

Politechnika Wrocławska  
Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów  
Zakład Chłodnictwa i Kriogeniki

**LABORATORIUM Z KRIOGENIKI**

**ZASADY BEZPIECZNEGO POSŁUGIWANIA SIĘ  
CZYNNIKAMI KRIOGENICZNYMI**

Gabriela Konopka, Maciej Chorowski

Wrocław 1999

## **1. Wprowadzenie.**

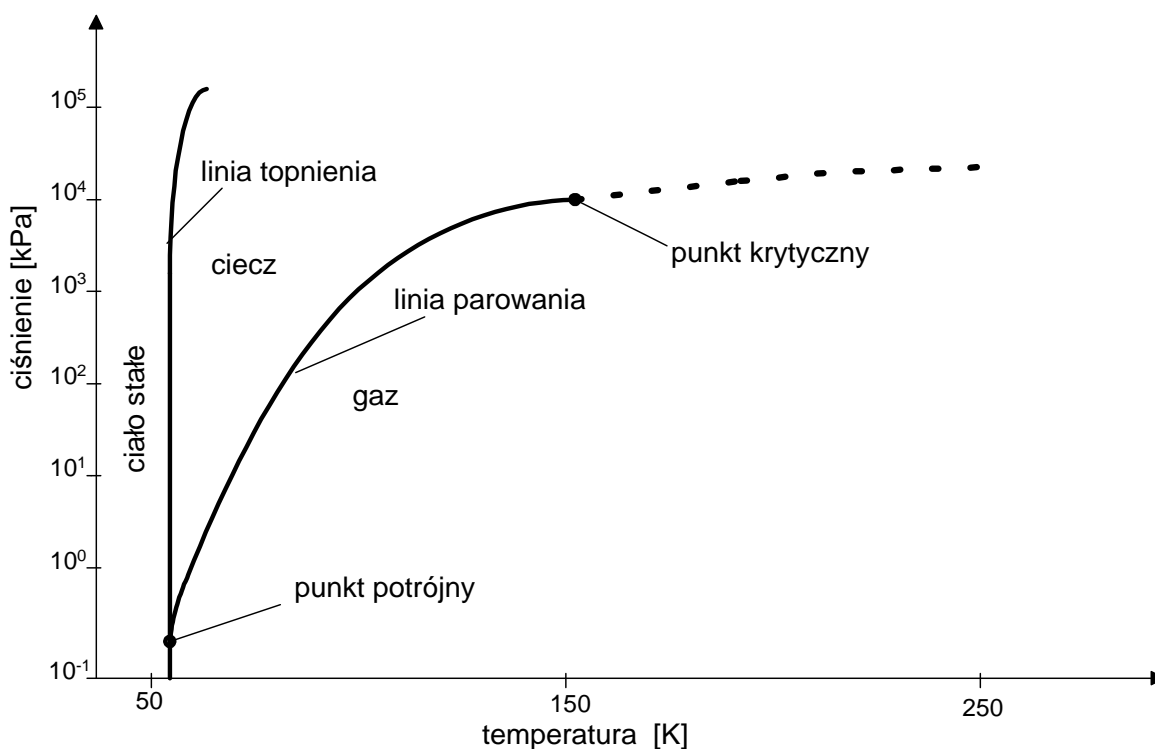
Specyficzną dziedziną chłodnictwa jest kriogenika zajmująca się techniką niskich temperatur związaną z otrzymywaniem, utrzymywaniem i wykorzystaniem temperatur poniżej 120 K [1]. System kriogeniczny można więc określić jako zespół urządzeń, których zadaniem jest otrzymanie odpowiednio niskich temperatur i utrzymanie optymalnych warunków pracy urządzenia, poprzez wykorzystanie instalacji chłodniczych pracujących na cieczech kriogenicznych. Do najpowszechniej używanych w technice kriogenicznej czynników zalicza się azot, tlen, hel, wodór oraz argon.

Ciecze kriogeniczne stanowiące czynnik roboczy urządzenia oraz zapewniające właściwe warunki jego eksploatacji ze względu na swoje własności, głównie z powodu niskiej temperatury, stają się istotnym zagadnieniem w przypadku omawiania bezpieczeństwa systemów kriogenicznych.

## **2. Własności cieczy kriogenicznych.**

Ogólnie za kriociecze uważa się ciecze, których normalna temperatura wrzenia (przy ciśnieniu 1 ata) 111 K (temperatura wrzenia metanu) [2].

