

УДК 621.59.01.001.92

В.М. Бродянский

Московский энергетический институт (Технический университет), ул. Красноказарменная, 14, г. Москва, РФ, 111250

Г.К. Лавренченко

Одесская государственная академия холода, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082

e-mail: lavrenchenko@paco.net

ОТ ЛАБОРАТОРНОГО ОЖИЖЕНИЯ КИСЛОРОДА К НАЧАЛУ ЕГО ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Большой интерес представляет анализ работ предшественников в период от ожижения кислорода и до начала его промышленного производства. В эти годы были заложены основы специальной отрасли промышленности, которая сейчас занимается ожижением низкотемпературных газов и разделением газовых смесей, например, воздуха для получения кислорода, азота и аргона. Рассматриваются особенности основных этапов работ, в ходе которых вначале в лабораторных условиях был ожижен кислород, а затем созданы первые ожижители воздуха и кислородные установки. Освещается деятельность Карла фон Линде и Жоржа Клода, которые стояли у истоков известных сейчас компаний «Linde» и «Air Liquide». Благодаря их работам, в 20-30-ых гг. XX-го века можно было приступить к широкому промышленному производству, наряду с кислородом, других продуктов разделения воздуха в газообразном или жидком состояниях.

Ключевые слова: Воздух. Кислород. Азот. Аргон. Ожижение. Криогеника. Ожижитель воздуха. Кислородная установка. Дроссель. Детандер. Регенеративный теплообмен. Ректификация. Колонна. Отрасль.

V.M. Brodyansky, G.K. Lavrenchenko

FROM LABORATORY LIQUEFACTION OF OXYGEN TO THE BEGINNING OF ITS INDUSTRIAL PRODUCTION

The analysis of works of predecessors during the period from oxygen liquefaction and prior to the beginning of its industrial production represents the big interest. These years bases of special branch of industry have been incorporated which now is engaged in liquefaction of low-temperature gases and separation of gas mixtures, for example, separation air for reception oxygen, nitrogen and argon. Features of the basic stages of works during which oxygen was liquated at first in laboratory are considered, and then the first liquefaction of air and oxygen plants are created. The activity of Carl von Linde and Georges Claude which stood at sources of creation known now companies «Linde» and «Air Liquide» is reported. Due to their works was possible in 20-30 of XX century to start the wide industrial production not only oxygen but other products of air separation in gaseous or liquid conditions.

Keywords: Air. Oxygen. Nitrogen. Argon. Liquefaction. Cryogenics. Air liquefaction. Oxygen plant. Throttle. Expander. Regenerative heat-exchange. Rectification. Column. Branch.

1. «... ЗНАТЬ ИСТОРИЮ ПРЕДМЕТА»

История криогенной техники и криофизики изобилует значительными событиями и фактами. Для специалистов, которые разрабатывают или эксплуатируют современные воздухоразделительные установки, будет интересен анализ работ наших предшественников в период от лабораторного ожижения кислорода и до начала его промышленного производства.

В этой деятельности можно выделить несколько основных этапов:

© В.М. Бродянский, Г.К. Лавренченко

- Кратковременное (динамическое) ожижение кислорода, когда приближение к температуре его конденсации было таким, что удавалось наблюдать туман из хорошо заметных капель. Хотя важность этих опытов состояла не только в этом. В них были впервые достигнуты криогенные температуры, к которым в наше время относят те из них, что ниже 120 К [1].

- Ожижение кислорода и исследования его наиболее важных свойств.

- Создание ожижителей воздуха.

- Разработка и организация выпуска промышлен-

ных установок для извлечения из воздуха, наряду с кислородом, также азота, аргона и других редких газов.

Нам, конечно, известно, что после того, как удалось при криогенных температурах оживить все газы, стала формироваться специальная отрасль промышленности, которая начала заниматься ожижением газов и разделением газовых смесей для получения в жидком и газообразном виде кислорода, азота, аргона, неона, метана, гелия и других продуктов. В этой отрасли сейчас занято много квалифицированных работников. Им полезно знать, как зарождались процессы, циклы, схемы, которые лежат в основе этой очень важной отрасли. Необходимо помнить завет знаменитого немецкого философа *Гегеля*: «Чтобы знать предмет, надо знать историю предмета».

Остановимся на рассмотрении содержания работ, оказавших серьёзное влияние на становление современной криогенной техники и многочисленных отраслей, использующих её оборудование и технологии.

2. ПЕРВЫЙ ПРОРЫВ В ОБЛАСТЬ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР

В течение многих лет исследователями осваивались всё более низкие температуры. Первоначально это делалось с целью ожижения газов.

Существенный вклад в XIX-ом веке в освоение низкотемпературной области внёс выдающийся учёный *Фарадей* [2]. В течение 1823-1845 гг. ему удалось оживить и заморозить многие газы, начиная с хлора и заканчивая аммиаком. Для ожижения газов он компримировал их, затем охлаждал, используя смеси твёрдого диоксида углерода и спирта (или эфира), находящиеся под вакуумом в 25 мм рт. ст.

Достижения *Фарадея* были крупным научным успехом, производившим большое впечатление на современников. Однако сам он не был полностью удовлетворён результатами исследований. Несмотря на все усилия, шесть из известных в то время газов: водород, азот, кислород, оксид азота, оксид углерода и метан — не переходили в жидкое состояние при сжатии их даже до 50 МПа и охлаждении до -110 °С. Перечисленные газы называли «постоянными». *Фарадей* с таким определением был несогласен. Он понимал, что только сжатие даже до очень высоких давлений ничего не даст, так как нужны более низкие температуры, чем те, которые удавалось поддерживать в опытах. А для этого надо было применять другие способы их получения.

В годы, которые последовали за его работами, поиски новых способов достижения более низких температур приобрели особую интенсивность. К середине XIX-го века они были не только найдены, но и в значительной мере исследованы. Первый из новых методов низкотемпературного охлаждения проявлялся как существенное понижение температуры при адиабатном расширении газа с совершением внешней работы. Второй основывался на расширении газа без производства внешней работы, что наблюдается в процессах дросселирования.

Исследованиями свойств газов, проведёнными в начале 70-ых годов XIX-го века, были заложены основы двух новых способов охлаждения. Ограничения, которые не позволили оживить «постоянные» газы, в принципе были сняты. Но это — только в принципе! Пришлось пройти трудный путь, чтобы не только совершить на практике прорыв в область более низких температур, но и получить первые «постоянные» газы в виде жидкостей.

Первый прорыв в область криогенных температур был сделан почти одновременно в конце 1877 г. двумя исследователями: инженером-металлургом из Франции *Луи-Полем Кайете* и физиком из Швейцарии *Раулем Пикте*. Им удалось, используя созданные оригинальные для того времени установки, достичь температур ожижения такого «постоянного» газа, как кислород.

Информация *Кайете* и *Пикте* об ожижении кислорода обсуждалась на заседании Парижской академии наук 24 декабря 1877 г. Это заседание и поступившие в Академию сообщения с полным правом можно отнести к историческим, так как впервые была достигнута температура из диапазона криогенных. Поэтому от этих событий нужно начинать отсчёт новой отрасли науки и техники — криогеники.

