

УДК 621.565

В.А. Наер, А.В. Рожнецев, Хасан Весам Анвар АлиОдесская национальная академия пищевых технологий,
институт холода, криотехнологий и экоэнергетики, ул. Дворянская, 1/3, Одесса, 65082**РАБОЧИЕ ВЕЩЕСТВА С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ «ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ЖИДКОСТЬ» ДЛЯ КРИОХИРУРГИЧЕСКИХ АППАРАТОВ**

В статье рассматривается автономный криохирurgical аппарат, в котором в качестве источника холода используется скрытая теплота плавления предварительно замороженного рабочего вещества. Процесс заморозки происходит в аккумуляторе холода, который представляет собой герметичный контейнер. В процессе фазовых переходов «жидкость - твердое тело - жидкость» количество рабочего вещества остается неизменным, а аккумулятор холода может использоваться многократно. Особенность аппарата состоит в том, что для замораживания рабочего вещества применяется отдельная холодильная машина. Простая дроссельно-компрессионная холодильная машина с фазоразделителем, работающая на смеси холодильных агентов, может быть рекомендована для этой цели. Приводятся теплофизические свойства для более чем 20 веществ, у которых температуры плавления находятся в диапазоне (-100...-150) °С, необходимом для работы аппарата. Этиловый спирт представляется наиболее подходящим агентом, который при нормальных условиях находится в жидком состоянии, имеет температуру замерзания и плавления равной -114 °С и у которого теплота фазового перехода «твердое тело - жидкость» равна 104.4 кДж/кг.

Ключевые слова: Криохирurgical аппарат – Рабочее тело – Фазовый переход – Температура плавления – Этиловый спирт – Смесь хладагентов

В.А. Наер, А.В. Рожнецев, Хасан Весам Анвар АлиОдеська національна академія харчових технологій,
інститут холоду, криотехнологій та екоенергетики, вул. Дворянська, 1/3, Одеса, 65082**РОБОЧИ ТІЛА З ФАЗОВИМ ПЕРЕХОДОМ «РІДИНА-ТВЕРДЕ ТІЛО-РІДИНА» ДЛЯ КРИОХІРУРГІЧНИХ АПАРАТІВ**

В статті розглядається автономний криохірургічний апарат, в якому в якості джерела холоду використовується прихована теплота плавлення поперед замороженого робочого тіла. Процес заморожування протікає в акумуляторі холоду, який являє собою герметичний контейнер. В процесі фазових переходів «рідина-тверде тіло-рідина» кількість робочого тіла залишається незмінною, а акумулятор холоду може використовуватися багаторазово. Відмінність апарату полягає в тому, що для заморожування робочого тіла використовується окрема холодильна машина. Проста дросельно-компресійна холодильна машина із фазорозділювачем, яка працює на суміші холодильних агентів, може бути рекомендована для цієї цілі. Наводяться теплофізичні властивості для більш ніж 20 робочих тіл, у яких температура плавлення знаходиться в діапазоні (-100...-150) °С, необхідному для роботи апарату. Этиловий спирт є найбільш придатним агентом, який при нормальних умовах знаходиться в рідкому стані, має температуру замерзання та плавлення рівною -114 °С і у якого теплота фазового переходу «тверде тіло-рідина» має значення 104.4 кДж/кг.

Ключові слова: Криохірургічний апарат – Робоче тіло – Фазовий перехід – Температура плавлення – Этиловий спирт – Суміш холодоагентів

V.A. Nayer, A.V. Rozhentsev, Hasan Vesam Anvar AliOdessa National Academy of Food Technologies, Institute of Refrigeration, Cryotechnology and Ecoenergetics,
1/3 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082**WORKING SUBSTANCES WITH THE «LIQUID-SOLID BODY-LIQUID» PHASE TRANSITION FOR CRYOSURGICAL APPARATUSES**

An autonomous cryosurgical apparatus that uses latent heat of melting of a prefrozen working substance as a source of cold is considered in the present article. The process of the substance freezing is taking place in a cold accumulator that represents a hermetically sealed container. In the course of the phase transitions "liquid - solid body - liquid" amount of the working substance is unchangeable and therefore the cold accumulator can be used repeatedly. A separate refrigerating machine could be used to freeze the working substance in the accumulator and this makes the peculiarity of the apparatus. A Joule-

