные интервалы вентили для выпуска пара. Пар в этом случае не проходит значительную часть трубопровода, сопротивление последнего уменьшается, пропускная способность возрастает, а время охлаждения до рабочих температур снижается.

Но расход жидкости на охлаждение трубопровода при этом возрастает, так как холодный пар не используется для охлаждения. Для форсирования охлаждения трубопровода газовые вентили можно оставить открытыми до подхода к ним жидкости. При недостаточной эффективности тепловой изоляции криогенного трубопровода большой длины количество образующегося из-за теплопритоков пара велико и может оказаться, что максимальная пропускная способность трубопровода в этих условиях равна или меньше количества испаряющейся жидкости. Тогда жидкость никогда не достигнет конца трубопровода. В некоторых случаях при недостаточной эффективности тепловой изоляции может оказаться целесообразным непрерывный выпуск образующегося пара в нескольких местах (по пути движения жидкости). Это может позволить передавать по такому трубопроводу жидкий криогенный продукт. Установка газоотборных вентиля не исключает образования двухфазного потока, но, уменьшая паросодержание жидкости, увеличивает пропускную способность.

Охлаждение теплых криогенных трубопроводов большой длины до рабочих температур приводит к значительным потерям жидкости. Поэтому важно, чтобы пусковое время занимало малую долю времени непрерывной работы криогенного трубопровода. В длинных трубопроводах выходящий в начальный период охлаждения газ имеет температуру, близкую к исходной температуре трубопровода. В дальнейшем по мере охлаждения трубопровода температура выходящего газа будет снижаться и в конце охлаждения может быть близкой к температуре сухого насыщенного пара.

Если не учитывать теплопритоки из окружающей среды в период охлаждения трубопровода и диссипацию энергии трения, то расход

жидкости $G_{жс}$, кг, на охлаждение теплого криогенного трубопровода определяется из уравнения:

$$G_{жс} = \frac{\sum G_i C_{ср.i} (T_{нач} - T_{раб.i})}{i_{ср.вых} - i_{вх}}, \quad (1.1)$$

где G_i – масса i -го элемента трубопровода, кг; $C_{ср.i}$ – средняя теплоемкость материала i -го элемента конструкции в процессе охлаждения, кДж/(кг·К); $T_{нач}$ – начальная температура трубопровода, обычно равная температуре окружающей среды, К; $T_{раб.i}$ – рабочая температура i -го элемента трубопровода, К.

Рабочая температура внутренней трубы практически равна температуре жидкости. Рабочая температура изоляции фиксирующих проставок и других элементов, соединяющих холодную и теплую зоны трубопровода, может быть принята равной средней между температурой жидкости и $T_{нач}$ ¹. Надо иметь в виду, что за время охлаждения средняя температура изоляции и других нетеплопроводных элементов конструкции обычно не достигает ее значения в рабочих условиях. Отвод от них тепла продолжается и некоторое время при работе трубопроводов;

$i_{ср.вых}$ – средняя энтальпия перегретого пара (газа) на выходе из трубопроводов в процессе его охлаждения, кДж/кг. Она является среднеинтегральной величиной.

Установление величины $i_{ср.вых}$ является при определении $G_{жс}$ одной из наиболее сложных задач. Приближенно она может быть принята как средняя между энтальпией газа при $T_{нач}$ и энтальпией сухого насыщенного пара;

$i_{вх}$ – энтальпия жидкости на входе в трубопровод.

1.3. Гидравлические потери в трубопроводах

Расчет гидравлических потерь в криогенных трубопроводах для случаев, когда при течении не происходит испарения жидкости (адиабатные условия) производится по известной модели, изложенной в различной справочной и технической литературе (например, в [10, 31]). Потеря напора Δp , Н/м², в прямой круглой трубе постоянного сечения определяется по формуле Дарси-Вейсбаха:

$$\Delta p = \lambda \frac{\rho w^2 l}{2 d}, \quad (1.2)$$

где ρ – плотность, кг/м³; w – средняя скорость, м/с; l – длина трубы, м; d – внутренний диаметр трубы, м; λ – коэффициент трения.

¹ Вообще говоря, установленные распределения температуры в изоляции и других элементах конструкции – задача нестационарной теплопроводности.

В случае если критерий Рейнольдса $Re < 2300$ (ламинарный режим), коэффициент λ определяется по зависимости $\lambda = \frac{64}{Re}$. Для турбулентного режима в зависимости от критерия Рейнольдса для определения λ используются следующие формулы:

$$\text{при } Re = 4 \cdot 10^3 \div 10^5 \quad \lambda = 0,3164 \sqrt[4]{Re};$$

$$\text{при } Re = 10^4 \div 10^8 \quad \lambda = 0,0032 + 0,221 Re^{-0,273}.$$

При расчетах в турбулентном режиме следует учитывать шероховатость труб. Максимально допустимые скорости для жидкостных потоков, текущих под давлением, – не более 5 м/с (обычно 0,1-1,0 м/с), а для трубопроводов, когда жидкость стекает самотеком, – 0,05-0,5 м/с.

При наличии местных сопротивлений (колена, задвижки, сужения и т.п.) потеря напора Δp_m , Н/м², определяется по формуле

$$\Delta p_m = \sum \xi \frac{\rho w^2}{2}, \quad (1.3)$$

где ξ – коэффициент сопротивления.

Методика определения значения ξ дана в [10].

Практически обеспечить движение по криогенному трубопроводу однофазного жидкостного потока чрезвычайно сложно, так как теплоприток неизбежен. Образование двухфазного потока значительно увеличивает гидравлическое сопротивление (в несколько десятков раз). Рекомендуются устанавливать трубопроводы с некоторым наклоном, чтобы жидкость двигалась снизу вверх, что облегчает отвод пара. Уменьшить испарение жидкости можно путем охлаждения ниже температуры насыщения или перекачиванием под повышенным давлением [32].

Расчет гидравлических потерь при движении двухфазного (парожидкостного) потока значительно усложняется по сравнению с расчетом потерь для однофазного потока [44]. Подробная методика расчета для этого случая изложена в [11]. Излагаем кратко сущность этой методики.

Могут иметь место два случая:

- 1) отсутствует теплообмен с внешней средой (адиабатичные условия); при этом потери напора связаны с силой тяжести и с трением;
- 2) неадиабатичные условия; в этом случае нагревание или охлаждение потока приводит к изменению его плотности, а следовательно, и скорости.

Для первого случая можно использовать уравнение

$$\left(\frac{\Delta p}{L} \right)_{г.ж} = \left(\frac{\Delta p}{L} \right)_{ж} \cdot \Phi_{ж}^2, \quad (1.4)$$

где $\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{г.ж}$ – потеря напора для газо- или парожидкостной смеси на единицу длины канала;

$\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{ж}$ – потеря напора для жидкости (также на единицу длины).

Коэффициент $\Phi_{жс}$ в уравнении (1.4) определяется по графику, построенному в координатах $X-\Phi_{жс}$, где параметр X выражен зависимостью

$$X^2 = \frac{(\Delta p/L)_{жс}}{(\Delta p/L)_{г}}$$

Для второго случая предлагается более сложное уравнение:

$$\frac{\left(\frac{dp}{dL}\right)_{г.ж}}{\left(\frac{dp}{dL}\right)_{о}} = (1-x)^{2-n} \Phi_{жс}^2(p, x) \quad (1.5)$$

В этом уравнении отношение $(dp/dL)_{о}$ представляет собой градиент давления при течении однофазного потока, имеющего суммарную массовую скорость $G_{жс}+G_{г}$ (соотношения между массовыми расходами жидкости $G_{жс}$ и газа $G_{г}$ определяются по такому же графику, по которому определяется параметр $\Phi_{жс}$). Показатель степени n в уравнении (1.5) для турбулентного потока составляет 0,25. Коэффициент X представляет собой отношение массовых количеств газа и жидкости.

Функция $\Phi_{жс}$, как и в первом случае, определяется по графику в зависимости от X . Величина X может быть вычислена по формуле

$$X = \chi^{\frac{2-n}{2}} = \left(\frac{\rho_{г}}{\rho_{ж}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_{г}}\right)^{\frac{n}{2}} \left(\frac{1}{x} - 1\right)^{\frac{2-n}{2}}, \quad (1.6)$$

где $\rho_{г}, \rho_{ж}, \mu_{г}$ и $\mu_{ж}$ – соответственно плотность и вязкость газовой и жидкой фаз. Следовательно, если известно, каким образом меняется X по длине канала в зависимости от тепловой нагрузки при заданном давлении, потеря напора определится из выражения

$$\Delta p_{г.ж} = \left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{о} \int_0^{x_{ввых}} \frac{(1-x)^{2-n}}{\left(\frac{dx}{dL}\right)} \cdot \Phi_{жс}^2(p, x) dx, \quad (1.7)$$

где $x_{ввых}$ – значение коэффициента X на выходе из канала.

При $\frac{dx}{dL} = \frac{x_{ввых}}{L}$, что имеет место при однородной тепловой нагрузке по длине канала, выражение (1.7) приобретает вид

$$\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{г.ж} = \left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{о} \frac{1}{x_{ввых}} \int_0^{x_{ввых}} (1-x)^{2-n} \Phi_{жс}^2(p, x) dx. \quad (1.8)$$

Полная потеря напора $\Delta p = \Delta p_{г.ж} + \Delta p_{м}$, где $\Delta p_{м}$ – потеря напора, вызванная изменением количества движения вследствие увеличения

скорости потока из-за образования паровой фазы. Величина Δp_M вычисляется из выражения

$$\Delta p_M = \frac{(G_\Gamma + G_{\text{ж}})^2}{\rho_{\text{ж}} A^2 g} \left[\frac{(1 - x_{\text{вых}})^2}{R_{\text{ж.вых}}} + \frac{x_{\text{вых}}}{R_{\text{г.вых}}} \cdot \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{г}}} - 1 \right], \quad (1.9)$$

где A – площадь поперечного сечения канала, м^2 ;

$R_{\text{ж.вых}}$, $R_{\text{г.вых}}$ – величины, соответствующие значениям x , определенным при $x = x_{\text{вых}}$.

Интеграл в выражениях (1.7) и (1.8) решается численным методом.

Глава 2. МЕТОДЫ УМЕНЬШЕНИЯ ПОТЕРЬ ОТ ИСПАРЕНИЯ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ ЖИДКИХ КРИОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ

2.1 Температурное расслоение жидких криогенных продуктов в емкости

При хранении жидких криогенных продуктов надо считаться с возможностью температурного расслоения жидкости. Это относится, например, к случаю хранения жидкого водорода и других жидкостей в цистерне с закрытым вентилем газосброса [2]. При таких условиях температура поверхностного слоя растет значительно быстрее, чем температура всей массы жидкости. В связи с этим давление пара, который находится в равновесии с поверхностным слоем жидкости, повышается гораздо быстрее, чем при равномерном нагревании всей массы жидкости. Из-за этого сокращается длительность хранения жидкости без сброса паров. Низкая теплопроводность жидкости затрудняет выравнивание ее температуры по высоте емкости. Более теплый поверхностный слой жидкости обладает меньшей плотностью, чем более холодные нижние слои, что также способствует устойчивости температурного расслоения жидкости.

Явление температурного расслоения жидкости надо учитывать при вакуумировании парового пространства емкости с целью для срока хранения жидкости без потерь. При вакуумировании температура жидкого кислорода понижается более чем на 10 К. В связи с высокой теплоемкостью жидкости при равномерном ее нагревании (за счет теплопритоков извне через изоляцию) во всей массе повышение давления в емкости до допустимого предела будет продолжаться длительное время и в связи с этим длительное время будут исключены потери продукта. Температурное расслоение может резко сократить это время.

Во время транспортирования происходит перемешивание жидкости и расслоение практически нет. Транспортирование жидкого водорода в цистернах можно осуществлять с закрытым вентилем газосброса и открывать его для выпуска пара только при остановках на безопасном месте.

Для уменьшения температурного расслоения жидких криогенных продуктов при длительном стационарном хранении рекомендуется устанавливать в жидкостном пространстве емкости теплопроводные элементы, создающие тепловые мосты между нижними и верхними слоями жидкости [2].

Температурное расслоение иногда наблюдается при хранении жидких криогенных продуктов в цистернах с открытым газосбросом. Но, такое расслоение является неустойчивым. В сосудах с жидким

азотом или кислородом бывают ситуации, когда в нижних слоях жидкость перегрета, а у поверхности она насыщена. Это неустойчивое расслоение нарушается спонтанно. Перегретая жидкость устремляется в верхние сечения емкости и вскипает, из-за этого в паровое пространство выбрасывается некоторое количество жидкости.

Отмечено [16], что жидкий кислород имеет склонность к перегреву, который чаще наблюдается в сосудах с эффективной тепловой изоляцией и гладкой поверхностью стенок (например, в стеклянных сосудах Дьюара).

В первой части настоящего пособия излагался метод образования искусственного расслоения жидкости в емкости [1]. Оно осуществляется для уменьшения потерь при выдаче из емкости жидкого криогенного продукта выдавливанием, путем повышения в ней давления за счет испарения части жидкости в теплообменнике испарителе, в этом случае конденсация пара приводит к повышению температуры только тонкого поверхностного слоя жидкости (около 2,5 см). Температура основной массы жидкости не меняется, поэтому при повышении давления она переходит в недогретое состояние. Температурное расслоение используется для подачи в насос недогретой жидкости.

2.2 Изменение концентрации компонентов криогенной жидкости в процессе ее хранения

Жидкий криогенный продукт, хранящийся в емкости, как правило не является чистым однокомпонентным веществом. Технология получения криогенных продуктов из газовых смесей такова, что жидкости и газы кроме основного компонента в том или ином количестве содержат примеси других компонентов. Криогенный продукт является многокомпонентной смесью, концентрированной по одному компоненту.

Испарение жидкого криогенного продукта в процессе хранения приводит к изменению концентрации жидкости в емкости. Образующийся пар обогащен низкокипящими компонентами жидкой фазы, поэтому в жидкость обогащаются высококипящими компонентами.

Например, в жидком техническом кислороде в виде примесей присутствуют аргон, азот, криптон, ксенон и углеводороды. При хранении жидкого кислорода потери жидкости от испарения, с одной стороны, приводят к повышению концентрации жидкости по кислороду, так как пар обогащен низкокипящими компонентами – аргоном и азотом. Концентрация высококипящих примесей в жидкости (криптон,

ксенон и углеводороды), увеличивается вследствие так как они практически не поступают в паровую фазу. Ввиду очень малого содержания этих примесей в кислороде увеличение их концентрации на концентрацию криопродукта. Но, накопление взрывоопасных углеводородов в жидкости в процессе ее хранения создает угрозу выпадения примесей в твердом виде, из-за малой растворимости большинства из них в жидком кислороде. Содержание взрывоопасных примесей в жидком кислороде должно быть меньше предела насыщения и контролироваться.

В таблице 2.1 приведены величины предельно допустимого содержания таких примесей [15].

