ЛЕКЦИЯ 6

Физические свойства веществ при низких температурах.

Свойства криогенных жидкостей.

Основные свойства криогенных жидкостей.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

% в воздухе по объему	Жидкость	Молекулярный вес, *г/моль*	Плотность *г/л*	Температура кипения, (К)	Критическая температура (К)	Температура замерзания, (К)	Теплота испарения, (Р=1атм), кДж/л;	кДж/кг
78	Азот	28	807	77,4	126	63,1	160	198
$5 \cdot 10^{-5}$	Водород	2	71	20,4	33,2	13,9	32	454
20,95	Кислород	32	1140	90,2	154,3	54,3	242	212
$1,8 \cdot 10^{-3}$	Неон	20	1204	27,1	44,4	24,6	106	86
0,934	Аргон	40	1400	87,3	151	83,8	228	163
$5 \cdot 10^{-4}$	Гелий 4	4	125	4,2	5,2	-	2,5	20,4
	Гелий 3	3	59	3,2	3,3	-	0,76	11,9

Откачкой испаряющихся паров вакуум-насосом можно получать и сравнительно просто поддерживать криогенные температуры в следующих интервалах:

на жидком кислороде - от 90 до 55 К
на жидком азоте - от 78 до 63 К
на жидком неоне - от 27 до 24,5 К
на жидком водороде - от 20,4 до 14 К
на жидком гелии-4 (^{4}He) - от 4,2 до 1 К
на жидком гелии-3 (^{3}He) - от 3 до 0,3 К

Жидкий азот, LN_2

Жидкость без цвета и запаха. Химически инертен.
Молекулярный вес – 28 *г/моль*. Плотность - 807 г/л (легче воды).
Температура кипения — 77,4 К, затвердевания — 63,1 К.
Теплота испарения — 198 кДж/кг (160 кДж/л).

Производится в крупных промышленных масштабах путем ожижения атмосферного воздуха (78%) и дальнейшего его разделения на азот и кислород. Доступен для получения, прост в обращении, сравнительно небольшая стоимость.

Самое распространенное вещество для получения криогенных температур от 120 до 63 К.

Широко применяется в промышленности, науке, технике, медицине, косметике, сельском хозяйстве.
Используется на предварительной ступени охлаждения при производстве жидких газов: водорода, неона и гелия.
Значение жидкого азота резко повысится в случае создания в будущем массовых криогенных устройств и сверхпроводящих материалов, работающих при азотных температурах.

Жидкий кислород, LO_2

Жидкость голубоватого цвета, без запаха.
Молекулярный вес — 32 *г/моль*. Плотность — 1140 г/л (тяжелее воды).
Температура кипения — 90,2 К, затвердевания — 54,3 К.
Теплота испарения — 212 кДж/кг (242 кДж/л), теплота плавления — 13,9 кДж/кг.

Химически активен, в газообразном виде интенсивно поддерживает горение.
Если в воздухе 10% кислорода – горение не идет.
Сам кислород горит в атмосфере фтора F

В отличие от азота, неона, аргона, водорода и других простых газов
жидкий кислород парамагнитен — в жидком состоянии притягивается магнитом.

Из-за высокой химической активности и связанных с ней опасностей жидкий кислород как средство охлаждения и получения криогенных температур применяется редко. Кислород чаще всего используется в газообразном виде (сварка, резка, интенсификация процессов окисления, в химии, медицине и т. д.), однако доставлять его к месту потребления и хранения выгоднее в жидком виде.

Производится в промышленных масштабах в разделительных колонках из ожиженного атмосферного воздуха (21%).

В больших количествах применяется в промышленности (металллургия) и реактивных двигателях как окислительный компонент топлива.

Жидкий неон, LNe

Химически инертная, тяжелая жидкость с плотностью 1204 кг/м3.
Молекулярный вес — 20 *г/моль.*
Температура кипения — 27,1 К, затвердевания — 24,6 К.
Теплота испарения — 86 кДж/кг (106 кДж/л).
Благодаря низкой температуре кипения, значительной теплоте испарения на единицу объема (в 40 раз больше, чем у гелия, и в 3,3 раза больше, чем у водорода) и взрывобезопасности жидкий неон получает все большее распространение как криогенный агент. Единственное препятствие для широкого применения - дороговизна, связанная с небольшими объемами его производства. Увеличение производства неона приведет к снижению его стоимости.