Thomson refrigerating machine of a simple design with a phase separator and operating by use of a zeotropic mixture of refrigerants can advisably be used for this purpose. Thermophysical properties of more than 20 substances candidates with melting temperatures within the range of (-100...-150) °C that is acceptable to the apparatus operating conditions are presented in the article. Ethanol seems to be the most appropriate agent which is in a liquid state under the normal conditions; has the melting/freezing temperature of -114 °C and the latent heat of phase transition "solid body – liquid" of 104.4 kJ/kg.

Key words: Cryosurgical apparatus – Working substance – Phase transition – Melting temperature – Ethanol – Mixture of refrigerants

Криохирургические аппараты находят широкое применение в медицине. Они используются в гинекологии, оториноларингологии, дерматологии, стоматологии, а также при лечении различных опухолей. Преимущество криохирургии заключается в том, что низкотемпературные операции проводятся бескровно, с минимальным повреждением здоровых тканей, с малозаметными послеоперационными рубцами и шрамами и, наконец, после криохирургии наблюдается общая положительная реакция иммунологической системы человека.

Наибольшее распространение получили криохирургические аппараты, использующие в качестве рабочего тела жидкий азот. Главное преимущество этих аппаратов – простота конструкции и удобство эксплуатации. Недостаток азотных аппаратов заключается в том, что они работают по открытому циклу, контейнер, в котором хранится жидкий азот, не герметичен и азот испаряется как в процессе криооперации, так и в нерабочем режиме

«ожидания» аппарата, заправленного жидким азотом. Поэтому они могут применяться только в клиниках, которые имеют регулярные поставки жидкого азота.

Схема типичного азотного криоаппарата [1] представлена на рисунке 1. Он состоит из внутреннего контейнера 1, теплоизолированного, как правило, пенополистирольной изоляцией 2. Жидкий азот заливается через горловину 4, которая закрывается крышкой 3. Для обеспечения удобства работы с различными замораживаемыми органами аппарат снабжен удлиненной канюлей 5. Она заканчивается съемным рабочим наконечником 8, который приводится в непосредственный контакт с замораживаемым органом. Аппарат может комплектоваться целым набором наконечников различной формы в зависимости от проводимых операций.

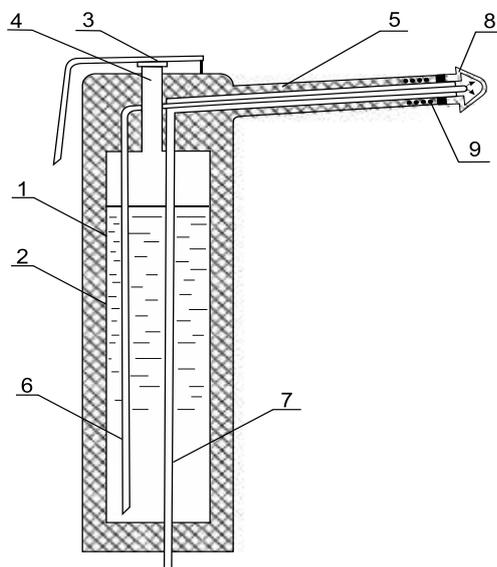


Рисунок 1 – Криохирургический аппарат КАГ-01

Теплопритоки через изоляцию приводят к испарению жидкого азота и повышению давления в контейнере. Жидкий азот через трубку 6 выдавливается в рабочий наконечник и кипит в нем за счет тепла, поступающего от обрабатываемого органа. Образующийся в результате пар отводится через трубку 7 в окружающую среду.

В непосредственной близости от наконечника располагается электронагреватель 9, с помощью

которого возможно осуществлять регулирование температуры наконечника и в случае необходимости последний может быть экстренно отогрет.

Таким образом, жидкий азот, находящийся в негерметичном контейнере, расходуется постоянно и непрерывно в независимости от того, проводится ли операция или аппарат находится в режиме ожидания, что приводит к необходимости контроля за уровнем жидкого азота в криоаппарате и

его периодическом пополнении. Это основной недостаток такого аппарата.