Таблица 2.1

Предельное содержание взрывоопасных примесей в жидком кислороде

Примеси	Содержание примеси не более, м ³ /м ³
Ацетилен	$0,2 \cdot 10^{-3}$
Высшие ацетиленовые углеводороды в сумме	$0,1 \cdot 10^{-3}$ при пересчете на метил-ацетилен
Предельные углеводороды с растворимостью в жидком кислороде при 90 К до 100 микродолей /C ₅ -C ₆ /	$0,3 \cdot 10^{-3}$ при пересчете на Н-гексан
Предельные и непредельные углеводороды с растворимостью в жидком кислороде при 90 К свыше 100 до 10000 микродолей (пропилен, изобутан, бутен-1, Н-бутан, изобутилен) в сумме	$5,0 \cdot 10^{-3}$ при пересчете на изобутилен
Предельные и непредельные углеводороды с растворимостью в жидком кислороде при 90 К свыше 100 до 10000 микродолей (метан, этан, этилен) в сумме	$800 \cdot 10^{-3}$ при пересчете на метан
Сероуглерод	$0,04 \cdot 10^{-3}$

Для водорода все газы, кроме гелия, являются высококипящими, поэтому потери от испарения приводят к повышению содержания в высококипящих примесей и росту вероятности их выпадения в твердом виде (например, растворимость кислорода в жидком водороде оценивается в [24] величиной в $(5-10) \cdot 10^{-7}$ мольных долей, т.е. крайне мала. Смесь жидкого водорода с твердым кислородом взрывоопасна. При охлаждении водородной емкости выпадение из испаряющейся жидкости кристаллов кислорода, при растрескивании этих кристаллов выделяется энергия, достаточная для начала реакции горения водорода [22].

При хранении жидкого азота испарение приводит к обогащению жидкости кислородом. Содержание кислорода в жидком азоте допускается до 3% (ГОСТ 9203-74). Использование азотно-кислородной смеси небезопасно. Экспериментально установлено, что жидкая азотно-кислородная смесь, содержащая более 30%O₂ с органическими веществами образует взрывоопасна [25].

Накопление кислорода в жидком азоте можно предотвратить с помощью специального устройства [15], которое схематически показано на рисунке 9. Жидкий азот в этом случае хранится в емкости при повышенном давлении (больше 0,17 МПа). В паровом пространстве

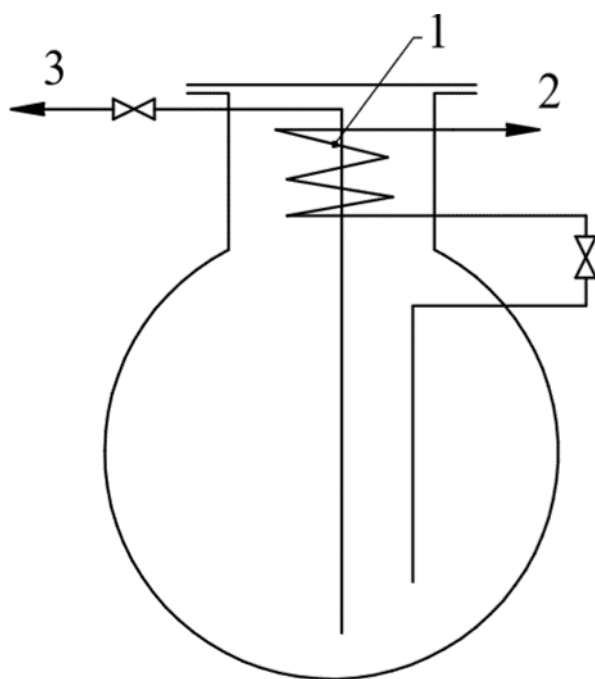


Рис. 10 Резервуар с устройством, предотвращающим накопление кислорода в жидком азоте:

- 1 – змеевик, 2 – испарившаяся жидкость;
- 3 – чистая жидкость для выдачи

в емкости. Вследствие того, что отводимый по линии 2 пар имеет такой же состав, как азот в емкости, концентрация последнего не изменяется. Из емкости по линии 3 выдается потребителю жидкий азот, не изменивший за период хранения своей чистоты.

Хранение жидкого азота при повышенном давлении (больше 0,17 МПа) имеет и дополнительное преимущество, если используется не вакуумная, а газонаполненная (насыпная) тепловая изоляция. В настоящее время такого типа изоляция применяется для сосудов емкостью более 200 м³ жидкого кислорода или азота [15]. Большие размеры емкости позволяют увеличить толщину изоляции до 1 м и

имеется змеевик 1, в котором кипит поступающий из емкости после дросселирования жидкий азот, количество которого регулируется так, чтобы оно равнялось количеству испаряющегося вследствие теплопритоков жидкого азота. По линии 2 в этом случае должен выходить сухой ненасыщенный пар и давление в емкости не должно возрастать (изменяться). На внешней поверхности змеевике 1 конденсируется пар, образовавшийся из-за испарения жидкого азота

более и снизить потери жидкости от испарения до заданного предела. В этом случае в сосудах емкостью 935 т, например, потери жидкого кислорода от испарения составляют 0,15% в сутки.

Если хранение жидкого азота в резервуаре с насыпкой газонаполненной изоляцией осуществляется при атмосферном давлении, то на внутренней холодной стенке изоляционного пространства конденсируется воздух, а в теплой зоне конденсат испаряется, что сильно увеличивает потери жидкости. Кроме того, в изоляционном объеме может образоваться разрежение и через неплотности наружного кожуха в него будет проникать содержащий влагу атмосферный воздух. Увлажнение изоляции сильно ухудшает ее свойства, что также приводит к увеличению потерь жидкости.

При давлении в емкости свыше 0,17 МПа конденсация воздуха в изоляционном объеме исключается.

Этого же можно добиться постоянной подачей в изоляционное пространство под небольшим избыточным давлением части газообразного азота, получившегося в результате испарения жидкости. Свободный объем в изоляционном пространстве будет заполнен азотом, который конденсироваться не будет. Кроме того, небольшой подпор газа исключит подведение воздуха в изоляцию. Но в этом случае потери жидкого азота приведут к его обогащению кислородом.

В связи с рассматриваемой проблемой представляют интерес исследования, связанные с изменением концентрации жидкого азота в криогенных хранилищах биопродуктов [26,30].

В этих хранилищах биопродукты хранятся в контейнерах, которые криостатируются жидким азотом. Целью исследований являлось выяснение условий, при которых концентрация кислорода в жидком азоте может достигнуть опасной величины, и разработке мер, исключаяющих такую опасность. Особенностью рассматриваемого случая является то, что в емкость при длительном хранении (до нескольких лет) периодически добавляется жидкий азот для пополнения его потерь от испарения.

Приведем краткое изложение результатов названных исследований [26]. Дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации жидкого азота в хранилище, имеет следующий вид:

$$\frac{d(Mx)}{dt} + \alpha x \cdot \frac{dM}{dt} = x_0 W_{жс}, \quad (2.1)$$

где x – текущая концентрация жидкости в момент времени t (концентрации во всех случаях задаются по кислороду);

M – текущее количество жидкости в емкости в момент времени t ;

x_0 – исходная концентрация жидкого азота, заполняющего емкость и доливаемого в нее;

$w_{ж}$ – количество доливаемой в единицу времени жидкости;

$\frac{dM}{dt} = w_n$ – количество пара, отводимого из емкости в единицу времени;

α – константа фазового равновесия, являющаяся при данном давлении функцией концентрации смеси.

Рассматривается два предельных случая. Для одного предельного случая (когда $\alpha = \text{const}$ и осуществляется непрерывная подпитка для сохранения постоянного уровня жидкости в емкости, $w_{ж} = w_n = w$) уравнение (2.1) принимает вид

$$x = x_0 \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot e^{-\alpha \frac{t_x}{\tau}} \right), \quad (2.2)$$

где $\tau = \frac{M_0}{w_{ж}}$ – время, в течение которого обновляется содержащееся в емкости количество жидкости M_0 ;

t_x – длительность хранения.

Как видно из уравнения (2.2), при $t_x \gg \tau$ концентрация кислорода в жидкости достигает максимального значения: $x_{max} \approx \frac{x_0}{\alpha}$

При $x_0 \leq 3\% \text{O}_2$ для азотно-кислородной смеси при $p = 0,1$ МПа $\alpha \approx 0,3$, т.е. $x_{max} \leq 10\% \text{O}_2$.

Для второго предельного случая, когда подпитка вовсе не производится, т.е. происходит фракционированное испарение жидкости, уравнение (2.1) записывается так

$$x = x_0 B^{\alpha - 1} \quad (2.3)$$

где $B = \frac{M}{M_0}$, а $(1 - B)$ – степень испарения жидкости.

На рисунке 11 представлены результаты расчета по уравнению (2.3). Из графика видно, что при $x_0 = 3\% \text{O}_2$ взрывоопасная концентрация по кислороду достигается после испарения 96% жидкости; при $x_0 = 10\% \text{O}_2$ такая концентрация достигается после испарения 78% жидкости. Практически при длительном хранении после испарения части жидкости емкость периодически подпитывается жидким азотом. Очевидно, что с каждой подпиткой до исходного количества испарение будет начинаться с более высокой концентрации жидкости по кислороду x_n , а значит, при одинаковой степени испарения после подпитки будет расти и конечная концентрация жидкости x_k . Следовательно, изменение концентрации жидкого азота в емкости будет носить более сложный характер, чем в рассмотренных предельных случаях.

На рисунке 12 схематически представлено изменение концентрации жидкого азота во времени при периодической подпитке емкости. Зависимость между начальной и конечной концентрацией жидкости после каждой подпитки, если B перед каждой i -ой подпиткой имеет одно и то же значение, определяется уравнениями:

$$x_{ni} = x_{k(i-1)}B + x_0(1-B) \quad (2.4)$$

$$x_{k(i-1)} = x_{ni}B^{\alpha-1} \quad (2.5)$$

Расчеты, выполненные с помощью уравнений (2.4) и (2.5), показывают, что при достаточном числе подпиток при испарении в равновесных условиях начальная x_n и конечная x_k концентрации между подпитками становятся практически постоянными, зависящими только от B .

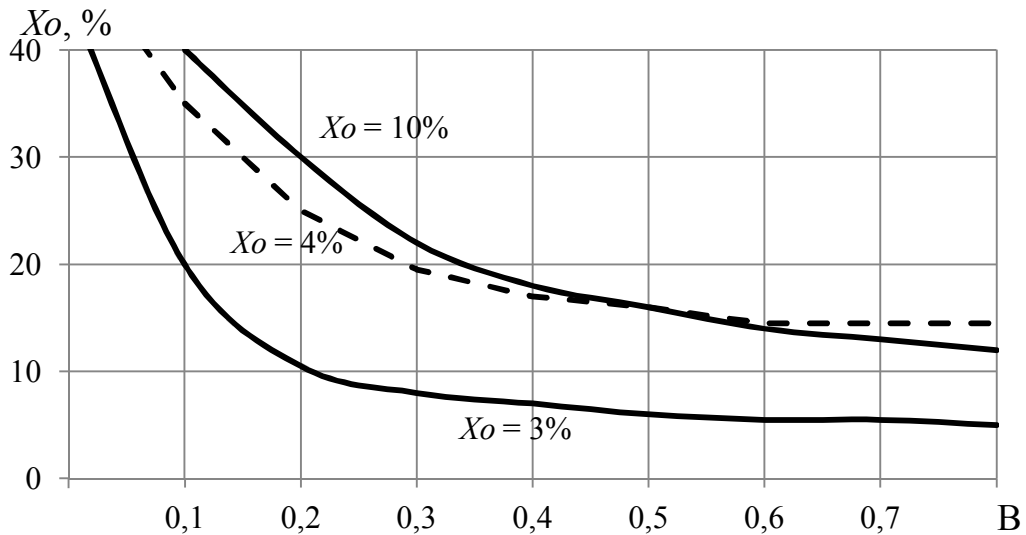


Рис.11 Зависимость концентрации кислорода в жидком азоте от B при различных значениях x_0 :

— — фракционное испарение;
 ---- — многократное испарение

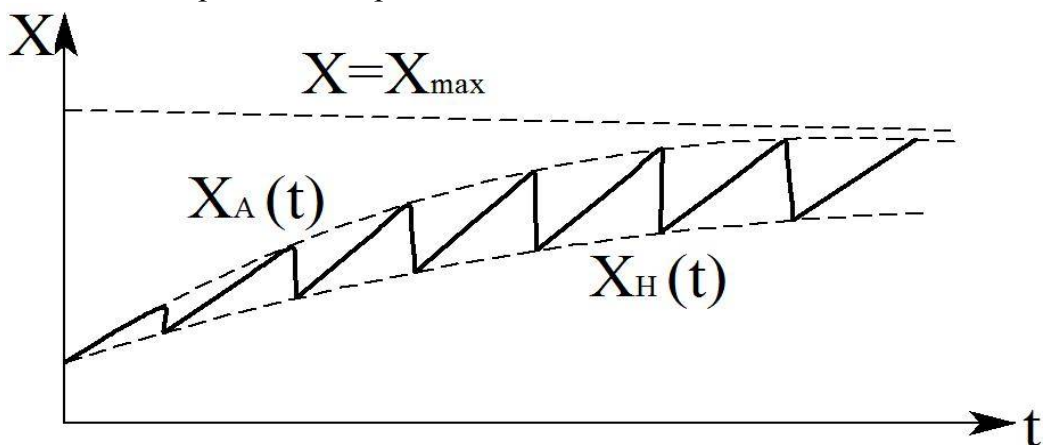


Рис.12 Характер изменения концентрации кислорода в жидком азоте по времени при его испарении с периодической подпиткой

Результаты расчета предельных значений конечной концентрации жидкости, достигаемой после 10-25 подпиток, для степени испарения $(1-V)$ от 0,3 до 0,95 при начальной концентрации жидкости $x_0 = 4\% \text{ O}_2$ показаны пунктирной кривой на рисунке 11. При этих условиях, как видно из рисунка, предельная конечная концентрация перед подпиткой составляет от 15 до 52% O_2 .

Опасная концентрация $x_k=30\%$ имеет место, начиная с величины $(1 - V) = 0,85$.

