

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР ПО МЕТОДУ Ф. СИМОНА

В. Г. Фастовский, Москва

Изучение физико-химических свойств материи при низких температурах ограничено тем обстоятельством, что получение температур ниже 70°K представляет весьма сложную техническую задачу.

Весьма простым методом сжижения газов является каскадный метод Пикте, который, к сожалению, не пригоден для сжижения водорода, что объясняется наличием температурных провалов в областях $\text{N}_2 - \text{H}_2$ и $\text{H}_2 - \text{He}$ — температура кипения жидкого азота $77,31^{\circ}\text{K}$ ($P = 1 \text{ ат}$), а критическая температура водорода $33,2^{\circ}\text{K}$, соответственно температура кипения водорода 20°K , а критическая температура гелия $5,25^{\circ}\text{K}$.

Отмеченные выше температурные провалы для областей $\text{N}_2 - \text{H}_2$ и $\text{H}_2 - \text{He}$ не могут быть резко сокращены интенсивной откачкой жидкого азота или жидкого водорода — таким методом (назовем его конденсационным) можно для области $\text{N}_2 - \text{H}_2$ ¹⁾ свести температурный провал до $28 - 30^{\circ}$, а для области $\text{H}_2 - \text{He}$ — до 4° .

Для расширения сферы применения каскадного метода Пикте в области температур ниже жидкого азота и заполнения температурных провалов между $\text{N}_2 - \text{H}_2$ и $\text{H}_2 - \text{He}$ Ф. Симон¹ предложил оригинальный метод получения низких температур, который основывается на использовании отрицательного теплового эффекта десорбции газа; в каскадном методе сжижения газов используется теплота испарения, а в методе Ф. Симона — теплота адсорбции.

Сущность десорбционного метода Ф. Симона легко уяснить из рассмотрения принципиальной схемы установки (рис. 1) — адсорбент (активированный уголь) дегазуруется в тугоплававком баллоне В при температуре $400 - 500^{\circ}\text{C}$ с откачкой выделяемых газов, а затем насыщается в сосуд А. Пространство D — продолжение сосуда А — тщательно эвакуируется и совместно с сосудом А размещается в сосуде Е, который погружен в ванну жидкого азота или жидкого водорода.

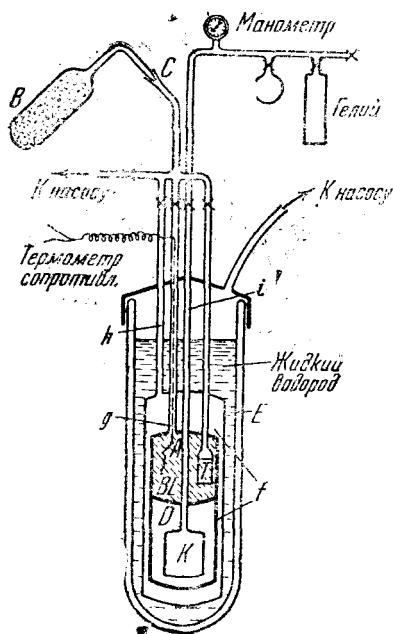


Рис. 1.

¹⁾ Отметим, что температурный провал между азотом и водородом может быть частично покрыт неоновым циклом.

При адсорбции активированным углем водорода или гелия между ванной жидкого азота (или водорода) и сосудом A создается термический контакт впускном водородом или гелием в пространство f , над ванной жидкого азота (или жидкого водорода) создается глубокий вакуум, а одновременно с этим производится процесс адсорбции H_2 или He активированным углем. Теплота адсорбции через термический контакт пространства f отводится в ванну хладагента.

По завершении процесса адсорбции производится тщательная откачка пространства f , и адсорбер A оказывается термически изолированным, а затем следует процесс десорбции — адсорбированный газ откачивается из адсорбента мощным вакуумным насосом, что приводит к понижению температуры в адсорбере.

Когда температура в адсорбере достигает $4,0-4,5^\circ K$, через трубку в сосуд K вводится гелий, который конденсируется на стенках трубки и стекает в сосуд K .

Методика эта не требует сжиженного газа, сложных конструкций и при наличии жидкого азота или жидкого воздуха, ныне весьма доступных, позволяет принципиально сжечь водород, а при наличии жидкого водорода сжечь гелий.

Для покрытия температурного провала H_2-He следует отметить первые исследования Ф. Симона и Ланге², которые проделали опыты с $15^\circ K$ угля; исходная температура (T_H) десорбции (температура ванны жидкого водорода) была равна $13^\circ K$, а давление над углем (до десорбции) $1,3\text{ ат}$; через несколько секунд после начала десорбции гелия из адсорбента температура достигла $7^\circ K$, а затем $4^\circ K$ — эта температура поддерживалась постоянной около 5 час., что для термостата имеет большое значение.

Большая работа в области H_2-He выполнена К. Мендельсоном³, который десорбционным методом сжигал гелий и провел серию интересных исследований теплоемкостей при температуре жидкого гелия и ниже — вплоть до $2^\circ K$.