С целью устранения указанного недостатка предложены конструкции аппаратов, рабочие тела в которых претерпевают фазовые переходы «жидкость-твердое тело-жидкость» [2]. Объем рабочего тела при этом фазовом переходе меняется незначительно и поэтому рабочее тело можно поместить в герметичный контейнер и использовать многократно при проведении большого числа операций. Такой аппарат представляет собой контейнер, в который погружен криозонд с рабочим наконечником. Объем контейнера определяется требуемым запасом холода и теплофизическими свойствами рабочего тела, заполняющего контейнер.

Проблема заключается в том, что необходимо подобрать рабочее тело, обеспечивающее требуемую температуру рабочего наконечника и достаточную величину теплоты плавления, которая совместно с массой рабочего тела определяет холодопроизводительность аппарата.

Для большинства криохирургических аппаратов с твердым рабочим телом необходима температура рабочего наконечника в диапазоне примерно $-100...-150$ °С. Именно в этом диапазоне температур должно происходить плавление твердого рабочего тела. В условиях окружающей среды рабочее тело должно находиться в жидком состоянии.

Переход рабочего тела от жидкого к твердому состоянию должен производиться с помощью холодильной машины. В этом и заключается основная особенность такого аппарата. Он объединяет криохирургический аппарат и холодильную машину.

Вышеуказанный диапазон температур можно обеспечить с помощью газовых криогенных машин. Известны машины Филлипа, машины, работающие по циклам Стирлинга и Эриксона, машины Гиффорда – Мак-Магона и теплоиспользующие машины Такониса и Вюлемье. Однако, все эти машины сложны по конструкции, имеют незначительный ресурс работы, дороги в изготовлении и поэтому едва ли могут быть рекомендованы для подготовки криохирургических аппаратов.

Последние годы нашли применение простые компрессионные дроссельные холодильной машины, работающей на смесях холодильных агентов. Они работают либо по схеме Линде, либо по схеме Клименко (автокаскад). Последние имеют фазоразделители и предназначены для получения температур ниже -100 °С. Именно эту машину мы и рекомендуем для замораживания криоаппаратов.

На рисунке 2 показана схема машины [3]. Она включает компрессор 1, теплообменник с окружающей средой 2, фильтр-осушитель 3, фазоразделитель 4, дроссели 5 и 8, секции рекуперативного теплообменника 6 и 7, испаритель 9 и запорный вентиль 10. Для получения требуемых температур в опытных образцах подобных установок давление сжатия равнялось $12...15$ бар, а дав-

ление в испарителе $1.0...2.0$ бар. при температуре среды равной 25 °С. Машина заправляется смесью холодильных агентов с массой не более 50 гр. Ограничение, связанное с массой заправки, обусловлено пожароопасностью применяемых хладагентов.

Для компрессора домашнего холодильника, который может быть использован в рассматриваемой камере и у которого объем цилиндра равен $15...20$ см³, холодопроизводительность при указанных условиях составляет $20...30$ Вт. Этого достаточно для поддержания требуемой температуры в холодильной камере, указанной емкости.

При использовании одноступенчатого смазываемого герметичного компрессора температуру до -150 °С можно получить с помощью смеси хладагентов, состоящей из четырех компонентов – изобутана, этана, метана и азота.

Камера, в которой происходит замораживание, может быть небольшой ($10...20$ литров). Ее удобно выполнить в виде цилиндра, закрытого сверху съемной крышкой, а снизу днищем. Цилиндрическая форма позволяет применить вакуумную теплоизоляцию, что значительно сокращает внешние размеры камеры и улучшает теплоизоляцию камеры.