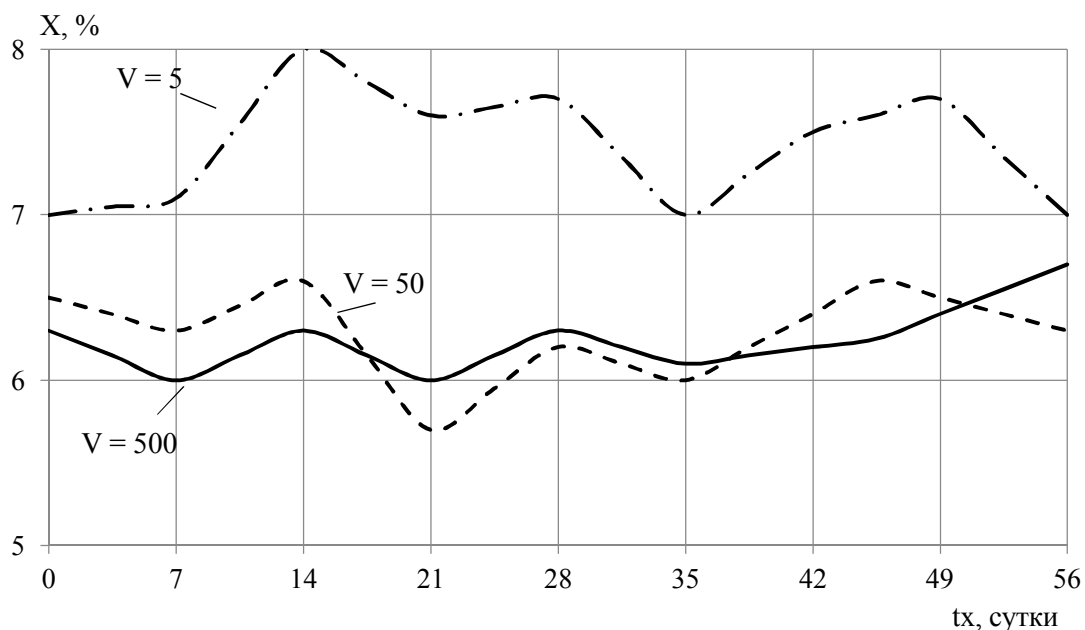


Рис. 13. Зависимость концентрации кислорода в жидком азоте от длительности его хранения в сосудах различной емкости

Результаты опытной проверки на 25 хранилищах разной емкости полученных авторами [26] зависимостей показаны на рисунке 13. Подпитка емкостей производилась раз в неделю при степени испарения жидкости $(1-V) = 0,15-0,20$. Жидкий азот, использованный для подпитки емкостей, имел концентрацию от 3,5 до 5,1% O_2 . Как видно из рисунка 13, ни в одной из емкостей концентрация жидкого азота по кислороду не поднималась выше 8%, т.е. была меньше расчетной при $(1-V) = 0,2-0,3$ (рис. 11). Наиболее высокое содержание кислорода было в сосудах малой емкости (5–20 л), в которых процесс был ближе к равновесному. В более крупных сосудах из-за перегрева паровой фазы вследствие повышенного притока тепла по горловине процесс испарения происходит в условиях, сильно отклоняющихся от равновесных. При этом в паре содержится заметно больше высококипящего компонента O_2 , чем в паре, равновесном жидкости. Поэтому обогащение жидкости кислородом происходит менее интенсивно и предельное содержание кислорода в жидкости будет меньше, чем в теоретическом случае при равновесном течении

процесса. Таким образом, при режиме с испарением перед подпиткой менее 20% жидкости концентрация кислорода в жидком азоте далека от опасной и при длительном хранении практически не увеличивается.

Результаты исследования изменения концентрации жидкого азота в криогенных хранилищах биопродуктов могут быть использованы для определения концентрации жидкого азота при его длительном хранении. Они могут быть использованы для оценки изменения концентрации при длительном хранении других жидких криогенных продуктов. Представляет практический интерес характер изменения концентрации жидкости при периодической подпитке емкостей в период хранения.

2.3 Испарение жидкого водорода вследствие орто-параконверсии

При хранении и транспортировании жидкого водорода большое значение имеет его орто-парасостав.

Водород H_2 и его изотопы дейтерий D_2 и тритий T_2 могут существовать в двух молекулярных модификациях, что обусловлено различием направления ядерных спинов в молекуле. Ортомодификация водорода соответствует одинаковым направлениям вращения обоих протонов в молекуле (спины параллельны), а парамодификация – противоположным направлениям вращения протонов (спины антипараллельны).

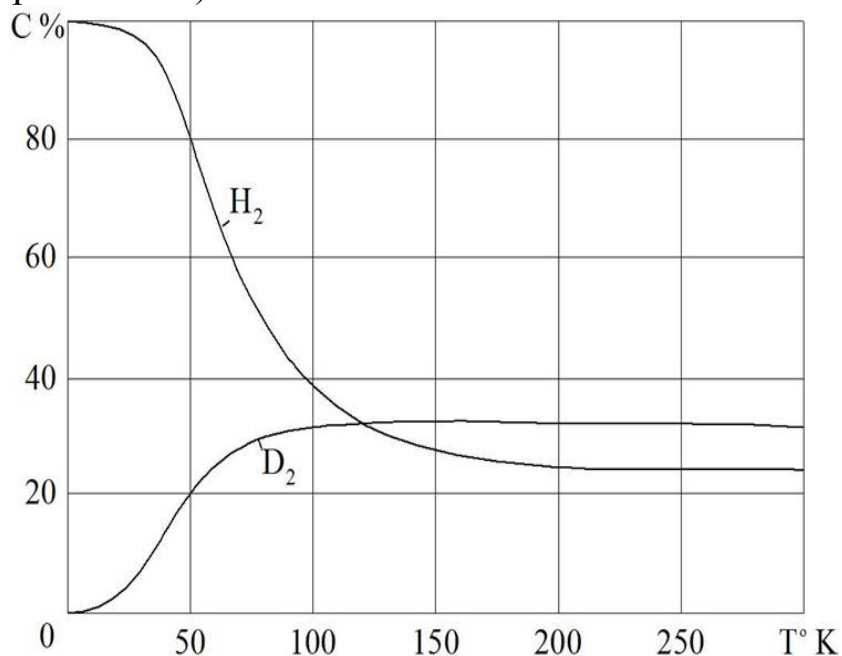


Рис. 14 Зависимость равновесной концентрации $p-H_2$ и $p-D_2$ от температуры

В обычных состояниях водород представляет собой смесь этих двух модификаций. Равновесный состав смеси является функцией температуры. На рисунке 14 показана эта зависимость для водорода

протия и дейтерия. При температуре окружающей среды и более высоких температурах равновесный орто-пара состав водорода соответствует 25% пара- $p\text{-H}_2$ и 75% ортомодификации $o\text{-H}_2$. Водород такого состава имеет название нормальный водород. С понижением температуры равновесная концентрация параводорода в смеси повышается и при температуре кипения жидкого водорода под атмосферным давлением (20,4 К) равновесный состав смеси соответствует содержанию параводорода 99,79%, т.е. практически чистому параводороду. Для дейтерия равновесный состав при высоких температурах соответствует примерно 67% $o\text{-D}_2$ и 33% $p\text{-D}_2$. При температуре 20,4 К равновесный состав соответствует концентрации $o\text{-D}_2$ в смеси, равной 98%.

При ожижении газообразного водорода получается жидкий водород нормального состава (25% $o\text{-H}_2$ и 75% $p\text{-H}_2$), если с помощью катализатора непосредственно в ожижителе не организована орто-параконверсия. Из вышесказанного следует, что орто-парасостав жидкого нормального водорода далек от равновесного. В связи с этим происходит самопроизвольный орто-парапереход (конверсия) жидкого водорода в направлении достижения равновесного состава, который сопровождается выделением теплоты. Теплота полного перехода жидкого нормального водорода в параводород или теплота конверсии составляет 525 кДж/кг, что превышает теплоту парообразования жидкого водорода, равную при 0,1 МПа 455 кДж/кг. В связи с этим при хранении жидкого нормального водорода в емкости жидкость вследствие самопроизвольной орто-параконверсии может полностью испариться даже при идеальной тепловой изоляции емкости.

На рисунке 15 [2] приведено изменение концентрации параводорода и относительного количества M/M_0 остающейся жидкости в процессе самопроизвольной орто-параконверсии как функции времени хранения залитого в емкость жидкого нормального водорода при отсутствии теплопритоков из окружающей среды (идеальный случай). Скорость ортопараперехода в начальный период сравнительно высока, а затем замедляется. В связи с этим также изменяется и темп испарения жидкости. За первые 24 часа испаряется около 20%, за 100 ч – около 42%, а за 400 ч – около 60% жидкости.

Из изложенного следует, что длительное время можно хранить только жидкий параводород. Поэтому орто-параконверсию надо производить в самом ожижителе, ускоряя ее с помощью катализаторов и отводя выделяющуюся теплоту конверсии. При этом производительность водородного ожижителя падает примерно на 1/3 по

сравнению с производительностью при получении жидкого водорода нормального состава.

$$\frac{1}{M_0} \cdot \frac{(p-H_2)\%}{(O-H_2)\%}$$

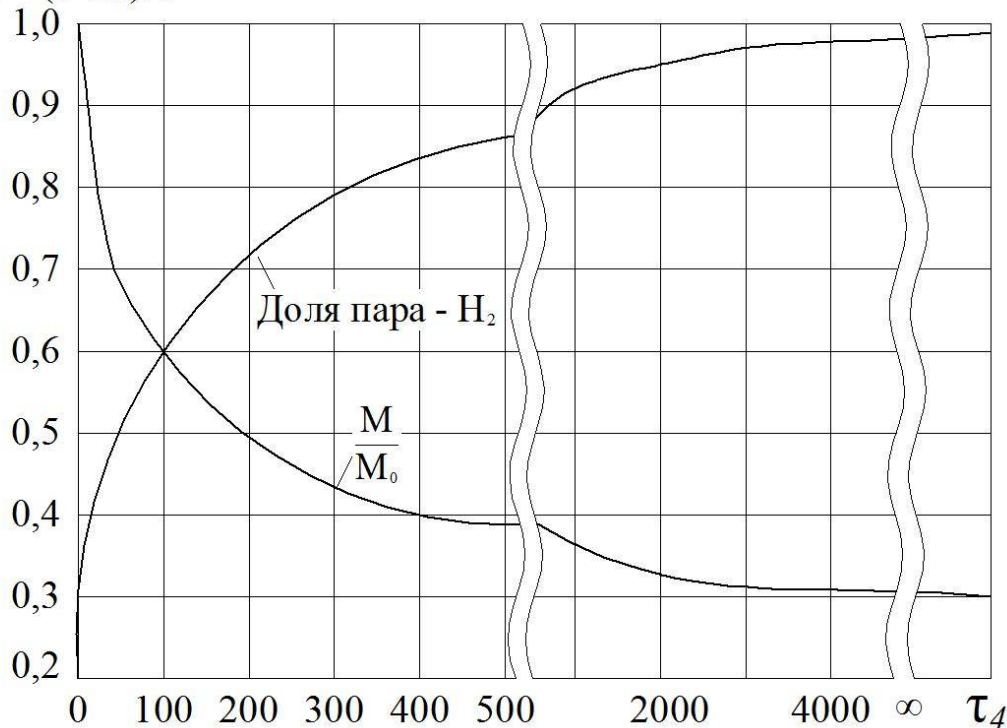


Рис.15 Зависимость относительного количества M/M_0 остающейся в процессе самопроизвольной орто-параконверсии жидкости и ее состава от времени хранения жидкого нормального водорода

В схемах водородных ожижителей обычно предусматривается возможность получения жидкого нормального водорода и жидкого параводорода. Жидкий параводород получают в том случае, если он используется не сразу, а должен храниться или транспортироваться. Следует иметь в виду, что в этом случае нет необходимости получать высококонцентрированный жидкий параводород. Достаточно получить жидкость, содержащую 90 - 95% параводорода. Ее потери при хранении будут незначительными.

В случае же использования жидкого водорода непосредственно после получения или через короткое время после этого следует в ожижителе получать жидкий водород нормального состава.

2.4. Хранение жидких криогенных продуктов при пониженном давлении.

Хранение жидких криогенных продуктов без потерь

Для снижения потерь жидких криогенных продуктов в емкостях при длительном хранении и транспортировании на дальние расстояния можно использовать метод вакуумирования [14,21,38]. При

вакуумировании емкости (если не учитывать приток тепла из окружающей среды в период вакуумирования) за счет запаса теплоты самой жидкости образуется пар, вследствие чего температура последней снижается. Чтобы жидкость была насыщенной во всей массе при достигнутом остаточном давлении пара над ее зеркалом, необходимо процесс вакуумирования производить в несколько приемов и в сравнительно длительное время.

Например, при вакуумировании цистерны жидкого кислорода до абсолютного давления (0,025 МПа) температура насыщенной жидкости снижается примерно на 10 К по сравнению с ее равновесной температурой при атмосферном давлении. В этом случае приток тепла через изоляционное ограждение из окружающей среды при дальнейшем хранении и транспортировании практически приведет только к повышению температуры жидкости.

Количество же испарившейся жидкости в связи с повышением давления равновесного ей пара в сравнительно небольшом паровом объеме над зеркалом жидкости будет пренебрежимо мало. В процессе транспортирования и хранения, пока давление пара с повышением температуры жидкости в емкости не повысится до рабочего (допустимого), потери криогенного продукта исключены. Следовательно, в течение известного времени можно хранить и транспортировать жидкий криогенный продукт без потерь. На рисунке 16 изображена принципиальная схема опытной установки для охлаждения жидкости в цистерне с жидким кислородом методом вакуумирования [21].

Откачка паров из цистерны 1 осуществляется вакуум-насосом 3 после подогрева в аппарате 2. После вакуум-насоса газообразный кислород поступает в газгольдер 4. На рисунке 17 приведен график изменения давления в цистерне емкостью 1 м^3 [21] в процессе вакуумирования и после его окончания. Как видно из графика, продолжительность вакуумирования от 0,1 МПа до остаточного давления 0,025 МПа составила 5 ч. При этом температура жидкости снизилась примерно на 10 К. Расход энергии на привод вакуум-насоса согласно [21] составил 42 кВт·ч на 1000 кг жидкого кислорода, а количество испарившейся жидкости (приведенное к нормальным условиям) за весь период вакуумирования оказалось равным $53,5\text{ м}^3$. Повышение давления в цистерне до атмосферного по окончании вакуумирования длилось 18,5 ч. Цистерна была изолирована газонаполненной порошковой изоляцией-магнезией "Альба". В настоящее время цистерны с изоляцией такого типа промышленностью

не выпускаются, но в эксплуатации находится еще значительное количество таких емкостей [15].

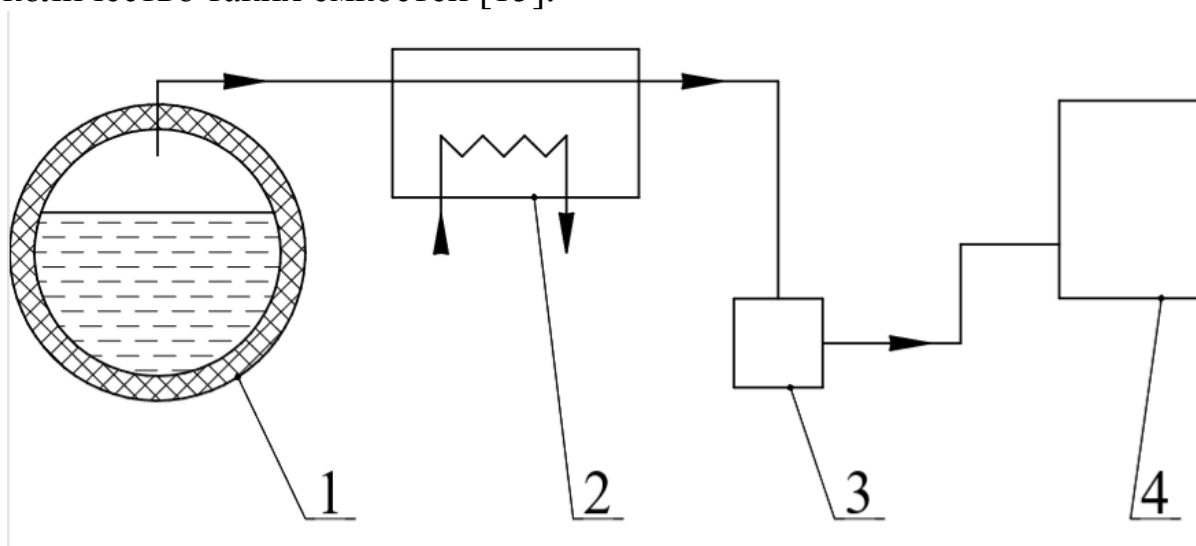


Рис. 16 Принципиальная схема опытной установки для вакуумирования емкости: 1 – цистерна, 2 – подогреватель, 3 – вакуумный насос, 4 – газгольдер

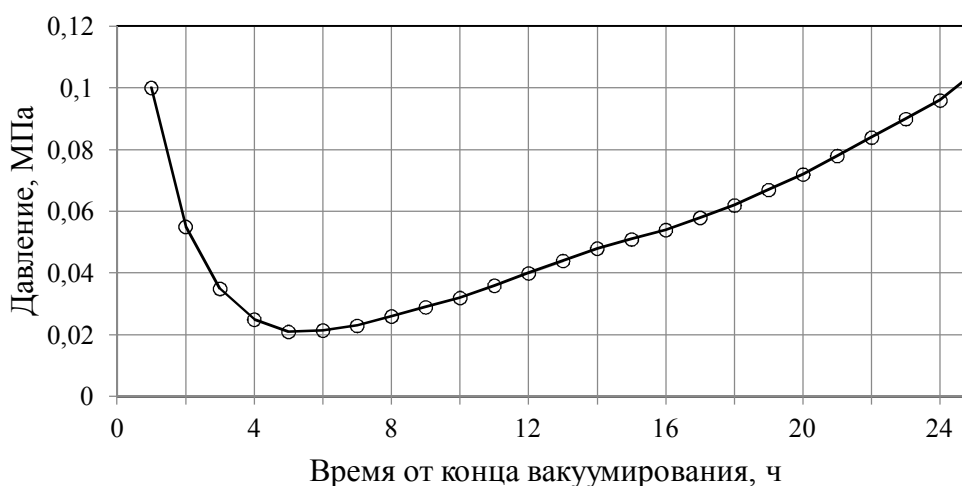


Рис. 17 График изменения давления в цистерне во времени

Для сравнения можно определить продолжительность бездренажного транспортирования жидкого кислорода в цистерне с вакуум-порошковой изоляцией примерно. Рабочее давление паров 0,2 МПа. Максимальное давление определяет температуру насыщения жидкости 97 К, т.е. на 7 К выше температуры насыщенной жидкости при давлении 0,1 МПа. Время транспортирования без потерь кислорода составит примерно 31 ч.

