

КРІОГЕННА ТЕХНІКА І ТЕХНОЛОГІЯ

Лекція 6

Основні кріогенні рідини

- Азот
- Кисень
- Аргон
- Неон
- Фтор
- Метан
- Водень
- Гелій-4
- Гелій-3

Загальна інформація

Кріогенна рідина (кріорідина) – це речовина, що перебуває у рідкому стані за кріогенних температур

Кріорідини – основні робочі тіла, холодоносії, холодоагенти у кріогенних технологіях, бо:

- кріорідина під час кипіння при низькій температурі може швидко поглинути значну кількість теплоти за високої тепловіддачі
- кріорідини можна порівняно легко транспортувати та зберігати
- кріорідини добре контактують з тілами складної форми.

Основні властивості кріорідин

Назва	Атомна маса*	Нормальна температура, К		Густина ρ , кг/м ³	Питома теплота випаровування r , кДж/кг
		кипіння $T_{\text{кип}}$	замерзання $T_{\text{зам}}$		
Метан	16	111,70	90,70	424,5	509,5
Кисень	16 , 17, 18	90,18	54,40	1141,0	212,8
Аргон	36, 38, 40	87,30	83,80	1394,0	163,0
Фтор	19	85,24	53,50 жовтий 45,60 білий	1507,0	175,5
Азот	14 , 15	77,36	63,20	807,0	199,3
Неон	20 , 21, 22	27,09	24,54	1204,0	880,0
Водень	1 , 2, 3	20,30	14,00	70,9	706,0 конверсія 447,0 кипіння
Гелій-4	4	4,22	Не твердне	124,8	20,9
Гелій-3	3	3,19	0,32 P=2,93 МПа	58,9	8,49

Джерело кріорідин

Більшість кріорідин добувають з повітря, що є сумішшю багатьох газів. Стандартний склад повітря поблизу поверхні Землі наведено у таблиці.



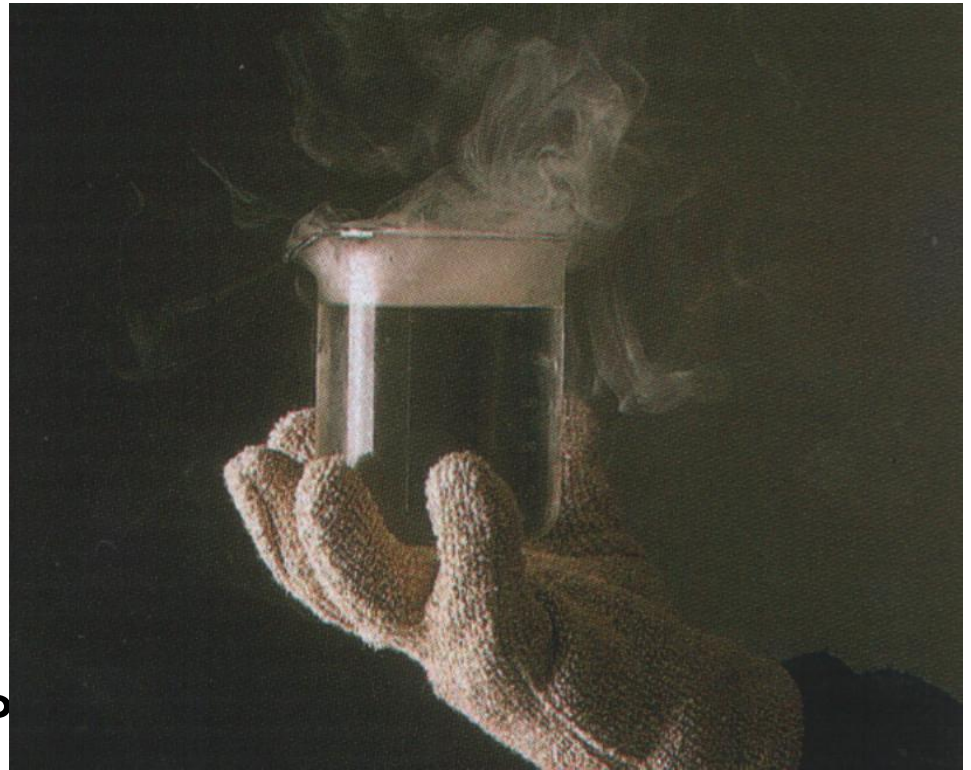
Дійсний склад може відрізнятися від стандартного. Зокрема вміст кисню поблизу екватора вищий, ніж у полярних областях.