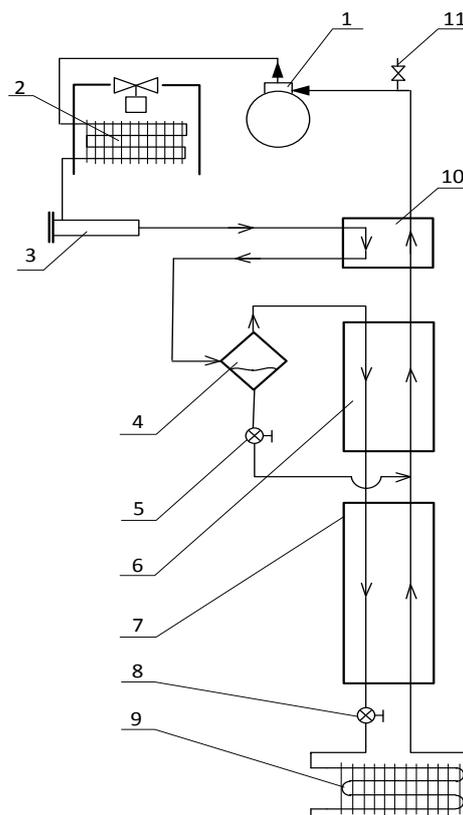


Рисунок 2 – Схема холодильной машины

На рисунках 3-5 показаны некоторые результаты испытаний подобной камеры.

Опыт проведения криохирургических операций показывает, что для многих случаев необходимо проморозить $20...30$ см³ биологической тка-

ни. Для этого необходим запас холода в аппарате в количестве примерно 10 кДж. Такое количество холода (как минимум) необходимо запасти в контейнере аппарата. Отсюда вытекает требуемый объем внутреннего контейнера.

Нами была испытана камера с внутренним диаметром 0.25 м, высотой 0.4 м, толщиной изоляции 0.125 м.

Габаритные размеры камеры (вместе с компрессорным отсеком) были: диаметр 500 мм, высота 1000 мм.

В такой камере помещались 7 криоаппаратов.

Теплопритоки в камеру составляли примерно 20 Вт. Потребляемая компрессором мощность равнялась около 360 Вт. Камера была снабжена собственным аккумулятором холода в виде слоя твердого льда этилового спирта, окружавшего камеру, и позволявшего поддерживать в рабочем состоянии криоаппараты в течение двух часов после аварийного исчезновения электропитания.

В таблице 1 приведены теплофизические свойства некоторых рабочих веществ, у которых температура плавления ниже -100°C и которые

могут подходить для применения в криохирургических аппаратах. Всего рассмотрено около 20 веществ. Рассмотрим подробнее эти вещества.

Криптон и ксенон. По температурам замерзания они подходят для применения в криохирургических аппаратах, но это очень дорогие вещества. Они выделяются из воздуха. В воздухе содержится криптона $1.14 \cdot 10^{-4} \%$ по объему, а содержание ксенона еще меньше – $0.86 \cdot 10^{-5} \%$ по объему. При температуре среды – это газы и поэтому они едва ли могут быть применены в криоаппаратах.

Изобутан, бутан, изопентан, пропан, этилен и пентан имеют очень низкие температуры плавления, которые трудно получить в холодильной камере. Кроме этого, они пожаро- и взрывоопасны и при температуре среды находятся в газообразном состоянии. Поэтому они исключаются из дальнейшего рассмотрения.

Фосген – отравляющее вещество. У него очень мала теплота плавления и при температуре среды фосген газ. Поэтому не может применяться в криохирургических аппаратах.

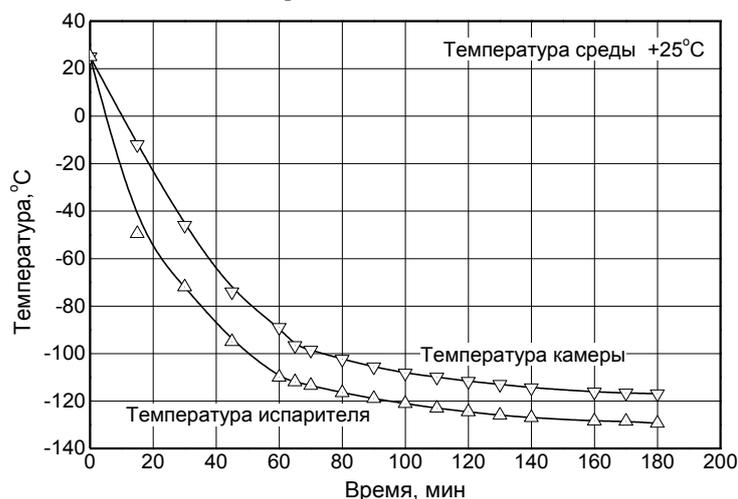


Рисунок 3 – Зависимость температуры от времени

Хлор – по всем свойствам он подходит, но при температуре среды это газ, что не позволяет использовать его в криоаппаратах.

Пропиловый спирт (пропилен), метиловый спирт (метанол), этиловый спирт (этанол). Эти спирты имеют подходящие температуры плавления, теплоты плавления, плотности и при температуре среды находятся в жидком состоянии. Очень перспективны для использования в криоаппаратах.

Вещество 2.2.4 – триметилпентан (изооктан) имеет очень низкую температуру вспышки (около 4.5°C). При этом оно пожароопасно.

Гептан -1- горюч, температура вспышки равна -4°C , легковоспламеняющийся.

Далее следующие вещества под номерами 21-26 (изомеры гептана), по температуре плавления хотя и подходят для применения в криохирургических аппаратах, но малоизученны и для них неизвестны многие важные параметры. Они приводятся

в таблице 1 потому, что изомеры гептана перспективны, но требуют дальнейшего изучения.

Таким образом, из вышеперечисленных веществ наиболее подходящими для использования в криоаппаратах являются спирты. Из упомянутых спиртов, конечно, наиболее приемлемым является этиловый спирт. Он смешивается во всех соотношениях с водой и, таким образом, можно получить любую температуру затвердевания в диапазоне от -114°C до 0°C . Этиловый спирт широко применяется в промышленности. Он образует с водой азеотропную (нераздельнокипящую) смесь – ректификат (95.5 % спирт и 4.5 % вода). Абсолютный спирт (100%) можно получить, удаляя из ректификата воду, например, металлическим натрием. В отношении пожароопасности этиловый спирт это бесцветная жидкость, которая имеет температуру воспламенения равную 18 град. и температуру самовоспламенения 400°C .

Таблица 1 – Теплофизические свойства веществ с температурой фазового перехода « жидкость - твердое тело» ниже $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ по данным справочников [4]-[5];
дополнительные источники информации – см. сноски в конце таблицы.

№ / №	Наименование вещества	Хим. формула/ мол. масса	Температура плавления	Теплота плавления	Температура кипения	Температура критическая	Давление критическое	Плотность	
		г/моль	$^{\circ}\text{C}$	кДж/ моль	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	МПа	кг/м ³	
1	Криптон	Kr/83.8	-157.37	1.64	-153.22	-63.77	5.5	3.708 (20°C) 2155 (-153.20°C)	
2	Ксенон	Xe/131.3	-111.85	2.3	-108.12	16.59	5.84	5.85 (20°C) 3520 (-153.20°C)	
3	Изобутан	C ₄ H ₁₀ /58.12	-159.6	78.115 [кДж/кг] ¹	-11.73	134.9	3.65	2.45 (20°C) 739.98 (-159°C)	
4	Пропан	C ₃ H ₈ /44.09	-187.69	3.53	-42.07	96.8	4.26	1.84 (20°C) 725.23 (-180°C)	
5	Этилен (Этен)	C ₂ H ₄ /28.05	-169.15	119.37 [кДж/кг] ¹	-103.7	9.2	5,04	1.16 (20°C) 654.5 (-169°C)	
6	n-Бутан	C ₄ H ₁₀ /58.12	-138.35	4.66 80.165 [кДж/кг] ¹	- 0.5	152.01	3.79	2.46 (20°C) 731.9 (-135°C)	
7	n-Пентан	C ₅ H ₁₂ /72.15	-129.72	8.42	36.1	196.9	3.35	625.8 (20°C) 761.8 (-129°C)	
8	Изопентан	C ₅ H ₁₂ /72.15	-160	71.38 [кДж/кг] ²	27.83	187.2	3.38	620.1 (20°C) 788.5 (-160°C)	
9	Фосген	C Cl ₂ O/98.91	-128 ¹	5.736 ³	7.56	182.3	5.6	1.381 (20°C)	
10	Сероуглерод	CS ₂ /76.13	-111.61	4.39	46.24	279	7.9	1263 (20°C) 1539 (-186°C)	
11	Хлор	Cl ₂ /70.91	-101.03	6.41 90.374 [кДж/кг] ¹	-34.1	144	7.71	3.21 (20°C)	
12	Пропиловый спирт	C ₃ H ₈ O/60.09	-127	89.43 [кДж/кг] ⁴	97.4	263.7	4,99	804.4 (20°C)	

(Пропанол – 1)									
13	Метанол	C ₂ H ₄ O/32.04	-97.88 ⁵ -93.9 ⁴	3.17 ⁴	64.51	239.4	8.02	792.8	(20°C)
14	Спирт этиловый	C ₂ H ₅ OH/46.07	-114.15	4.81 ⁴	78.24	240.75	6.15	789.67 825.09	(20°C) (-23°C)
15	Диэтиловый эфир	C ₄ H ₁₀ O/74.12	-116.2	113 [кДж/кг] ⁶	34.5	193.4	3.61	714	(20°C)
16	Диметиловый эфир	(CH ₃) ₂ O/46.07	-141.5	111.34 [кДж/кг] ¹	-24.8	126.9	5.37	734.7	(20°C)
17	Hexafluoroacetone	F ₃ C-CO-CF ₃ /166.017	-129		-27.5	84		1318	(25°C)
18	Гексан	C ₆ H ₁₄ /86.18	-96		68.7			659.4	(20°C)
19	2.2.4 – Триметилпентан (изооктан)	C ₈ H ₁₈	-107.38		99.24		2.58	691.92	(20°C)
20	Гептан	C ₇ H ₁₆ /100.21	-90.61	3.25	98.43				
изомеры Гептана⁴									
21	2-Метилгексан	C ₇ H ₁₆	-118.27		90.05				
22	3-Метилгексан	C ₇ H ₁₆	-119.40		91.85				
23	3-Этилпентан	C ₇ H ₁₆	-118.6		93.48				
24	2.2-Диметилпентан	C ₇ H ₁₆	-123.81		79.2				
25	2.4-Диметилпентан	C ₇ H ₁₆	-119.24		80.5				
26	3.3-Диметилпентан	C ₇ H ₁₆	-134.46		86.06				

1. <http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=29>
2. <http://cameochemicals.noaa.gov/chris/IPT.pdf>
3. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75445&Mask=4>
4. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3710.html>
5. http://www.chemport.ru/chemical_substance_2.html
6. <http://khd2.narod.ru/info/datamech.htm>