Цистерна ТРЖК-2уимеет гидравлический объем 1,155 м³, потери жидкого кислорода от испарения – 0,7 кг/час, т.е. теплоприток $q=150$ кДж/час. Время бездренажного хранения кислорода после предварительного вакуумирования цистерны определится из выражения:

$$\tau = \frac{G_{O_2} C_{ж} \Delta T_{ж}}{q} \quad (2.6)$$

где G_{O_2} – масса жидкого кислорода, заливаемого в емкость ($G_{O_2} = 1250$ кг);

$C_{ж}$ – средняя теплоемкость жидкости в процессе ее подогрева после вакуумирования ($C_{ж} = 1,67$ кДж/(кг·К));

$\Delta T_{ж}$ – изменение температуры жидкости в состоянии насыщения от уровня после вакуумирования ($T_{\text{вак}} \approx 80$ К) до уровня, соответствующего рабочему давлению в цистерне 0,2 МПа, $T_p \approx 97$ К.

$$\tau = \frac{1250 * 1,67 * (97 - 80)}{150} \approx 236 \text{ ч.}$$

Время бездренажного хранения кислорода 7 с лишним раз больше, чем для емкости, изолированной порошкообразной газонаполненной магнезией. Метод вакуумирования можно использовать для снижения потерь при длительном хранении и транспортировании на дальние расстояния жидкого водорода в цистернах с вакуум-порошковой изоляцией [22].

При вакуумировании емкостей с жидким водородом и другими жидкими криогенными продуктами можно снизить температуру до тройной точки и получить смесь "жидкость + твердое тело".

При хранении жидкого фтора, вследствие его высокой активности и токсичности, нельзя допускать испарение жидкости под действием теплопритоков из окружающей среды, поэтому внутренний сосуд емкости с жидким фтором окружен концентрической оболочкой с жидким азотом. Азотную оболочку защищает вакуумно-порошковая изоляция. Проникающее извне тепло полностью поглощается жидким азотом. Образующиеся при этом пары азота отводятся в атмосферу. Эффективная тепловая изоляция и достаточный объем азотной ванны позволяют осуществлять хранение жидкого фтора в течение нескольких недель без добавления жидкого азота в азотную ванну [23].

При хранении и транспортировании жидких криогенных продуктов, таких, как O_2 , N_2 , H_2 экономичнее допускать небольшие потери жидкости от испарения, не усложняя систему.

Если же речь идет о хранении в сжиженном состоянии ценных продуктов, аргона или дейтерия, можно исключить потери от испарения с помощью рефрижератора. Отвод теплоты обеспечивают с помощью обратной конденсации паров криопродукта или криостатирования жидкости.

На рисунке 18а приведена принципиальная схема обратной конденсации паров криогенного продукта с помощью рефрижераторной

машины, основанная на использовании рефрижераторного цикла с одной дроссельной ступенью охлаждения. В качестве рабочего тела цикла используется часть криогенного продукта, содержащегося в емкости. Из парового пространства емкости 1 пар отсасывается компрессором 2 через регенеративный теплообменник 3. В последнем пар подогревается до температуры, близкой к температуре окружающей среды, за счет охлаждения сжатого в компрессоре 2 до высокого давления потока. Охлажденный в регенеративном теплообменнике 3 сжатый газ дросселируется в дросселе 4 до давления в емкости. При этом часть его выпадает в жидком виде, компенсируя испарившуюся часть жидкости.

Рефрижераторная машина работает периодически и включается при повышении давления пара в емкости до заданного уровня. Когда давление в емкости понизится до заданного уровня, компрессор автоматически останавливается. Теплота конденсации в два раза меньше теплоты ожижения криопродукта, отнимаемое в рефрижераторном цикле от ожижаемого криогенного продукта. В связи с этим расход энергии на переконденсацию пара значительно ниже расхода энергии на ожижение криогенного газа. Недостатком описанного метода переконденсации пара является то, что в компрессоре происходит загрязнение газа, вследствие чего загрязняется и жидкий криогенный продукт, находящийся в емкости.

Этот недостаток устранен в схеме, изображенной на рисунке 18б. Здесь в качестве рабочего тела рефрижераторного цикла используется газ с более низкой нормальной температурой кипения, чем ожижаемый продукт. Он циркулирует в замкнутом кольце и не приходит в непосредственный контакт с хранящимся в емкости криогенным продуктом. Холодопроизводительность цикла используется в конденсаторе, установленном в паровом пространстве емкости. В его трубках кипит (или подогревается) рабочее тело рефрижераторного цикла, а на внешней поверхности трубок конденсируется пар, получившийся из-за испарения жидкого криогенного продукта, хранящегося в емкости.

Недостатком этой схемы является усложнение, связанное с наличием вспомогательного газа. Переконденсация с помощью дроссельного рефрижераторного цикла по схемам, изображенным на рисунке 18, возможна только при использовании рабочих тел с инверсионной температурой выше температуры окружающей среды, т.е. азота, кислорода, аргона, воздуха и др. Такие циклы уже нельзя использовать при обратной конденсации водорода и неона, имеющих

температура инверсия значительно ниже температуры окружающей среды.

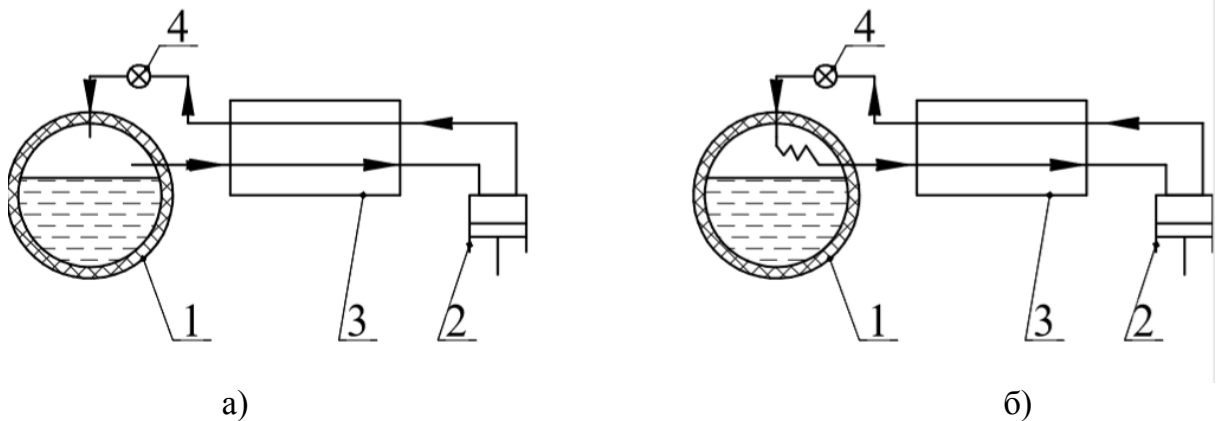


Рис.18 Принципиальные схемы устройства для компенсации потерь жидкости с помощью рефрижераторного дроссельного цикла

На рисунке 19 показана принципиальная схема водородной цистерны с рефрижераторной машиной для исключения потерь жидкости от испарения. Рефрижераторный цикл имеет две ступени охлаждения – внешнюю и дроссельную. Пар из емкости 1 подогревается в теплообменнике водородной зоны 5, затем в теплообменнике азотной зоны 3. При температуре, близкой к температуре окружающей среды, газообразный водород поступает в компрессор 2, где сжимается до высокого давления и охлаждается в теплообменнике 3, отдавая тепло водороду низкого давления и газообразному азоту, затем охлаждается в ванне с жидким азотом 4 за счет кипения последнего и в теплообменнике 5, подогревая водород низкого давления. Затем холодный водород высокого давления дросселируется до давления в цистерне. Выпавшая при этом часть водорода в жидком виде компенсирует потери жидкости вследствие испарения.

Эта схема по своему действию аналогична схеме, представленной на рисунке 18а. Она обладает теми же недостатками, что и последняя. Они устранены в схеме, представленной на рисунке 20. Рефрижераторный цикл включает две детандерные ступени охлаждения. Рабочим телом цикла является гелий. Гелий сжимается в компрессоре 2 при температуре окружающей среды и охлаждается в теплообменнике 3. После этого от сжатого гелия отделяется часть на детандер 4, где она расширяется до низкого давления. Остальное количество сжатого гелия продолжает охлаждаться в теплообменниках 5 и 6. Затем сжатый гелий расширяется в детандере 7 и при низкой температуре (ниже температуры конденсации паров водорода в емкости) поступает в конденсатор 8, где подогревается, отнимая тепло от конденсирующихся паров водорода. Затем гелий низкого давления

подогревается в регенеративном теплообменнике 6, отводя тепло от сжатого гелия, и соединяется с потоком гелия после детандера 4. Суммарный поток гелия низкого давления последовательно подогревается в регенеративных теплообменниках 5 и 6 за счет тепла сжатого гелия до температуры, близкой к температуре окружающей среды. Здесь, как и в схеме на рисунке 18б, рабочее тело рефрижераторного цикла отводит тепло от паров водорода через стенку. Жидкий водород в цистерне не загрязняется, как показано в схеме, приведенной на рисунке 19. Как видно, для переконденсации паров водорода уже необходимо использовать рефрижераторные циклы с двумя ступенями охлаждения.

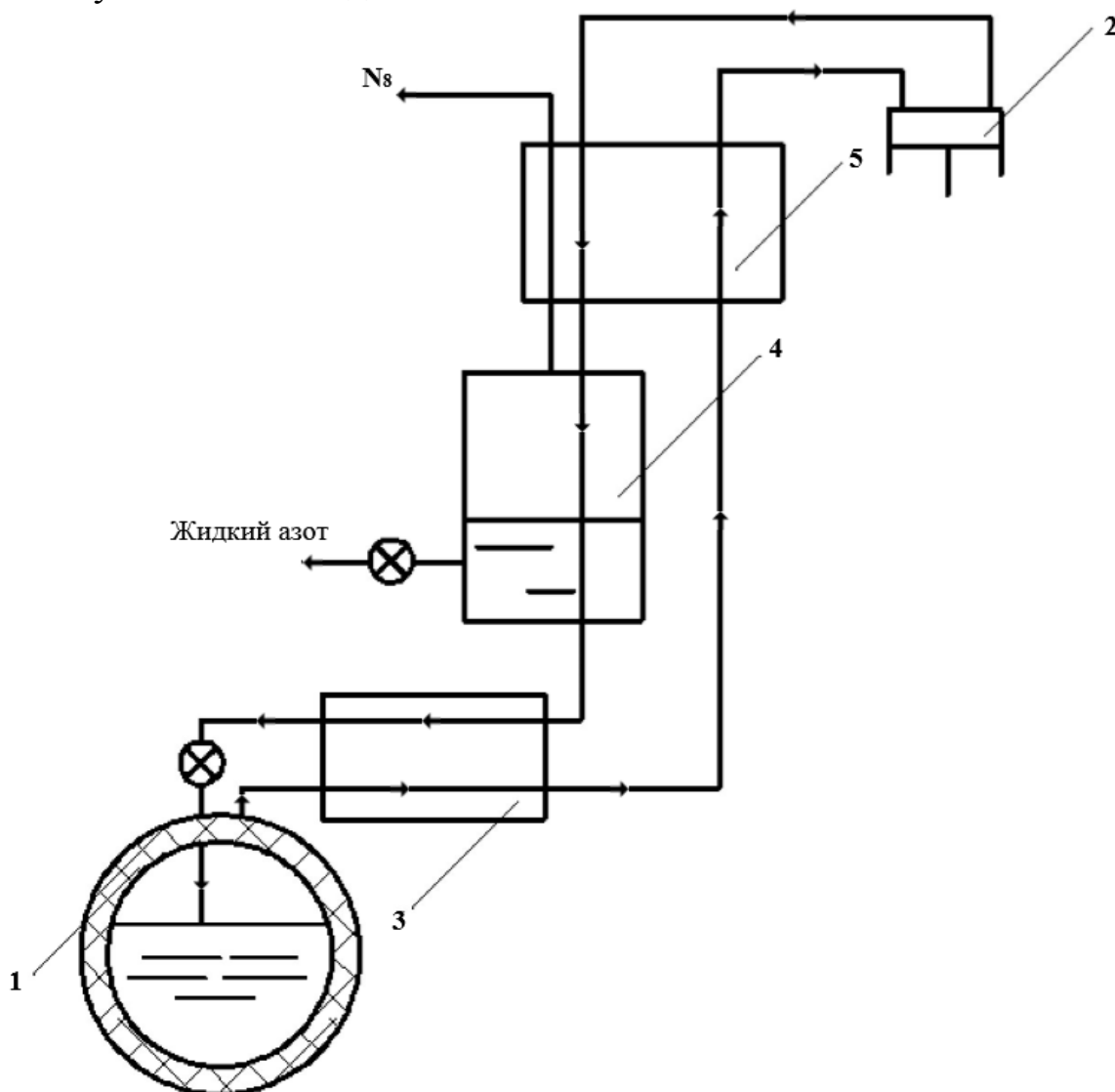


Рис. 19. Принципиальная схема хранения жидкого водорода без потерь:
 1 – водородная емкость; 2 – компрессор; 3 – теплообменник азотной ванны;
 4 – ванна с жидким азотом; 5 – теплообменник водородной зоны

Снижение потерь жидкости путем криостатирования ее в емкости используется при хранении жидкого фтора. Там стенки внутреннего сосуда с жидким фтором охлаждаются жидким азотом. Это

полностью исключает приток тепла к жидкому фтору и его испарение. Криостатирования жидкости можно добиться, если в жидкостном пространстве емкости разместить змеевик, через который циркулирует теплоноситель, который термостатирует жидкость и предотвращает ее испарение.