Склад сухого атмосферного повітря поблизу поверхні Землі

Газ	Об'ємна частка, об.%	Масова частка, %
Азот N ₂	78,087	75,52
Кисень O ₂	20,95	23,15
Аргон Ar	0,93	1,282
Вуглекислий газ CO ₂	0,03	0,046
Неон Ne	18·10 ⁻⁴	12,5·10 ⁻⁴
Гелій He	5,24·10 ⁻⁴	0,72·10 ⁻⁴
Вуглеводні	2,03·10 ⁻⁴	1,28·10 ⁻⁴
Метан CH ₄	1,5·10 ⁻⁴	0,8·10 ⁻⁴
Криптон Kr	1,14·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻⁴
Водень H ₂	0,52·10 ⁻⁴	0,035·10 ⁻⁴
Закис азоту N ₂ O	0,5·10 ⁻⁴	0,8·10 ⁻⁴
Ксенон Xe	0,08·10 ⁻⁴	0,36·10 ⁻⁴
Озон O ₃	0,01·10 ⁻⁴	0,015·10 ⁻⁴

Заходи безпеки

Кріорідини, потрапляючи на відкриті ділянки шкіри, спричинюють обморожування, а також вражають слизову оболонку очей. Проби кріорідин відбирають у захисних окулярах і рукавицях.



Рідкий азот (N_2)

Прозора рідина з нормальною температурою кипіння 77 К.

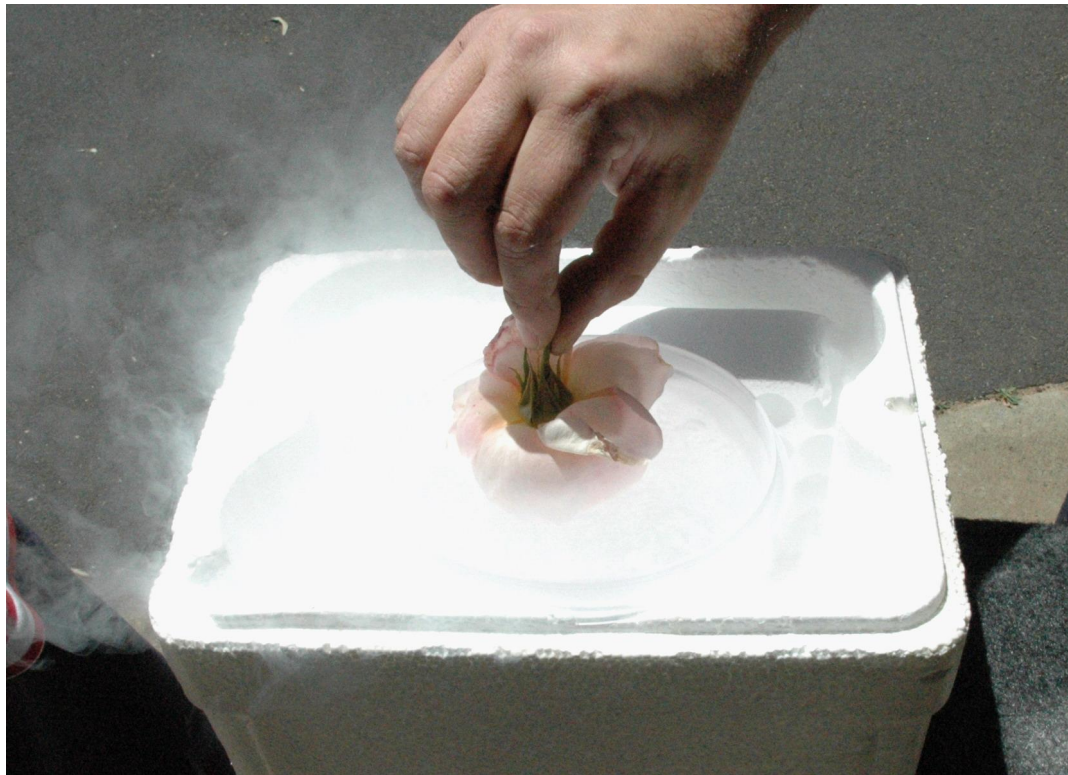
Порівняно дешевий, нетоксичний, має низьку хімічну активність.

Добувають з повітря (~78 об.%)



Рідкий азот (N_2)

Найчастіше використовують у кріогенних системах заморожування (у тому числі харчових продуктів), а також у медицині.