И *Кайете*, и *Пикте* в своих опытах наблюдали лишь туман из капель кислорода. Ими использовались разные способы охлаждения [3,4]. Первый и них применил эффект понижения температуры сжатого и предварительно охлаждённого до -29 °С кислорода в процессе его расширения с совершением внешней работы. Второй опустился в область криогенных температур с помощью каскадной холодильной машины, в каждом каскаде которой хладагенты (SO_2 и CO_2) сжимались двухступенчатыми поршневыми компрессорами.

Член Парижской Академии наук *Жамэн*, выступая с докладом о работах *Кайете* и *Пикте*, сказал: «Теперь доказана возможность превращения кислорода в жидкость или твёрдое тело. Об этом говорят эти два опыта, причём опыт *Пикте* несколько дополняет опыт *Кайете*... Однако иметь возможность видеть жидкость или туман, не умея то и другое собрать — это ещё не всё. Ещё предстоит проделать в этом отношении заключительную работу, которая будет состоять в том, чтобы сохранить кислород в жидком состоянии при температуре его кипения...» [5].

Тем не менее результаты *Кайете* и *Пикте* послужили толчком работам в области ожижения «постоянных» газов. Но нужно было хотя бы для начала оживить кислород или азот и причём так, чтобы получить их в устойчивых состояниях и в количествах, позволяющих изучить свойства.

3. «ПОКОРЕНИЕ» КИСЛОРОДА И ДРУГИХ «ПОСТОЯННЫХ» ГАЗОВ

Первыми, кто справился с задачей *Жамэна*, оказались два ещё мало известных польских профессора из Краковского (Ягеллоновского) университета *Зигмунд Вроблевский* и *Кароль Ольшевский*. Впервые в

истории ими был получен жидкий кислород 29 марта 1833 г. Они, если разобраться, сделали только один шаг вперёд относительно своих предшественников. Однако это был шаг, обеспечивший принципиальное изменение, качественный скачок.

Сейчас, когда нас от этих событий отделяют 125 лет, надо уяснить, в чём же выразался этот скачок? Кислород для ожигения (см. рис. 1) находился в баллоне *A*. При открывании вентиля *c* он мог поступать в ампулу *n*, где ожигался. Давление в ней поддерживалось на нужном уровне вентилем и контролировалось манометром. Ампула *n* помещалась в двухстенном цилиндре *m*, в который через вентиль *h* мог подаваться жидкий хладагент (этилен) из баллона *f*, погруженного в смесь льда с NaCl. Дальнейшее охлаждение этилена проводилось смесью твёрдого диоксида углерода и эфира в змеевике, находящемся в сосуде *g*. Для более глубокого охлаждения этилена можно было вакуумировать сосуд через трубку *o*. Жидкий этилен, окружавший ампулу *n*, кипел под вакуумом, так как его пары откачивались через трубку *i*. Вакуумметр *k* измерял давление пара этилена. Его температура нормального кипения — 140 °С. При давлении 1 мм рт. ст. ($1,3 \cdot 10^{-4}$ МПа) достигалась температура этилена — 152 °С, при которой кислород ожигался в ампуле *n* при давлении всего 2 МПа. Через вентиль *d* можно было жидкий кислород сливать в сосуд *l*. Его было вполне достаточно для исследований.

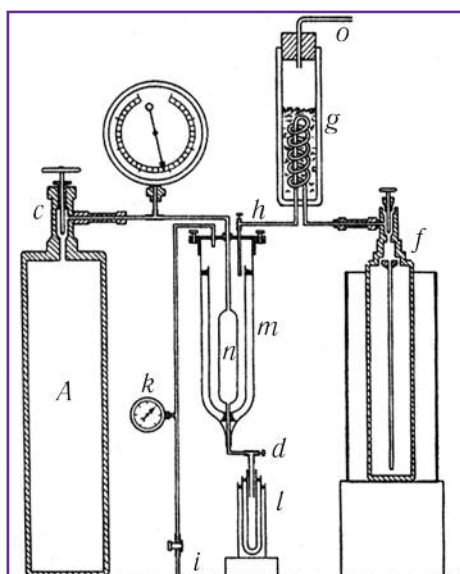


Рис. 1. Установка Вроблевского и Ольшевского для ожигения кислорода

Из принципа работы лабораторной установки видно, что польские исследователи отказались от двух известных в то время основных способов внутреннего охлаждения: и дросселирования газа, которое применял Пикте, и адиабатного расширения с совершением внешней работы, которому в своё время отдал предпочтение Кайете. В определённом смысле это был шаг назад. Но этот шаг позволил тут же сделать мощный рывок вперёд!

Причина «полуудачи» и Кайете, и Пикте состояла в том, что температуры испарения хладагентов в ступенях предварительного охлаждения были недостаточно низкими. Польские же учёные проигнорировали оставшийся от прежних времён стереотип: «сильнее сжать, а охлаждением помочь». Вроблевский и Ольшевский его преодолели, глубже поняв работы Менделеева и Эндрюса, а также Ван-дер-Ваальса, чья монография «О непрерывности газообразного и жидкого состояний» была опубликована в 1873 г. Их приём оказался более эффективным: «сильнее охладить, а давлением помочь».

Вроблевский и Ольшевский, используя вместо этилена жидкий кислород, ожигили затем воздух, окись углерода и азот. Ольшевский довольно быстро «управился» с аргонном: вначале ожигил его, а потом перевёл в твёрдое состояние. Позже он, продолжая работать в одиночку, делал неоднократные попытки ожигения и водорода. Но ему удалось лишь приблизиться к его ожигению, наблюдая туман после расширения сжатого до 19 МПа и предварительно охлаждённого водорода. Этот газ получил в виде жидкости в 1898 г. английский физик Джеймс Дьюар.

Однако уже в это время ощущалась потребность в промышленных установках для извлечения из воздуха кислорода и азота. Завершился период их лабораторного ожигения. Но для этого нужны были ожигатели воздуха. Известный криофизик Мендельсон в [3] так подводит итоги достижений Вроблевского и Ольшевского: «Несколько граммов голубоватой жидкости, полученных в Кракове, были первым аванпостом в новой обширной области, которая ещё не была полностью нанесена на карту. С этого момента развитие исследовательских работ в области низких температур шло по двум направлениям, которые, хотя и были взаимосвязаны, тем не менее, имели разные цели. Первое, ставшее захватывающим, состязание явилось маршем к абсолютному нулю, второе относилось к исследованию сути процессов, происходящих во вновь открытой области низких температур. Вскоре прибавилось и третье направление, которое ставило задачи технологического использования новых научных открытий».

4. ЗАРОЖДЕНИЕ ХОЛОДИЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

Как раз практическим использованием возможностей техники низких температур и занялся Карл фон Линде, который был хорошо подготовлен для этого (см фото 2). В 1868 г. 26-летний Линде уже работал экстраординарным, а в 1872 г. — ординарным профессором в Мюнхенском политехникуме. Основные задачи, которые он там решал, относились к теории холодильных машин, их конструированию. Как отмечалось в [6], он в своём лице объединил теорию и практику высшей школы и промышленности.