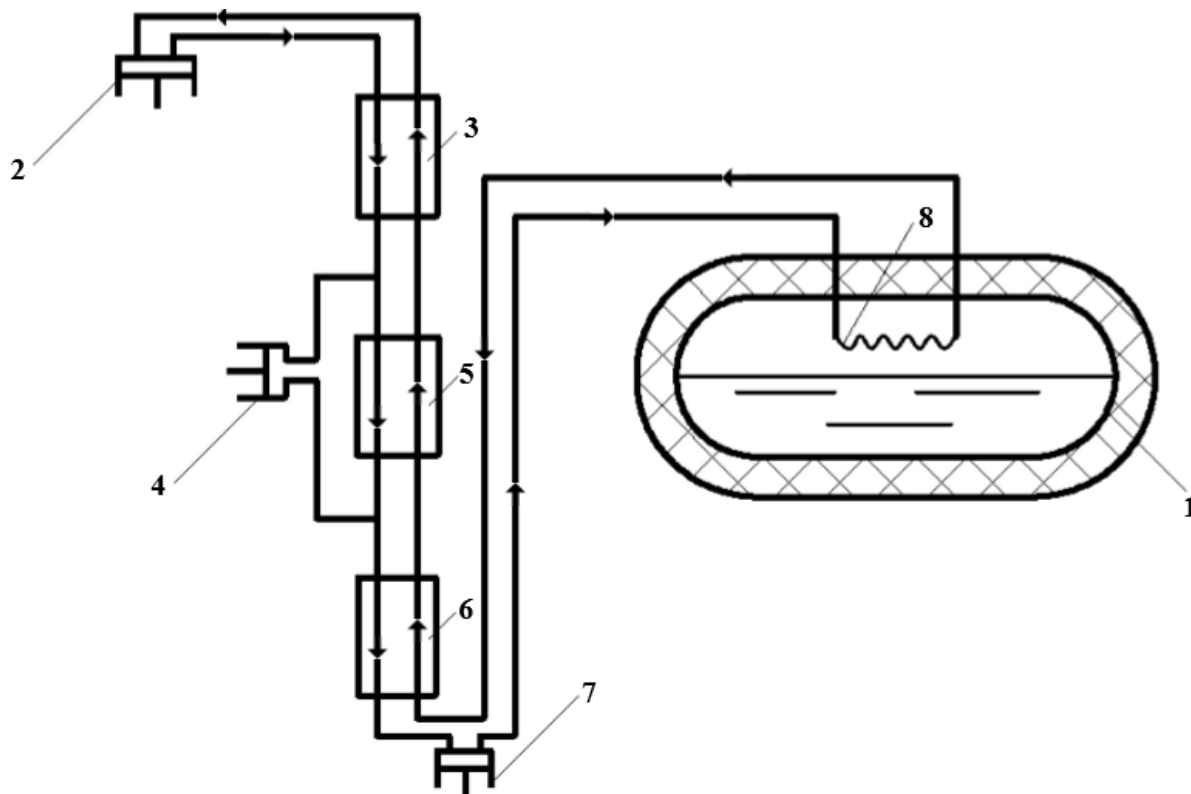


Рис. 20. Принципиальная схема хранения жидкого водорода с компенсацией теплопритоков извне гелиевым рефрижераторным циклом:

- 1 – цистерна, 2 – компрессор, 3 – первый теплообменник, 4 – первый детандер, 5 – второй теплообменник; 6 – третий теплообменник, 7 – второй детандер, 8 – конденсатор

2.5 Хранение и транспортирование жидких криогенных продуктов в шугообразном состоянии

В настоящее время одним из перспективных направлений криогенной техники является использование криогенных продуктов в шугообразном состоянии. Шугообразное состояние (шуга) представляет собой смесь твердой и жидкой (охлажденной до тройной точки) фаз. Ранее считали, что шуга – это любая смесь жидкой и твердой фазы, не зависящая от формы и размеров кристаллов и их количества в жидкости. Однако в последние года выдвинуты четкие эксплуатационные требования к шугообразным веществам: например, способность перекачки их по трубам малого диаметра. В связи со сказанным в настоящее время в криогенной технике под шугой понимают смесь жидкой и твердой мелкодисперсной фазы, однородной

по размерам и форме, не склонной к агломерации и пригодной к транспортированию по трубам.

Процесс охлаждения криогенных жидкостей до шугообразного состояния удобно проследить по $T-s$ диаграмме (рис. 21).

Состояние жидкости, хранимой при атмосферном давлении, соответствует точке М. Процесс охлаждения пойдет по пограничной кривой КВ с понижением температуры и давления. Закончится процесс охлаждения жидкости в точке В при температуре и давлении тройной точки ($T_{тр}, p_{тр}$). Отвод теплоты от жидкости вызовет появление твердой фазы, и процесс пойдет по линии ВА при постоянных температуре $T_{тр}$ и давлении $p_{тр}$. В зависимости от количества получаемой твердой фазы процесс закончится в той или иной точке, лежащей на прямой АВ. Точка А соответствует полному затвердеванию жидкости.

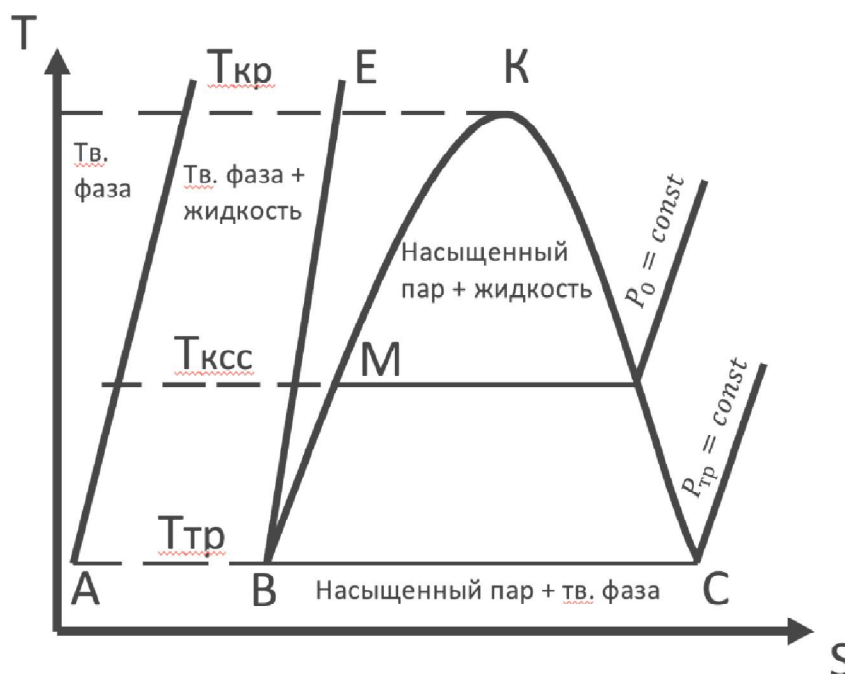


Рис. 21 Процесс шугообразования в $T-s$ диаграмме

Основным преимуществом хранения криогенных продуктов в шугообразном состоянии является увеличение длительности хранения без потерь на испарение за счет поглощения теплопритоков вплоть до расплавления всей твердой фазы. В дальнейшем теплопритоки извне без газосброса приведут к повышению температуры жидкости и давления в емкости. Хранение будет происходить без потерь продукта вплоть до увеличения давления в емкости до предельно допустимого. Другим заметным преимуществом шугообразного состояния является увеличение массы криогенного продукта, которое вмещает емкость в случае, если обеспечивается сохранение шуги в процессе хранения.

В настоящее время оптимальными являются два способа получения шуги из жидких криогенных продуктов.

Первый из них заключается в понижении давления над зеркалом жидкости в емкости с помощью вакуумных систем [27,28,39]. По мере откачки пара из емкости часть жидкости испаряется. Пока давление паров не понизится до давления, соответствующего давлению в тройной точке (при этом температура жидкости понизится до $T_{тр}$). Далее процесс происходит при постоянных значениях давления $p_{тр}$ и температуры $T_{тр}$. Испарение жидкости сопровождается переходом жидкости в твердое состояние. Образуется шуга.

После появления твердой пленки на зеркале охлаждаемой жидкости, клапан откачки прикрывают, а давление в сосуде повышают до уровня на 650 Па превышающего $p_{тр.m}$. Из-за этого корка дробится на мелкие агломераты кристаллов и опускается на дно. При повторении процесса повышения давления с частотой 10 цикл/мин образуется мелкодисперсная смесь жидкости и твердых частиц размером 1–3 мм. Этот способ нашел применение в промышленных установках [28,30].

Другим эффективным методом получения шуги, отличающейся более однородной и мелкодисперсной фракцией твердой фазы, является метод впрыска жидкости в вакуумную камеру через сопла или форсунки с последующей добавкой жидкой фазы [29,30].

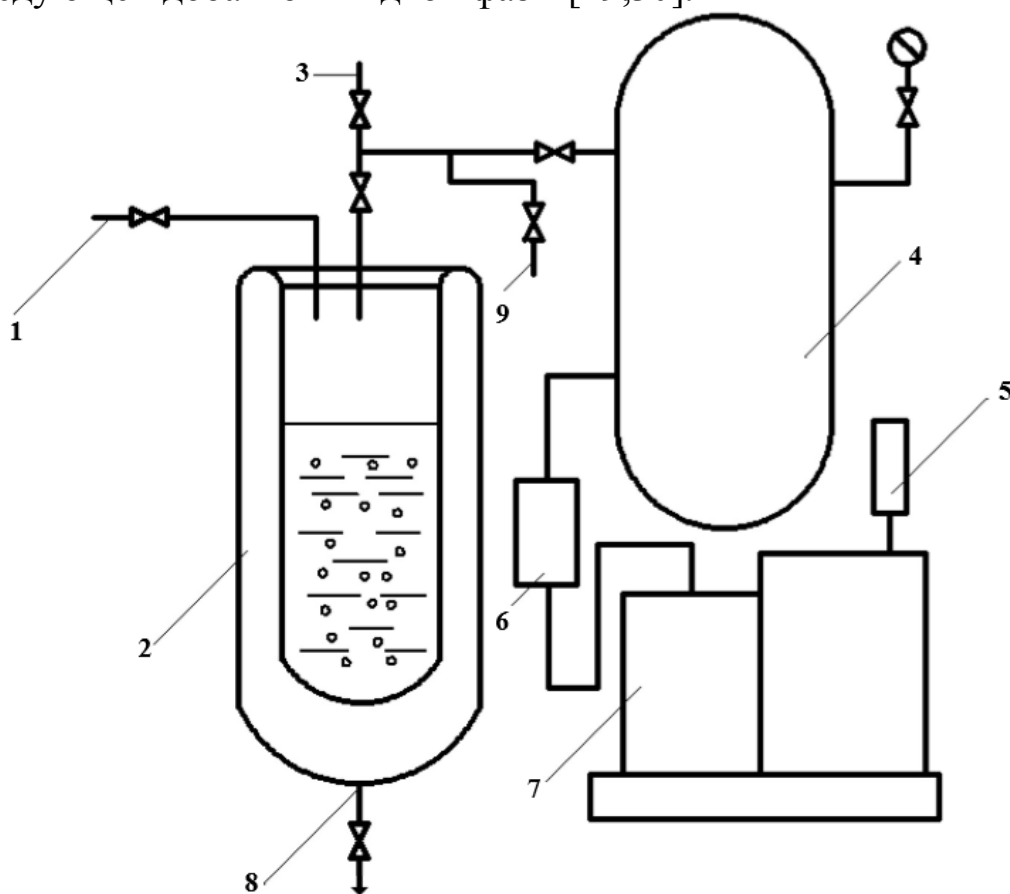


Рис.22 Простейшая схема установки для получения шуги:
 1 – линия заправки; 2 – сосуд Дьюара; 3 – линия наддува гелием;
 4 – вакуумный ресивер; 5 – датчик вакуума; 6 – криоловушка; 7 – вакуумные насос;
 8 – сливная линия; 9 – газосброс

Существуют и методы получения смеси твердой фазы с жидкостью за счет внешнего (или внутреннего) охлаждения, барботажный метод. Однако они не удовлетворяют требованиям дисперсности и однородности твердой фракции, технологически сложны и неэкономичны [29,30,31].

Одной из важных характеристик шуги является содержание твердой фазы в жидкости, т.е. концентрация кристаллов льда в шуге. По мере хранения шуги, под действием поверхностно-активных сил происходит изменение конфигурации и структуры твердых частиц [28,30], называемое "старение" шуги. Достигается максимально возможная концентрация твердой фазы в жидкости, что соответствует изменению плотности упаковки частиц за счет изменения их формы и размеров во времени.

Результаты многочисленных испытаний [28,30] показали, что концентрация твердой фазы свежеприготовленной шуги равна 30–35%. Конечная концентрация "состарившейся" (стабилизированной) шуги составляет 60÷65%.

На рисунке 23 представлена кривая процесса старения, характерная для многих криогенных жидкостей. Процесс стабилизации состояния твердой фазы заканчивается (практически) через 65–70 ч. Для нужд практики и систем хранения рекомендуется использовать шугу с концентрацией твердой фазы 50–60%.

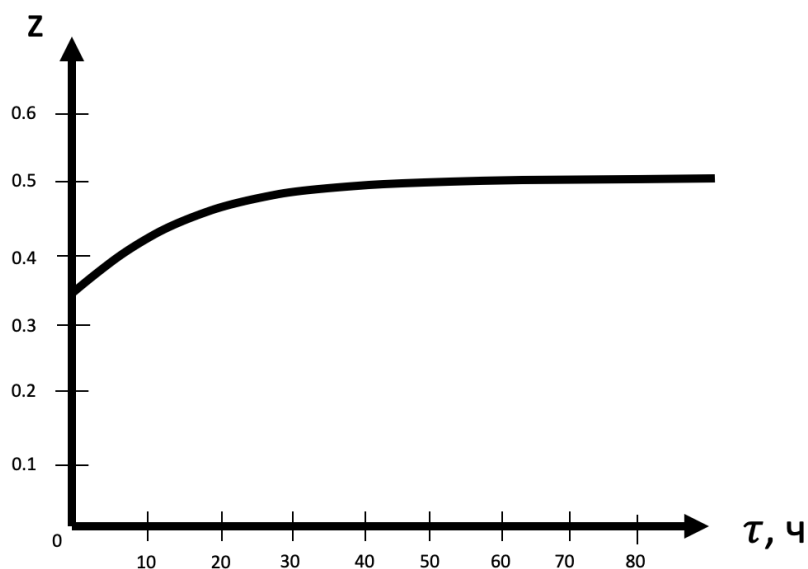


Рис. 23 Изменение концентрации твердой фазы в жидкости при «старении» шуги

Особо следует обратить внимание на одну особенность хранения шугообразных жидкостей. В статических условиях при теплоподводе возможно интенсивное температурное расслоение. Температура верхнего слоя жидкости может достигать температуры кипения, в то время как внизу существует твердая фаза. При этом растет давление в

емкости. При достижении величины $\rho_{раб}$ систему необходимо перемешивать используя струйный насос, кантование или механическое перемешивание.