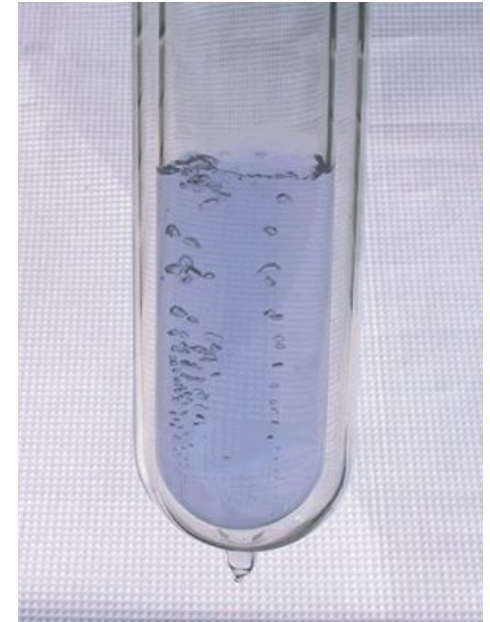
Рідкий азот (N_2)

Під час зберігання зрідженого азоту не слід допускати його контакту з повітрям, бо з повітря може сконденсуватися кисень і змішатися з азотом, змінивши його властивості. З цих самих міркувань небажаний контакт з вуглеводнями.



Рідкий кисень (O_2)

Кисень також має істотну частку в повітрі (~21 об.%), добувають його розділенням повітря. Зріджений кисень — блакитна рідина (колір дає полімер O_4), що має слабкі магнітні властивості. Завдяки останній властивості можна визначати наявність кисню у сумішах.



Рідкий кисень (O_2)

Рідкий кисень не горить, вибухобезпечний, але є сильним окисником, тому значно збільшує швидкість горіння інших матеріалів.

Органічні матеріали (деревина, папір, асфальт, вугілля тощо), просочені рідким киснем, можуть детонувати. Для роботи з киснем

використовують лише



Спроба прискорити смаження барбекю додавши рідкого кисню призвела до вибуху

Рідкий кисень (O_2)

У технологіях, хімії, металургії, машинобудуванні, будівництві, медицині та ін.) частіше використовують газоподібний кисень. Його отримують за рахунок випаровування рідкого кисню, а для зберігання та транспортування закачують у балони (2, 4, 5, 10, 40 л) під тиском до 200 кгс/см^2 (19,6 МПа).



Фото 2. Переосвидетельствованный баллон

1. Вентиль
2. Уплотнитель
3. Клеймо организации, в которой было произведено переосвидетельствование, круглой формы диаметром 12 мм, дату проведенного и следующего освидетельствования
4. Дата (месяц, год) изготовления и год следующего освидетельствования
5. Рабочее давление P , МПа (кгс/см^2); пробное гидравлическое давление $P_{пр}$, МПа (кгс/см^2)
6. Вместимость баллона, л; масса баллона, кг; клеймо ОТК завода-изготовителя круглой формы диаметром 10 мм



Рідкий кисень (O_2)

При концентраціях понад 60 % газоподібний кисень токсичний. Використовувати чистий кисень для дихання можна лише за зниженого тиску.



Рідкий аргон (Ar)

Прозора рідина, яку добувають з повітря (0,93 об.%); інертний, нетоксичний. Газоподібний аргон використовують у техніці для створення інертних середовищ (наприклад, під час електрозварювання



Рідкий неон (Ne)

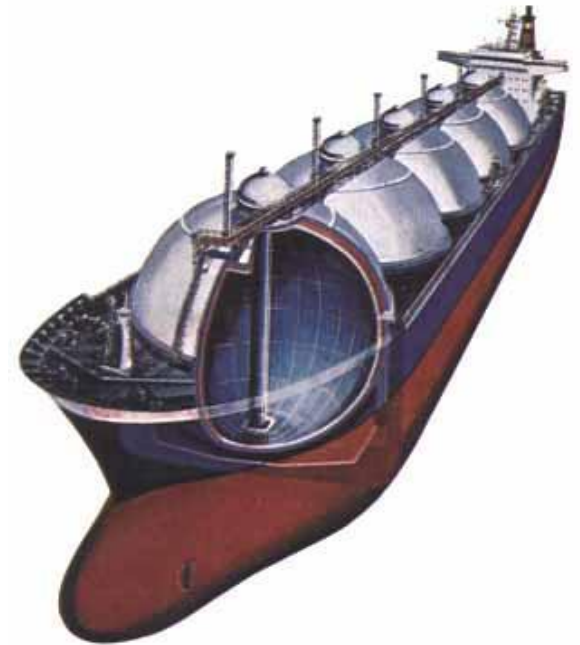
Прозора рідина, яку добувають з повітря ($18 \cdot 10^{-4}$ об.%); інертний, нетоксичний. Неон доцільно використовувати у кріорефрижераторах, бо маючи нормальну температура-туру кипіння, порівнянну з воднем ($27 \leftrightarrow 20$), неон має вищу теплоту випаровування ($880 \leftrightarrow 447$).