Газообразный неон получают из воздуха как побочный продукт при производстве азота и кислорода, зачастую выбрасывается в атмосферу, так как мешает процессу конденсации воздуха.
В атмосферном воздухе содержится $1{,}8 \cdot 10^{-3}$% неона.
В выбрасываемой из конденсаторов смеси содержится до 3 -10% неона и гелия.
В аппаратах-дефлегматорах доводится до 70—90%. Эта смесь собирается и в дальнейшем разделяется на технически чистые неон и гелий адсорбционным или конденсационным способом.
Схемы ожижения неона такие же, как и для водорода, но коэффициент ожижения в них выше, а весь процесс проще.

Жидкий водород, LH_2

Самый распространенный элемент в космосе, 70% массы Солнца и звезд.

Самая легкая криогенная жидкость.

Молекулярный вес — 2 *г/моль,* плотность — 71 г/л.

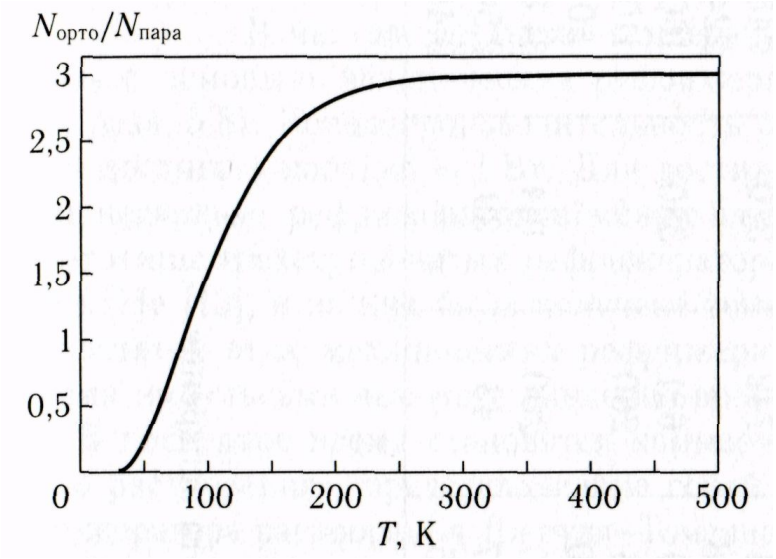
Температура кипения 20,4 К, затвердевания 13,9 К.

Теплота испарения — 454 кДж/кг (32 кДж/л).

Водород — горючий газ. В смеси с воздухом образует взрывоопасную смесь в широком интервале концентраций от 4 до 75%.

В молекуле H_2 два ядра (два протона со спином $I = 1/2$) могут связываться двумя способами, образуя молекулу, которая может иметь суммарный спин $I = 1$ или $I = 0$. По этой причине существуют два типа водородных молекул называемых соответственно **орто- (↑↑)** и **парамолекулами (↑↓).**

Орто- и парамолекулы водорода различаются по своим физическим свойствам, так что водород можно рассматривать как смесь двух газов. Ортоводород является легко воспламеняющимся веществом, в то время как параводород является более медленно сгораемым видом водорода.



Равновесная концентрация орто- и парамолекул зависит от температуры.

При $T_{комн}$ - 25% пара- и 75% ортомолекул (такой газ принято называть нормальным водородом.

С понижением температуры доля парамолекул увеличивается (ортомолекулы начинают переходить в парамолекулы),

При T ≈ 77 К количество $p\text{-}H_2 \approx o\text{-}H_2$, а при T ≈ 20 К равновесный водород состоит почти на 100% из одних парамолекул.

Жидкий водород, LH_2

Переход водорода из орто- в парамолекулы процесс экзотермический, т.е. сопровождается выделением значительного количества тепла (500 кДж/кг, т. е. больше теплоты испарения жидкости), что резко сокращает время хранения ожиженного нормального водорода даже в очень хорошо теплоизолированных сосудах. Поэтому для долговременного хранения жидкий водород должен производиться с высоким содержанием парамолекул (95%).

Существуют, по крайней мере, три ситуации, в которых переход ортоводорода в параводород может быть важным.