Podstawę do określania termofizycznych własności cieczy kriogenicznych stanowią wykresy fazowe podobne w swojej budowie dla wszystkich cieczy z wyjątkiem helu [3]. Jako typowy można tu podać wykres fazowy tlenu (Rys. 1). Ciśnienie, temperatura i gęstość w punkcie krytycznym stanowią parametry opisujące ciecz oraz pozwalające porównać ją z innymi. Linie parowania i topnienia oddzielające poszczególne fazy (gazową, ciekłą i stałą) schodzą się w charakterystycznym punkcie potrójnym. Istotną cechą stanowi także wydłużenie linii nasycenia (parowania) powyżej punktu krytycznego (linia kreskowana na wykresie) nazwane krytyczną linią transportową. Jej długość maleje wraz ze wzrostem temperatury krytycznej.



Rys.1. Wykres fazowy tlenu. [3]

Typowe kriociecze oraz ich własności przedstawia tabela 1[2].

Uwidacznia ona fakt, iż własności fizyczne cieczy kriogenicznych są silną funkcją temperatury z czego wynikają trudności w posługiwaniu się nimi [2]. Ich własności w temperaturze otoczenia znacznie różnią się od własności w temperaturach wrzenia. Bezpośrednio obrazują to wielkości  $V_2/V_1$  oraz  $V_3/V_1$ , będące stosunkami objętości kriogenu w różnych temperaturach ( $V_1$  – objętość cieczy w normalnej temperaturze wrzenia,  $V_2$  – objętość gazu w normalnej temperaturze wrzenia,  $V_3$  – objętość gazu w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$ ). Wyraźnie widać, iż objętość czynnika w temperaturze otoczenia jest wyższa od objętości w temperaturze kriogenicznej, np. dla helu  $V_2/V_1 = 7.4$ , zaś  $V_3/V_1 = 701$ .

Duża różnica temperatur pomiędzy kriocieczą, a otoczeniem jest siłą napędową dla ciepła wnikającego z otoczenia do objętości z cieciami i powodującego jej gwałtowne odparowanie, co z kolei przyczynia się do niebezpiecznego wzrostu ciśnienia w naczyniu. Wynika stąd konieczność izolowania naczyń zawierających takie ciecze oraz chronienia ich zaworami bezpieczeństwa. Izolacja ma tu za zadanie ograniczać dopływy ciepła do naczynia, zaś zawory zabezpieczają przed nadmiernym i niepożądanym wzrostem w nich ciśnienia.

TABELA 1

Ciecz	M [g]	T <sub>N</sub> [K]	ρ <sub>1</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	ρ <sub>2</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	ρ <sub>3</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	T <sub>C</sub> [K]	P <sub>C</sub> [MPa]	ΔH <sub>v</sub> [kJ/kg]	V <sub>2</sub> /V <sub>1</sub> ----	V <sub>3</sub> /V <sub>1</sub> ----
<b>He</b>	4,003	4,2	124,9	16,9	0,178	5,2	0,229	20,3	7,4	701
<b>H</b>	2,016	20,3	70,8	1,34	0,089	33,0	1,29	446,0	52,8	788
<b>D (deuter)</b>	4,028	23,6	161	2,30	0,179	38,3	1,65	305,0	70,0	899
<b>T (tryt)</b>	6,032	25,0	257	3,14	0,269	40,4	1,85	231,0	81,8	955
<b>Ne</b>	20,18	27,1	1207	9,58	0,90	44,5	2,73	85,8	126,0	1341
<b>N</b>	28,01	77,3	808	4,62	1,25	126,2	3,39	199,0	175,0	646
<b>Pow.*</b>	28,96	78,8	874	---	1,29	132,6	3,77	205,0	---	678
<b>CO</b>	28,01	91,6	790	4,50	1,25	132,9	3,50	216,0	176,0	632
<b>F</b>	37,99	85,0	1502	5,63	1,70	144,3	5,22	175,0	267,0	883
<b>Ar</b>	39,95	87,3	1395	5,77	1,79	150,9	4,90	163,0	242,0	779
<b>O<sub>2</sub></b>	32,00	90,2	1140	4,47	1,43	154,6	5,04	213,0	255,0	797
<b>CH<sub>4</sub></b>	16,04	111,6	423	1,82	0,717	190,5	4,60	510,0	232,0	590
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	30,07	184,6	544	2,05	1,36	305,3	4,87	490,0	265,0	400
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	44,10	231,1	581	2,42	2,01	369,8	4,25	428,0	240,0	289
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	28,05	169,3	570	2,08	---	282,9	5,16	481,0	274,0	---
<b>Kr</b>	83,80	119,7	2413	8,33	3,75	209,4	5,50	108,0	289,0	643
<b>O<sub>3</sub></b>	48,00	161,3	1460	---	---	261,1	5,53	233,0	---	---
<b>Xe</b>	131,3	160,5	3057	---	5,90	289,7	5,84	95,6	---	518
<b>CO<sub>2</sub></b>	44,01	194,6	1510	---	1,98	304,2	7,28	573,0	---	762
<b>R-12</b>	88,01	145,2	1620	7,62	---	227,5	3,75	138,0	212,0	---
<b>R-22</b>	86,46	232,4	1409	4,72	---	369,0	4,99	234,0	299,0	---