Суміш азоту з неоном при проходженні електричного розряду світиться помаранчевим кольором (її використовують у газорозрядних лампах)

Рідкий метан (CH_4)

Метан – основна складова природного газу. Горючий. З повітрям утворює вибухонебезпечні суміші. Метан використовують у хімічній промисловості, а також як паливо. Для зберігання та перевезень його зріджують. Зріджений метан — прозора рідина

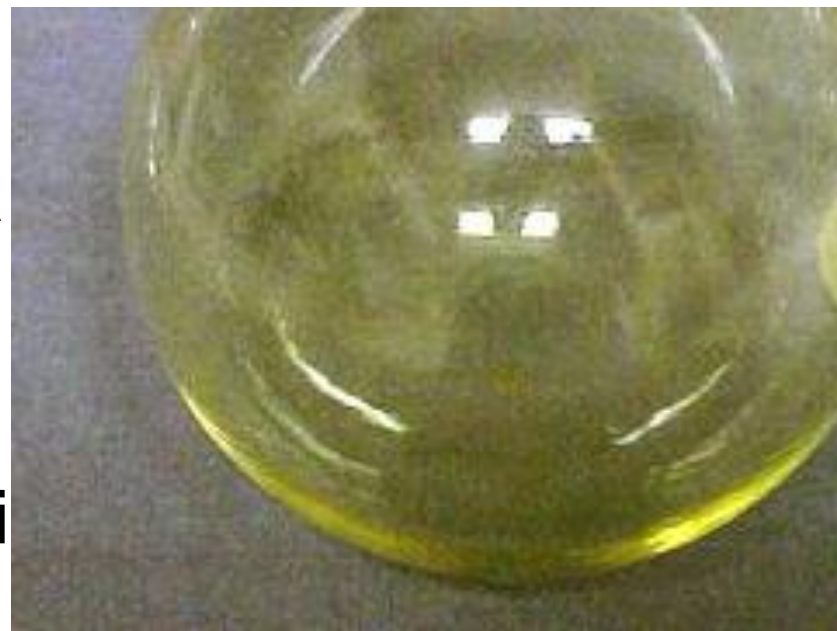


Рідкий фтор (F)

Світло-жовта рідина.

Високотоксичний. Дуже активний, реагує з усіма органічними речовинами, з вуглеводнями — зі спалахом. У середовищі фтору горить більшість неорганічних речовин.

При контакті з більшістю металів на поверхні утворює тонку плівку фториду, що захищає метал, проте при зберіганні у металевій тарі за певних умов можливе загоряння контейнера



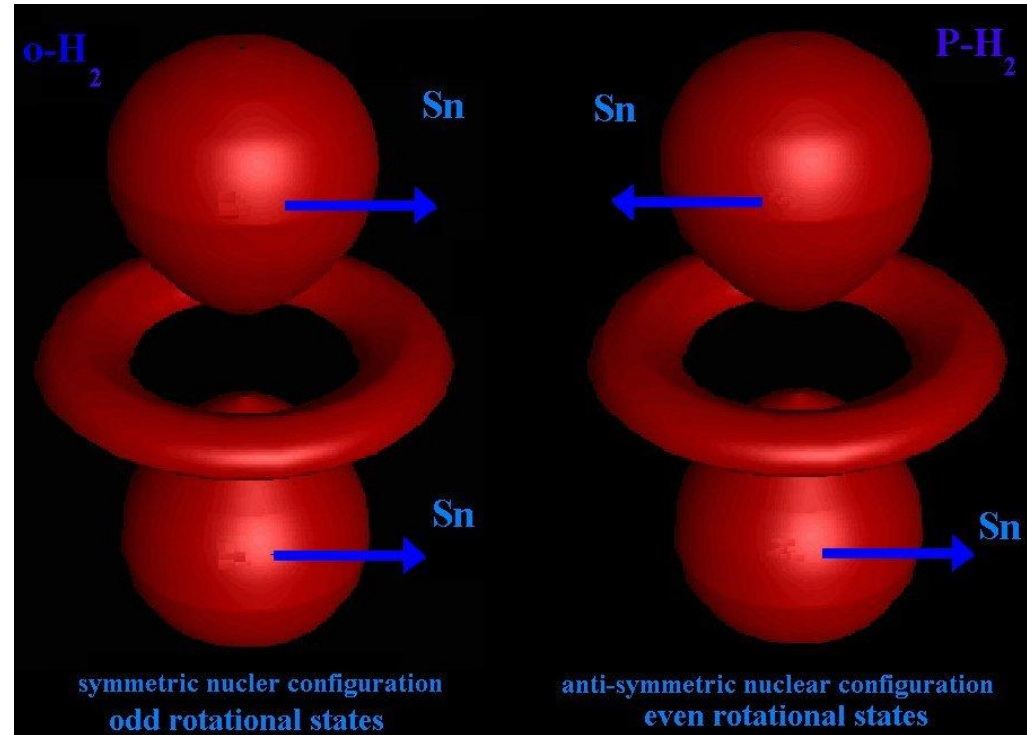
Рідкий водень (H_2)

Прозора рідина, найчастіше добувають з природного газу. Водень горючий за наявності кисню, вибухонебезпечний. Для зрідженого водню додаткова небезпека вибуху виникає через можливість утворення детонуючих сумішей «твердий кисень – рідкий водень» та «тверде збагачене киснем повітря – рідкий водень».