На его глазах зарождалась холодильная техника как новая отрасль промышленности. Так, постоянно требовался лёд для производства холода, в котором нуждались пивовары Германии и в целом Европы, а

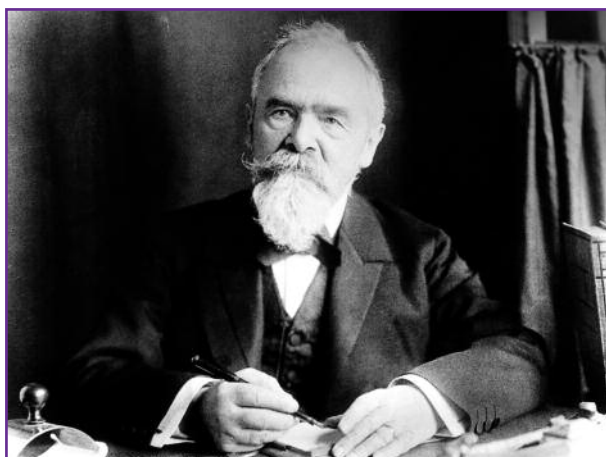


Фото 2. Доктор, профессор Карл фон Линде

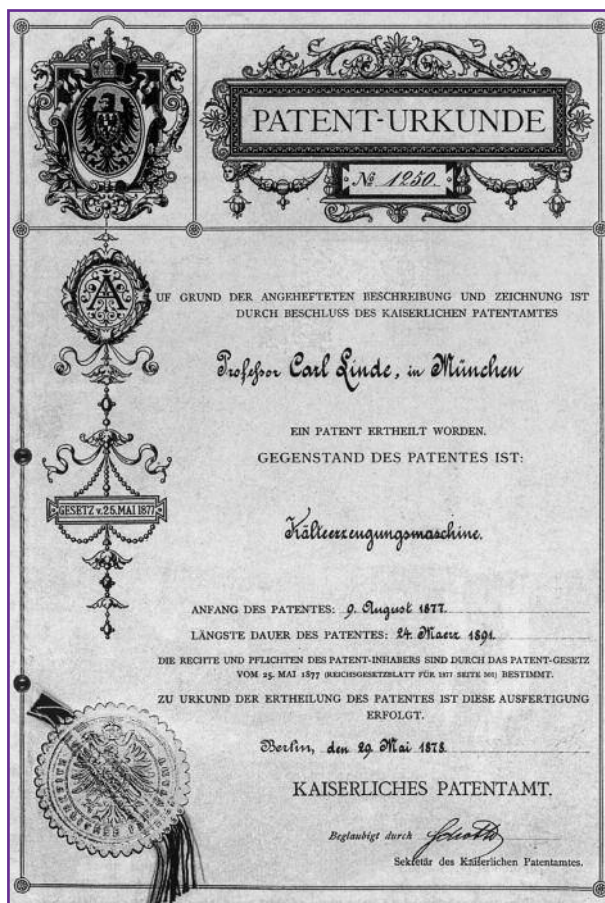


Фото 3. Патент Линде с приоритетом от 09.08.1877 г. на его первую холодильную машину

также различные предприятия пищевой промышленности. В Германии на некоторых заводах с 1860 г. начали производить по французским лицензиям абсорбционные холодильные машины, которые имели очень низкую эффективность и к тому же ряд других недостатков, чтобы полностью удовлетворять потребителей. Поэтому Линде в первую очередь занялся разработкой перспективных компрессорных холодильных машин в качестве альтернативы абсорбционным системам. Но он учитывал ещё два обстоятельства: хорошую подготовленность германского моторостроения, а также желание многих инвесторов вложить значи-

тельные финансовые средства в холодильную технику, так как уже имелось небольшое количество изготовителей абсорбционных холодильных машин, хорошо зарабатывающих продажей их пивоварам.

В 1870 г. Линде, участвуя в промышленном конкурсе, разработал компрессорную холодильную машину, которая позже была изготовлена машиностроительным заводом в Аугсбурге. Им позже был получен патент на эту холодильную машину (фото 3). После пятилетних напряжённых трудов Линде сумел вывести на рынок первую достаточно долговечную и эксплуатационно надёжную аммиачную компрессорную холодильную машину (см. фото 4).

Через девять лет после своего вхождения в холодильную технику Линде оставил высшую школу и основал в 1879 г. в Висбадене «Общество для машин Линде по производству льда» (Gesellschaft für Linde's Eismaschinen), которое быстро превратилось в ведущего производителя холодильных машин Европы (фото 5).



Фото 4. Первая коммерческая холодильная машина Линде, работавшая с 1877 г. на пивоваренном заводе в Триесте (Италия)

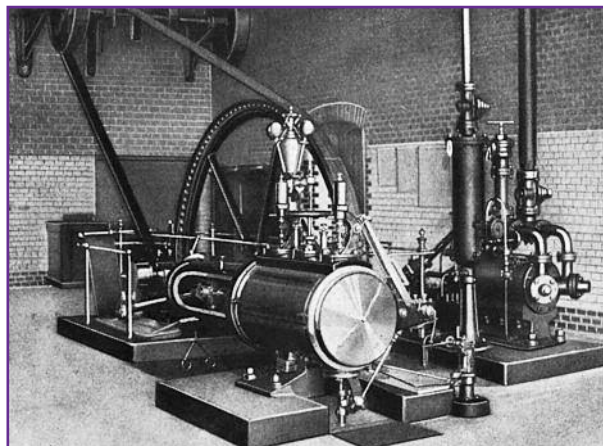


Фото 5. Холодильная аммиачная установка для скотобойни в Висбадене (1883 г.)

Германская холодильная техника, как обоснованно утверждается в [7], в конце XIX-го и начале XX-го ве-

ков, благодаря авторитету и сильной позиции Линде, считалась высоко новаторской и наукоёмкой отраслью, примерно, как авиация и космонавтика сегодня.

5. СОЗДАНИЕ ПЕРВЫХ ОЖИЖИТЕЛЕЙ ВОЗДУХА

Не прекращая заниматься изготовлением и поставками холодильных машин различным заказчикам как в Германии, так и зарубежом, Линде решает начать исследования с целью создания установок сжижения и разделения воздуха, ощущая возможную значительную в них потребность. Он организует в 1890 г. в Мюнхене опытную станцию для проведения этих работ, которую представлял всем как Институт исследований научных основ нового направления его деятельности.

В своём жизнеописании [8] Линде объяснял это так: «Мои мысли уже долгое время были заняты новыми открытиями в области более низких температур, которые необходимы для ожижения «постоянных» газов... Ещё отсутствовал прямой путь из лаборатории естествоиспытателя к производству, и отыскание такого пути стало моей ближайшей задачей. Летом 1894 г. я нашёл генеральную линию её решения и взялся за дело».

Таким образом, целью работ Линде являлось не ожижение в небольших количествах воздуха, кислорода или азота для изучения их свойств, а техническое и технологическое освоение достижений физики низких температур. Решение этой непростой задачи, если обратиться к анализу его деятельности, было сопряжено с преодолением многочисленных трудностей, которые всё-таки не остановили Линде.

Его «генеральная линия» не сводилась к простому перенесению научных достижений в промышленное производство. Имевшийся в те годы научный задел не годился для этого. Необходимы были принципиально новые, именно научные, решения, без которых путь к производству был бы невозможен.

Как опытный инженер, он понимал, что методы, которые использовались его предшественниками от Фарадея и до Ольшевского, основанные на однократном применении охлаждающей смеси и испарительного охлаждения, исчерпали себя. Нужно было переходить к непрерывному циклу, уже успешно осуществляемому в аммиачных пароконденсаторных холодильных машинах. Но никакой хладагент «в одиночку» не может в такой холодильной машине перекрыть интервал температур от окружающей среды до температуры жидкого воздуха. Поэтому вначале у Линде появляется мысль о каскаде нескольких холодильных машин, объединённых в один агрегат. Но эта схема, впервые реализованная Пикте в 1877 г., была отвергнута

Линде после её анализа, поскольку им было найдено более простое и надёжное решение. Оно было основано на синтезе идеи *Сименса* о регенерации (1857 г.), которая была развита в 1885 г. *Сольвеем*, с комбинированным компрессорным циклом. В результате в нижней, холодной части цикла Линде решил использовать дроссель и испаритель (или отделитель жидкости), а в верхней — регенератор и компрессор с концевым холодильником. Такой газожидкостный цикл, перекрывающий всю низкотемпературную область, — от окружающей среды до жидкого воздуха, — оказался довольно эффективным. Не зря он занял прочное положение в криогенной технике, где с полным основанием называется циклом Линде.

Но Линде пошёл дальше! Он внёс в технологическую схему первых ожижителей воздуха два существенных усовершенствования.

Во-первых, вместо дроссельного регенеративного цикла с однократным дросселированием он остановил свой выбор на более эффективном регенеративном цикле с двойным дросселированием и циркуляцией части потока воздуха высокого давления. На рис. 6 представлен чертёж первого лабораторного ожижителя воздуха, созданного Линде в 1895 г. Его достоинства обстоятельно проанализировал *Жорж Клод* в монографии [5]. В ожижителе конечное давление сжимаемого компрессором воздуха составляло 20 МПа, а промежуточное — достигало 5 МПа.

Во-вторых, в следующем варианте ожижителя

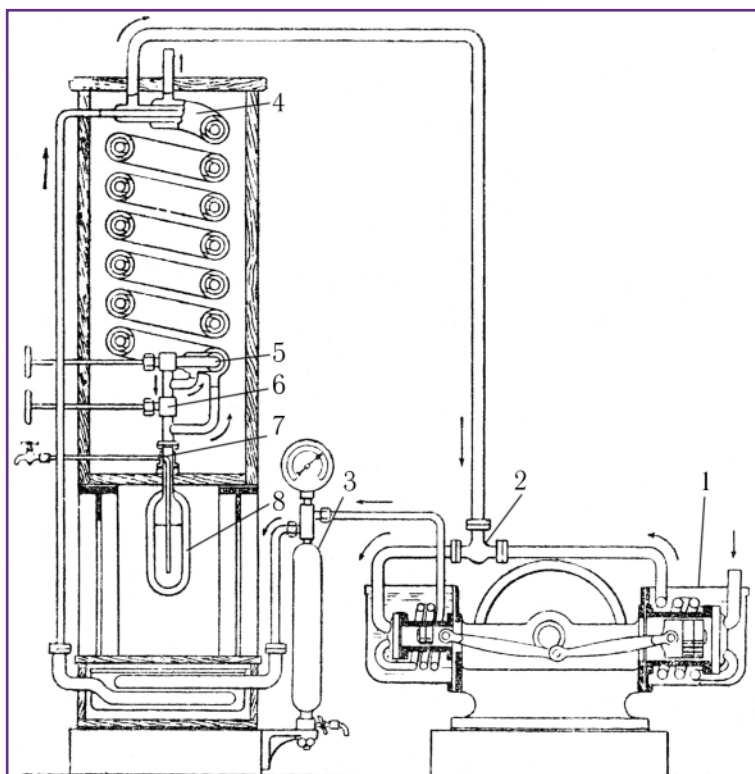


Рис. 6. Лабораторный ожижитель воздуха, созданный Линде:
1 — воздушный компрессор; 2 — линия всасывания воздуха с промежуточным давлением; 3 — масло- и влагоотделитель;
4 — регенеративный трёхпоточный теплообменник;
5, 6 — дроссельные вентили; 7, 8 — сборник и линия слива жидкого воздуха

воздуха Линде применил для промежуточного охлаждения двухступенчатую аммиачную парокомпрессорную холодильную машину. С её помощью воздух высокого давления предварительно охлаждался почти до -50 °С. Этот ожижитель экспонировался Линде в 1900 г. на Парижской международной выставке (см. фото 7), где вызвал большой интерес. Выставочный экземпляр для «College de France» приобрёл у Линде известный французский физик д-р *Д'Арсонваль*, собиравшийся проводить различные эксперименты с жидким воздухом. Клод в [5], разбираясь с тем, что даёт холодильная машина, приводит данные о росте производительности ожижителя Линде с 5 до 8 л, т.е. на 60 % при использовании в нём таким образом организованного предварительного охлаждения воздуха.



Фото 7. Установка Линде для сжижения воздуха на выставке в Париже (1900 г.)

Первые ожижители Линде существенно отличались от лабораторных приборов Ольшевского не только принципом действия. Они были сделаны как промышленные установки с немецкой основательностью и добротностью. Патентовать их заранее он не спешил, так как при испытаниях и совершенствовании установок обнаружил, что во время ожижения происходит и частичное разделение воздуха, что представляло меньший интерес, чем само ожижение.

Патент в Германии Линде получил 05.06.1895 г. Английский патент Линде назывался «Процесс и аппаратура для ожижения газов и газовых смесей и получения холода, в частности, приложимые для извлечения кислорода из атмосферного воздуха» и имел приоритет от 28.06.1895 г.

Созданием ожижителя воздуха в это время в Англии занимался *Вильям Хэмпсон*. Он получил английский патент с приоритетом от 23.05.1895 г. под названием «Ожижение газов; усовершенствования». Установка, описанная в патенте Хэмпсона, имела два существенных отличия от ожижителя Линде. Первое, носящее принципиальный характер, состояло в том, что у Хэмпсона в тексте патента не было чёткого указания на процесс дросселирования, а лишь в общем виде упоминалось о расширении газа после охлаждения в теплообменнике. В этом, конечно, приоритет явно принадлежал Линде, так как им вполне определенно использовался эффект Джоуля-Томсона. Хэмпсон,

правда, довольно скоро поставил на аппарате дроссель, не сославшись на Линде. Второе отличие одной установки от другой было в конструкциях рекуперативных теплообменников. В теплообменнике Хэмпсона обратный поток газообразного воздуха проходил не вдоль трубок в кольцевом зазоре между ними, как у Линде, а поперёк трубок в межтрубном пространстве. Благодаря этому теплообменник Хэмпсона был много компактнее и легче; пуск ожижителя мог проводиться быстрее. Справедливости ради следует сказать, что Хэмпсон решил задачу организации регенеративного теплообмена между потоками воздуха разных давлений удачнее, чем Линде.

В конечном счёте возникла ситуация с приоритетом, напоминающая ту, которая была у Кайете и Пикте. Однако разница состояла в том, что хотя сроки подачи заявок на патенты различались в пользу Хэмпсона на две недели, фактическая реализация у Линде была сделана раньше. Да и научный анализ процессов, происходящих в ожижителе воздуха, был несравненно более глубоким.

Линде в дискуссии о приоритете не участвовал. Он ограничился публикацией в двух выпусках английского журнала «The Engineer» (13-го и 20-го ноября 1896 г.) большой статьи с изложением результатов своих работ по ожижению воздуха, упомянув в ней и о Кайете, и о работах Хэмпсона. После этого Линде ни в какие дискуссии не вступал и продолжал успешно совершенствовать разработанные им установки.

Работа им велась в двух направлениях. Во-первых, нужно было улучшать установки для ожижения воздуха, уменьшая их массу и габариты, совершенствуя очистку воздуха от водяного пара и CO_2 , всегда содержащихся в атмосфере, и, наконец, снижая затраты энергии на ожижение. Во-вторых, — и это стало главным направлением, — нужно было реализовать в полной мере возникшую у него ещё в 1895 г. идею разделять воздух при ожижении на составные части, получая из него кислород и азот.

6. У ИСТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОРОДА

Производимый жидкий воздух как криоагент стали использовать в некоторых низкотемпературных процессах и технологиях. Например, его начали применять для глубокой очистки газов и жидкостей посредством вымораживания имеющихся в них примесей; создания вакуума за счёт поглощения газов охлаждаемым до криогенных температур адсорбентом.

После того, как Линде наладил производство ожижителей воздуха, он стал готовиться к решению основной задачи — созданию установок для извлечения из воздуха его основных компонентов, но прежде всего — кислорода. Частичное разделение воздуха Линде провёл ещё в 1895 г., испаряя жидкий воздух в сосуде, куда он подавался из сборника. В связи с тем, что в первую очередь из воздуха испарялся азот как более низкотемпературный компонент, накапливающаяся в сосуде жидкость обогащалась кислородом.

Хотя на различную испаряемость кислорода и азо-

та из жидкого воздуха обратил внимание ещё Дьюар в 1892 г., первую промышленную установку для получения газообразного кислорода создал Линде в 1902 г. Она была более совершенной, чем следовало из полученного им патента (см. фото 8). Очевидно, Линде, учитывая сложности, которые могут возникнуть у него при отстаивании приоритета в создании установок разделения воздуха, существенно дорабатывал первую кислородную установку в то время, пока находилась на рассмотрении его заявка на получение патента [10]. Кроме этого, ему было известно о работах Клода во Франции, пытающегося создать ожижитель воздуха с поршневым детандером [5].



Фото 8. Патент Линде с приоритетом от 27.02.1902 г. на первую кислородную установку

В патенте, если рассмотреть его содержание, описывалась установка для получения воздуха, обогащённого кислородом, в результате применения в ней фракционного кипения [10]. На самом же деле уже его первая кислородная установка имела в составе колонну однократной ректификации [11]. В установке он после рекуперативного теплообменника расположил колонну, в которой выполнялось разделение воздуха (см. рис. 9). В ней жидкий воздух не сразу попадал в испаритель. Его вначале пропускали через змеевик, находящийся в испарителе. Введение в конструкцию этого змеевика — одно из важных нововведений Линде. Это позволило ему экономично организовать процесс кипения и одновременно дополнительно охладить воз-

дух. Затем через дроссельный вентиль жидкий воздух подавался в верхнюю часть колонны. Стекая по колонне, он постепенно освобождался от азота, обогащался кислородом и накапливался в нижней части колонны (кубе). При его кипении часть паров отводилась в виде готового продукта, а другая — поднималась в колонне, напротив, обогащаясь азотом. Из верхней части колонны отводились пары азота с его содержанием 89-92 %. Кислород и азот после этого проходили через рекуперативный теплообменник, где нагревались, отдавая холод прямому потоку воздуха.

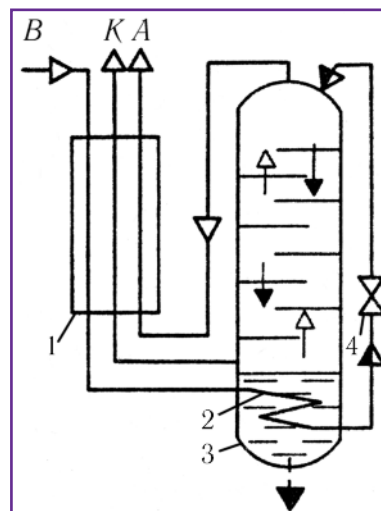


Рис. 9. Упрощённая схема кислородной установки с колонной однократной ректификации: 1 — рекуперативный теплообменник; 2 — змеевик; 3 — колонна; 4 — дроссельный вентиль; B — воздух; K, A — кислород и азот

Следовательно, в такой колонне можно было получить практически чистым только кислород. Недостаток колонны однократной ректификации — малый коэффициент извлечения кислорода из воздуха. В ней более 1/3 кислорода теряется, а конкретно — уносится из установки отбросным азотом [12]. Теперь понятно, почему Линде стремился одновременно производить чистыми и кислород, и азот. Ведь с азотом низкой чистоты уходила из установки довольно значительная часть кислорода, что заметно снижало производительность кислородной установки. Естественно поэтому задача получения чистого азота, когда создаются условия для полного извлечения кислорода, была весьма актуальной.

Среди тех, кто работал в этом направлении,



Фото 10. Жорж Клод в криогенной лаборатории

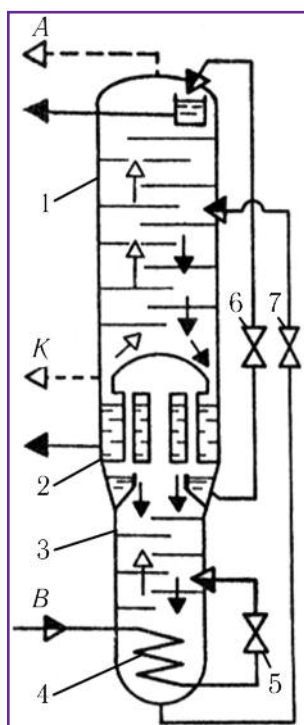


Рис. 11. Принципиальная схема колонны двойной ректификации, изобретённая Линде в 1907 г.: 1, 3 — верхняя и нижняя колонны; 2 — конденсатор-испаритель; 4 — змеевик; 5-7 — дроссельные вентили

наиболее значительных успехов удалось добиться Линде и французу Клоду (см. фото 10) — ученику уже упоминавшегося нами Д'Арсонваля, одного из изобретателей сосудов с вакуумной изоляцией.

И Линде, и Клод, занимаясь созданием оборудования для полного разделения воздуха на кислород и азот, шли довольно близкими путями. Идея, которую они собирались осуществить, состояла в том, чтобы проводить процесс разделения в две стадии: сначала получать чистый азот и воздух, только обогащённый кислородом, а затем уже из него — чистый кислород. Отличие выразилось лишь в том, что Клод на первой стадии процесса применил дефлегмацию, а Линде — ректификацию. В дальнейшем практика показала, что вариант Линде оказался более эффективным, удобным и надёжным. Поэтому его колонна двойной ректификации используется и сейчас во всех криогенных воздуходелительных установках (см. рис. 11). В течение более 100 лет она непрерывно совершенствовалась, но основная идея, лежащая в основе её работы, не изменилась до сих пор. Таким долголетием в эпоху научно-технической революции отличаются очень немногие технические устройства.

Красота идеи, положенной в основу колонны двойной ректификации, определяется тем, что как подогрев, обеспечивающий поток пара в верхней колонне, так и конденсация, вызывающая стекание вниз жидкости в ней, реализуются без подвода и отвода тепла. Колонна в этом отношении находится как бы на «самообслуживании». Действительно, теплообменный аппарат, соединяющий нижнюю и верхнюю колонны, служит в первой из них конденсатором для азота, который обеспечивает флегмой обе колонны, и во второй — испарителем, создавая в ней поток пара. Поэтому он и называется «конденсатор-испаритель».

Для конденсации азота в нижней колонне при испарении кислорода в верхней его давление должно быть около 0,5 МПа, чтобы температура его конденсации была 92-93 К, т.е. превышала температуру кипения кислорода в верхней колонне. Интересно, что это давление в нижней колонне поддерживается само, автоматически. Действительно, если оно снизится, то конденсация прекратится и газообразный азот, остав-

шийся неожиженным, сразу автоматически поднимет давление. Это классический пример отрицательной обратной связи, обеспечивающей саморегулирование процесса; её наличие характерно для лучших и продолжительно используемых технических систем.

Но вернёмся к более ранним работам Клода, который, начав заниматься ожижением воздуха с 1896 г., пошёл в своих поисках принципиально иным путём. Он сделал ставку на другой способ охлаждения посредством расширения с отдачей внешней работы. Другими словами, он решил положить в основу промышленных процессов ожижения воздуха не дроссель, а детандер.

Задача эта оказалась очень сложной. Вспомним, что и Сименс, и Сольвей потерпели поражение в попытках осуществления низкотемпературного воздушного цикла с детандером. Им не удалось преодолеть, прежде всего, технические трудности. Правда, воздушные холодильные машины Горри и его последователей исправно работали с поршневыми детандерами, но в них достигались не очень низкие температуры (не ниже $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$). Это позволяло в детандерах применять обычные масла для смазки пары поршень-цилиндр.

Начиная свои работы, Клод знал и мнение Линде, который утверждал: «Практическое осуществление этого процесса (теоретически неоспоримого) сомнительно...». И далее Линде указывал на три основные причины: замерзание при низких температурах примесей, содержащихся в воздухе (вода, диоксид углерода и др.); отсутствие смазки, которая подходила для этого в области рабочих температур детандера; невозможность создания эффективной теплоизоляции для предотвращения или существенного снижения теплопритоков к интенсивно охлаждающемуся воздуху.

Но эти факты не остановили Клода. Вообще в подходах Линде и Клода к этой и другим позже возникающим задачам при совершенствовании криогенного оборудования и технологий, возможно, проявлялось в определённой степени различие в стиле национальных научно-инженерных школ. Оно являлось следствием того, о чём писал А. Блок, противопоставляя «острый галльский смысл» и «сумрачный германский гений».

Клод успешно решил эту задачу, но, разумеется, далеко не сразу. На это у него ушло шесть лет непрерывного и очень интенсивного труда [5]. Вначале он оригинально решил вопрос смазки: по мере понижения температуры конца расширения воздуха в детандере им в систему смазки добавлялось всё возрастающее количество петролейного эфира, имеющего низкую температуру замерзания. Но, чтобы сделать следующий шаг, ему потребовалось немало и времени, и усилий. Вначале он собирался создать такую конструкцию ожижителя с детандером, чтобы на выходе из него сразу получить жидкий воздух. «Однако, — как вспоминал Клод, — в первых опытах, несмотря на многочисленные изменения, вносимые и в расположение теплообменников, и в их размеры, и в способы осушки воздуха, и в его вспомогательное охлаждение, не было получено ни одной капли жидкого воздуха». Так продолжалось до середины 1902 г. [5]. Нако-

нец, 25 мая 1902 г. Клод понял, что нужно внести принципиально совсем другие изменения в конструкцию установки. Он рассуждал так: «... очень низкая температура выхода, регулярно получаемая при каждом из моих опытов, будучи недостаточной для сжижения воздуха при слабом давлении выхода, безусловно сможет вызвать сжижение части обрабатываемого воздуха, находящегося ещё под давлением впуска». Клод, поняв, в чём была его ошибка, «... поместил в выхлопную трубку своей машины небольшого диаметра трубу, конец которой был снабжён краником и которая питалась сжатым воздухом... Изменённый таким образом аппарат был пущен в ход: и спустя два часа..., наконец, появилась тонкая струйка жидкости!».

Этот способ Клод назвал сжижением под давлением. Холодная часть его усовершенствованной установки выглядела так, как показано на рис. 12.

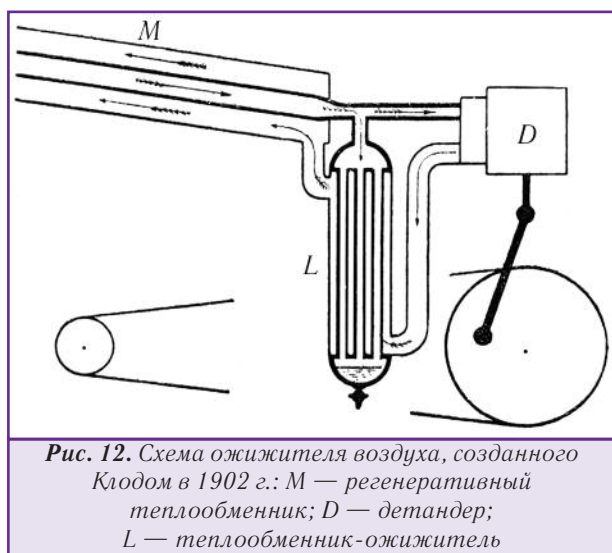


Рис. 12. Схема ожижителя воздуха, созданного Клодом в 1902 г.: M — регенеративный теплообменник; D — детандер; L — теплообменник-ожижитель

Таким образом, Клод был вынужден разделить сжатый воздух на две части: одну направлять в детандер D, а другую в теплообменник-ожижитель L противотоком к расширившемуся в детандере холодному воздуху. Сжатый воздух при этом ожижался и после дросселирования до атмосферного давления мог использоваться как конечный продукт. Производительность установки он довёл до 25 л/ч жидкого воздуха. Об успехе Клода Парижской Академии наук доложил 30.06.1902 г. доктор Д'Арсонваль. Спустя несколько недель было организовано общество «Air Liquide», которое возглавил Поль Делорм, финансировавший до этого исследования Клода (см. фото 13).

Следовательно, Клод тоже пришёл к необходимости, как следует из рис. 12, применить в цикле, носящем теперь его имя, процесс дросселирования. На первый взгляд этот цикл мало чем отличается от цикла Линде, в котором предварительное охлаждение воздуха выполняется с помощью парокompрессорной холодильной машины. В цикле же Клода для этого применяется детандер, где расширяется и охлаждается часть поступающего сжатого воздуха. Однако между ними есть и существенная разница. Она состоит в

том, что холодильная машина нуждается в дополнительной затрате работы на привод, в то время как детандер, напротив, может возвращать часть работы, уменьшая её общий расход.



Фото 13. Клод (слева) демонстрирует Делорму детандер, созданный им для работы в составе его ожижителя (1902 г.)

7. РАЗВИТИЕ КРИОГЕННЫХ МЕТОДОВ ПРОМЫШЛЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

После создания первых воздуходелительных установок и Линде, и Клод начали проводить основательную работу по внесению усовершенствований в их схемы и конструкции, а также по организации их производства.

Так, серьёзную эволюцию постепенно претерпел поршневой детандер. Клод отказался от петролейного эфира, так как его сложно было применять в промышленных установках, не говоря уже о том, что он загрязнял поступающий на разделение воздух. Было найдено другое, более простое решение. Компания «Air Liquide» стала выпускать детандеры без смазки пары поршень-цилиндр. В них поршень уплотнялся кожаными манжетами, пропитанными парафином с добавками, уменьшающими трение. Такие уплотнения работали несколько тысяч часов без замены, но при частотах вращения вала не более 150-200 мин⁻¹. Однако этого было вполне достаточно для установок первой четверти прошлого века с производительностью не более 250 м³/ч кислорода или азота. Если же продуктов требовалось больше, то задача решалась наращиванием числа установок. На заводе по производству цианамидов в США, например, было установлено 300 установок «Air Liquide», каждая из которых вырабатывала 500 м³/ч азота [5].

Линде уделял большое внимание повышению надёжности расчётов для обеспечения их сходимости с реальными параметрами установок. Установки, как указывается в [9], не испытывались предварительно, а доводились до проектных характеристик уже после монтажа и запуска их в эксплуатацию. Учитывая наличие конкуренции, Линде имел обыкновение коллегиально обсуждать с инженерами ход работ по созданию и изготовлению конкретной установки, но ограничивая дискуссии очень узким кругом лиц. С сожалением, — констатируется в [7], — инновационные фирмы наблюдали за тем, какой тайной являлось содержание конструкторской документации. Даже наборы формул с важнейшими таблицами и диаграммами вы-

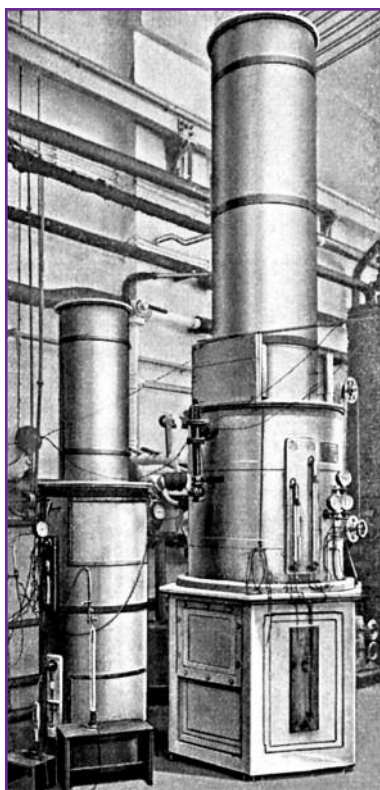


Фото 14. Внешний вид части воздуходелительной коммерческой установки для получения, наряду с кислородом, ещё и аргона

давались только для конфиденциального использования внутри фирмы.

Линде обращает внимание на возможность производства, наряду с кислородом, ещё и аргона. В 1915 г. он создаёт первую в мире воздуходелительную установку промышленных масштабов для получения кислорода и аргона [13], показанную на фото 14. В установке аргон производился ректификацией аргонной фракции, отбираемой из верхней колонны. Разработкой технологий извлечения редких газов из воздуха занимался и Клод. В 1908 г.

ему удалось выделить из конденсатора ректификационной колонны неонгелиевую смесь. При помощи адсорбции углём при температуре жидкого воздуха он её частично разделил*. Линде и Клод продолжали работать над извлечением из воздуха и других редких газов. С увеличением производительности установок в начале 20-ых гг. прошлого века появилась возможность получения криптона и ксенона из продуктов разделения воздуха.

Линде в начале века решил организовать производство кислородных установок в США. Для выхода на этот ёмкий рынок для сбыта кислородных установок он в 1907 г. совместно с американскими партнёрами создаёт в Кливленде (штат Огайо) фирму «Linde Air Products» [15]. Начинается строительство первого завода по производству кислородных установок в Буффало (см. фото 15). Для рекламы, с одной стороны, а также ознакомления американцев с большими возможностями автогенной резки и сварки, с другой стороны, фирма берётся за выполнение шумевших в то время заказов: разрезает на части обрушившийся в Квебеке стальной мост через реку Святого Лаврентия и реконструирует паровую машину линкора «Кентукки».

Непрерывно растут производительности ВРУ. Важным стимулом для их повышения становятся положительные результаты по применению в 1912 г.

кислорода для обогащения дутья в доменных печах сталеплавильных заводов Бельгии.

Линде вынужден в условиях соперничества с некоторыми конкурентами, исследователями и фирмами, прежде всего с Клодом и его французской компанией, привлекать к своим работам немецких независимых изобретателей. Из них в первую очередь следует выделить *П. Гейландта* и *М. Френкла* [9].

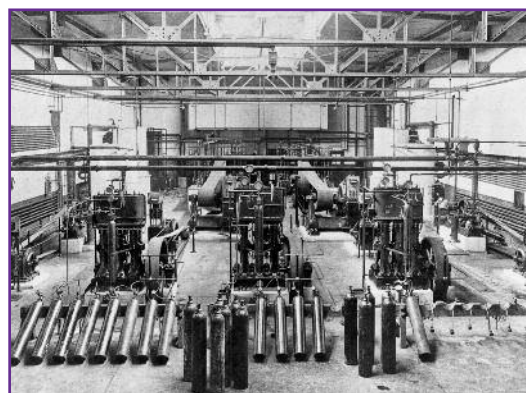


Фото 15. Воздуходелительная станция «Linde» (г. Буффало, 1910 г.) с первой кислородной установкой в США

Талантливым самоучкой, много давшим «Linde», был изобретатель и впоследствии фабрикант Гейландт. В возрасте 14 лет, будучи ещё школьником, он узнал о работах Линде по ожижению воздуха, крайне заинтересовавших его. В 18 лет им уже были сделаны заявки на патенты, подтверждающие его приоритет на ёмкости для хранения и транспортирования жидкого воздуха. Через год Гейландт построил свой первый ожижитель воздуха, реализующий дроссельно-детандерный цикл высокого давления. В 1908 г. он получил патент на это основное его изобретение, которое в дальнейшем позволило создать для производства в первую очередь жидкого кислорода такие воздуходелительные установки, которые превосходили по эффективности подобные системы Клода [13]. В 1923 г. компания «Linde» заключила договор о сотрудничестве с акционерным обществом Гейландта для совместного производства кислородных установок. И хотя контакты и взаимоотношения между ними были не такими радужными, в целом, компания «Linde», как отмечается в [9], извлекла значительную пользу из независимого духа Гейландта.

Френкл был также талантливым изобретателем-самоучкой. В 1925 г. он подал заявку на получение патента на воздуходелительную установку с переключающимися регенераторами. Эту идею он почерпнул из практики металлургических заводов, где применяются подобные аппараты в составе доменных печей. Д-р *Р. Линде*, старший сын Линде, вначале объявил предложенное Френклом решение невыполнимым, так как считал КПД регенераторов недоста-

* В этом же году Камерлинг-Оннес в криогенной лаборатории Лейденского университета ожижил самый низкотемпературный газ — гелий [14].

точным для их работы в воздуходелительных установках. Но главный теоретик общества д-р *Н. Хаузен*, разобравшись, поддержал предложение Френкла.

Итогом сотрудничества явилась первая в мире установка, построенная «Linde» в 1926 г., в составе которой имелись переключающиеся, циклически работающие регенераторы с металлическими насадками [9]. Таким образом был найден и успешно реализован эффективный для того времени способ, решающий одновременно две актуальные проблемы: организацию регенеративного теплообмена, а также осушку и очистку воздуха в установках.

Френкл в целом получил 18 патентов на различные изобретения в области техники разделения воздуха, из которых 15 были зарегистрированы на компанию «Linde» [9].

Как видно, компания «Linde» в 20-ые годы прошлого века непрерывно занималась не только расширением производства, но и улучшением характеристик криогенных воздуходелительных установок. Опережающими темпами, наряду с этим, велись исследования по новым циклам, схемам, конструкциям машин и аппаратов. Серьёзно к решению этих же проблем относилась и компания «Air Liquide».

8. «... ОТ ИЗУЧЕНИЯ АТМОСФЕРЫ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЕЁ БОГАТСТВ...»

В классический период развития криогеники, который закончился в 20-30-ые гг. XX-го века, были заложены основы как теории низкотемпературных процессов ожижения и разделения газов, так и криогенной техники. В формирование этих основ существенный вклад внесли Линде и Клод, а также специалисты созданных ими компаний.

Несмотря на существовавшую конкуренцию, борьбу за рынки, отношения между лидерами компаний «Linde» и «Air Liquide» были всё же бесконфликтными. Они не вступали ни в какие дискуссии, не оспаривали приоритет. Книга [5], написанная Клодом, пронизана исключительно уважительным отношением автора и к самому Линде, и к тому, что было открыто им, разработано, создано. В публикации [11] отмечалось: «Такие отношения между ними объяснялись хотя бы тем, что Линде был признателен Клоду за создание работоспособного детандера, который он стал применять также и в своих установках, а Клод был благодарен Линде за колонну двойной ректификации, нашедшей применение в системах его компании».

Отрасль, которая на начальном этапе её создания основывалась на пионерских работах Линде и Клода, относится в настоящее время к кислородному и криогенному машиностроению. Линде, опираясь на первые достижения, в публичной лекции, пророчески названной им «Сокровища атмосферы» (Мюнхен, 1907 г.), предсказал развитие этой отрасли и сформулировал одну из основных её задач.

Он отметил три этапа в отношениях людей с атмосферой. Первый этап составили «тысячелетия,

когда люди вместе со всем органическим миром черпали из атмосферы существенные основы своего бытия, не выясняя при этом причины наблюдаемых процессов». Затем шёл «охватывающий несколько столетий век её научного исследования». И вот теперь, как утверждал Линде, наступил третий этап, когда «новейшие успешные достижения техники направлены на то, чтобы составные элементы атмосферного воздуха переработать в продукцию народнохозяйственного значения».

Завершая выступление, он указал, чем нужно заниматься его современникам: «Наступило время перехода от изучения атмосферы к использованию её богатств...»

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 21957-76. Техника криогенная. Термины и определения.
- Бродянский В.М.** От твёрдой воды до жидкого гелия. — М.: Энергоатомиздат, 1995. — 336 с.
- Мендельсон К.** На пути к абсолютному нулю. — М.: Атомиздат, 1971. — 225 с.
- Бродянский В.М.** У истоков криогеники// Технические газы. — 2007. — № 6. — С. 2-6.
- Клод Ж.** Жидкий воздух. — Л.: Научно-химическое техническое изд-во, 1930. — 361 с.
- Dienel H.-L.** Innovationen, Ideen und Ingenieure: Die Geschichte des deutschen Kaeltemaschinenbaus von 1880 bis 1930 birgt manche Ueberraschung// Linde heute. — 1995. — No 5. — S. 7-9.
- Dienel H.-L.** Innovationen, Ideen und Ingenieure: Kundenbesuche und Selbständigkeit praugten im Kaeltemaschinenbau den Arbeitsalltag// Linde heute. — 1995. — No 6. — S. 15-17.
- Linde Carl.** Aus meinem Leben und von meiner Arbeit. — Muenchen: Oldenbourg Verlag GmbH, 1998. — 148 s.
- Dienel H.-L.** Innovationen, Ideen und Ingenieure: Kleine Forschungsstationen und unabhengige Erfinder beg-ruendeten den raschen Aufstieg der Kaelteindustrie// Linde heute. — 1996. — No 1. — S. 8-12.
- Patent 173620. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Sauerstoff von beliebiger Reinheit/ **C. von Linde**, 27.02.1902.
- Foerg W.** History of cryogenics: the epoch of the pioneers from the beginning to the year 1911// Int. Journal of Refrigeration. — 2002. — V. 25. — P. 283-292.
- Бродянский В.М., Меерзон Ф.И.** Производство кислорода. — М.: Изд-во «Металлургия», 1970. — 384 с.
- Hausen H.** Handbuch der Kaeltetechnik. B. 8: Erzeugung sehr tiefer temperaturen. Gasverflüssigung und Zerlegung von Gasgemischen. — Berlin/ Goettingen/ Heidelberg: Springer-Verlag, 1957. — 412 s.
- Бродянский В.М., Лавренченко Г.К.** Столетие ожижения самого «неподдающегося» газа — гелия// Технические газы. — 2008. — № 3. — С. 2-8.
- Dienel H.-L.** In den USA ist Linde wieder Linde// Linde heute. — 1999. — No. 1. — S. 4-7.