Е. Юсти⁴ полагает, что так как К. Мендельсон работал с повышенным давлением над углем ($7-8\text{ ат}$), то основной холодильный эффект следует приписать работе расширения, а теплота адсорбции имеет в этих опытах второстепенное значение.

Де-Гааз и его соотрудники⁵ выполнили обширные исследования электропроводности металлов при низких температурах — для температурной области $4,2-14,2^\circ K$ они воспользовались десорбционным методом.

Можно утверждать с несомненностью, что для температурного участка H_2-He десорбционный метод себя оправдывает и дает приемлемые результаты.

Более сложно обстоит дело с вторым, более обширным по диапазону температурным провалом.

Е. Юсти⁶ упорно добивался сжигания водорода десорбционным методом — в первых своих опытах он едва достиг $48^\circ K$ (начальное давление — 1 ат), а в последующих опытах с двухступенчатой десорбцией он покрыл температурную область от 58 до $35^\circ K$. Е. Юсти пришел к выводу, что десорбционным методом нельзя добиться сжигания водорода.

В связи с этим следует напомнить, что при адсорбции водорода углем при температуре жидкого водорода имеет место переход ортоводорода в пароводород⁷, что оказывает отрицательное влияние на холодильный эффект десорбционного метода получения низких температур.

Представляется целесообразным осветить несколько подробнее сущность десорбционного метода получения низких температур; при наличии конденсата мы оперируем с моновариантной системой, а в десорбционном методе можно свободно оперировать дополнительной переменной — количеством адсорбированного газа, т. е. здесь нет однозначной зависимости между давлением и температурой.

Зависимость для конденсата между T и p дана уравнением Клаузиус-Клайперона

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad (1)$$

Мы ныне располагаем возможностью производить откачку жидкого азота или жидкого водорода до 1 мм абсолютного давления¹⁾; при снижении давления над конденсатом от 1 ат до 1 мм Hg получим соответствующее отношение T_n (при $p=1$ ат) к T_k ($p=1$ мм Hg), которое может быть выражено следующим образом²⁾:

$$K = \frac{T_k}{T_n} = \frac{A}{A+12} \quad (2)$$

где A — коэффициент Тругона, T_n — температура кипения при $p=1$ ат, T_k — конечная температура при $p=1$ мм Hg. Если принять нормальное значение $A=22$, то получим из уравнения (2) следующее соотношение:

$$T_k = K T_n = 0,65 T_n \quad (3)$$

Кривая a на рис. 2 дает интерполированные значения A в зависимости от температуры³⁾.

Чем ниже температура кипения T_n , тем шире температурная область, покрываемая для того же соотношения начального и конечного давления (1 ат — 1 мм Hg) — коэффициент K будет уменьшаться.

Так, Ф. Симон приводит следующие данные; для азота получим $T_k = 0,59 T_n$, для водорода $T_k = 0,47 T_n$, для гелия $T_k = 0,28 T_n$. В соответствии с приведенными данными можно при откачке до 1 мм Hg абсолютного давления над конденсатом (начальное давление $p=1$ ат) для азота покрыть температурную область от 77 до 46° К, для водорода — от 20 до 9°,5 К, а для гелия — от 4,2 до 1°,2 К.

Кривая b рис. 2. дает соответствующие значения $K = \frac{T_k}{T_n}$ в зависимости от T_n .

Каковы будут соответствующие значения $K = \frac{T_k}{T_n}$ для десорбционного метода?

ТАБЛИЦА 1

Давление над углем до десорбции в см	Начальная температура в °К	Конечная температура в °К
76	90,0	67,7
71	90,0	67,5
56	74,3	53,5
70,5	69,4	49,3
11,0	61,6	45,6

дали такие результаты (табл. 1). Авторы, к сожалению, не приводят значе-

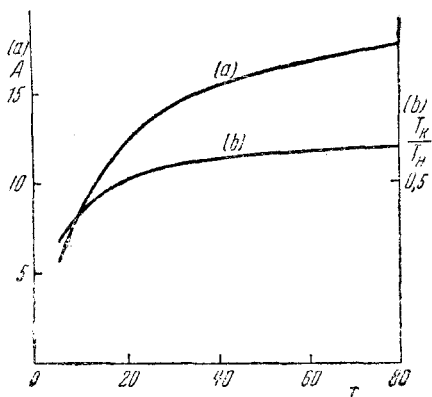


Рис. 2.

ного метода?

Указанные выше исследования Ф. Симона, Газзи, Мендельсона и других позволяют сделать вывод, что для области H_2 —He десорбционный метод почти равноценен конденсационному — при соответствующем падении давления он дает значение K , приближающееся к представленным на рис. 2 (кривая b).

Для температурного участка N_2 — H_2 следует указать на систематические исследования А. Интрбекка и его сотрудников⁴⁾.