Рідкий водень (H_2)

У звичайному стані у 75 % молекул водню спіни ядер — двох протонів — спрямовані в один бік (**ортоводень**), а у 25% молекул — у протилежні боки (**параводень**). У рідкому водні відбувається повільний **орто-пара-перехід (конверсія)**, ортоводень перетворюється на параводень, (у рідкому водні 99,8%



При цьому виділяється теплота конверсії. У діапазоні 15–70 К вона ≈ 706 кДж/кг

Рідкий водень (H_2)

Теплота конверсії водню (706 кДж/кг) вища за теплоту його випаровування (447 кДж/кг), тому внаслідок поступового проходження конверсії зріджений водень може повністю випаруватися.

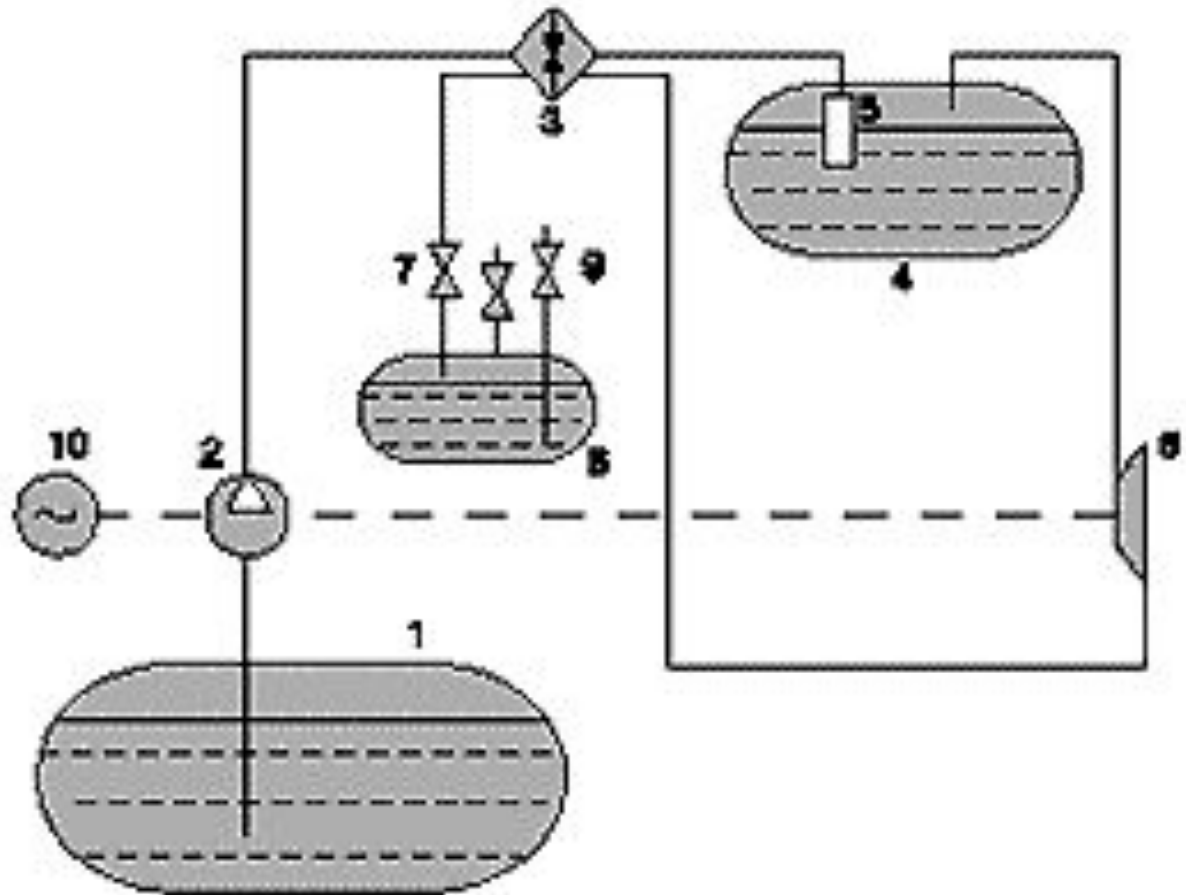
Рідкий водень (H_2)