1. Жидкость с высокой концентрацией ортоводорода испаряется со временем даже без внешнего подвода энергии.

2. Некоторые металлы, такие как Pd и Nb, хорошо растворяют водород в своей кристаллической решетке, где он находится в атомарной форме. Растворимость водорода в других металлах, таких как Cu, Ag, Au, *Pt,* пренебрежимо мала. В объеме металлического образца формируются газовые пузырьки молекулярного водорода с типичным диаметром около 10^{-4} мм. При охлаждении металла водород становится жидким или твердым.

Орто-пара конверсия водорода в пузырьках приводит к паразитному выделению тепла в объеме охлаждаемого металлического образца. Выделение энергии невелико — порядка

1 нВт/г, тем не менее, это может оказаться существенным в экспериментах с массивными металлическим образцами при экстремально низких температурах.

3. При практической реализации постоянной температуры, например тройной точки водорода, термостат с водородом должен выдерживаться более суток при температуре

$T > Tcm$ для ускорения процесса орто-пара конверсии. К тому же, выделение тепла может снизить точность воспроизведения самой тройной точки.

Жидкий водород, LH_2

Из-за взрывоопасности жидкий водород в качестве охлаждающей среды для получения низких температур используется редко.

В крупных масштабах он используется как топливо в ракетной технике, как среда для физических ядерных исследований (например, в пузырьковых камерах), в бортовых электрохимических генераторах для энергоснабжения космических аппаратов.

Технический водород производится трех марок: *А, Б* и *В.* Водород марки *А* получают из азото-водородной смеси, марки *Б* - электролизом воды и В - другими способами.

Для ожижения, как правило, используется более чистый водород марки *Б* с общим содержанием примесей не более 0,2%.

Важное применение в атомной энергетике имеют изотопы водорода - дейтерий D или $^3H(D_2)$, и тритий T или ^3H (T_2). Получаемая из дейтерия «тяжелая» вода (D_2O) служит замедлителем быстрых нейтронов и теплоносителем в ядерных реакторах атомных электростанций. Мировые потребности в тяжелой воде составляют сотни тонн в год.

Для энергетики будущего дейтерий может иметь важное значение как термоядерное горючее.

Несмотря на малое содержание дейтерия в обычной воде (на 6000 ядер водорода приходится 1 ядро дейтерия), общее количество дейтерия на Земле очень велико, и его как топлива хватит на сотни миллионов лет.

Наиболее экономичный способ получения дейтерия - криогенный, путем ректификации жидкого водорода.

Радиоактивный изотоп водорода — тритий (период полураспада 12,3 лет) применяется в реакциях термоядерного синтеза, как горючее в термоядерных бомбах, как изотопный индикатор в биологических исследованиях. Тритий получают в ядерных реакторах при облучении нейтронами лития. $^6_3\mathrm{Li} + ^1_0\mathrm{n} \rightarrow ^3_1\mathrm{H} + ^4_2\mathrm{He}$

Сжиженный природный газ, СПГ (LNG)

СПГ представляет собой бесцветную жидкость без запаха, на 75 - 99 % состоит из метана CH_4.
Молекулярный вес — 16 *г/моль,* плотность ≈ 500 г/л, в два раза меньше плотности воды.
Температура кипения 112 К, Ткр = 191 К, Ттр = 91 К.
В жидком состоянии СПГ не горюч, не токсичен, не агрессивен.
При сгорании паров образуется диоксид углерода и водяной пар.

СПГ получают из природного газа путём сжатия с последующим охлаждением. При сжижении природный газ уменьшается в объёме примерно в 600 раз. Процесс ожижения идет ступенями, на каждой из которых газ сжимается в 5—12 раз, затем охлаждается и передается на следующую ступень. Собственно ожижение происходит при охлаждении после последней стадии сжатия.