Первые опыты по адсорбции H_2 и его последующей десорбции

¹⁾ Напомним, что Кеэзом достиг температуры 0°,7 К снижением давления над жидким гелием до 0,004 мм Hg.

ния конечных давлений, соответствующих конечным температурам, их результаты дают среднее охлаждение на 23° и весьма далеко отстают от критической температуры H_2 .

Начальное давление оказывает большое влияние на холодильный эффект последующей десорбции.

При начальном давлении 4,56 ат и начальной температуре $91^\circ,7$ К А. Интербекк и др. достигли температуры $53,4^\circ\text{К}$ — понижение температуры на $38^\circ,3$. Для точного термодинамического суждения о десорбционном методе Ф. Симона необходимо знать величины теплот адсорбции водорода (и гелия). Эти исследования для водорода были выполнены А. Интербекком и В. Дингеном в интервале температур $90-50^\circ\text{К}$.

По этим данным упомянутые исследователи вычислили по уравнению Клаузиус-Клапперона теплоты адсорбции q 1 г моля водорода; в табл. 2 даны теплоты адсорбции Q , отнесенные к 1 г активированного угля при конечном давлении H_2 над углем 60 см Нг.

Приведенные данные показывают уменьшение теплоты адсорбции с увеличением давления над углем, а при постоянном давлении — уменьшение теплоты адсорбции с понижением температуры.

Одновременно с этим А. Интербекк и В. Дингеном произвели опыты по десорбции водорода — в табл. 3 сопоставлены опытные и расчетные величины. Величины 5 и 7-й граф табл. 3 дают большие расхождения, что, очевидно, следует отнести за счет проникновения в аппарат теплоты извне.

ТАБЛИЦА 2

$T^\circ\text{К}$	Q
81,8	7,70
69,40	10,76
60,80	11,78

ТАБЛИЦА 3

Начальное равновесное давление см Нг	Начальная температура $T^\circ\text{К}$	Конечная температура $T^\circ\text{К}$	Конечное давление см Нг	Уменьшение температуры (экспер.)	Теплота десорбции	Уменьшение температуры (вычисл.)	Теплота десорбции (вычисл.)
65,8	90,46	62,56	6,9	27,90	643	36,3	1065
58,4	67,29	47,67	12,2	19,62	534	29,1	1778

Лучшие результаты опытов А. Интербекка и В. Дингенена дают значение $K = \frac{T_K}{T_H} = 0,53$ (перепад давлений 1 ат — 1 мм Нг), что значительно хуже приведенных выше данных для конденсационного метода.

Повышение эффективности десорбционного метода может быть осуществлено при уточнении следующих факторов:

1. Подбора сорта активированного угля; адсорбент должен давать минимальное повышение теплоты адсорбции с уменьшением давления (для интервала 70 см Нг — 1 мм Нг).

2. Обеспечение максимальной скорости откачки при десорбции.

3. Проведение процесса адсорбции при давлении выше одной атмосферы.

А. Интербекк и В. Дингеном полагают, что при начальной температуре 67° и давлении 2,5 ат можно при последующей десорбции достигнуть критической температуры H_2 .

Надо, однако, согласиться с Е. Юсти, что если оперировать с более высокими давлениями (7—8 ат), то нет основания приписывать весь холодильный эффект теплоте адсорбции.

4. Начальную температуру — до десорбции — надо снизить до минимума соответствующей откачкой жидкого азота или жидкого водорода.

Несомненно, что рассматриваемый нами десорбционный метод получения низких температур не может быть по своему техническому значению сопоставлен с методами Линде — Оннеса и Клода — Капица.

Значение десорбционного метода более ограничено — этот метод имеет большое значение для получения постоянной температурной среды (термостаты), что было подтверждено исследованиями Е. Юсти в области N_2 — H_2 и Газом и др. в области H_2 —He.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Simon, *Physik. Z.*, **27**, 790, 1926; *Z. Gesänte Kälte Indust.*, **34**, 217, 1927; *Z. Physik*, **87**, 815, 1934.
2. F. Simon u. F. Lange, *Z. physik. Chem.*, **B 16**, 72, 1931.
3. K. Mendelsshon, *Z. Physik*, **73**, 482, 1932.
4. E. Iusti, *Z. Physik*, **87**, 273, 1934.
5. W. U. de Haas, U. G. de Boer, J. van den Berg, *Physica I*, 609, 1934; *Physika II*, 453, 1935; *III*, 440, 1936; *IV*, 683, 1937.
6. E. Iusti, *Ann. Physik*, **9**, 570, 1931; *Z. Physik*, **87**, 273, 1934.
7. A. Eucken, *Naturwiss.*, **17**, 182, 1929.
8. F. Simon, *Physica*, **IV**, 879, 1937.
9. A. van Interbeek a. W. Vereyeker, *Physica*, **III**, 666, 354, 1936; A. von Interbeek a. W. von Dingenen, *Physica*, **IV**, 389, 617, 1937.