Вихід – прискорена конверсія у спеціальних реакторах за наявності твердих каталізаторів (активоване вугілля, оксиди металів, гідроксиди заліза, мангану, хрому, нікелю) на кількох температурних рівнях – найчастіше 65–70 К та 20 К

Рідкий водень (H₂)

Схема установки каталітичної конверсії рідкого водню:

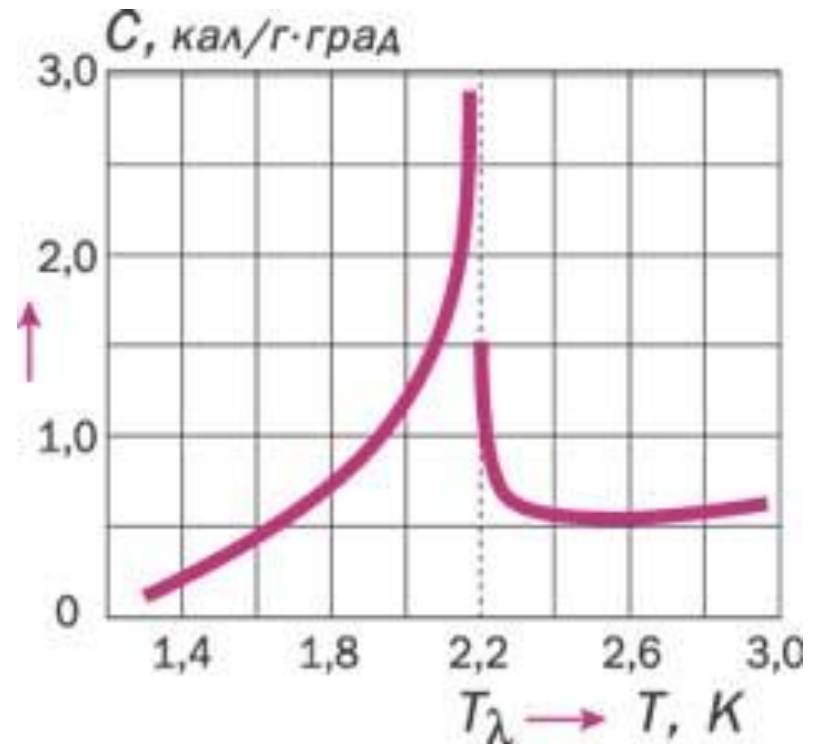
1 – резервуар рідкого ортоводню, 2 – насос, 3 – теплообмінник-регенератор, 4 – резервуар, 5 – конвертор з каталізатором, 6 – детандер, 7 – дросель, 8 – резервуар рідкого параводню, 9 – вентиль видачі рідкого параводню, 10 – генератор.



Рідкий гелій-4 (^4He)

Прозора рідина, яку добувають з природного газу (0,2–2 об.%). Після охолодження відкачуванням пари нижче за 2,17 К у рідкому гелії відбувається λ -перехід до He-II — суміші

звичайної та надплинної компоненти. Надплинна компонента He-II складається з атомів гелію, що мають нульову енергію, її вміст зростає зі зменшенням температури.



Рідкий гелій-4 (^4He)

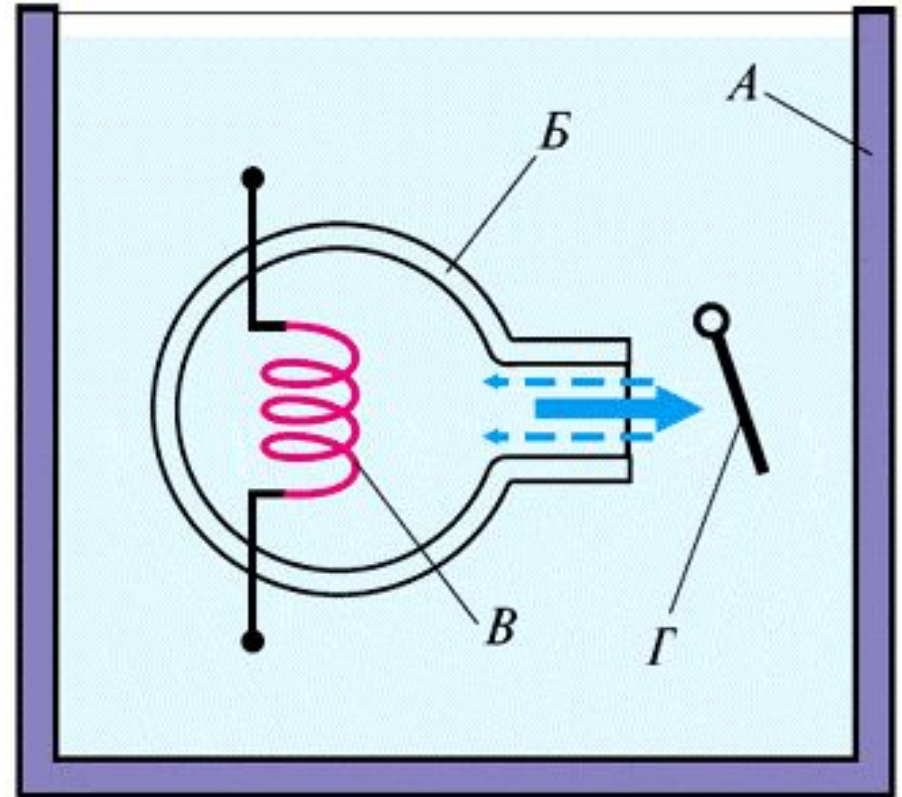
Надплина компонента He-II практично не має в'язкості – вона «організовано» протікає в отвори діаметром до 0,5 мкм, непроникні навіть для газу, бо у газі молекули