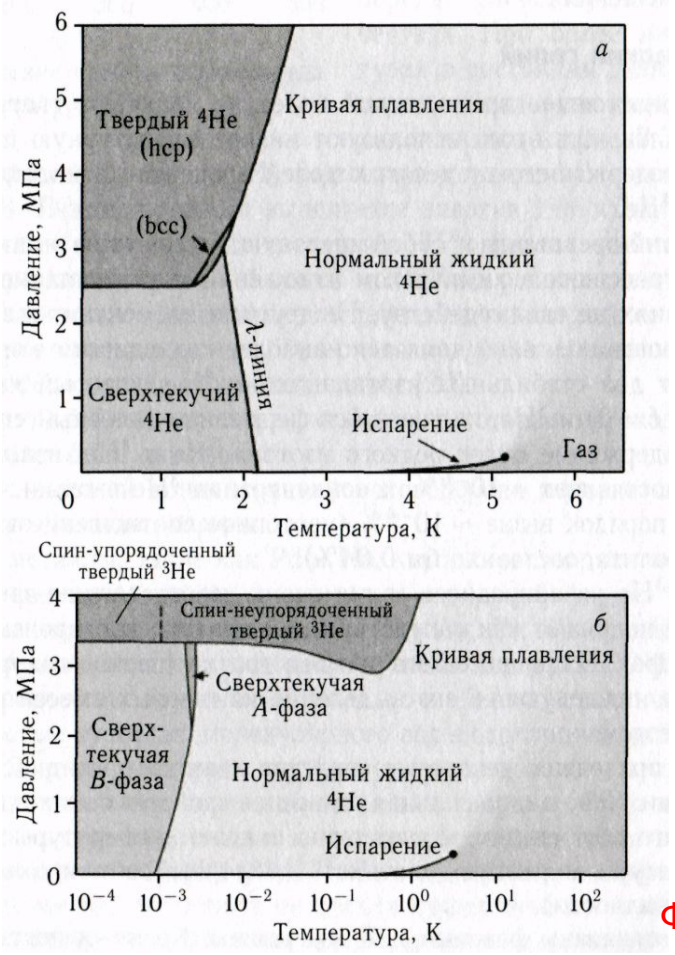
Процесс ожижения требует значительного расхода энергии — до 25 % от её количества, содержащегося в сжиженном газе. В процессе сжижения используются различные виды установок — дроссельные, турбодетандерные, турбинно-вихревые и пр.

Чистый СПГ не горит, сам по себе не воспламеняем и не взрывается (в жидком СПГ можно тушить сигареты). На открытом пространстве при нормальной температуре СПГ возвращается в газообразное состояние и быстро растворяется в воздухе. При испарении природный газ может воспламениться, если произойдет контакт с источником пламени. Для воспламенения необходимо иметь концентрацию испарений в воздухе от 5 % до 15 %. Если концентрация до 5 %, то испарений недостаточно для начала возгорания, а если более 15 %, то в окружающей среде становится слишком мало кислорода.

Доставка СПГ — это процесс, включающий в себя несколько стадий. Сначала происходит трансформация природного газа в СПГ на заводах по сжижению газа, которые обычно располагаются рядом с районами добычи природного газа. СПГ хранится в специальных крио цистернах, устроенных по принципу сосуда Дюара. Транспортируется СПГ на специализированных морских судах — газовозах, оборудованных криоцистернами, а также на спецавтомобилях. Для использования СПГ подвергается регазификации — испарению без присутствия воздуха. Регазифицированный СПГ транспортируется конечным потребителям по трубопроводам.

Жидкий гелий, L^{4}He, L^{3}He

Существуют два стабильных изотопа гелия: ^{4}He, который является бозоном (ядерный спин $I = 0$) и ^{3}He, являющийся фермионом (ядерный спин $I = 1/2$).
Жидкий гелий - легкая, бесцветная, прозрачная жидкость без запаха. Химически инертен. Он имеет самую низкую температуру кипения из всех элементов таблицы Менделеева.
Температура кипения при атмосферном давлении — ^{4}He - 4,2 К; ^{3}He - 3,2 К



Молекулярный вес ^{4}He — 4 *г/моль*, плотность — 125 г/л, теплота испарения (P = 1атм) — 20,4 кДж/кг (2,56 кДж/л).

Молекулярный вес ^{3}He — 3 *г/моль*, плотность — 59 г/л, теплота испарения (P = 1атм) — 11,9 кДж/кг (0,7 кДж/л).

Гелий впервые был открыт в 1868 г. в спектре Солнца (отсюда и его название). Для криогеники гелий является наиболее подходящим хладоагентом.