При транспортировании по трубам частицы твердой фазы должны были бы под действием силы тяжести оседать на нижнюю стенку. Однако в действительности при определенных скоростях потока имеет место взвешивание частиц в потоке, т.е. существует корреляция между подъемной силой частицы и горизонтальной составляющей скорости потока.

Для перемещения частицы вдоль трубопровода скорость потока жидкости должна соответствовать зависимости:

$$c \geq v_s = \sqrt{\frac{2(\rho_m - \rho_{ж}) * \alpha}{\rho_{ж} * K_y}} \quad (2.7)$$

где α – приведенный размер частицы;

ρ_m и $\rho_{ж}$ – плотности соответственно твердой и жидкой фазы;

K_y – коэффициент пропорциональности для подъемной силы.

Данные по величинам α и K_y можно найти в специальной литературе, посвященной транспортированию двухфазных сред. Вышеприведенное уравнение характеризует скорость потока, меньше которой транспортирование частиц твердой фазы невозможно. При концентрации шуги 30–35% гидравлическое сопротивление при ее движении приближается к сопротивлению жидкости. При большей концентрации сопротивление возрастает.

Глава 3. ЭКСПЛУАТАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ ЖИДКИХ КРИОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ

3.1 Наполнение и опорожнение емкостей

Схемы основных коммуникаций криогенных емкостей и особенности их конструкций описаны в [1]. Порядок операций при наполнении и опорожнении типовых емкостей практически одинаков, подробно рассмотрен в учебном пособии Иванова В.И. [29]. Жидкость перемещается под действием избыточного давления паров. Исключение составляют только крупнотоннажные хранилища СПГ, в которых повысить давление технически невозможно, поэтому приходится перемещать за пределы хранилища СПГ при помощи центробежных насосов погружного типа.

3.2. Насосы для газификации и перекачки жидких криогенных продуктов

В криогенной технике используются два типа жидкостных насосов: поршневые и центробежные. Наиболее широкое распространение имеют поршневые насосы, так как использование центробежных насосов ограничивается производительностью и давлением нагнетания, они используются для перекачки больших количеств жидкости и развивают давление не более 2 МПа [10]. В связи с этим основное внимание будет уделено поршневым насосам.

Поршневые насосы предназначены для перекачки сравнительно небольших количеств жидкости (до 500 л/ч) и могут развивать конечное давление до 40 МПа (в отдельных случаях, по данным [10], до 100 МПа).

В зависимости от конструкции и назначения насосы могут иметь щелевое или сальниковое уплотнение, с вертикальное или горизонтальное расположение цилиндров.

Насосы, работающие на насыщенной жидкости, выпускаются обычно в комплекте с испарителями и используются вместо теплых и холодных газификаторов. В этих случаях насос забирает из хранилища жидкий криогенный продукт в состоянии насыщения, сжимает его до требуемого давления и перекачивает в испаритель, а полученный газообразный продукт поступает в баллоны или подается в сеть потребителя (с давлением до 1,5 МПа).

При использовании насосов в установках разделения воздуха жидкость подается в насос в ненасыщенном состоянии, которое достигается за счет понижения температуры жидкости ниже температуры насыщения. Для этого обычно используют холодный газообразный азот низкого давления. Необходимость в охлаждении жидкости связана с

тем, что при работе насоса (в момент отхода плунжера от крайнего мертвого положения) давление в цилиндре насоса понижается, что приводит к вскипанию насыщенной жидкости. Образующиеся пары препятствуют равномерной подаче жидкости после сжатия, вызывают перебои в работе.

Сложной проблемой является уплотнение плунжера насоса при его движении в цилиндре. Сжимаемая или перекачиваемая жидкость имеет очень низкую температуру и малую вязкость, поэтому использование смазочных масел и поршневых колец невозможно.

При щелевом варианте уплотнения плунжера, между плунжером и цилиндром имеется длинная кольцевая щель. Уплотнение эффективно лишь шириной менее 0,01 мм, так как в противном случае появляется опасность "закусывания" плунжера во втулке. При щелевом уплотнении роль смазки выполняет перекачиваемая жидкость. Ввиду ее малой вязкости жидкостные насосы работают на полусухом трении. Теплота трения отводится перекачиваемой жидкостью.

При сальниковом уплотнении используются материалы типа чешуйчатого графита, на поверхности которого при контакте с кислородом образуется окисная пленка, выполняющая роль смазки. В связи с этим такое уплотнение применимо только для кислородных насосов.

При работе на жидком аргоне в жидкостных насосах с сальниковым уплотнением для уплотнения пары плунжер-цилиндр и внешнего сальника используют кожаные "воротники" (двойная чашечная манжета) или "полуворотники" (ёлочная манжета) [19]. Воротники и полуворотники изготавливаются из технического или хромового чепрака (специальной конской кожи) или в крайнем случае из другой обезжиренной сыромятной кожи, пропитанной парафином. Подобные манжеты превосходят по своей работоспособности графит и могут работать без замены 2000–3000 ч. Коэффициент подачи насосов жидкого аргона с такими уплотнениями равен 0,7–0,8. В случае использования щелевого уплотнения при перекачке жидкого аргона коэффициент подачи насоса равен 0,3–0,6. Он зависит от степени износа пары плунжер - цилиндр и величины конечного давления.

Использование графита в качестве уплотнения приводит к возможности попадания кусочков графита в клапаны и в перекачиваемую жидкость. Для улавливания графита после насоса ставится фильтр. Этих недостатков не имеют насосы с уплотнениями из чепрака.

Опыт эксплуатации насосов для жидкого аргона на заводе "Лентех-газ" показал, что перспективными являются также уплотнения

из материалов с фторопластовыми наполнителями типа АФГ-80-ВС и АФГМ [19].

Конструктивные особенности насосов различных типов достаточно подробно описаны в [15].

В газификационных установках могут быть использованы насосы погружного и непогружного типа.

В зависимости от давления нагнетания непогружные насосы могут быть одноступенчатыми (до 16,5 МПа) или двухступенчатыми (от 16,5 до 40 МПа). Схема двухступенчатого непогружного насоса, рассчитанного на конечное давление 42 МПа, показана на рисунке 24 [15].

Первая ступень (расположена на рисунке с правой стороны) играет вспомогательную роль. Жидкий криогенный продукт под небольшим избыточным давлением /~0,05 МПа/, препятствующим вскипанию при всасывании во II ступень, поступает в бачок поплавкового клапана 12, затем в рубашку цилиндра I ступени и далее через заливочные окна – в рабочую полость. Уровень жидкости в бачке и в рубашке поддерживается с помощью поплавка II (при недостатке уровня открывается клапан и давление над поверхностью жидкости падает, что приводит к увеличению расхода поступающей жидкости) таким образом, чтобы окна цилиндра I ступени постоянно работали "под заливом". Из первой ступени жидкость с давлением 5-6 МПа через нагнетательный клапан 10 подается через всасывающий клапан 13 во вторую ступень, которая обеспечивает требуемое давление нагнетания и подачу жидкости в испаритель.

В погружных насосах, не имеющих принципиальных конструктивных отличий от насосов других типов, цилиндрическая группа, либо непосредственно погружается в резервуар, из которого жидкость подается на газификацию (рисунок 25), либо в отдельный небольшой резервуар, соединенный с основным по принципу сообщающихся сосудов (рисунок 26) [15].

Перед включением насоса в работу в резервуаре создают избыточное давление 0,1-0,2 МПа. При этом жидкость в сосуде по отношению к созданному давлению будет некипящей, что обеспечит нормальную работу насоса. Для сохранения ее температуры ниже температуры насыщения в течение всего времени работы насоса требуется наличие высокоэффективной тепловой изоляции. По своим эксплуатационным качествам погружные насосы превосходят двухступенчатые, так как они более компактны и не требуют дополнительного времени в период пуска на охлаждение цилиндра.

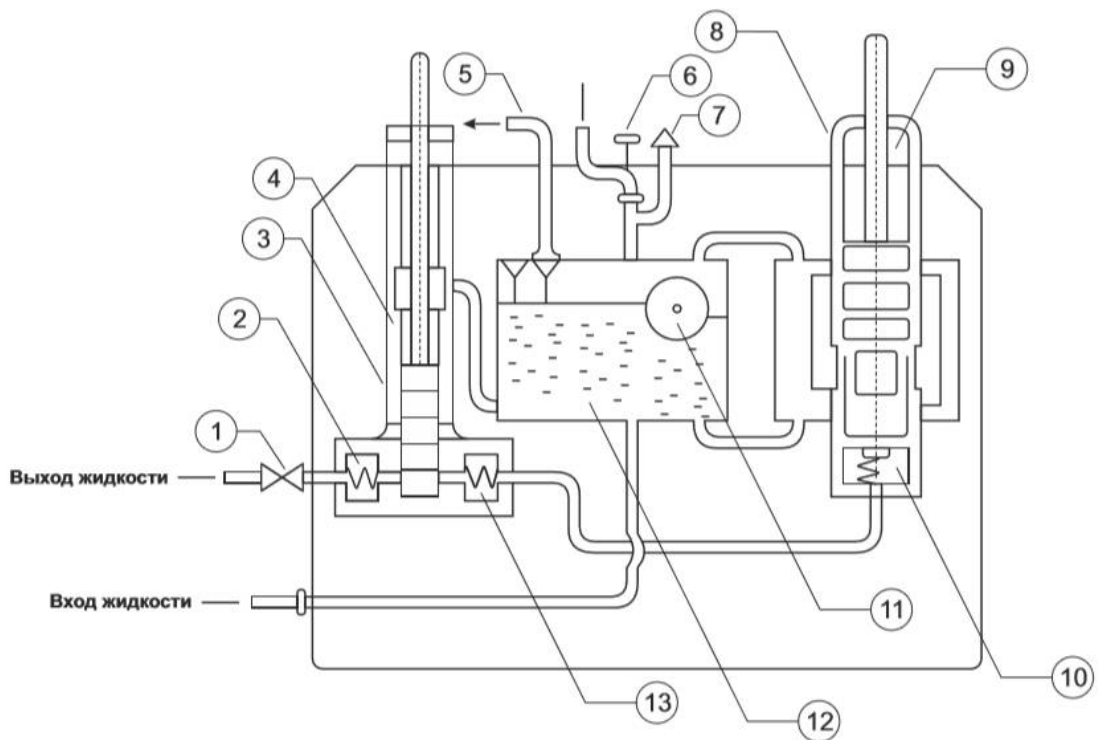


Рис. 24 Схема двухступенчатого непогружного насоса:

1 – обратный клапан; 2 – нагнетательный клапан I ступени; 3 – плунжер II ступени; 4 – цилиндр II ступени; 5 – трубка выхода газа за поплавковым клапаном; 6 – вентиль сброса газа; 7 – предохранительный клапан; 8 – плунжер I ступени; 9 – цилиндр I ступени; 10 – нагнетательный клапан I ступени; 11 – поплавок; 12 – бачок поплавкового клапана; 13 – всасывающий клапан II ступени

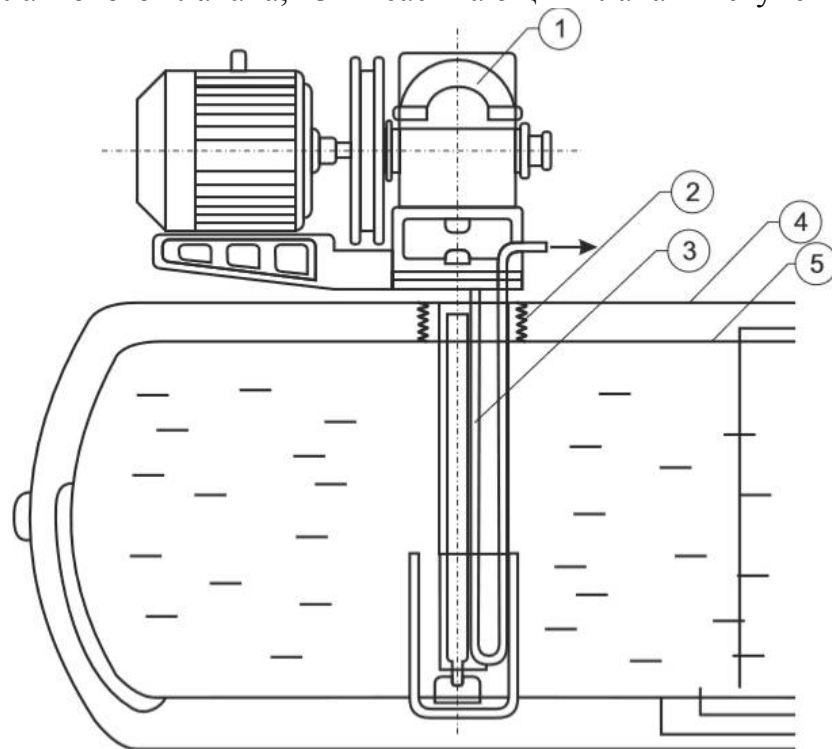


Рис. 25 Схема установки погружного насоса в резервуаре ТРЖК-7М:

1 – механизм движения; 2 – сильфонная горловина; 3 – цилиндрическая группа насоса; 4 – наружный сосуд резервуара; 5 – внутренний сосуд резервуара

Недостатком такой схемы является ограниченность применения, так как с увеличением размеров резервуара цилиндрическая группа насоса становится неконструктивной. Кроме того, для установки насоса по этой схеме резервуар должен иметь специальную горловину. Схема на рис. 26 лишена этого недостатка. В этом случае погружной насос монтируется внутри специального резервуара емкостью 300 л, снабженного изолированными подводным и отводящим трубопроводами. Для обеспечения нормальной работы в этом случае необходимо, чтобы, во-первых, верхний штуцер трубопровода, установленного на резервуар насоса, был несколько выше уровня жидкости в основном резервуаре и, во-вторых, чтобы нижний уровень жидкости в основном резервуаре был примерно на 1 м выше нижнего уровня резервуара насоса. При невозможности обеспечить такой монтаж перекачку жидкости из основного резервуара осуществляют поэтапно, периодически заполняя резервуар насоса за счет создания разности давлений между резервуарами.

Насосы, работающие на некипящей жидкости, имеют довольно широкие пределы регулирования производительности. Она может изменяться различными способами:

а/ изменением числа оборотов двигателя (при постоянном токе – реостатом, при переменном токе – специальными системами дроссельного, частичного или импульсного регулирования);

б/ изменением хода плунжера (перестановкой кривошипного пальца, с помощью кулисного механизма, изменением положения эксцентрика, связанного с шатуном);

в/ байпасированием части жидкости помимо насоса;

г/ дросселированием жидкости на всасывании (способ эффективен при давлении на всасывания 0,5 - 0,6 МПа).

Кратко остановимся на особенностях эксплуатации жидкостных насосов. Перед пуском насоса следует проверить наличие смазки в подшипниках электродвигателя и редуктора насоса, проверить подсоединение баллонов к рампе, открыть вентили продувки и подсоединения к баллонам, а также вентиль линий отвода утечек через сальник плунжера. При работе насоса в комплексе с воздуходелительной установкой его производительность регулируется таким образом, чтобы она соответствовала максимальной производительности установки без потери концентрации продукта. Пропуски через сальник устраняют его подтягиванием или путем замены набивки.

