



Energetyka

Prof. Maciej Chorowski

Chłodnictwo & Kriogenika

Wykład 6 – Zastosowania, wstęp do osiągnięcia temperatur kriogenicznych



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Politechnika Wrocławska

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY





Treść wykładu

Procesy prowadzące do obniżenia temperatury gazu:

1. Ekspansja (rozprężenie) izentropowa z wykonaniem pracy zewnętrznej



Tematyka

- Kriogenika, definicje, rys historyczny
- Skraplanie gazów
- Przykłady zastosowań kriogeniki
 - Wielki Zderzacz Hadronów i inne duże projekty - ITER, FAIR, XFEL, ILC ...
 - medycyna
 - skroplony gaz ziemny LNG
- **Procesy prowadzące do obniżenia temperatury gazu:**
 - **Ekspansja (rozprężenie) izentropowa z wykonaniem pracy zewnętrznej**



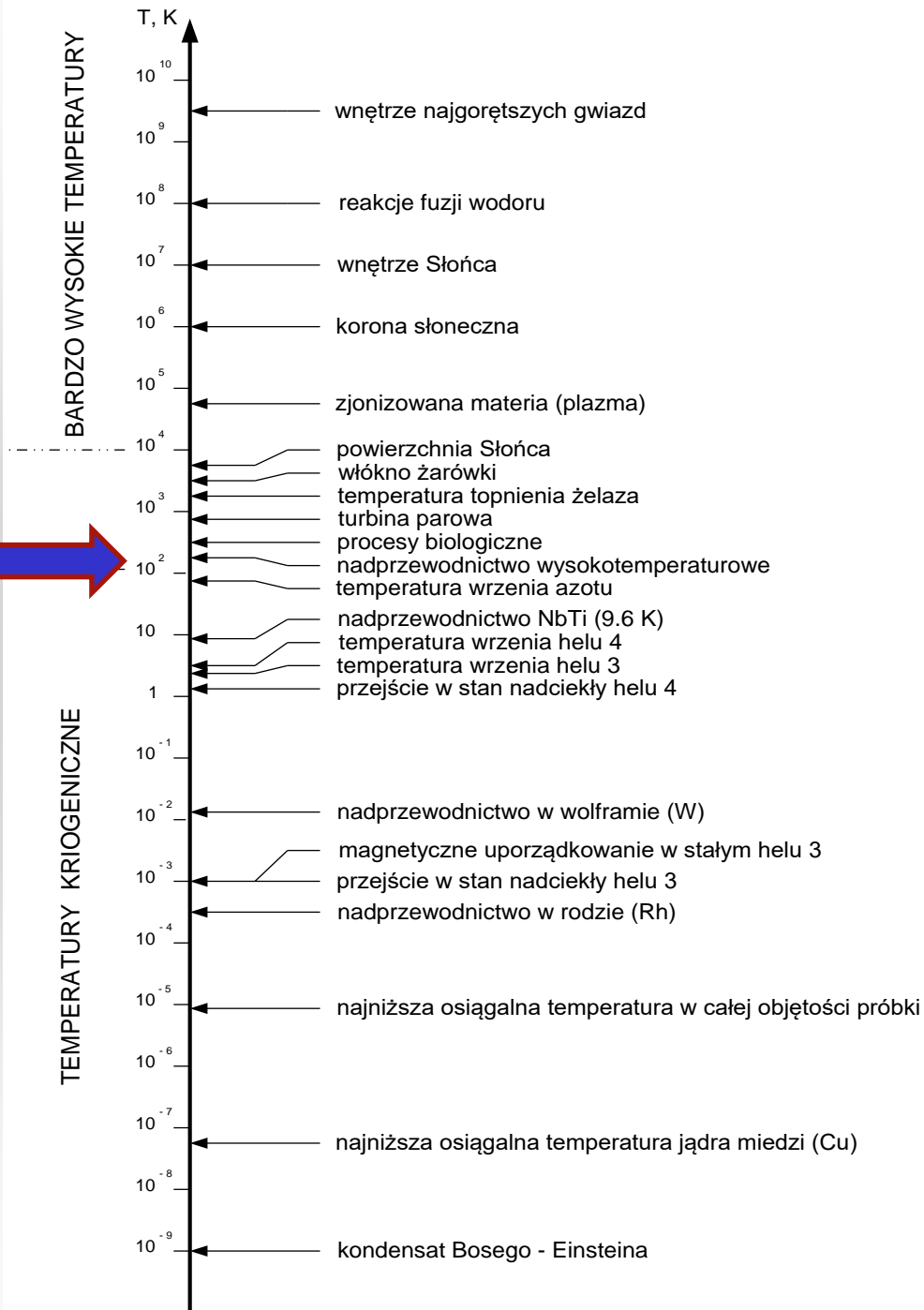
Zgodnie z konwencją przyjętą przez Międzynarodowy Instytut Chłodziarstwa, kriogenika oznacza metody uzyskiwania temperatur poniżej 120 K
słowo to pochodzi z języka greckiego:
kruos - zimno
genos - tworzenie



Kriogenika

W tak niskich temperaturach:

- przejawiają się nowe własności materii (skroplenie gazów trwałych, nadciekłość i nadprzewodnictwo)
- ulegają spowolnieniu bądź zatrzymaniu wszelkie reakcje
- zmniejsza się nieuporządkowanie substancji, znikają szumy (krioelektronika))





Nuclear Antiferromagnetism in Rhodium Metal at Positive and Negative Nanokelvin Temperatures

P. J. Hakonen, R. T. Vuorinen, and J. E. Martikainen

Low Temperature Laboratory, Helsinki University of Technology, 02150 Espoo, Finland

(Received 1 February 1993)

We have measured the dynamic susceptibility of polycrystalline rhodium foils down to 280 pK and up to -750 pK. These record-low and -high nuclear spin temperatures were reached by adiabatic demagnetization using initial polarizations of 83% and -60%. At $T > 0$, the static susceptibility, integrated from NMR spectra, displays an antiferromagnetic Curie-Weiss law, with $\theta = -1.8 \pm 0.3$ nK. At $T < 0$, a crossover from ferro- to antiferromagnetic tendency is found around -6 nK. We obtain $J_{nn}/h = -17 \pm 3$ Hz and $J_{nns}/h = 10 \pm 3$ Hz if only nearest and next nearest neighbor interactions are assumed.

PACS numbers: 75.30.Kz, 75.90.+w

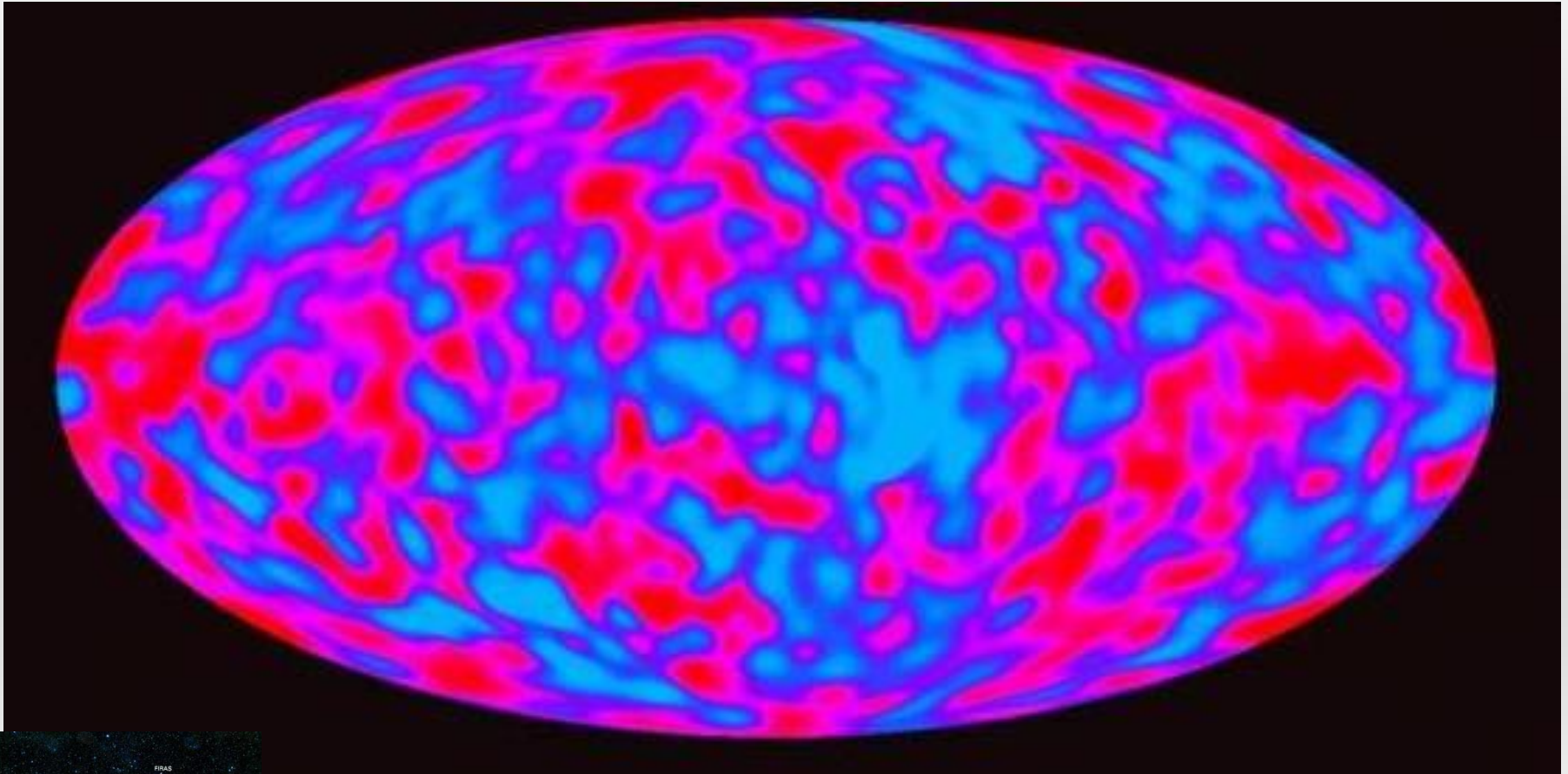
The record – low spin temperature

$T = 280$ pK (10^{-12} K) !

0,000000000028 K



Cosmic Microwave Background Radiation (CMBR)



Temperature of Universe
 $T = 2.7 \text{ K } (-270.5^\circ\text{C})$

*Cosmic
Microwave
Background as
pictured by
COBE satellite*



Najniższa uzyskana temperatura: $T = 280 \text{ pK}$ (10^{-12} K) ($0,000000000028 \text{ K}$) !!!