Газообразный гелий получают из природных газов, где он содержится обычно от 0,1 до 0,4% (в атмосферном воздухе гелия содержится $5{,}2 \cdot 10^{-4}$%).
Относительное содержание ^{3}He в ^{4}He в природном газе, составляет ~ 10^{-5}%.

Под давлением собственных паров гелий остается жидким вплоть до абсолютного пуля.

При T_λ = 2,177 К ^{4}He переходит в сверхтекучее состояние, открытое П. Л. Капицей в 1938 г.
Для жидкого ^{3}He T_λ = 0,0025 К .

Фазовые *p-T* диаграммы ^{4}He и ^{3}He

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

% в воздухе по Объему	Жидкость	Молекулярный вес, *г/моль*	Плотность *г/л*	Температура кипения, (К)	Критическая температура (К)	Температура затвердевания (К)	Теплота испарения, (Р=1атм), кДж/л;	кДж/кг
78	Азот	28	807	77,4	126	63,1	160	198
$5\square10^{-5}$	Водород	2	71	20,4	33,2	13,9	32	454
20,95	Кислород	32	1140	90,2	154,3	54,3	242	212
$1,8\square10^{-3}$	Неон	20	1204	27,1	44,4	24,6	106	86
0,934	Аргон	40	1400	87,3	151	83,8	228	163
$5\square10^{-4}$	Гелий 4 Гелий 3	4 3	125 59	4,2 3,2	5,2 3,3	- -	2,56 0,7	20,4 11,9

Откачкой испаряющихся паров вакуум-насосом можно получать и сравнительно просто поддерживать криогенные температуры в следующих интервалах:

на жидком кислороде - от 90 до 55 К
на жидком азоте - от 78 до 63 К
на жидком неоне - от 27 до 24,5 К
на жидком водороде - от 20,4 до 14 К
на жидком гелии-4 (^{4}He) - от 4,2 до 1 К
на жидком гелии-3 (^{3}He) - от 3 до 0,3 К

Таблица 2.1. Термодинамические свойства некоторых жидкостей [16, 17]

Вещество	T_{bp}, К	T_m, К	T_{tr}, К	p_{tr}, 10^5 Па	T_{cr}, К	p_{cr}, МПа	T_i, К	p_i, 10^5 Па	L, кДж/л	Объемное содержание в воздухе, %
H_2O	373,15	273,15	273,16	0,00610	647,096	22,064	—	—	2252	—
NH_3	293,8	195	195,40	0,0607	405,5	11,35	—	—	—	—
SO_2	263	200,75	197,68	0,00167	430,8	7,88	—	—	—	—
CO_2	194,6	216	216,5	5,173	304,1	7,38	—	—	—	—
C_2H_4	169,5	104,1	104,0	0,00120	283,2	5,03	—	—	—	—
Xe	165,1	161,3	161,4	0,82	289,77	5,841	—	—	303	10^{-5}
Kr	119,9	115,8	114,9	0,73	209,41	5,50	—	—	279	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
CH_4	111,8	90,8	90,67	0,117	190,6	4,6	> 500	533	—	—
O_2	90,2	54,4	54,36	0,015	154,6	5,04	742	570	245	20,9
Ar	87,3	83,8	83,81	0,67	150,87	4,898	—	—	224	0,93
N_2	77,4	63,3	63,15	0,13	126,2	3,39	621	380	160	78,1
Ne	27,1	24,5	24,56	0,43	44,4	2,76	260	—	110	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
n-D_2	23,7	18,7	18,69	0,17	38,2	1,650	—	—	50	—
n-H_2	20,3	14,0	13,80	0,07	33,19	1,315	200	164	31,8	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$
^{4}He	4,21	—	—	—	5,195	0,227	43	39	2,56	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$
^{3}He	3,19	—	—	—	3,32	0,115	—	—	0,48	—

T_{bp} — температура кипения (при $p = 1$ бар);
T_m — температура плавления (при $p = 1$ бар);
$T_{tr}(p_{tr})$ — температура (давление) в тройной точке;
$T_{cr}(p_{cr})$ — температура (давление) в критической точке;
$T_i(p_i)$ — температура (давление) в точке инверсии, L — удельная теплота испарения.