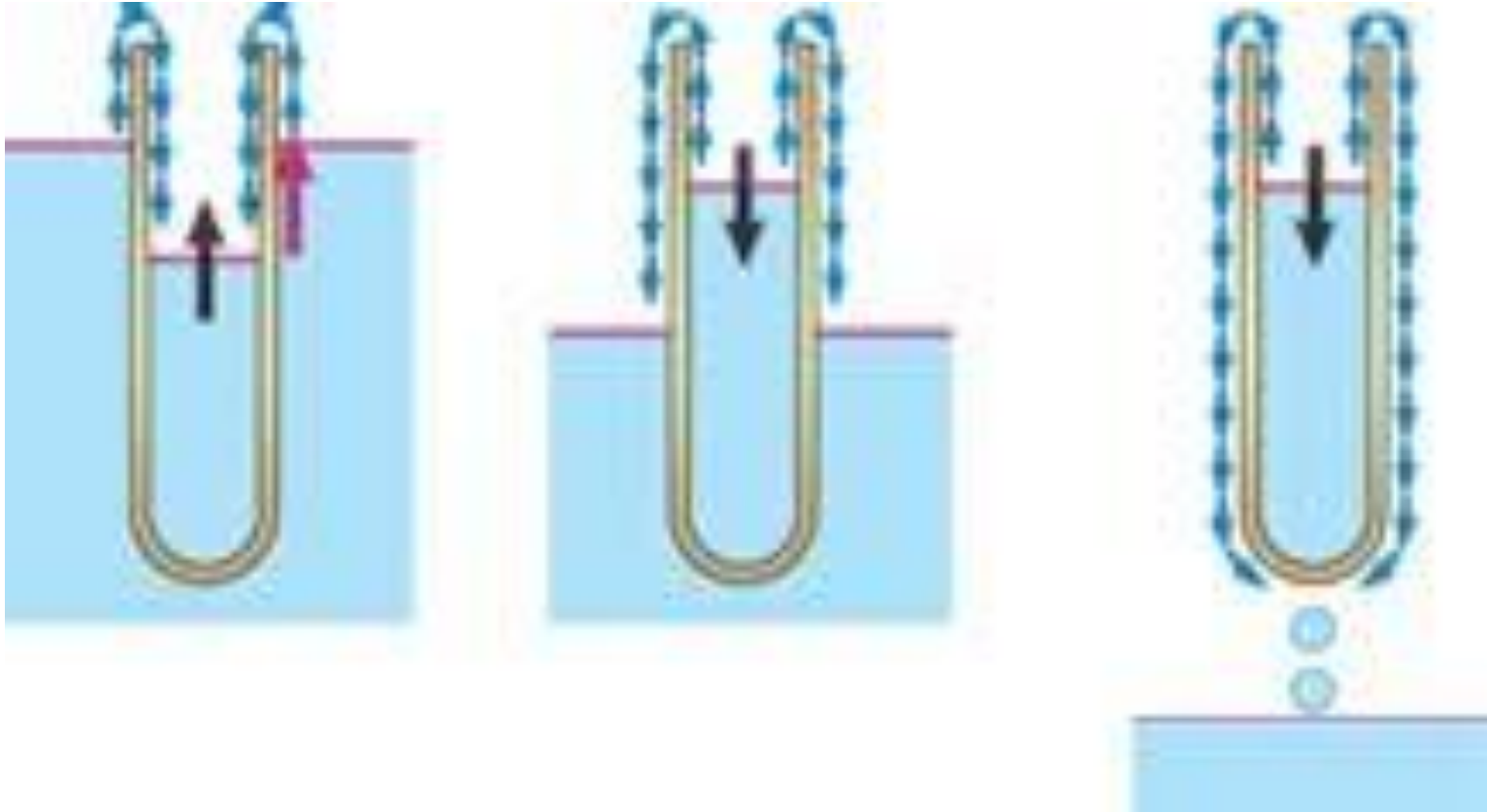
рухаються хаотично. Теплопровідність надплинної компоненти дуже висока (до $105 \text{ кВт}/(\text{м} \cdot \text{К})$). Насправді теплота у ній переноситься за рахунок дуже інтенсивної конвекції та хвиль. Тому кипіння після λ -переходу припиняється – йде лише випаровування з поверхні