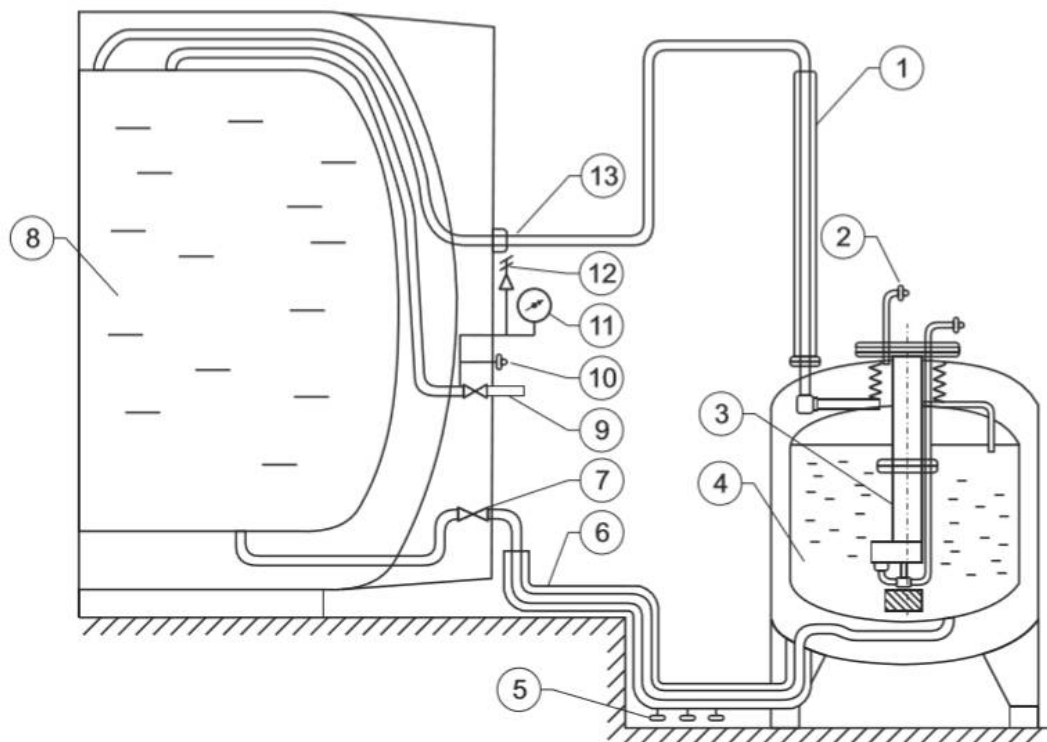


Рис. 26 Схема установки погружного насоса в резервуаре ТРЖК-5:
 1 – трубопровод-стояк; 2 – вентиль для продувки; 3 – цилиндрическая группа насоса; 4 – резервуар погружного насоса; 5 – вентиль нижнего слива;
 6 – трубопровод, соединяющий резервуар насоса с основным резервуаром;
 7 – вентиль подачи жидкости; 8 – резервуар для хранения жидкости;
 9 – вентиль сброса давления из резервуара; 10 – разрывная мембрана;
 11 – манометр; 12 – предохранительный клапан;
 13 – газопровод, соединяющий резервуар насоса с основным резервуаром

В случае применения графитового уплотнения длительность работы сальника зависит от качества сборки, чистоты применяемого графита, состояния поверхности плунжера. Насосы, имеющие щелевое уплотнение, при сборке с требуемой точностью могут работать без замены узла плунжер-втулка в течение 1000-1500 ч [16].

При эксплуатации необходимо следить за состоянием фильтра на линии всасывания, предназначенного для улавливания частиц льда, углекислоты, металла. Важно также уделять серьезное внимание работе клапанов, так как от их работы в первую очередь зависит коэффициент подачи насоса и, следовательно, производительность. Основные причины нарушения работы клапанов – это попадание под клапан влаги при отогреве или разборке, или пыли от изоляции.

В заключение сообщим краткие сведения о центробежных насосах. Такие насосы обычно имеют несколько ступеней сжатия. Ротор электродвигателя и насос могут помещаться в общую герметичную

оболочку из немагнитного металла, что предотвращает возможные утечки и особенно важно (исходя из условий взрывобезопасности) при перекачке жидкого водорода. При этом статор двигателя находится вне оболочки.

Центробежные насосы обычно имеют производительность от 100 до 1600 л/мин для жидкого кислорода и примерно от 500 до 5000 л/мин для жидкого водорода [10].

3.3. Эксплуатация газификационных установок с жидкостными насосами

Сведения по газификационным установкам даны в 1 части пособия [1], поэтому здесь кратко остановимся лишь на особенностях эксплуатации газификационных установок, оборудованных для перекачки криогенного продукта. Рассмотрим этот вопрос на примере схемы, приведенной на рисунке 27.

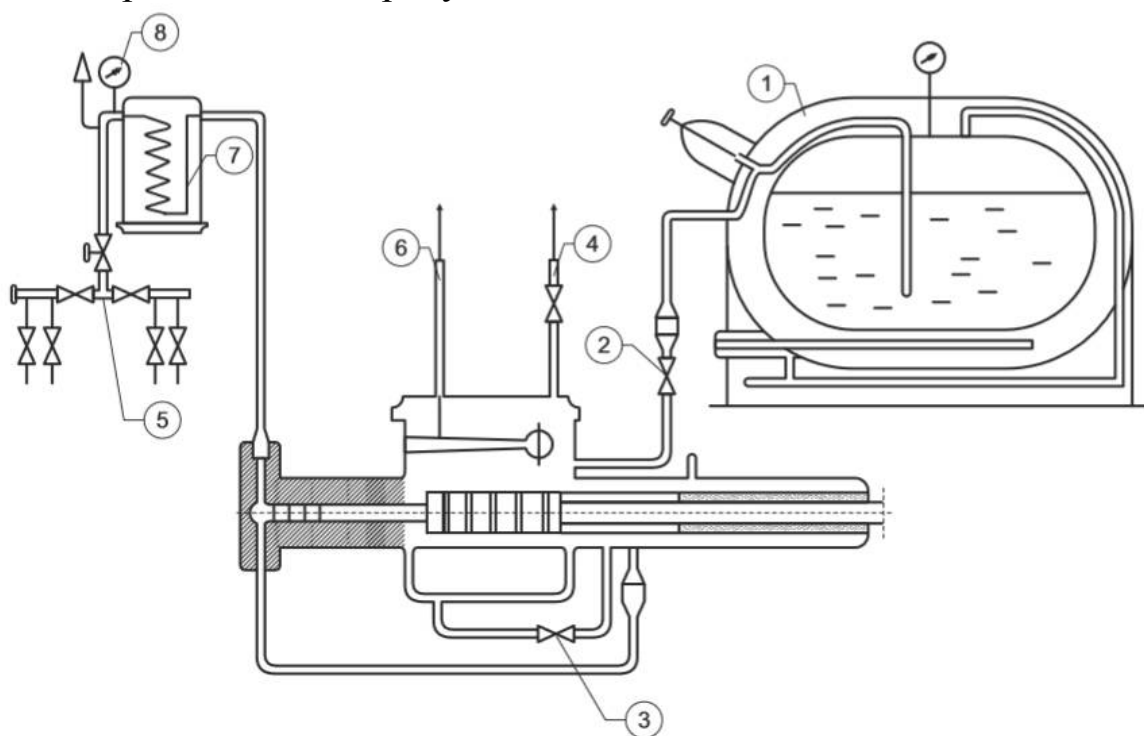


Рис. 27 Газификационная установка для жидкого кислорода с жидкостным насосом: 1 – цистерна с жидким кислородом; 2 – вентиль подачи жидкого кислорода в приемный бачок; 3 – редукционный вентиль; 4 – вентиль газосброса; 5 – наполнительная рампа; 6 – трубка для выпуска газа после клапан; 7 –подогреватель-испаритель кислорода; 8 – манометр

Помимо оборудования, указанного на схеме, газификационные установки комплектуются переносным электрокабелем длиной 12–25 м, подключенным между щитом управления и источником электропитания, несколькими длинными гибкими шлангами длиной около 1,5 м с переходниками для подсоединения насоса к стандартным

емкостям, а также трубопроводы высокого давления на линии нагнетания. Перед запуском установки давление в цистерне 1 повышают до 0,15–0,16 МПа (0,5–0,6 атм по манометру). Затем открывают вентиль 2 и одновременно включают в работу насос. Первоначальные порции жидкого кислорода, охлаждая детали конструкции и насос, активно испаряются. Образующиеся пары отводятся через вентиль 4. После окончания охлаждения, когда в приемном бачке начинает накапливаться жидкость, через трубопровод 6 будет выходить газ. Это служит сигналом к открытию вентиля 3, через который кислород попадает на сжатие в насос. В ходе работы насоса следят за ростом нагнетания по манометру 8. Подачу кислорода в баллоны начинают, когда давление достигает 10 – 12 МПа открытием вентиля на рампе 5. В ходе закачки кислорода в баллон следует также следить за его температурой, которая должна находиться в пределах $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Воду в испаритель 7 заливают через штуцер в крышке кожуха, после чего на него навинчивают колпак с отверстиями для выхода паров. Уровень воды в кожухе контролируется по указателю уровня (на схеме не показан). Вода в испарителе-подогревателе нагревается трубчатыми электронагревателями типа ТЭН. Температура воды в кожухе регулируется выключением части электронагревателей, которое в зависимости от типа установки может производиться либо вручную, либо автоматически с помощью электроконтактного манометрического термометра типа ЭКТ-1. При работе с напряжением 380 В электронагреватели соединяют "звездой". Переключением со "звезды" на "треугольник" напряжение снижают до 220 В. Для включения электронагревателей используют пакетные выключатели или автоматы.

К основным неисправностям в ходе работы установки можно отнести:

- 1/ пропуски в сальниках вентиля и заедание шпинделей;
- 2/ утечки на линии нагнетания;
- 3/ пропуски через сальник насоса (при нормальной затяжке пропуски не должны превышать $1 \text{ м}^3/\text{ч}$);
- 4/ выгод из строя электротермометра ЭКТ-1 или электронагревателей.

Более подробно признаки неисправностей работы и методы их устранения описаны в [17].

3.4. Контрольно-измерительные приборы и арматура криогенных емкостей

Измерение давления, давление в криогенной емкости измеряется пружинным манометром, который посредством трубки (обычно $6 \times 1 \text{ мм}$) сообщается с паровым пространством внутреннего резервуара.

Манометр имеет штуцер и демпфер с калиброванным отверстием малого диаметра для сглаживания пульсаций. Для измерения давления кислорода используют специальные кислородные манометры, имеющие разжимное кольцо голубого цвета и надпись "Кислород" и "Маслоопасно".

Класс точности манометра должен быть не ниже 2,5.

Измерение уровня жидкости. Уровень жидкости в серийно выпускаемых криогенных емкостях измеряется указателем уровня мембранного типа.

Предохранительные устройства. Для предохранения внутренних сосудов криогенных емкостей от чрезмерного повышения давления на них устанавливаются предохранительные клапаны, которые должны отвечать следующим требованиям:

1/ при достижении в резервуаре предельного давления безотказно открываться;

2/ при снижении давления до рабочего или более низкого - закрываться;

3/ в закрытом состоянии должен быть герметичным. Клапан устанавливается либо непосредственно на сосуде, либо на линии, связанной с сосудом без запорных устройств, сопротивление которой не отражается на работе клапана. Клапан на сосуде, рассчитанном на предельное давление не более 3 кг/см^2 , должен открываться при превышении рабочего давления на $0,5 \text{ кг/см}^2$. Конструкция предохранительного клапана показана на рисунке 28 [8].

Настройка пружины клапана на необходимое давление открытия производится вращением корпуса по резьбе.

Как внутренний, так и наружный сосуды криогенных емкостей защищаются от повышения давления дополнительно дублирующими предохранительными устройствами – разрывными мембранами. Такие же мембраны устанавливаются и на криогенных трубопроводах. Недопустимое повышение давления внутри наружного кожуха может произойти при разгерметизации внутреннего резервуара с жидким криогенным продуктом. Срабатывание мембраны рассчитано на избыточное давление $0,2\text{--}0,4 \text{ кг/см}^2$.

Арматура. Запорная и регулирующая арматура криогенных емкостей и трубопроводов работает в условиях весьма низких температур. Она должна обеспечивать герметичность и хорошую теплоизоляции при высокой надежности. Для сведения к минимуму теплопритока по элементам холодных вентилей они изготавливаются с длинными шоклами из малотеплопроводных сортов стали, стойких к низким температурам. Уплотнение штока может осуществляться с

помощью сальника или сифонов. Вентиль с сифонными уплотнениями показан на рисунке 29 [14].

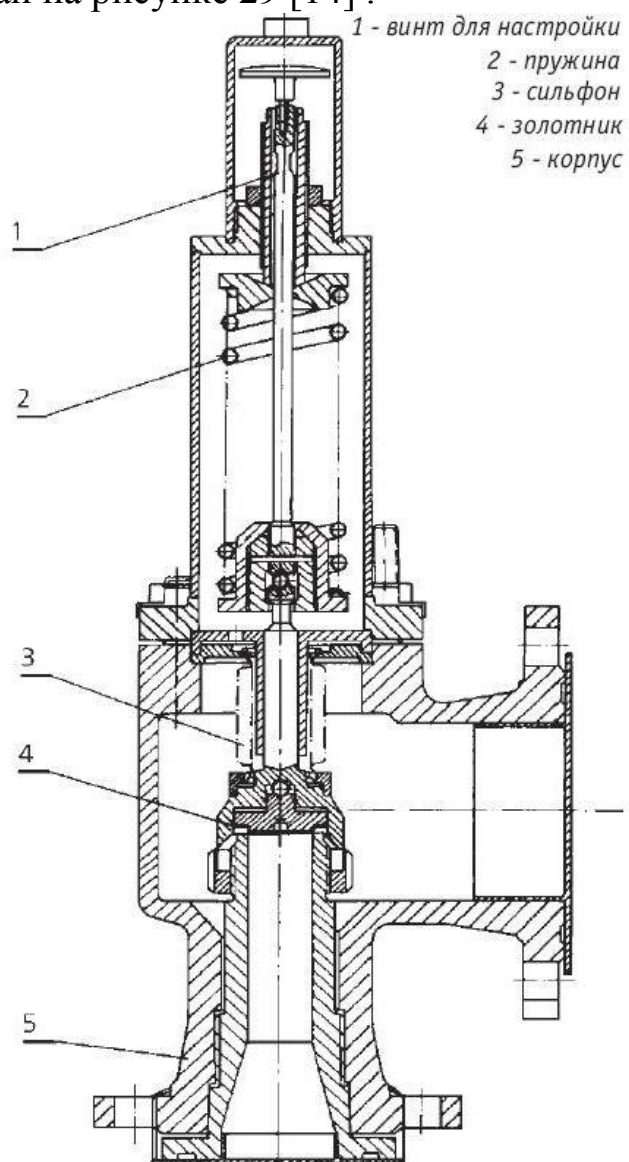


Рис.28 Клапан предохранительный

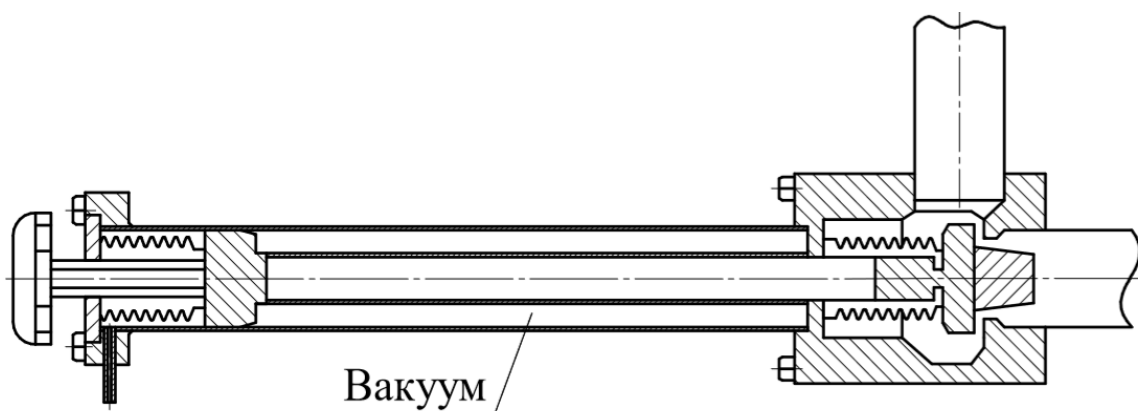


Рис. 29 Холодный вентиль с двумя уплотнительными сифонами

Арматура, которой оснащаются стационарные криогенные хранилища, устанавливается вертикально, что способствует образованию под сальником теплоизолирующего газового барьера между холодной газовой средой и уплотнением шпинделя. Уплотнение резьбовой части вентиля низкого давления осуществляется с помощью малотеплопроводных сильфонов (рисунок 30).