VOLUME 70, NUMBER 18 PHYSICAL REVIEW LETTERS 3 MAY 1993

Nuclear Antiferromagnetism in Rhodium Metal at Positive and Negative Nanokelvin Temperatures

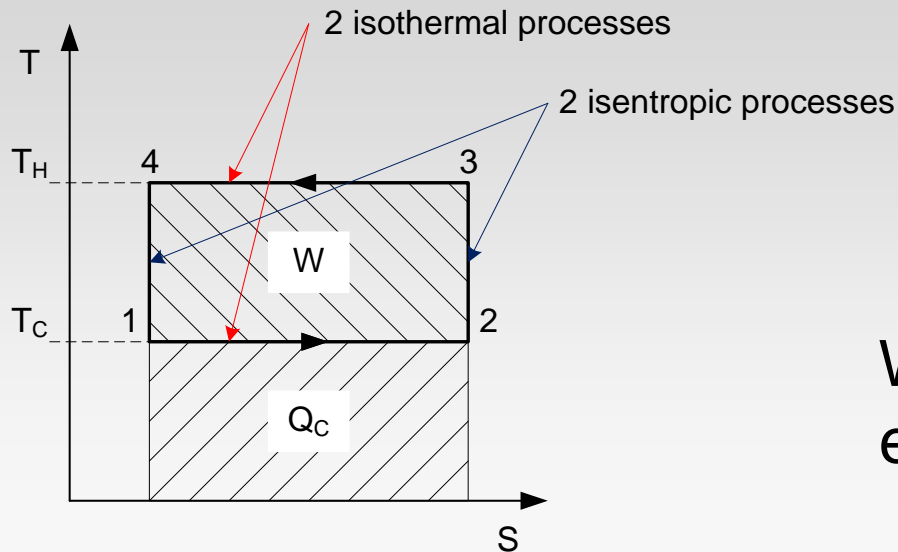
P. J. Hakonen, R. T. Vuorinen, and J. E. Martikainen
Low Temperature Laboratory, Helsinki University of Technology, 02150 Espoo, Finland
 (Received 1 February 1993)

We have measured the dynamic susceptibility of polycrystalline rhodium foils down to 280 pK and up to -750 pK. These record-low and -high nuclear spin temperatures were reached by adiabatic demagnetization using initial polarizations of 83% and -60%. At $T > 0$, the static susceptibility, integrated from NMR spectra, displays an antiferromagnetic Curie-Weiss law, with $\theta = -1.8 \pm 0.3 \text{ nK}$. At $T < 0$, a crossover from ferro- to antiferromagnetic tendency is found around -6 nK. We obtain $J_{nn}/h = -17 \pm 3 \text{ Hz}$ and $J_{nnn}/h = 10 \pm 3 \text{ Hz}$ if only nearest and next nearest neighbor interactions are assumed.

PACS numbers: 75.30.Kz, 75.90.+w

Jak moc jest konieczna do napędu chłodziarki Carnota o mocy 1 Watt przy 280 pK?

$$W = \dot{Q}_C \frac{T_H - T_C}{T_C} = \frac{300 - 280 \cdot 10^{-12}}{280 \cdot 10^{-12}} = 1,07 \cdot 10^{12}$$



$$W \approx 1070 \text{ [GW]}$$

Więcej niż suma mocy elektrowni USA (ca. 1020GW) !!!



Karol Olszewski i Zygmunt Wróblewski skroplenie powietrza, azotu, tlenu rok 1883



1846-1915

liquifaction vessel



Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Było to pierwsze skroplenie tzw. gazów trwałych, czyli nie poddających się skropleniu poprzez sprężenie i wymianę ciepła z ośrodkiem o temperaturze wyższej od temperatury krytycznej skraplanego gazu.



1845-1888



cryostat

Przemysł gazów technicznych umożliwił rozwój metalurgii i innych dziedzin



Carl von Linde – Linde AG founder in 1895



Georges Claudet – co-founder of the L'Air Liquide in 1902





Rektyfikacja powietrza

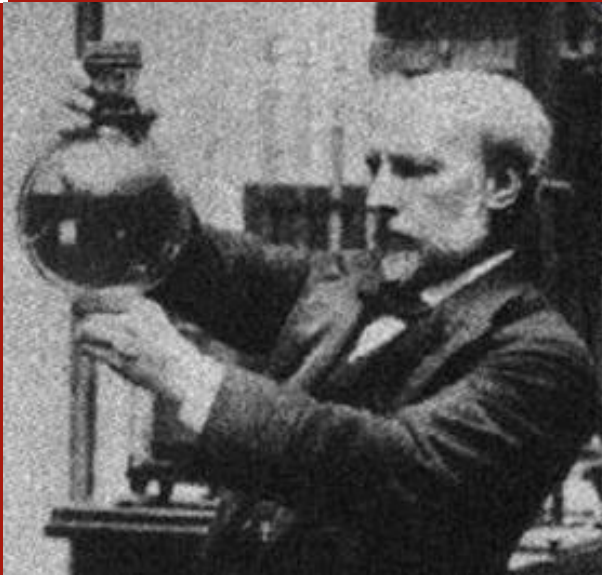
Azot 78.1%, tlen 20.9%, argon 0.93%, dwutlenek węgla 0.03%, neon 1.8E-3%, hel 5.2E-4%, węglowodory 3.5E-4%, krypton 1.1E-4%, wodór 5.0E-5%, xenon 8.0E-6, ozon 1.0E-6%, radon 6.0E-18%.

Podstawowe produkty to: azot, tlen, argon, neon, krypton i xenon





James Dewar - wynalazca izolacji próżniowej, dzięki której skroplił wodór w 1898 roku



Environment – warm boundary



VACUUM

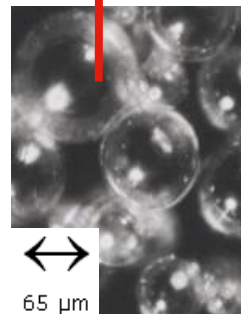


Insulated space – cold boundary

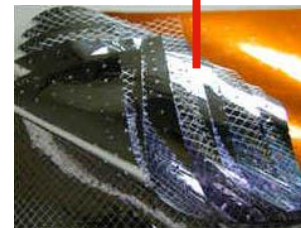


1842-1923

The original concept of Dewar vacuum insulation is still valid, different vacuum filling are being tested



Vacuum Insulation with Glass Spheres

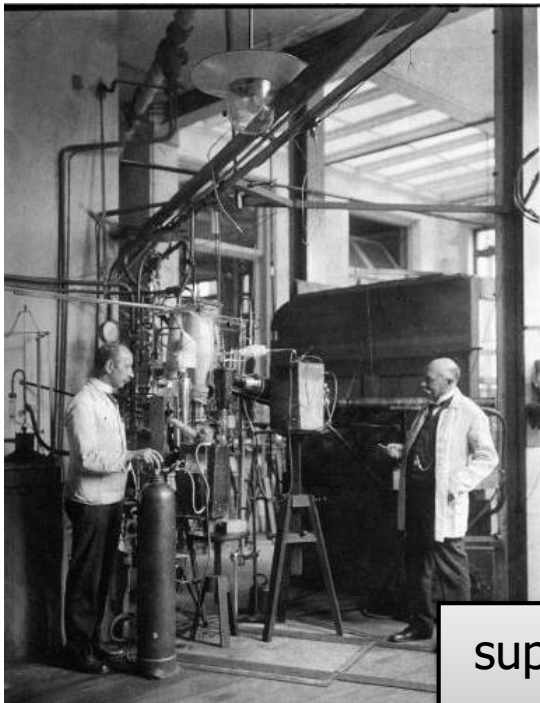


Multilayer Insulation





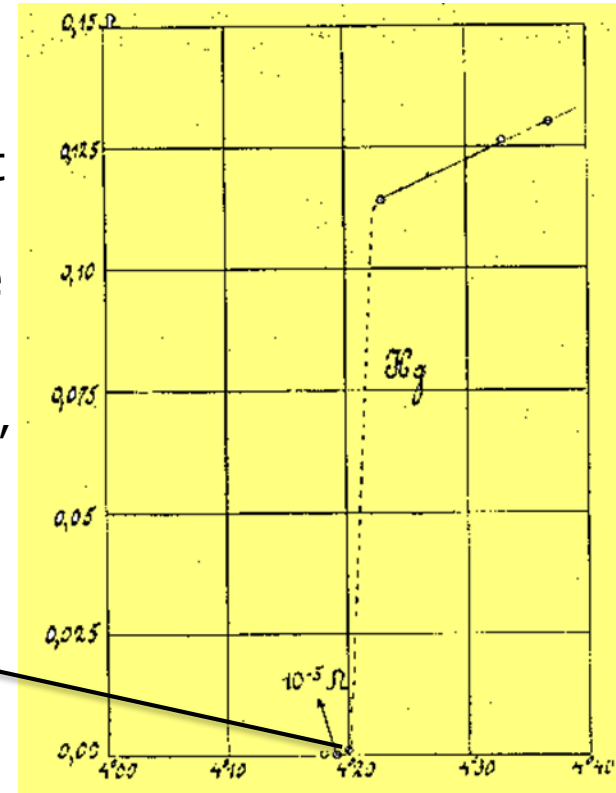
Skroplenie helu przez H. Kamerlingh Onnesa w 1908 oraz odkrycie nadprzewodnictwa w roku 1911



„Mercury has passed into a new state, which on account of its extraordinary electrical properties may be called the superconducting state”

(K.K. Onnes Nobel prize lecture, 1913)

superconductivity in Hg
 $T_C=4.2K$ (1911)



„Mercury practically zero." Onnes wrote those words in his notebook at 4 P.M. on April 8, 1911

$R = 0$ below T_C ; ($\rho < 10^{-23} \Omega\cdot\text{cm}$, 10^{15} times lower than resistivity of Cu)





Bednorz i Mueller - odkrycie nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego w roku 1986

The Nobel Prize in Physics 1987

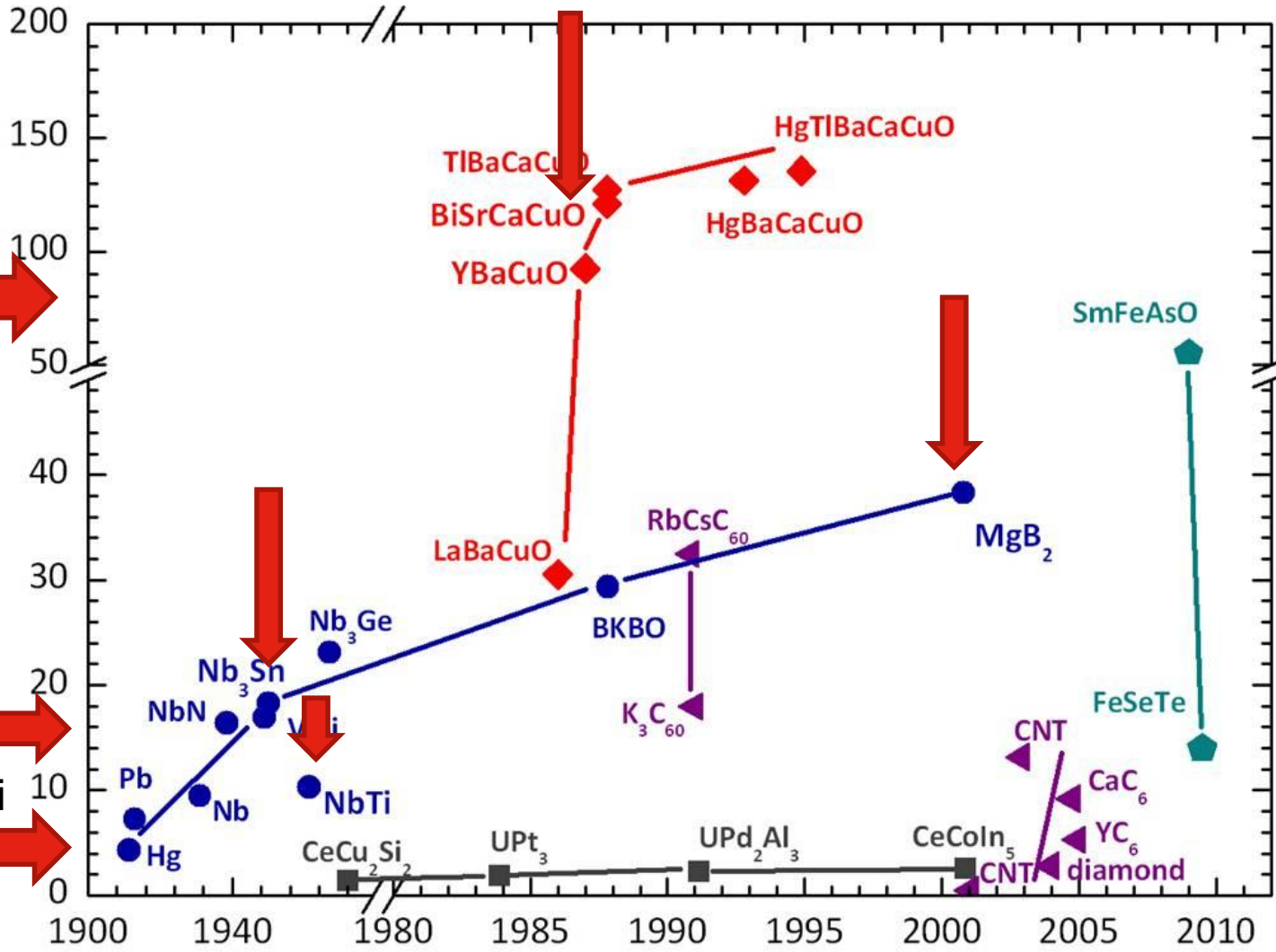
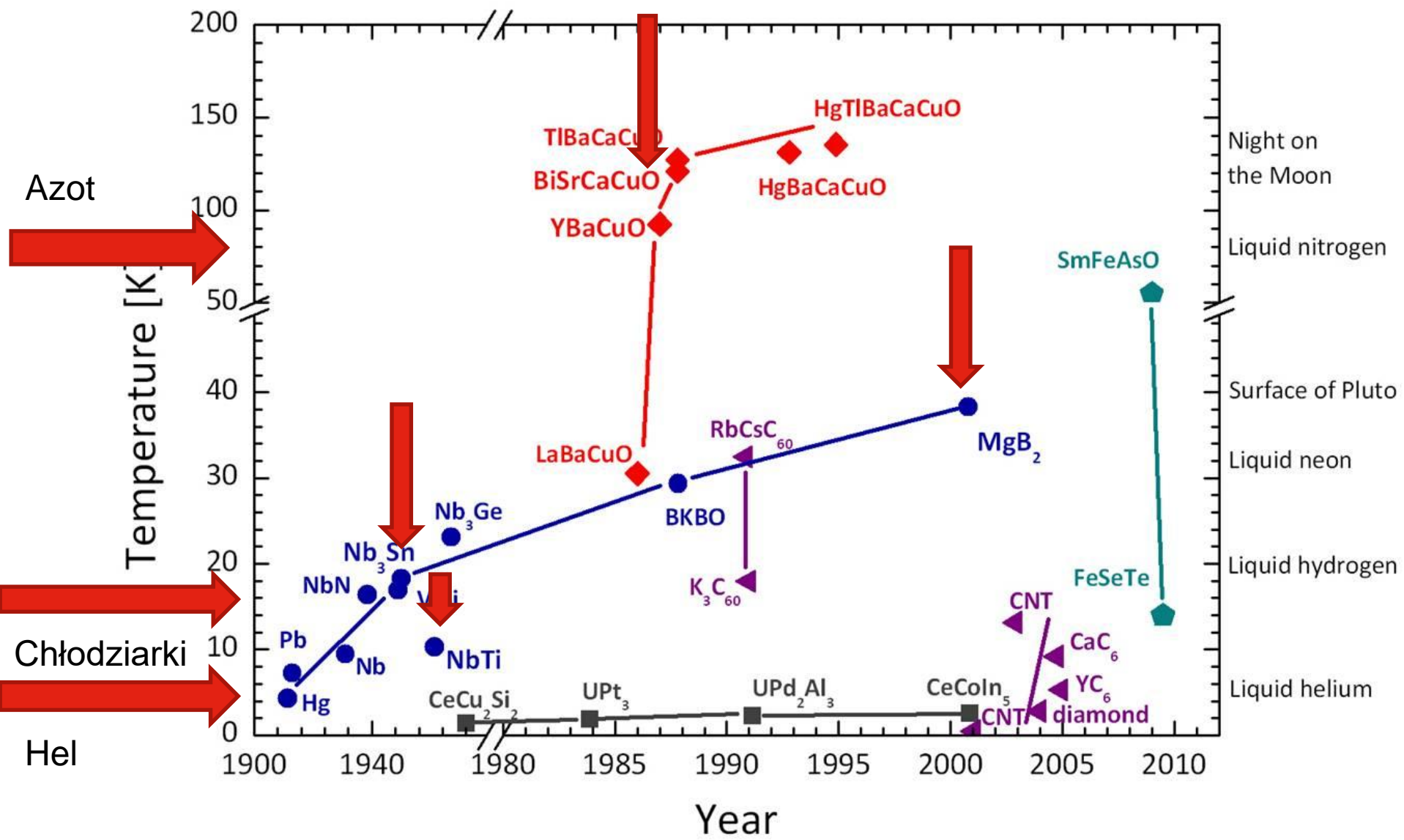


IBM Zurich Research Laboratory
Rüschlikon, Switzerland

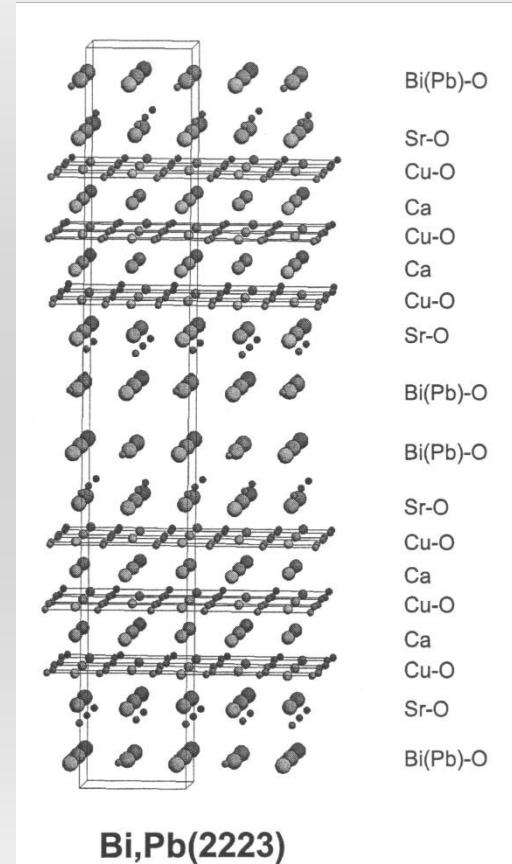
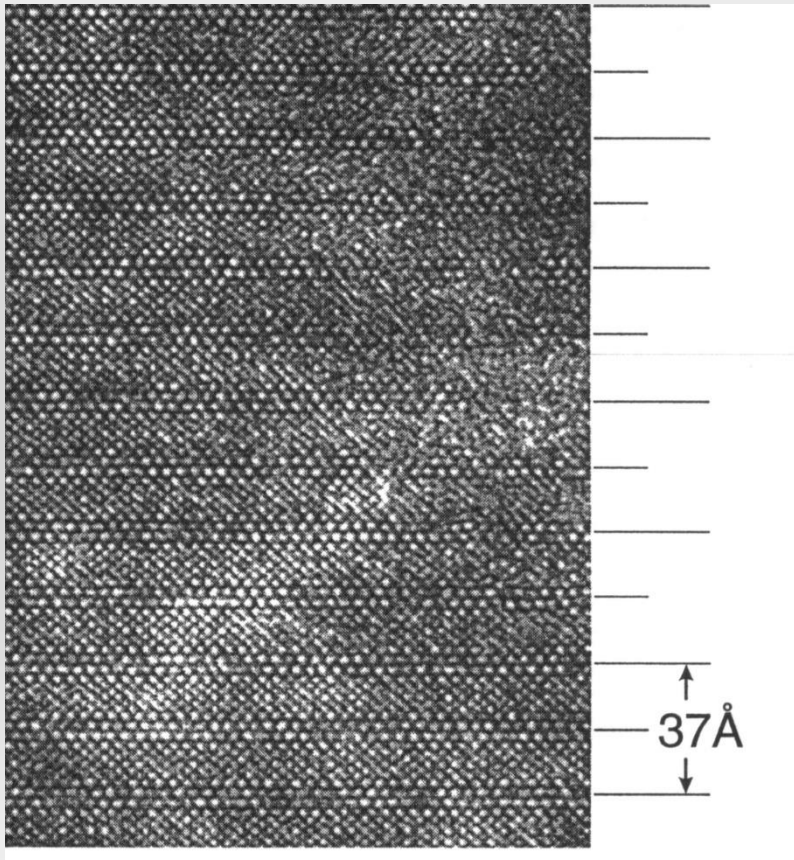
J. G. Bednorz, K. A. Mueller (1986). "Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system".
Zeitschrift für Physik B, 64

„It is too early to predict how extensive the technical applications will be, but it is quite evident that the development is being followed with keen interest by representatives of electrical power technology, by microelectronics researchers and by physicists who envisage new applications in measurement technology”

Form the Nobel Prize justification



Struktura nadprzewodnika B2223



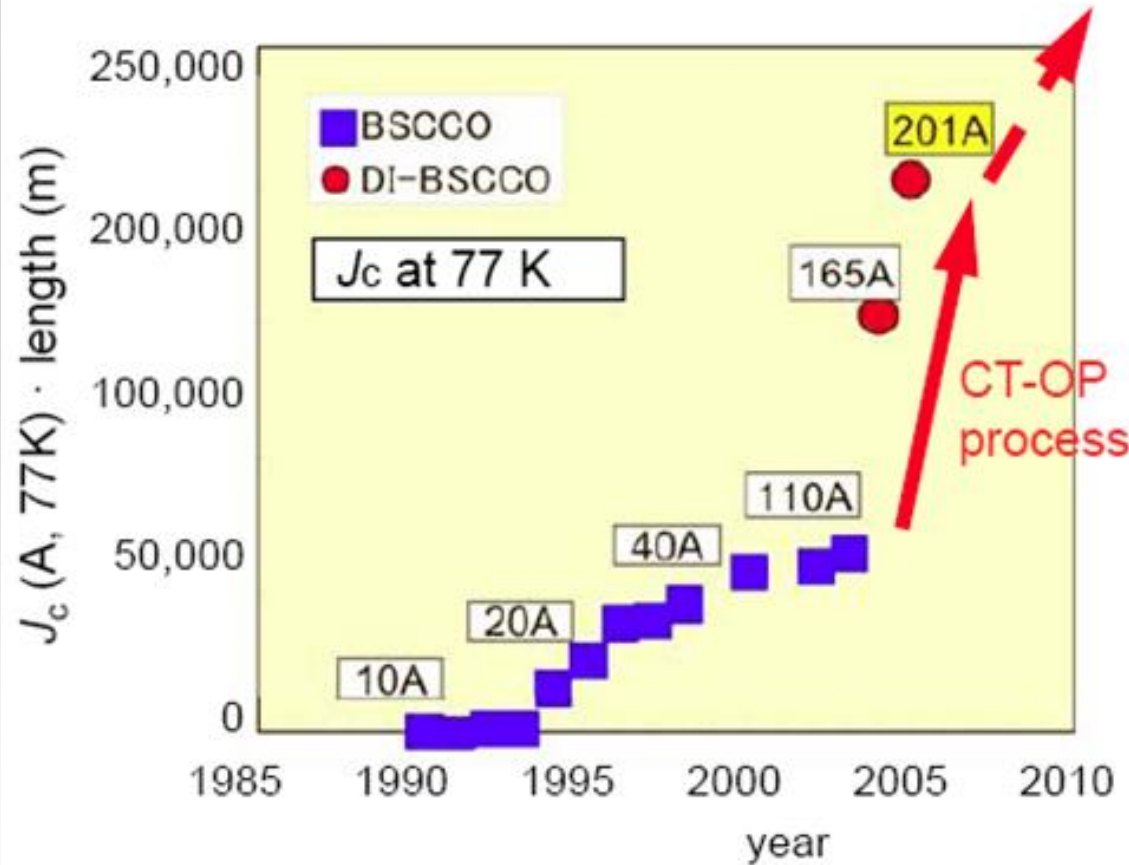
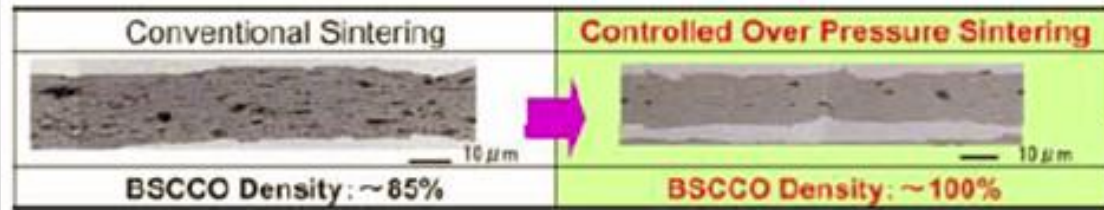
Courtesy A. Perin CERN

Ze względu na swoją strukturę (ceramiki) nadprzewodniki wysokotemperaturowe są bardzo trudne w obróbce i stąd wytwarzane z nich kable są ok. ~ 100 razy bardziej kosztowne od wytwarzanych z nadprzewodników niskotemperaturowych



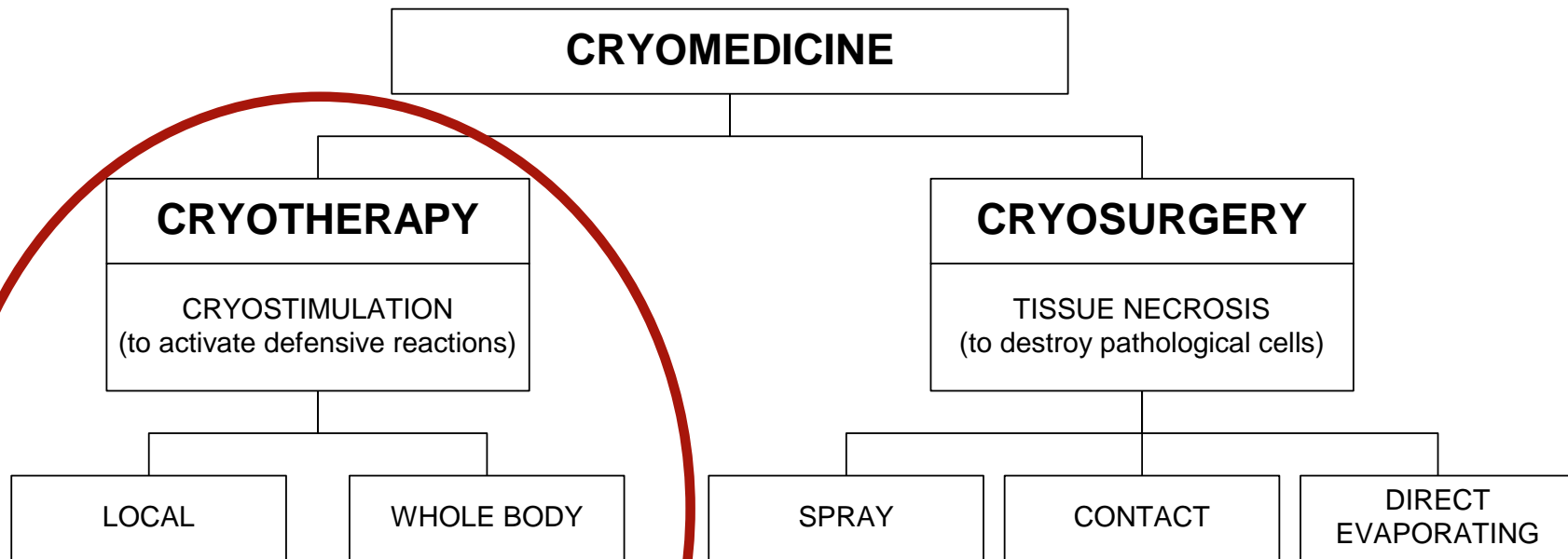
Powder-in-Tube technique (PIT)

“Drastically Innovated” BSCCO wire





Kriomedycyna - polska specjalność





Jak skroplić i zestalić gazy, wg Jonathan Swift , Podróże Guliwera, 1726

Jedni z tych pracowników naukowych napętliali powietrzem ogromne, skórzane wory, a następnie z nagła na nich siadali, gwałtownie je ugniatając... Sztukmistrz generalny wyjaśnił nam krótko, że pierwsi z jego asystentów zajmowali się zgęszczaniem powietrza, aby uczynić z niego substancję twardą jak kamień.

(Podróże Guliwera, wg Jonathana Swifta opracowali Jacek Bocheński i Marian Brandys, Nasza Księgarnia, 1967).



Ekspansja (rozprężenie) izentropowa z wykonaniem pracy zewnętrznej

Istotą rozprężania izentropowego jest wykonanie pracy zewnętrznej kosztem energii wewnętrznej gazu, a więc zawsze prowadzącej do obniżenia temperatury gazu gdyż zgodnie z zasadą ekwipartycji Maxwella energia przypadająca na każdy stopień swobody cząstki wynosi:

$$\tilde{E} \approx \frac{1}{2} kT$$

gdzie k jest stałą Boltzmannna, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$, JK⁻¹, a T temperaturą termodynamiczną (bezwzględną) ciała.



Energia a temperatura dla gazu jednoatomowego

Na przykład gaz jednoatomowy charakteryzują trzy stopnie swobody oznaczające energie kinetyczne ruchu postępowego w trzech kierunkach w przestrzeni. Średnia energia kinetyczna atomu gazu jest w tym przypadku równa:

$$\tilde{E} = \frac{3}{2}kT$$

Energia jednego mola gazu jednoatomowego wynosi

$$\tilde{E} = \frac{3}{2}N_AkT = \frac{3}{2}RT$$

Gdzie N_A – liczba Avogadra, R – stała gazowa



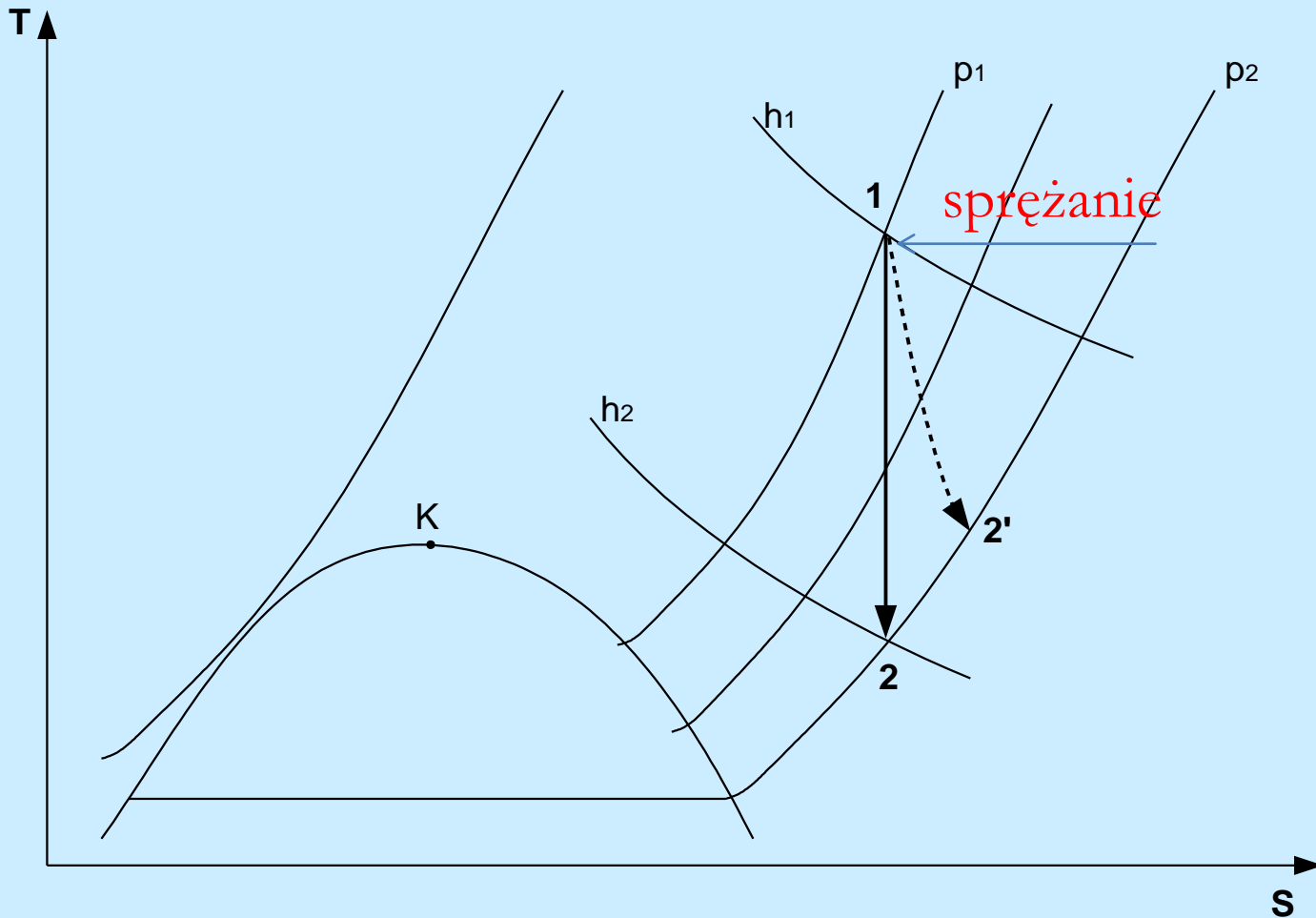
Sprężanie

Aby gaz mógł wykonać pracę, musi zostać najpierw sprężony.

Aby w trakcie rozprężania jego temperatura obniżyła się w stosunku do temperatury otoczenia, sprężanie musi zachodzić izotermicznie.



Rozprężanie izentropowe z wykonaniem pracy zewnętrznej





Rozprężanie izentropowe gazu z wykonaniem pracy zewnętrznej

Spadek temperatury gazu:

Wyrażenie entropii jako funkcji ciśnienia i temperatury

$$S = S(p, T)$$

i przyrównanie do zera jej różniczki zupełnej:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = 0$$

Różniczkowy efekt procesu rozprężania izentropowego μ_s (określa zmiany temperatury gazu w efekcie zmiany jego ciśnienia)

$$\mu_s = \left(\frac{dT}{dp} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}$$

Rozprężanie izentropowe z wykonaniem pracy zewnętrznej

Wykorzystując zależności termodynamiczne (równania Maxwella)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{cp}{T}$$

otrzymuje się

$$\mu_s = \left(\frac{dT}{dp}\right)_s = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{cp} = \frac{Tv\beta}{cp}$$

gdzie: β jest współczynnikiem rozszerzalności objętościowej

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$



Rozprężanie izentropowe z wykonaniem pracy zewnętrznej

Po podstawieniu

$$\mu_s = \frac{T v \beta}{c_p}$$

do równania stanu gazu doskonałego otrzymuje się

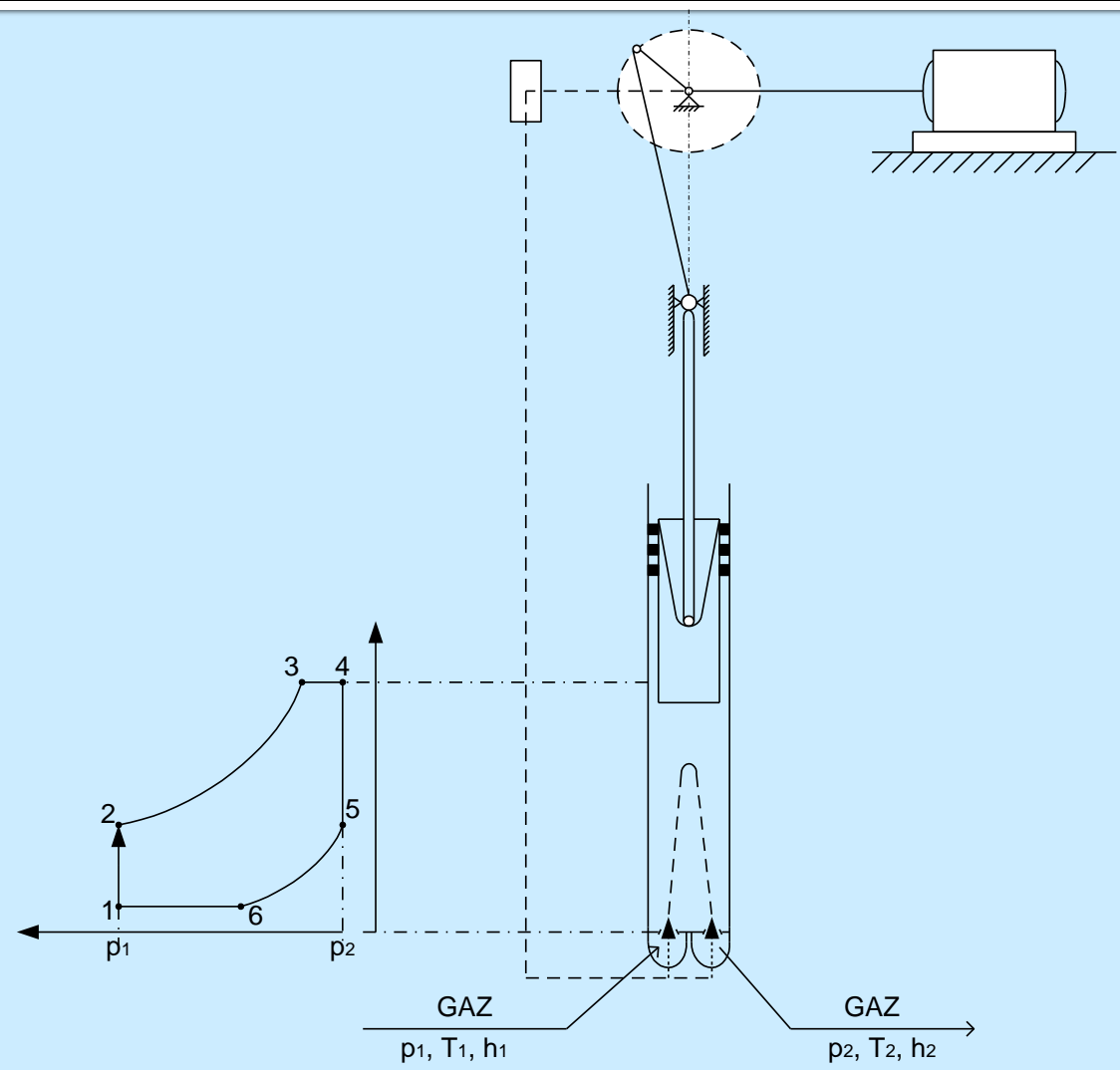
$$\mu_s = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{T}{p}$$

a po scałkowaniu

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}$$

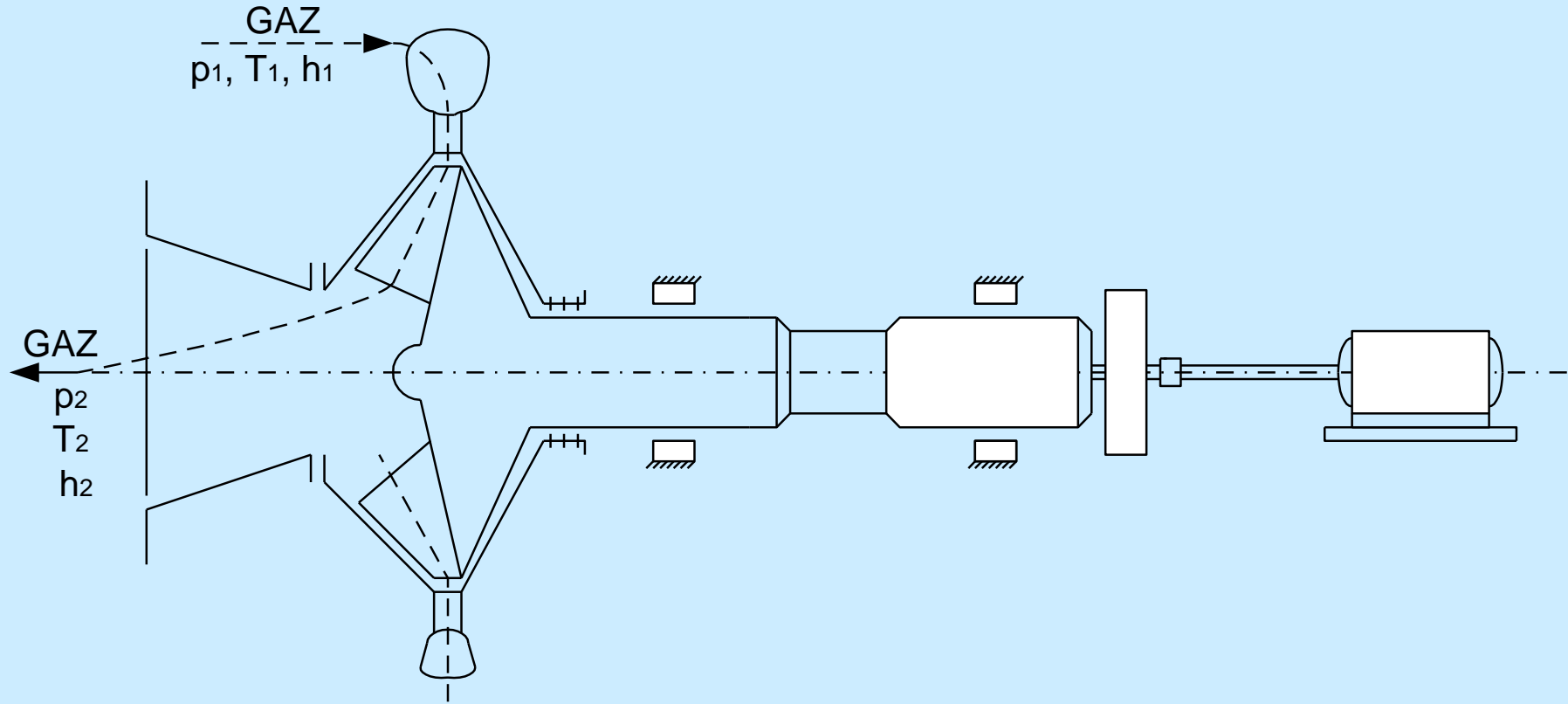


Rozprężarka tłokowa



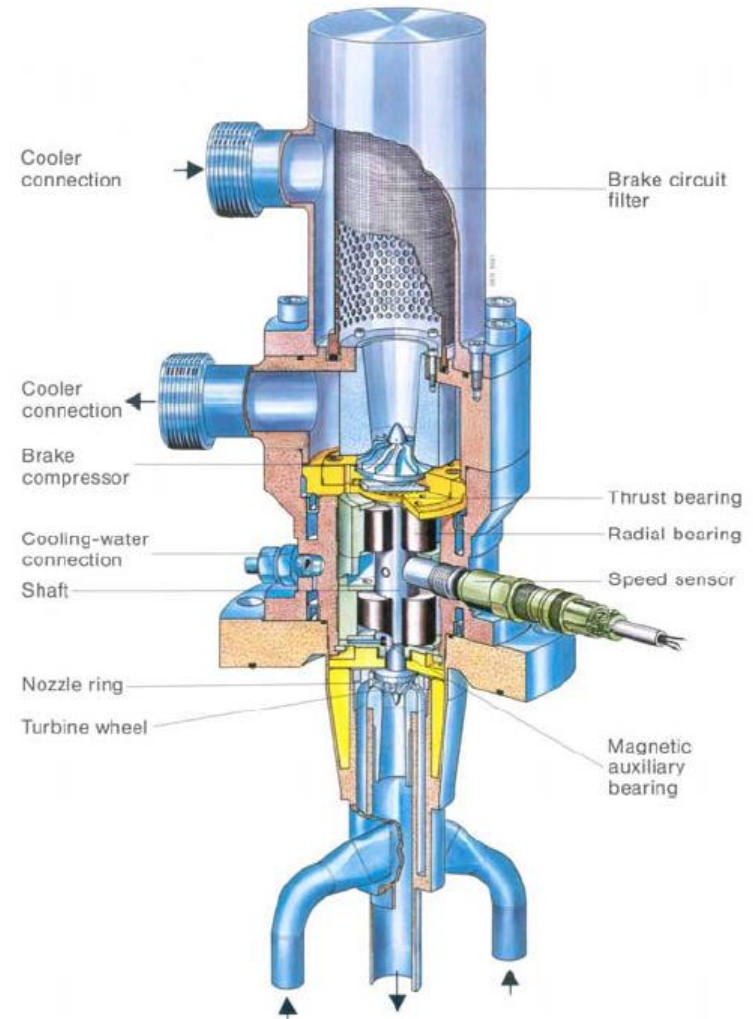
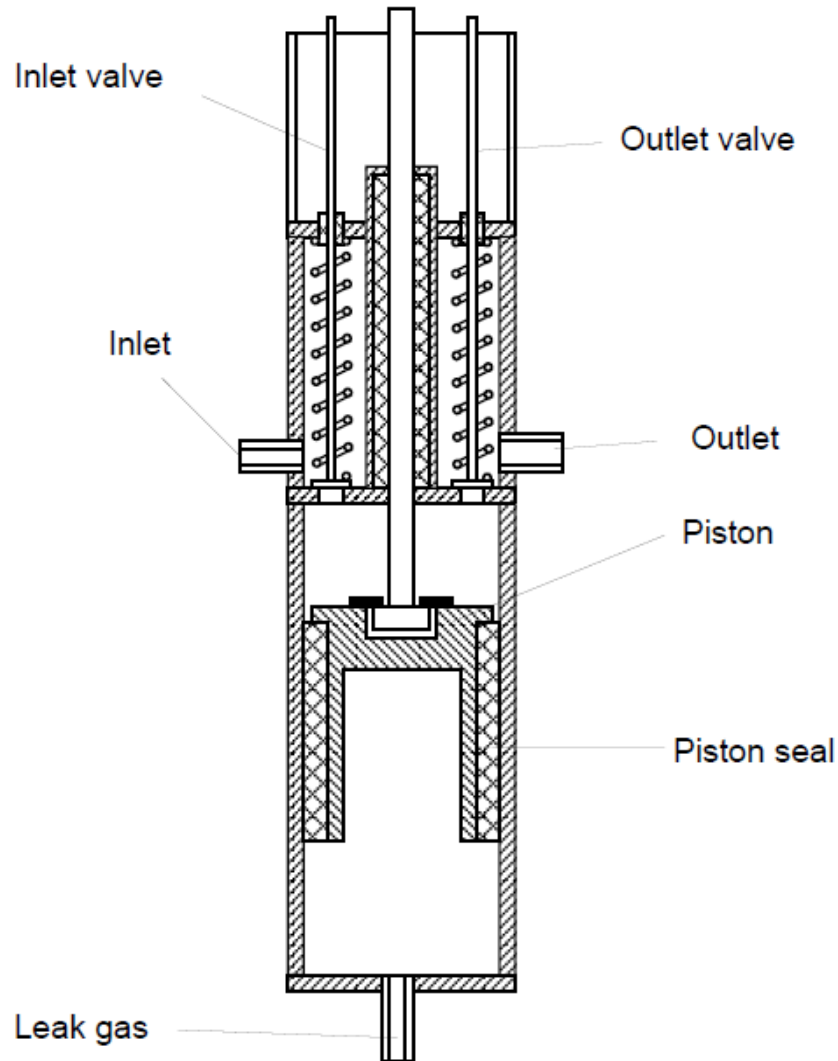


Rozprężarka turbinowa



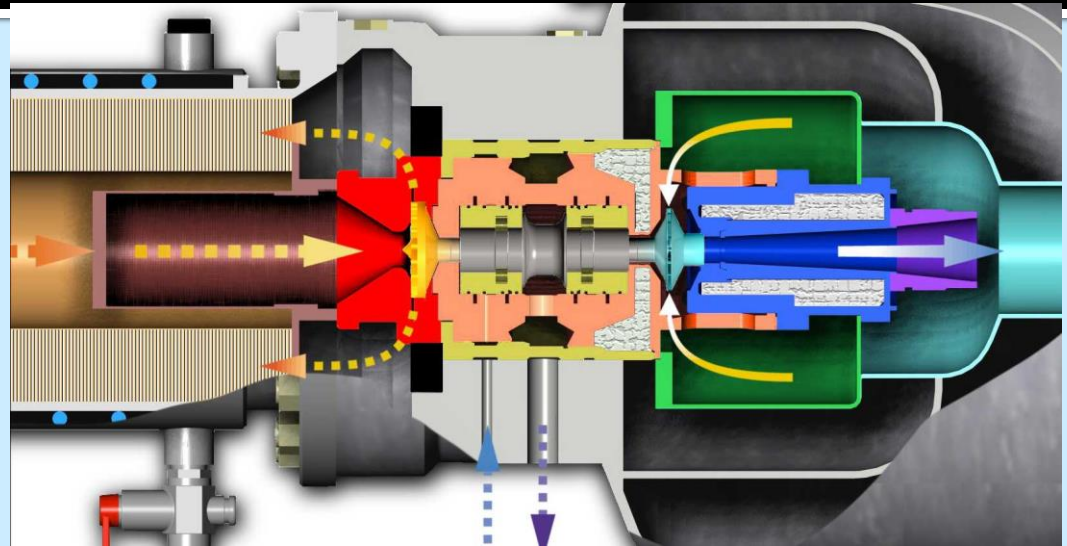
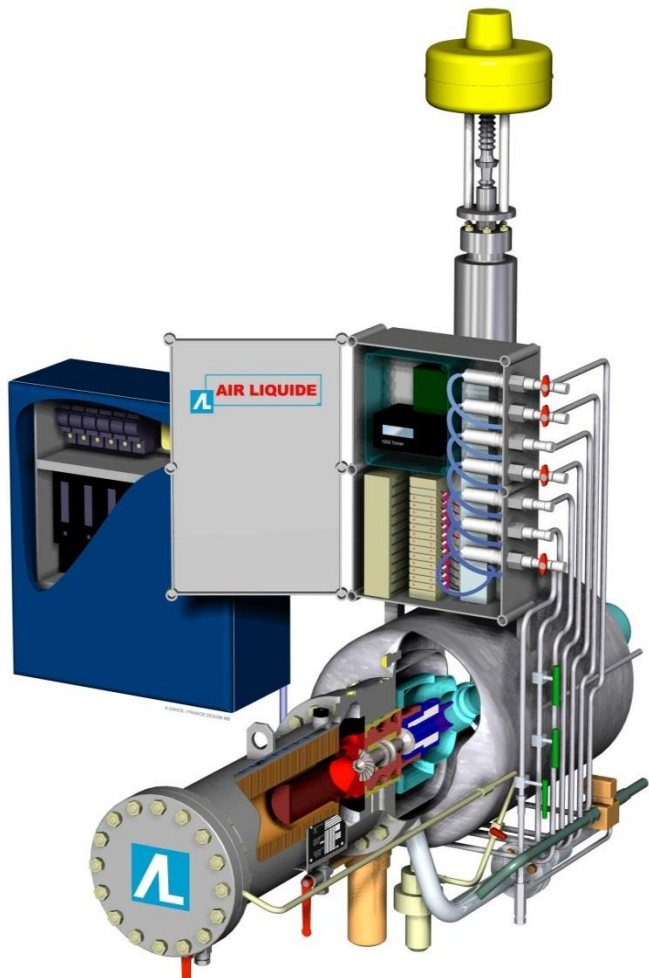


Rozprężarki: tłokowa i turbinowa z łożyskami gazowymi





Turborozprężarka – przykład konstrukcji

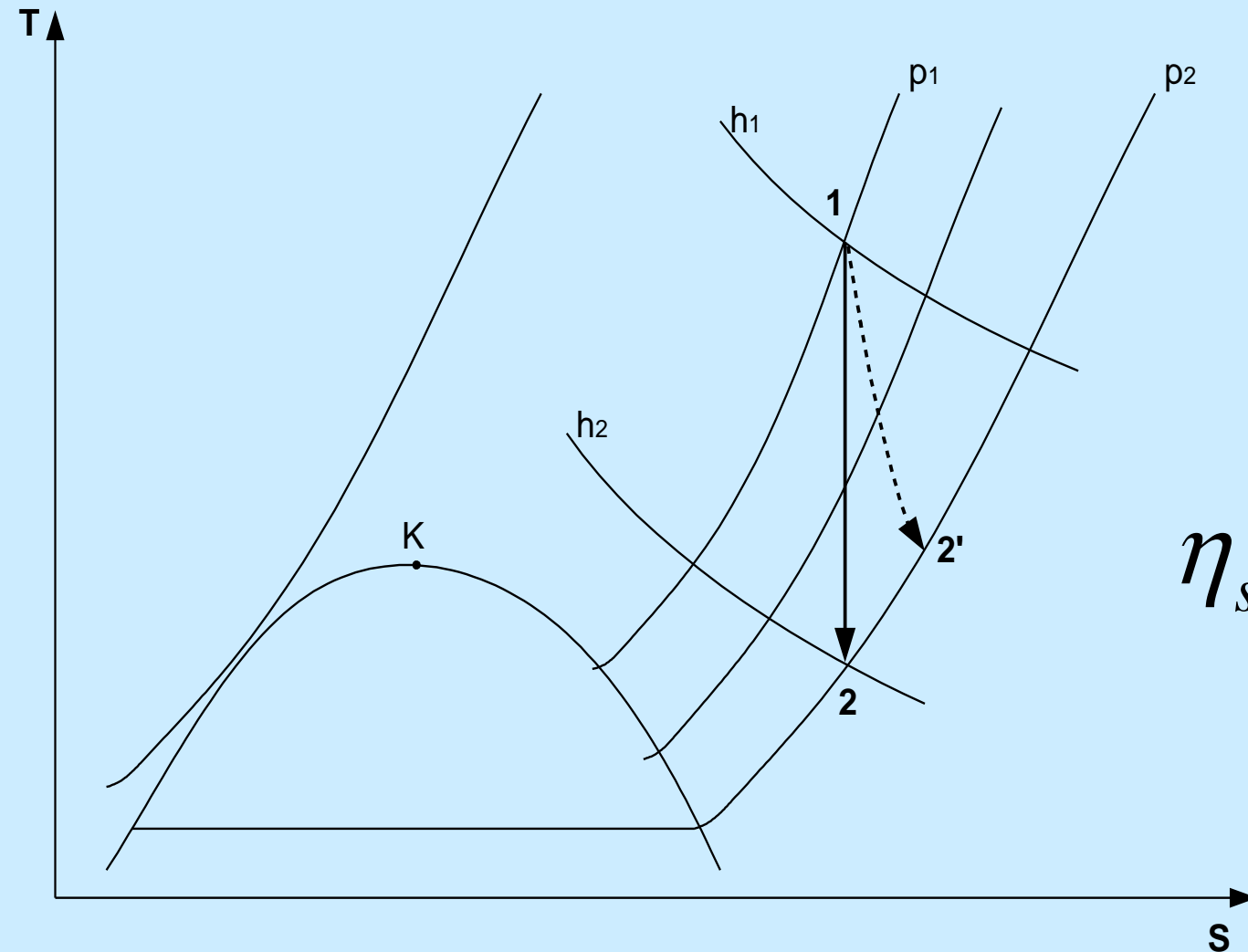


3 2 1

Kriogeniczna rozprężarka helowa: 1
– sekcja z turbiną rozprężną,
2 – łożysko gazowe,
3 – sekcja z hamulcem gazowym



Rozprężanie izentropowe z wykonaniem pracy zewnętrznej – sprawność izentropowa rozprężarki



$$\eta_s = \frac{h_1 - h_{2'}}{h_1 - h_2}$$



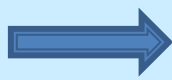
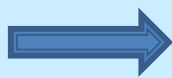
Treść wykładu

- Skraplanie gazów w zależności od temperatury krytycznej
- Idealny obieg skraplania gazów
- Minimalna praca skraplania gazów



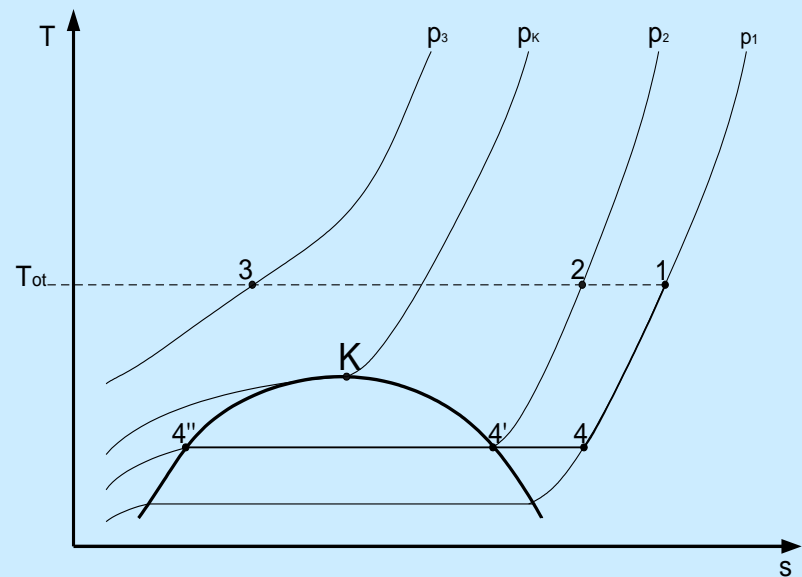
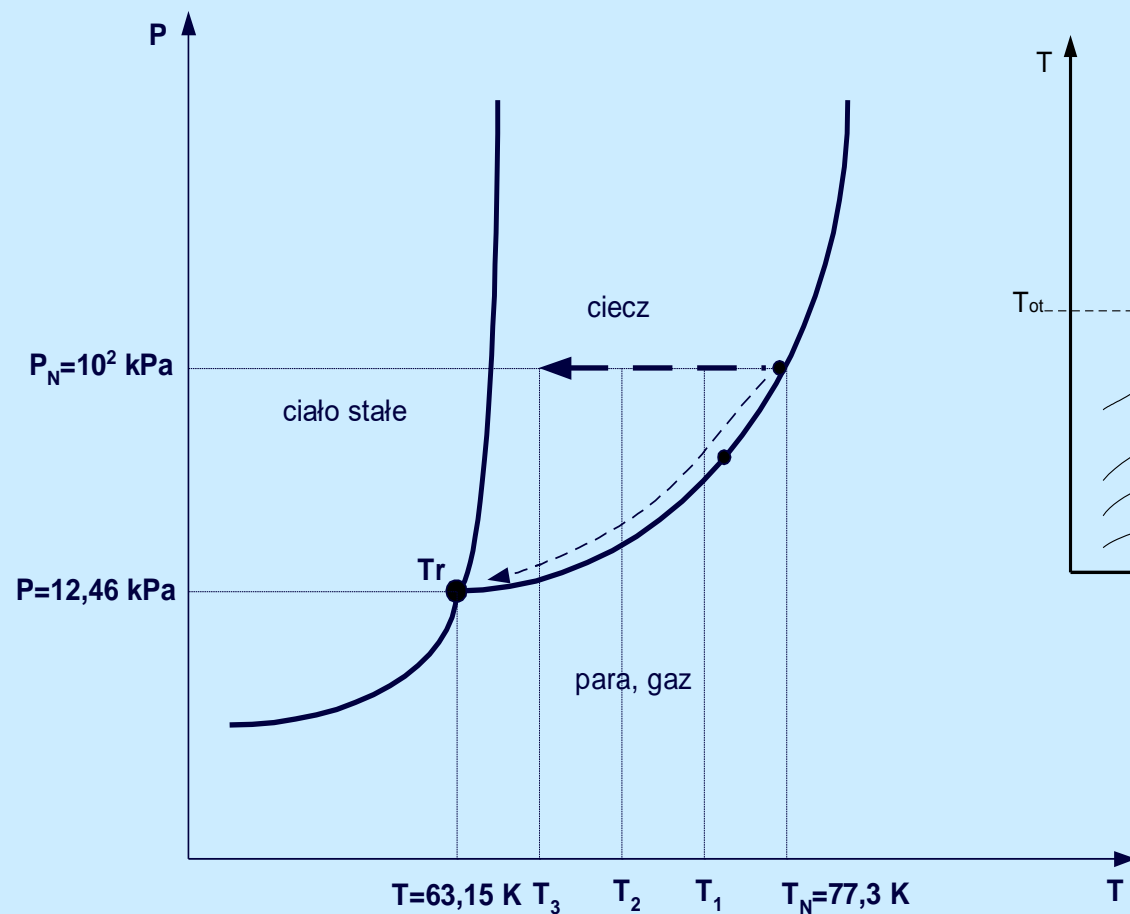
Gazy kriogeniczne charakteryzują się niskimi normalnymi temperaturami wrzenia (poniżej 120 K)


Temperatury krytyczne i punktu potrójnego gazów kriogenicznych



		Hel	Wodór	Neon	Azot	Powietrze	Fluor	Argon	Tlen	Metan	Krypton	Ksenon
		He	H ₂	Ne	N ₂	---	F ₂	Ar	O ₂	CH ₄	Kr	Xe
	Masa cząsteczkowa [g]	4,003	2,016	20,18	28,02	28,96	38,00	39,95	32,00	16,04	83,30	131,30
Ciecz w normalnej temp. wrzenia	Normalna temperatura wrzenia T _N [K]	4,2	20,3	27,1	77,3	78,8	84,9	87,3	90,2	111,6	119,8	165,0
	Gęstość cieczy [kg/m ³]	124,9	70,8	1207	808	874	1507	1395	1140	423	2413	2941
	Gęstość par w T _N [kg/m ³]	16,90	1,34	9,58	4,62	---	5,63	5,77	4,47	1,82	8,33	10,00
	Ciepło parowania [kJ/kg]	20,7	445,6	86,6	198,3	205,1	166,3	161,6	212,9	511,5	108,0	95,6
	Ciepło właściwe [kJ/kg · K]	4,56	9,78	1,84	2,04	1,97	1,54	1,14	1,70	3,45	0,46	0,44
	Lepkość × 10 ⁶ [kg/m · s]	3,57	13,06	124,00	157,90	168,00	244,70	252,10	188,00	118,60	372,00	450,00
	Przewodność cieplna [mW/m · K]	27,2	118,5	113,0	139,6	141,0	148,0	123,2	151,4	193,1	89,2	43,5
	Stała dielektryczna [-]	1,0492	1,226	1,188	1,434	1,445	1,43	1,52	1,4837	1,6758		
Gaz	Temperatura krytyczna [K]	5,20	32,98	44,40	126,20	133,30	144,31	150,70	154,58	190,70	209,39	289,74
	Ciśnienie krytyczne [MPa]	0,227	1,29	2,71	3,39	3,90	5,57	4,87	5,04	4,63	5,51	5,84
	Gęstość gazu przy p=0,1 MPa i T= 273,15 K [kg/m ³]	0,178	0,089	0,90	1,25	1,29	1,53	1,79	1,43	0,717	3,75	5,90
	Współczynnik odparowania V _{odp} [K · cm ³ /J] *	117,0	8,9	2,6	1,4	1,2		0,94	0,86	0,87	0,69	0,41
	Temperatura w punkcie potrójnym [K]	--	13,803	24,56	63,148	---	53,5	83,8	54,35	88,7	115,76	161,35
	Ciśnienie w punkcie potrójnym [kPa]	--	7,042	43,0	12,53	---	0,22	68,6	0,15	10,1	73,2	81,6
	V ₂ /V ₁ [-]	7,4	52,8	126,0	175,0	---	269,1	242,0	255,0	232,0	289,0	294,9
	V ₃ /V ₁ [-]	701	788	1341	646	678	977	779	797	590	643	518

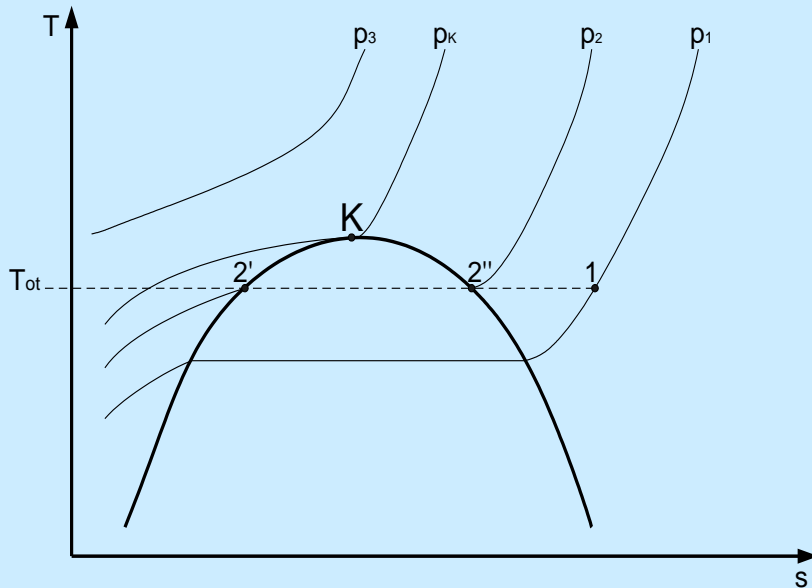
Możliwości uzyskania temperatur do ok. 64 K przy wykorzystaniu LN₂



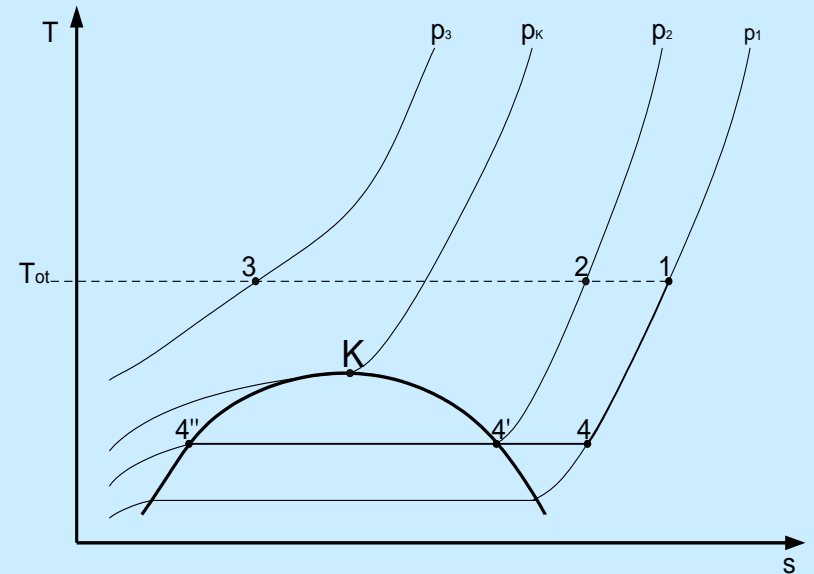


Tematyka wykładu – jak można osiągnąć temperatury kriogeniczne

a



b



Izotermiczne sprężanie gazów a) nietrwałych, podlegających skropleniu przez sprężenie przy temperaturze otoczenia, b) trwałych, niepodlegających skropleniu przez izotermiczne sprężenie



Jak skropić gazy: wg Jonathana Swifta, Podróże Guliwera, 1726

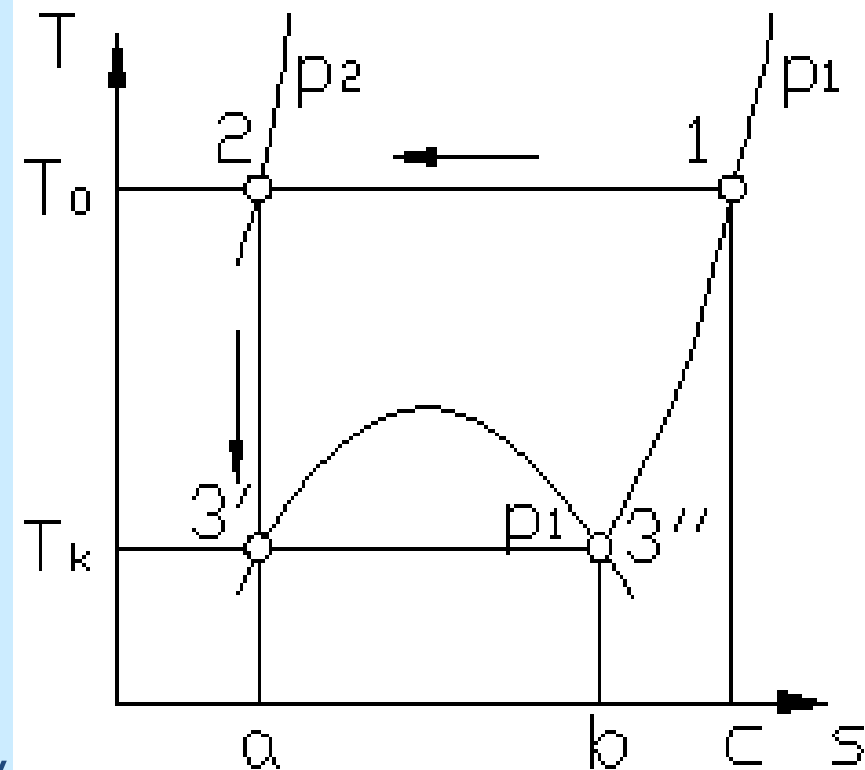
Jedni z tych pracowników naukowych napętliali powietrzem ogromne, skórzane wory, a następnie z nagła na nich siadali, gwałtownie je ugniatając... Sztukmistrz generalny wyjaśnił nam krótko, że pierwsi z jego asystentów zajmowali się zgęszczaniem powietrza, aby uczynić z niego substancję twardą jak kamień.

(Podróże Guliwera, wg Jonathana Swifta opracowali Jacek Bocheński i Marian Brandys, Nasza Księgarnia, 1967).



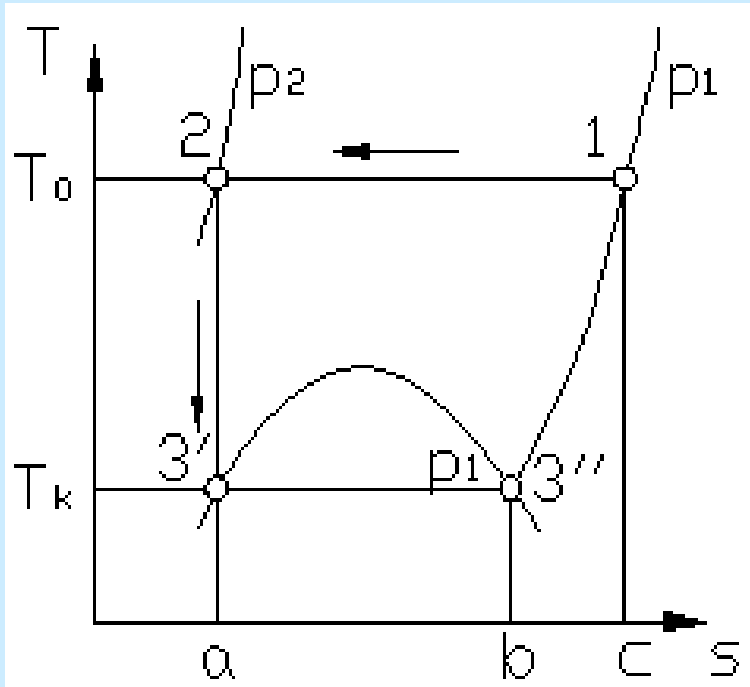
Co zrobić żeby skroplić gaz? – idealny proces teoretyczny

Gaz o początkowym stanie oznaczonym przez punkt 1 (p_1, T_0) zostaje najpierw izotermicznie sprężony do bardzo wysokiego ciśnienia p_2 (przemiana 1-2). Ciśnienie p_2 jest tak dobrane, aby entropia gazu w punkcie 2 była równa entropii cieczy wrzącej pod ciśnieniem p_1 . Następnie gaz zostaje izentropowo rozprężony do ciśnienia p_1 w przemianie 2-3', w trakcie której wykonuje pracę zewnętrzną równą. Po osiągnięciu punktu 3' cały gaz ulega skropleniu, jednak ciśnienie w punkcie 2 byłoby bardzo wysokie – **praktycznie niemożliwe do uzyskania przy zastosowaniu dostępnej techniki.**





Idealny proces skraplania gazów – pozwala na obliczenie minimalnej pracy skraplania gazów – nie jest stosowany w praktyce ze względu na zbyt wysokie ciśnienia punktu 2



Praca sprężania:

$$W_s = T_o (s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)$$

Praca rozprężania
(zewnątrzna):

$$W_r = h_2 - h_{3'}$$

$$W_{\min} = T_o (s_1 - s_{3'}) - (h_1 - h_{3'})$$



Prace skraplania gazów

W_{min} – minimalna, W - rzeczywista

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



Obniżenie ciśnienia punktu 2 można uzyskać, jeżeli gaz zostanie wstępnie oziębiony w wymienniku ciepła do temperatury pozwalającej na jego skroplenie w procesie rozprężania od osiągalnych technicznie ciśnień (rzędu MPa)