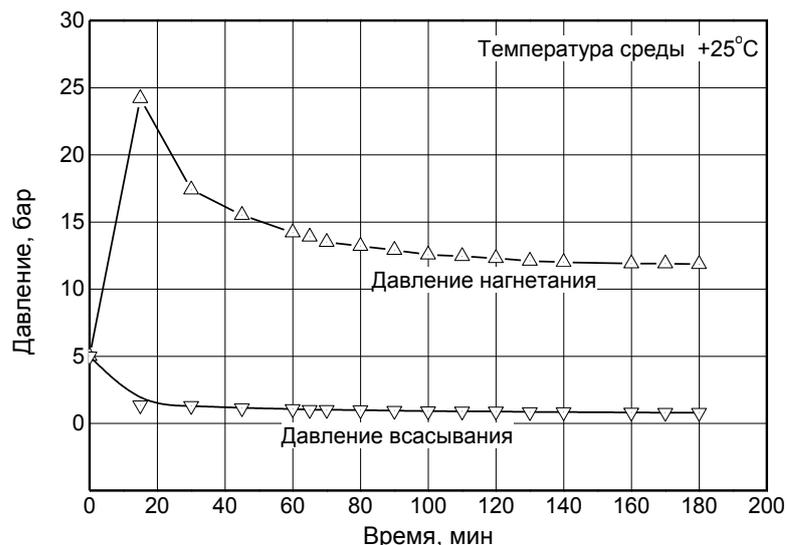


Рисунок 4 – Зависимость давления от времени

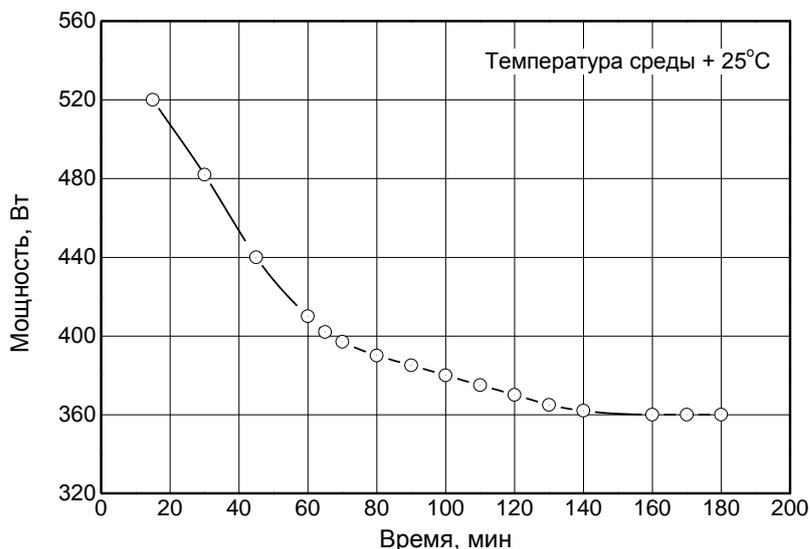


Рисунок 5 – Зависимость мощности, потребляемой компрессором, от времени

ВЫВОДЫ

В аккумуляторах холода криохирургических аппаратов рабочее вещество претерпевает фазовые переходы «жидкость – твердое тело – жидкость». Сочетание аппарата и криогенной машины позволяет многократно использовать рабочее вещество, на котором работает аппарат.

Предложено в качестве компрессионной криогенной машины использовать простую дроссельную машину, работающую на смесях холодильных агентов.

Проанализировано более 20 веществ, у которых фазовый переход твердое тело – жидкость находится на уровне $-100...-150^{\circ}\text{C}$ и выбрано наиболее подходящее для криохирургических аппаратов вещество - этиловый спирт.

Камера, которую охлаждает криогенная машина и в которую помещают криохирургические

аппараты, снабжена собственным аккумулятором холода. Это окружающий камеру слой твердого этилового спирта, запас которого хватает на два – три часа после того как аварийно отключено электропитание установки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко М.Б., Наер В.А. Авторское свидетельство №1706587, Бюл. №3, 1992.
2. Бондаренко В.Л., Наер В.А., Симоненко Ю.М. Криогеника в современной медицине, Холодильная техника и технология, №6, 2007, с. 1-7.
3. V. Naer, A. Rozhentsev. Application of hydrocarbon mixtures in small refrigerating and cryogenic machines, International Journal of Refrigeration 25 (2002), 836-847.

4. **Гурвич Я.А.** «Справочник молодого аппаратчика-химика» М.: Химия, 1991.
5. **Рабинович В.А., Хавин З.Я.** «Краткий химический справочник» Л.: Химия, 1977.

REFERENCES

1. **Kravchenko M.B., Naer V.A.** Avtorskoe svidetel'stvo №1706587, Bjul. №3, 1992.
2. **Bondarenko V.L., Naer V.A., Simonenko Ju.M.** Kriogenika v sovremennoj medicine, Holodil'naja tehnika i tehnologija, №6, 2007, s.1-7.

3. **V. Naer, A. Rozhentsev.** Application of hydrocarbon mixtures in small refrigerating and cryogenic machines, International Journal of Refrigeration 25 (2002), 836-847.
4. **Gurvich Ja.A.** «Spravochnik molodogo apparatchi-ka-himika» М.: Himija, 1991.
5. **Rabinovich V.A., Havin Z.Ja.** «Kratkij himicheskij spravochnik» L.: Himija, 1977.

Получена в редакции 30.10.2013, принята к печати 03.12.2013