Конструкция вентиля для наполнения и опорожнения резервуаре показано на рисунке 31. Вентиль имеет проходное сечение 13 мм. Корпус 1 выточен из латуни марки ЛЖМц-1. Шпиндель 2 имеет в средней части трапецеидальную резьбу. Он, как и клапан 3, изготовлен из нержавеющей стали марки Х18Н9Т. Клапан на конце шпинделя закрепляется шарнирно, что обеспечивает его самоцентрировку в седле. Сальниковое уплотнение делается из фторопластовых колец 4.

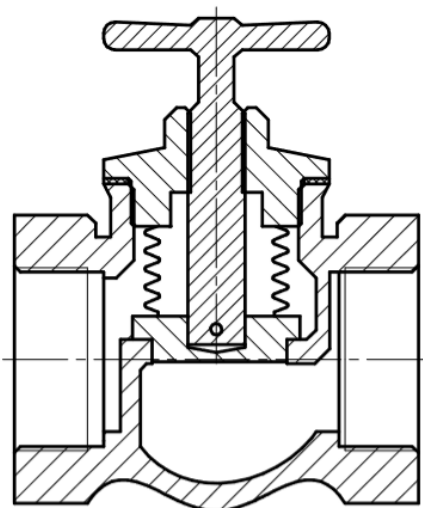


Рис. 30 Вентиль низкого давления с сильфонным уплотнением

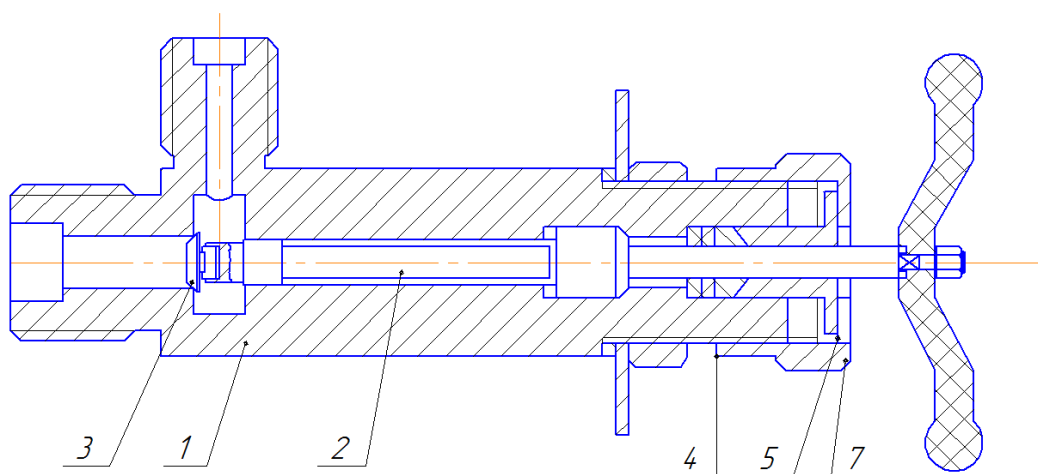


Рис. 31 Вентиль наполнения-опорожнения

Особое внимание следует уделять арматуре, устанавливаемой на емкостях для хранения таких взрывоопасных жидких криогенных продуктов как фтор, кислород, водород. Для фтора наиболее надежными оказались бессальниковые вентили с сильфонами и мембранам из никеля, меди и их сплавов. Арматура не должны иметь застойных зон, где могут скапливаться примеси, с которыми эти газы будут бурно взаимодействовать.

3.5 Вопросы охраны труда и техники безопасности

В литературе по криогенной технике вопросам техники безопасности уделено достаточно внимания ([14] , [10], [17] , 18] , [20]), поэтому здесь будут затронуты лишь основные положения.

Оборудование для хранения газообразных криогенных продуктов

Газгольдеры. "Мягкие" газгольдеры устанавливаются в отдельном помещении. Металлические газгольдеры размещают под открытым небом. Через газгольдерные помещения запрещается прокладывать электрокабели и трубы, кроме подводящих коммуникаций и отопления. В газгольдерной должны иметься средства пожаротушения "Мягкие" газгольдеры должны снабжаться гидравлическим затвором, срабатывающим при давлении в газгольдере 75 мм вод.ст. Газ из газгольдера должен отводиться наружу в безопасное место. Следует делать периодические осмотры состояния газгольдерной. Раз в смену из помещения газгольдера берется воздух на анализ.

Баллоны. На наполнительных станциях баллоны осматриваются и сортируются. Не допускаются к работе баллоны с истекшим сроком испытания, с неисправным вентилем, с вмятинами на корпусе. Особо следует следить за отсутствием масла при работе с кислородными баллонами. Наполнительная рампа оборудуется предохранительным клапаном. Кислородная рампа и все ее детали во избежание загораний должны изготавливаться из цветных металлов. Особое внимание должно быть уделено ремонту и гидравлическому испытанию баллонов (с соблюдением соответствующих мер, обеспечивающих безопасность). При работе на наполнительных рампах следует неукоснительно соблюдать «Инструкцию для наполнителей и откатчиков баллонов (с кислородом, азотом, аргоном)».

Оборудование для хранения жидких криогенных продуктов. К работе с жидкими криогенными продуктами допускается квалифицированный персонал, имеющий спецодежду и прошедший соответствующий инструктаж.

Обращаться с криогенными жидкостями следует крайне осторожно, так как при попадании на кожу она вызывает ожоги.

Запрещается прикасаться незащищенными руками к холодным деталям оборудования. Следует также иметь в виду, что при испарение жидких криогенных продуктов образуются пары, занимающие объем в 800-1000 раз больший, чем жидкость. Пары кислорода, водорода, фтора, метана взрыво- и пожароопасны; фтор, кроме того, чрезвычайно токсичен (острые отравления возникают при концентрации его около 10 кг/м³). Небезопасно повышенное содержание в воздухе и таких на первый взгляд безобидных газов, как азот, аргон, гелий, так как азот вызывает обморочное состояние вследствие кислородного голодания. Поэтому при работе в закрытых помещениях должна быть обеспечена надежная вентиляция и контроль за содержанием примесей в атмосфере помещения.

Ремонтные работы в резервуарах и хранилищах проводятся только после анализа воздуха в них и в присутствии спасателя. При операциях наполнения - опорожнения следует пользоваться только специальными устройствами или шлангами. Конструкция и монтаж резервуаров для транспортирования жидких криогенных продуктов должны обеспечивать беспрепятственный доступ к элементам управления. Предохранительные устройства и штуцеры газосброса должны работать таким образом, чтобы исключать попадание газа или жидкости на людей.

Особые меры предосторожности должны соблюдаться в процессе транспортирования жидких криогенных продуктов. При переливе и транспортировании жидких кислорода, водорода и метана может накапливаться статическое электричество, приводящее при определенных условиях к взрывоопасной ситуации. Для снятия статического электричества следует обеспечивать надежное заземление емкостей.

При хранении жидкого кислорода представляет опасность накопление в нем углеводородов, в особенности ацетилена, а также попадание в него паров и капель масла. Жидкий водород становится взрывоопасным при попадании в него кислорода и кислородосодержащих примесей. Содержание взрывоопасных примесей регламентировано стандартами и должно строго контролироваться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов А.Ю., Соколова Е.В. Хранение и транспортировка криогенных жидкостей. Часть 1: Учебное пособие.– СПб: Университет ИТМО, 2017. – 95 с.
2. Скотт Р.Б. Техника низких температур. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962, 417 с. - Пер. с англ. А.И. Гуляева, В.Е. Кейлина и В.М. Кузнецова Под ред. проф. М.П. Малкова
3. Jacobs R.B. What to consider when designing cryogenic piping systems. – Heating, piping and air conduction, 1960, v.32, №2
4. Ven Gundy D.A. and Jacobs R.B. Characteristics of some insulations for liquid oxygen transfer lines.–Advance of cryogenic Engeneering, v.6, 1962
5. Richards R.Y., Steward W.G., Jacobs R.B. Transfer of liquid hydrogen thought uninsulated lines.–Advance of cryogenic Engeneering, v.5, 1960
6. Applied Cryogenic Engineering, Edit. John Wiley, New-York, 1962
7. Хадсон Р. Инфракрасные системы. Изд-во МИР, М., 1972
8. Каганер М.Г. Тепловая изоляция в технике низких температур. М.: Машиностроение, 1966
9. Fuller P.D. and Pevy W.R. Economic and desing considerations for a 650 foot high vacuum insulated line.–Advance of cryogenic Engeneering, v.4, 1960
10. Справочник по физико-техническим основам криогеники. Под ред. Малкова М.П. М.: Энергия, 1973
11. Фастовский В.Г. и др. Криогенная техника. М.: Энергия, 1967
12. Микулин Е.И. Криогенная техника. М.: Машиностроение, 1969.
13. Бродянский В.М. Производство кислорода. М.: Металлургия, 1970.
14. Ильинский А.А. Транспорт и хранение промышленных сжиженных газов. М.: Химия, 1976.
15. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения. Том 2. Под ред. Епифанцевой В.И. и Аксельрода Л.С. М.: Машиностроение, 1973.
16. Глизманенко Д.Л. Получение кислорода. М.: Химия, 1965.
17. Справочник "Кислород", часть II. Под ред. Глизманенко Д.Л. М.: Металлургия, 1967.
18. Справочник "Кислород", том II. Под ред. Глизманенко Д.Л. М.: Металлургия, 1973.

19. Головкин Г.А. Установки для производства инертных газов. Л.: Машиностроение, 1973.
20. Ehrlicke K.A. Trans. ASME, Ser.B., february 1961, pp.13-28
21. Рипс С.М. Хранение, транспортировка и газификация кислорода. М.: Машгиз, 1959.
22. Рожков И.В., Алмазов О.А., Ильинский А.А. Получение жидкого водорода. М.: Химия, 1976.
23. Вопросы глубокого охлаждения. Сборник статей под ред. Малкова М.П. Пер. с англ. Изд. ИЛ, 1961
24. Omar M.H., Dokoupil Z., Physica, 28, 461, 1962
25. Шанев Б.А., Накруцкий С.Е., Розовский А.С. Взрыво- и пожаробезопасность при работе с жидким азотом. В реф. сборнике ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, Кислородная промышленность, №1, 1975, с.1-4
26. Тур В.С., Гамазова А.Н., Амамчан Р.Г. Накопление кислорода в криогенных хранилищах биопродуктов. Химич. и нефтяное машиностроение, №9, 1978, с.15-16
27. Новые направления криогенной техники. Пер. с англ. под ред. Малкова М.П., изд. Мир, М., 1966
28. Вэнимен, Ворланд, Уинстед. Использование шугообразных и переохлажденных топлив для космических полетов. "Вопросы ракетной техники", М., Мир, №2 (194), 1971
29. Иванов В.И. Эксплуатация воздуходелительных установок: Учеб. пособие. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2012. – 93 с.
30. Баранов А.Ю., Малышева Т.А. Исследование процесса криоконсервации биопрепаратов. Учебно-методическое пособие. — СПб.: Университет ИТМО, 2016. — 38 с.
31. Криогенные системы. Том 2. Основы проектирования аппаратов, установок и систем. Под общей редакцией А.М. Архарова и А.И. Смородина. М.: Машиностроение, 1999. - 720с.
32. Полозов А.Е., Жмакин В.А. Преодоление двухфазности течения транспортируемого сжиженного природного газа по трубопроводу // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.- 2005.- № 12. С. 58-61.
33. Тепловая изоляция. / Под ред. Г.Ф. Кузнецова. Изд. 3-е, испр., М.: Стройиздат, 1976.-439 с.
34. Филин Н.Б, Буланов А.Б. Жидкостные криогенные системы. – Л.: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1985 – 247 стр. илл.
35. Шевич Ю.А. Хранение и транспортировка криогенных жидкостей. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2002.–67с., илл.
36. Шишов В.В. Моделирование нестационарных рабочих процессов в низкотемпературных системах: автореферат дисс. на

соискание уч.степени канд.техн.наук по спец.05.04.03. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1994. – 16 с.

37. Акулов Л.А., Борзенко Е.И., Зайцев А.В. Теплофизические свойства и фазовое равновесие криогенных продуктов: справочник/ Санкт-Петербург: Государственный университет низких температур и пищевых технологий, 2009- 567 с.

38. Иванов В.И., Соколова Е.В. Криовакуумные системы: Учебное пособие - Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2017. - 77 с.

39. Иванов В.И., Еремеев В.А. Исследование процесса получения переохлажденного сжиженного природного газа. Альманах научных работ молодых ученых Университета ИТМО. Том 1. – СПб.: Университет ИТМО, 2017. – 348 с.

40. Зайцев А.В., Логвиненко Е.В. Решение задачи оптимизации криогенного трубопровода с помощью метода поиска парето-оптимального решения //Вестник Международной академии холода, 2015, № 2, С. 55-60.

41. Логвиненко Е.В. Оптимизация криогенного трубопровода с помощью метода поиска парето-оптимального решения// В сборнике: Альманах научных работ молодых ученых Университета ИТМО 2015. С. 110-112.

42. Баранов А.Ю., Глушаев А.В., Сафонов А.В., Шестакова О.А. Разработка методики проектирования токовводов для сверхпроводящих магнитных систем//Тяжелое машиностроение. 2017. № 9. С. 34-38.

43. Баранов А.Ю., Березин Н.А., Андреев А.М., Тихонов К.А., Хитров Н.А. Хранилища - накопители заводов сжиженного природного газа// Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2016. № 3. С. 21-25.

44. Зайцев А.В., Логвиненко Е.В. Расчет течения вязкой жидкости в канале с учетом изменения фазового состояния. // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2012. № 4. С. 87-91.

45. Иванов В.И. Вакуумная техника: Учебное пособие - Санкт-Петербург: Университет ИТМО; ИХиБТ, 2016. - 129 с.

Баранов Александр Юрьевич
Соколова Екатерина Владимировна

**ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ.
ЧАСТЬ 2**

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе