

ОПЫТ И ПРАКТИКА

НОВАЯ ИЗОЛЯЦИЯ КИСЛОРОДНЫХ ТАНКОВ

Кандидат физ.-матем. наук Ю. Н. РЯБИНИН

Кандидат физико-математических наук Юрий Николаевич Рябинин является старшим научным сотрудником Института химической физики Академии наук СССР. Он руководил опытными работами по изысканию рациональных способов производства аэрогеля кремневой кислоты и его эффективного использования в аппаратуре глубокого охлаждения. Указанные работы производились в Ленинградском институте физических и химических исследований и на опытной станции глубокого холода в Харькове. В работах приняли участие инж. М. И. «Блат» инж. Д. Г. Кобеляцкий и инж. П. П. Соколов.

1. Вступление

В связи с развитием поризводства жидкого кислорода становится весьма актуальным вопрос о его хранении с наименьшими потерями. Обеспечение минимального испарения жидкого кислорода в транспортных танках, кроме экономических выгод, открывает возможность дальнего снабжения предприятий кислородом, а это в значительной степени расширяет сферу его потребления.

Магнезия «Альба», применяемая в настоящее время в качестве изоляции в кислородных танках, обладает не настолько хорошими теплоизолирующими свойствами, чтобы при допустимой толщине изолирующего слоя обеспечить возможность перевозки жидкого кислорода в железнодорожном танке на большие расстояния. Решение вопроса о хранении жидкого кислорода с меньшими потерями против существующих определяется изысканием изоляции более совершенной, чем применяемая ныне.

Наилучшими техническими теплоизоляторами в настоящее время считаются пористые вещества (волокнистые и порошкообразные). Воздух, заключенный в порах, создаёт большое термическое сопротивление прохождению через него теплового потока благодаря низкому коэффициенту теплопроводности. Конвекция здесь отсутствует вследствие небольших размеров пор изоляции. Часть теплопритока в таких изоляторах осуществляется

не через воздух пор, а по элементам материала, их ограничивающим, имеющим коэффициент теплопроводности, значительно более высокий, чем у воздуха. Поэтому теплопроводность пористых изоляторов обычно намного выше теплопроводности воздуха. Большинство употребляемых в технике теплоизоляторов имеют теплопроводность на 50—150% более высокую, чем воздух. Таким образом, теплоизолятор будет тем совершеннее, чем большей пористостью и более тонкой структурой твёрдого вещества он обладает.

В настоящее время известно вещество с очень большой пористостью наряду с чрезвычайно тонкой структурой остова. Это вещество представляет собой аэрогель кремневой кислоты и обладает исключительными теплоизоляционными качествами. Аэрогель имеет теплопроводность гораздо меньшую, чем у всех известных пористых теплоизоляторов. Теплопроводность аэрогеля настолько мала, что даже на 10% меньше теплопроводности спокойного воздуха.

Такие качества наряду с весьма небольшим объёмным весом и абсолютной негорючестью выдвигают аэрогель в качестве практически идеального в настоящее время теплоизолятора для кислородных танков.

Аэрогель кремневой кислоты, открытый Кистлером в 1931 г., представляет собой весьма пористый остов из двуокиси кремния-

кварца (SiO_2), в котором из гидрогеля кремнекислоты удалена дисперсионная вода без заметного сжатия остова геля и замена дисперсионным газом — воздухом. При непосредственном высушивании гидрогеля последний сжимается под действием сил поверхностного натяжения. Чтобы избежать этого сжатия, Кистлер заместил воду в гидрогеле непептизирующей жидкостью — спиртом и нагревал его в автоклаве до критической температуры при критическом давлении, удаляя таким образом пары жидкости из геля. При этом сжатие геля не происходило, так как поверхностное натяжение при критических условиях равно нулю. В результате получился аэрогель — гелевый остов неизменённого объёма с дисперсионной средой — воздухом.

Чтобы решить вопрос о применении аэрогеля в качестве теплоизоляции кислородных танков, необходимо было предварительно проработать соответствующие расчёты и экспериментальные работы. Прежде всего потребовалось уточнить физические свойства аэрогеля, характеризующие его как теплоизолятор. Затем нужно было произвести опыты по сравнению испаряемости кислорода в танке, изолированном аэрогелем и магниезией. Понадобилось, наконец, разработать технологию производства аэрогеля и изготовить требуемое его количество для опытных работ.

2. Свойства аэрогеля

Основными физическими свойствами материала, определяющими применимость его в качестве теплоизолятора, являются объёмный вес, гигроскопичность и коэффициент теплопроводности в том интервале температур, в котором изоляции должны работать. Перечисленные свойства были определены у аэрогеля и для сравнения у магниезии «Альба».

Объёмный вес. В больших кусках аэрогель весьма хрупок, поэтому при техническом использовании он должен применяться в виде порошка. Объёмный вес порошка зависит от степени его усадки. Порошок аэрогеля после определённой степени усадки приобретает упругие свойства и начинает пружинить при сжатии.

Усадка зависит от способа уплотнения. При уплотнении под внешней нагрузкой $0,96 \text{ кг/см}^2$ порошок аэрогеля даёт усадку на 25%. Уплотнение порошка под влиянием собственного веса при утряске (вибрация с частотой 950 колебаний в минуту) даёт усадку на

11%. Уплотнение порошка аэрогеля, пропущенного через сетку с 49-отверстиями 1 см^2 , при утряске постукиванием составило 16%, в то время как у магниезии стандартного заводского помола оно равнялось 36%. Объёмный вес при этом у аэрогеля был равен 86 кг/м^3 , а у магниезии 290 кг/м^3 .

Объёмный вес аэрогеля при максимальной утряске составляет 110 кг/м^3 . Объёмный вес магниезии при свободной засыпке равен 170 кг/м^3 , т. е. почти в 2 раза больше, чем у аэрогеля, а при максимальной утряске 314 кг/м^3 , т. е. почти в 3 раза больше чем у аэрогеля.

Аэрогель более крупного помола при утряске даёт меньшую усадку, а следовательно, и меньший объёмный вес.

Гигроскопичность. Были проведены опыты по определению степени увлажнения аэрогеля парами воды, находящимися в воздухе. Это важный показатель гигроскопичности аэрогеля, позволяющий судить о возможности применения аэрогеля для технических целей, а также выбирать рациональный способ его хранения. Были также проведены опыты по определению увлажнения в определённые отрезки времени порошка аэрогеля, находящегося в воздухе с различной относительной влажностью. Результаты этих опытов приведены на рис. 1.

Процесс увлажнения аэрогеля зависит в значительной степени от влажности воздуха; будучи вначале довольно интенсивным, он с течением времени постепенно замедляется.

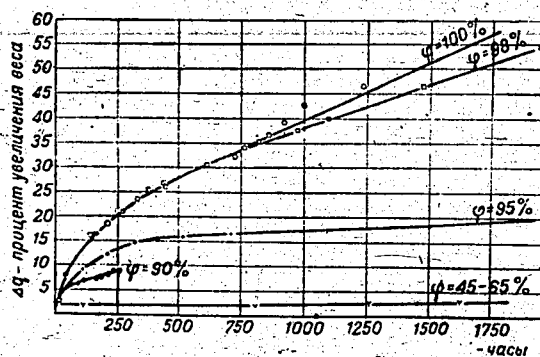


Рис. 1. Зависимость увлажнения аэрогеля (Δq) от времени (t) и относительной влажности (ϕ).

Время, необходимое для установления равновесия, весьма велико, причём оно тем больше, чем выше влажность воздуха. Так, например, после 2000 час. пребывания на воздухе с 100% влажностью при температуре $+21^\circ\text{C}$

равновесие увлажнения аэрогеля не только ещё не наступило, но даже и не намечалось. Увлажнение порошка аэрогеля более крупного помола происходит медленнее, чем порошка более мелкого помола. Из этих опытов следует, что гигроскопичность аэрогеля значительна, однако, его увлажнение идёт весьма медленно. Происходит это потому, что вследствие весьма небольших размеров пор аэрогеля диффузия влаги из воздуха чрезвычайно затруднена. При небольшой относительной влажности воздуха увлажнение аэрогеля незначительно. Так, при $\varphi = 45-65\%$ за 1600 час. увлажнение аэрогеля достигло всего 3% (по весу).

Сравнение увлажнения порошков аэрогеля и магнезии показало, что магнезия увлажняется сильнее, чем аэрогель. Оба порошка находились на открытом воздухе в лаборатории в течение 2 мес., при этом увлажнение аэрогеля составило 3,63% по весу, а магнезии 4,27%. Однако, на коэффициент теплопроводности изоляции влияет не весовой процент влаги, в ней содержащейся, а количество последней в единице объема. Исследования показали, что весовое количество влаги в литре изоляции при этих условиях составило в аэрогеле 3 г, а в магнезии — 12 г, т. е. в 4 раза больше, чем у аэрогеля. Таким образом, при практическом применении аэрогеля не происходит сильного его увлажнения под воздействием атмосферного воздуха. Следовательно, аэрогель можно применять в качестве полноценной технической изоляции. Следует ещё заметить, что влага, поглощённая аэрогелем из воздуха, легко поддается регенерации. Прокалка аэрогеля в печи при температуре 300° Ц в течение 2 час. обеспечивает практически полную регенерацию. Хранение аэрогеля ничем не отличается от хранения магнезии.

Теплопроводность. Определён средний коэффициент теплопроводности в интервале температур от +17 до -183° Ц, при котором, как известно, работает изоляция кислородных танков. Измерения были произведены с аэрогелем, пропущенным через сетку с 49 отверстиями в 1 см², а также с магнезией заводского помола. Теплопроводность определялась в зависимости от объёмного веса изоляции, который изменялся путём утряски. Результаты измерений приведены в таблице.

Из опытных данных, приведённых в таблице, видно, что коэффициент теплопроводности порошка аэрогеля уменьшается с уплотнением последнего. Происходит это потому, что при

уплотнении порошка воздушные промежутки сокращаются. При этом коэффициент теплопроводности изоляции уменьшается, приближаясь к значению, свойственному аэрогелю как веществу. Коэффициент теплопроводности магне-

Таблица
Зависимость теплопроводности аэрогеля и магнезии от их объёмного веса

Аэрогель		Магнезия	
Объёмный вес (в кг/м ³)	Коэффициент теплопроводности	Объёмный вес (в кг/м ³)	Коэффициент теплопроводности
89	0,0126	163	0,0252
92	0,0126	193	0,0264
100	0,0122	220	0,0281
105	0,0121	247	0,0305
109	0,0119	—	—
110	0,0118	—	—

зии увеличивается с уплотнением порошка вследствие того, что теплопроводность зёрен магнезии больше теплопроводности воздушных промежутков.

Из сказанного следует, что для получения наилучших теплоизолирующих свойств порошок аэрогеля в отличие от магнезии следует подвергать возможно большему уплотнению. С течением времени изоляция кислородных танков слеживается. Поэтому тепловые потери в танке с магнезиевой изоляцией возрастают, а с аэрогелевой изоляцией должны уменьшаться. Следует ещё раз подчеркнуть, что аэрогель обладает в 2—2,5-раза лучшими теплоизоляционными качествами, чем магнезия, и в 1,8—2,2 раза легче магнезии.

3. Производство аэрогеля

Нами разработана технология производства аэрогеля и осуществлена лабораторная установка для его приготовления. Чтобы получить 1 м³ аэрогеля, нужно затратить 200 кг технического жидкого стекла, 300 л соляной кислоты (с удельным весом 1,19) и 240 л ректифицированного спирта (этилового) крепостью 95°.

Изготовление аэрогеля производится следующим образом. В определённый объём 6-нормальной соляной кислоты вливают при интенсивном перемешивании равный объём жидкого стекла, разведённого до удельного веса 1,15. Эту смесь помещают в плоские ванны на 24 часа. За это время протекает процесс коагуляции и синергизиса. Полученный

гидрогель подвергается резке, а затем промывке в проточной воде от соли и кислоты в течение 24 час. Расход воды составляет 50—60 л на каждый литр промытого геля. Затем водная среда геля замещается на алкогольную путём воздействия спирта последовательно всё более и более высокой крепости. Этот процесс производится в 7 стадий и занимает 7 суток. Полученная масса подвергается варке в автоклаве при давлении 236 ат и температуре 260° Ц.

Наша установка имела два автоклава ёмкостью по 10 л каждый. Автоклавы обогревались электрическими печами. Процесс варки занимал около 3 час., после чего из автоклава удалялись пары спирта, и аэрогель был готов. Качество аэрогеля в сильной степени зависело от тщательности варки.

Наша установка при работе в одну смену могла давать до 1 м³ аэрогеля в месяц. Она обслуживалась техником и лаборантом. Кубометр аэрогеля, изготовленного на данной установке, обходился в 2787 руб. При промышленном производстве аэрогеля стоимость его может быть значительно снижена.

4. Испытание кислородного танка с изоляцией из магнeзии и аэрогеля

Чтобы судить о качестве аэрогелевой изоляции кислородного танка и о преимуществе её перед магниевой, были произведены испытания танка с изоляцией обоих типов. Для этого был взят нормальный транспортный танк ёмкостью 1200 л. Сначала его заполнили изоляцией из магнeзии, а затем — из аэрогеля.

Испытания производились в одинаковых условиях. Каждый тип изоляции исследовался при различном заполнении танка кислородом. В результате было определено испарение кислорода в зависимости от заполнения им танка. Опытные данные изображены графически на рис. 2. Испаряемость жидкого кислорода в танке с изоляцией из магнeзии составляет от 4,17 м³/час при 90% заполнения до 2,53 м³/час при 10% заполнения. В среднем испаряемость танка составляет 0,335% в час, или 8,0% в сутки. Испаряемость танка с изоляцией из аэрогеля составляет 2,05 м³/час при 90% заполнения и 1,30 м³/час при 10% заполнения. В среднем испаряемость в этом случае достигает 0,167% в час, или 4,0% в сутки.

Таким образом, изоляция из аэрогеля теплоизолирует танк значительно лучше маг-

незиевой. Тепловые потери в танке с изоляцией из аэрогеля на 100% ниже, чем в танке с магниевой изоляцией. Это соотношение сохраняется при любых степенях заполнения танка.

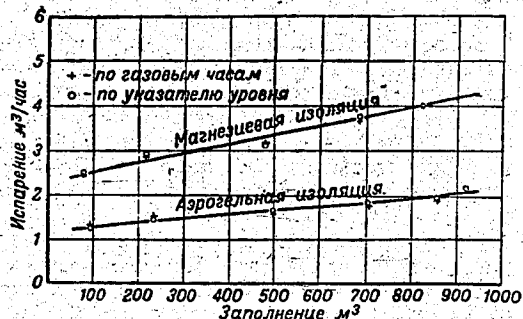


Рис. 2. Испарение кислорода в зависимости от процента заполнения танка и его изоляции.

На рис. 3 представлены кривые, характеризующие испарение жидкого кислорода в зависимости от времени его хранения. Из их анализа видно, что полное испарение жидкого кислорода из заполненного танка наступает при магниевой изоляции через 12,5 суток, а

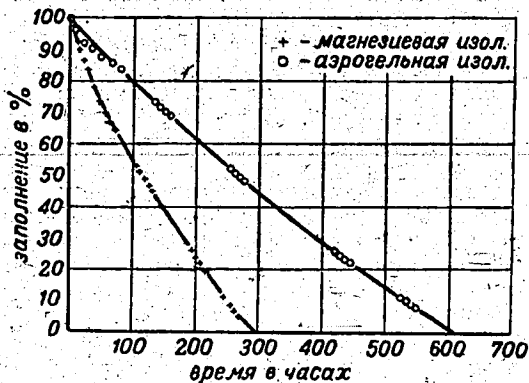


Рис. 3. Испарение жидкого кислорода в зависимости от времени его хранения и от изоляции танка.

при изоляции из аэрогеля только через 25 суток. Применение аэрогеля вместо магнeзии даёт уменьшение веса изоляции танка на 316 кг. Благодаря этому при заливке тёплого танка получается меньшее (на 110 л) испарение жидкого кислорода, идущего на охлаждение изоляции.

Таким образом, применение аэрогеля вместо магнeзии в качестве теплоизоляции

кислородных танков, а также и других аппаратов глубокого охлаждения является чрезвычайно целесообразным и выгодным. Замена магнезии аэрогелем в каждом 1200-литровом танке даёт экономии 18 300 л жидкого кислорода в год, не считая экономии в 110 л при каждой заливке тёплого танка.

Изложенные преимущества изоляции из аэрогеля ставят на очередь вопрос о приме-

нении его при изготовлении транспортных и стационарных кислородных танков. Стоимость 1 м³ аэрогеля при промышленном его производстве будет не выше стоимости 1 м³ магнезии. Внедрение аэрогеля в промышленность является в настоящее время вполне своевременным и необходимым шагом для значительного снижения тепловых потерь различных аппаратов.

ЖИДКИЙ КИСЛОРОД И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Инж. Д. Л. ГЛИЗМАНЕНКО

Результаты работ акад. П. Л. Капицы в области создания турбокислородных установок низкого давления принципиально нового типа для получения жидкого кислорода открыли большие практические возможности производства и применения жидкого кислорода в широких масштабах для обеспечения потребностей в этом газе различных отраслей промышленности. В связи с этим ряд предприятий и областей народного хозяйства проявляет большой интерес к вопросам хранения, транспортировки и газификации жидкого кислорода. При этом ставятся вопросы как технического, так и экономического порядка.

В настоящей статье мы намерены осветить с возможной полнотой проблему использования жидкого кислорода с целью правильной ориентировки потребителей о возможных и целесообразных условиях его применения.

1. Свойства жидкого кислорода

При нормальных условиях (0° Ц и 760 мм рт. ст.) кислород, как известно, находится в газообразном состоянии и имеет удельный вес 1,4289 кг/м³. Жидкий кислород при атмосферном давлении имеет температуру —182,95° Ц, вследствие чего всегда будет происходить интенсивный приток к нему тепла извне, вызывающий постепенное испарение кислорода.

Вес 1 л жидкого кислорода при нормальных условиях составляет 1,13 кг. Таким образом, при испарении 1 л жидкого кислорода получается $\frac{1,13}{1,4289} = 0,79 \text{ м}^3 = 790 \text{ л}$ газообразного кислорода (при 0° Ц и 760 мм рт. ст.).

Для получения жидкого кислорода из атмосферного воздуха применяют метод глубокого охлаждения. Установки, получающие кислород в жидком виде, должны обладать повышенной холодопроизводительностью, так как при отборе из установки кислорода в жидком виде из неё дополнительно отводится около 95 ккал холода на каждый 1 кг жидкого кислорода.

С этой целью установки для получения жидкого кислорода снабжаются холодильным агрегатом — поршневым (работающим по циклу высокого и среднего давления) детандером или турбодетандером (метод акад. П. Л. Капицы). Такое же количество тепла должно быть затрачено в газификаторах при испарении 1 кг жидкого кислорода для превращения его в газ при температуре +20° Ц и давлении 1 ат. Скрытая теплота испарения жидкого кислорода сравнительно невелика и при 1 ат составляет 51 ккал/кг. Вследствие этого жидкий кислород, находясь в сосуде, не снабжённом достаточно хорошей изоляцией от тепла окружающей среды, будет довольно быстро испаряться.

2. Хранение и транспортировка жидкого кислорода

Для хранения и транспортировки жидкого кислорода в небольших количествах применяются сосуды с вакуумной изоляцией в межстенном пространстве — так называемые сосуды Дьюара. Они отличаются лёгкостью и дают весьма небольшое испарение жидкого кислорода. Сосуды Дьюара изготавливаются нашей промышленностью ёмкостью 2, 5, 10, 15 и 25 л. Наиболее распространённым типом является сосуд Дьюара на 15 л жидкого кис-