Рідкий гелій-4 (^4He)

Затоплений струмінь – надплинна компонента гелію «вповзає» у колбу Б назустріч потоку звичайної рідини, що після нагрівання у колбі втрачає надплинність. При цьому надплинний потік не відхиляється.



Рідкий гелій-4 (^4He)

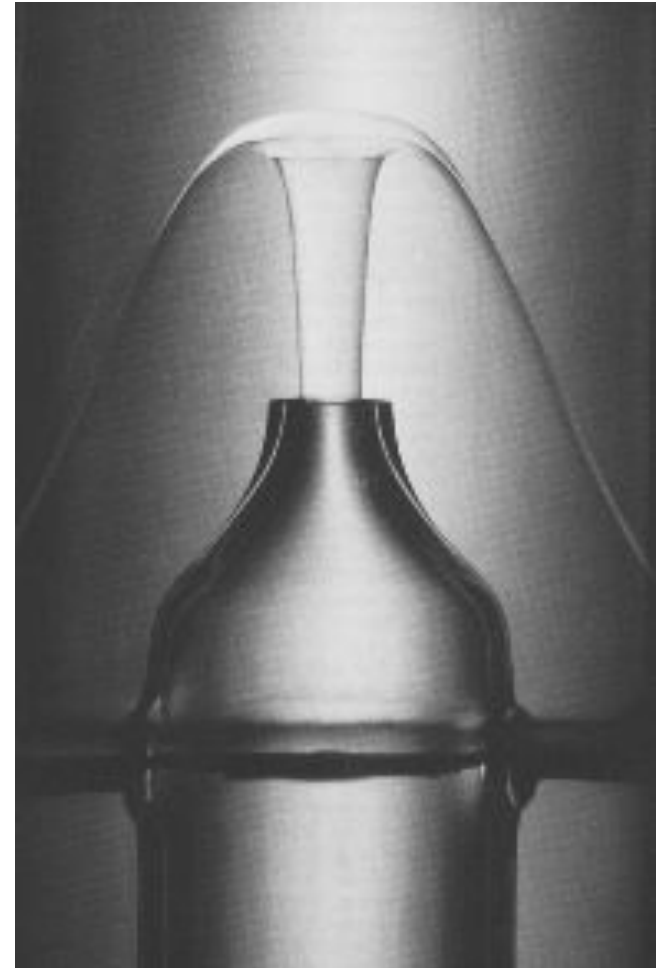


«Товсті» плівки – рідкий He-II утворює плівку завтовшки близько 100 атомів на стінках пробірки і тече без в'язкісного опору, в тому числі вгору.

Рідкий гелій-4 (^4He)

Фонтанування

Нагріваючись, рідина втрачає надплинність, надплинна компонента надходить крізь поруватий матеріал ззовні для вирівнювання концентрації, а звичайна компонента не може пройти крізь пори, тому в посудині зростає тиск і рідина фонтанує на висоту до 30 см.



Рідкий гелій-4 (^4He)

Рідкий He-II за рахунок низької в'язкості перетікає з холодніших ділянок до тепліших. Тому в ньому виникає *«другий звук»*, що є місцевими коливаннями температури та ентропії, а не тиску, як для звичайного звуку. Хвилі другого звуку можуть утворювати стоячі хвилі, відбиватися. Теплота у надплинній фазі передається хвилеподібним рухом – це ще одна причина її високої теплопровідності

Рідкий гелій-3 (^3He)

- Прозора рідина. Є побічним продуктом розпаду радіоактивного тритію.
- Розглядається, як потенційне термоядерне паливо, але для початку реакції потрібна температура порядку 10^9 К
- Суміш рідких ^3He і ^4He за $T < 0,827$ К сама розділяється на дві фази — надплинну і нормальну — з поглинанням теплоти. Цей ефект використовують у рефрижераторах розчинення.

Дякую за увагу!

Готуйтеся до тесту!