Znaczenie symboli: M – masa cząsteczkowa, T<sub>N</sub> – normalna temperatura wrzenia przy p=1ata, ΔH<sub>v</sub> – ciepło parowania, ρ – gęstość, V-objętość, T<sub>C</sub> – temperatura krytyczna, P<sub>C</sub> – ciśnienie krytyczne.

Indeksy: 1-ciecz w T<sub>N</sub>, 2-gaz w T<sub>N</sub>, 3-gaz przy 1 ata i 0<sup>0</sup>C, c – w punkcie krytycznym, \* - powietrze.

### 3. Procesy towarzyszące zastosowaniu cieczy kriogenicznych [2] .

#### 3.1. Wzrost kruchości materiałów.

Ogólnie materiały mają tendencje do wzrostu naprężeń przy spadku temperatury. Deformacja materiału zachodzi poprzez dyslokacje i przemieszczanie cząstek w sieci krystalicznej, wspomagana energią termiczną drgających atomów. Ponieważ materiały tracą wówczas plastyczność oraz stają się kruche, eliminuje się niektóre z nich z użycia w konstrukcjach kriogenicznych.

Kruchość materiału i naprężenia wewnętrzne nie są własnościami łatwo zauważalnymi oraz stałymi dla danego rodzaju , dlatego zjawiska te są szczególnie niebezpieczne. Materiał znajdujący się w tych samych niepożądanych warunkach może pęknąć w różnym czasie. Ogólnie można jednak zauważyć, że wraz ze spadkiem temperatury maleje granica plastyczności i zwiększa się kruchość.

Każdy materiał konstrukcyjny posiada charakterystyczną dla siebie temperaturę, po przekroczeniu której przechodzi w stan kruchości oraz traci plastyczność. Często jest to temperatura znacznie wyższa niż temperatury kriogeniczne, dlatego przechodzenie materiałów do stanu kruchości podczas eksploatacji urządzenia w niskich temperaturach nie należy do rzadkości. Aby zapobiec mogącym powstać w związku z tym uszkodzeniom i pęknięciom urządzenia konieczna jest znajomość naprężeń krytycznych, przekroczenie których powoduje przejście w niepożądany stan. Określa się je zazwyczaj w czasie prób wytrzymałościowych.

Inna przyczyna wzrostu kruchości materiałów wynika z oddziaływania materiału z wodorem kiedy to zachodzą wewnętrzne zmiany strukturalne materiału. Nie każdy jednak kontakt materiału z wodorem musi spowodować zmiany jego własności. Powstanie defektów w tym przypadku zależy jest od wielu czynników tzn. od : czasu wystawienia materiału na działanie wodoru, od ciśnienia wodoru, jego temperatury, czystości oraz koncentracji, fizycznych oraz mechanicznych własności materiału i jego mikrostruktury.

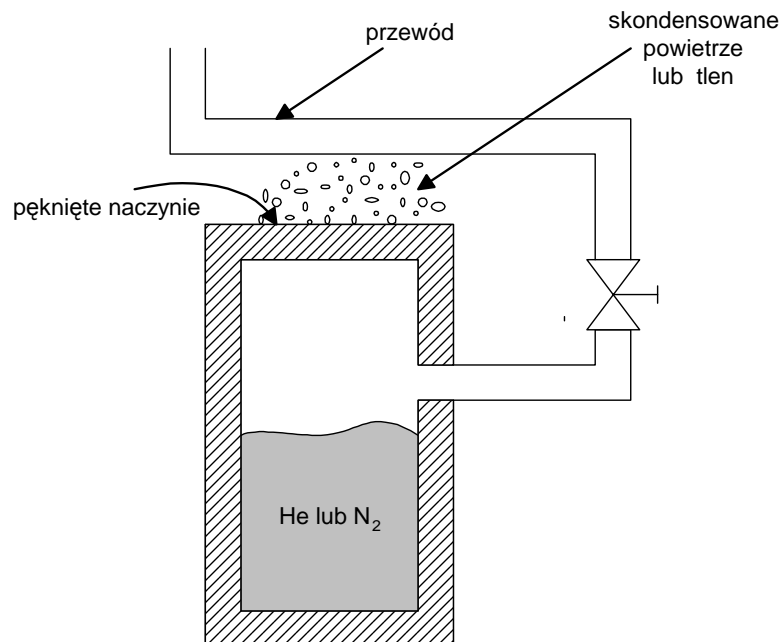
Ogólnie przyczyny wzrostu kruchości związane z oddziaływaniem wodoru można podzielić na trzy grupy, tzn.:

- 1) Wzrost kruchości na skutek zachodzenia reakcji chemicznych pomiędzy wodorem, a pierwiastkami wchodzącymi w skład materiału, np. węglem (w skutek czego powstaje metan) lub tlenem oraz wodą.
- 2) Wewnętrzny wzrost kruchości zachodzący na skutek wprowadzenia wodoru do materiału w czasie obróbki metalu np.: podczas galwanizacji lub wykańczających procesów technologicznych.
- 3) Zewnętrzny (środowiskowy) wzrost kruchości materiału zachodzący w przypadku, gdy materiał znajdzie się w atmosferze bogatej w wodór, którego stężenie jest wyższe od stężenia bezpiecznego, nie wpływającego na zmiany struktury wewnętrznej materiału, co oznacza, że ilość zawartego w atmosferze wodoru może swobodnie rozpuścić się w materiale nie powodując w nim uszkodzeń.

Mechanizm wzrostu kruchości związany jest ogólnie z powstawaniem hybryd lub struktur martenzytycznych wewnątrz materiału, niejednorodnym rozpuszczaniem się wodoru w strukturze materiału (powstają lokalne miejsca o podwyższonej plastyczności co osłabia całkowitą strukturę) oraz dekohezją w wyniku osłabienia wiązań atomów tworzących materiał co potęgowane jest przez wodór. Wrażliwość materiału na wszystkie te procesy jest zależna od wewnętrznej struktury materiału, która może ułatwiać migrację wodoru.

Istotna jest w związku z tym konieczność odpowiedniego doboru materiału, przewidywania wielkości mogących powstać naprężeń oraz kontrolowania wszelkich procesów obróbki materiału. Materiałami korzystnymi w przypadku konstrukcji kriogenicznych są zazwyczaj materiały charakteryzujące się siecią krystaliczną sześciennie centrowaną, czyli aluminium, miedź, nikiel lub ich stopy oraz stale austenityczne.

Ważne staje się także odpowiednie usytuowanie poszczególnych elementów instalacji i jego oprzyrządowania, aby w przypadku wycieku kriocieczy lub skroplenia powietrza albo tlenu (patrz Rys. 7) na powierzchni któregoś z elementów nie doszło do kontaktu zimnego płynu z materiałem konstrukcyjnym, gdyż może to doprowadzić do powstania silnych naprężeń w materiale wzrostu jego kruchości i w konsekwencji dalszych uszkodzeń systemu. Przykład źle usytuowanego przewodu i wynikających stąd konsekwencji przedstawiony jest na Rys. 4.



Rys. 4. Przykład źle usytuowanego przewodu z kriocieczą w pobliżu naczynia Dewara. [5]

### 3.2. Naprężenia wynikające z termicznych skurczy.

Do niekorzystnych, często występujących, zjawisk w urządzeniach kriogenicznych należy zaliczyć termiczne skurcze powstające w materiale konstrukcyjnym na skutek obniżania temperatury materiału od temp. otoczenia do temperatur kriogenicznych. Związane jest to bezpośrednio ze zmianami współczynnika rozszerzalności cieplnej, który obniża się wraz ze spadkiem temperatury. Największe skurcze (ok. 90 % całkowitej zmiany długości) występują w obszarze temperatur ciekłego azotu (77K) kiedy to następuje największy spadek współ. rozszerzalności cieplnej wielu materiałów.

Stąd też przy projektowaniu urządzeń kriogenicznych należy uwzględnić termiczne skurcze przyczyniające się do powstania wysokich naprężeń mogących w konsekwencji doprowadzić do złamania lub pęknięcia konstrukcji. Należy w związku z tym wyznaczyć mogące powstać naprężenia i porównać je z dopuszczalnymi dla danego materiału. Aby konstrukcja była bezpieczna muszą one być mniejsze. Wykorzystuje się w tym celu moduł sprężystości Younga zdefiniowany jako:

$$E = \sigma / \varepsilon \quad \text{lub} \quad \sigma = E \cdot \varepsilon$$

gdzie:  $E$  - moduł Younga,  $\sigma$  - naprężenia;  $\varepsilon$  - odkształcenie;

Ogólnie przyjmuje się, że  $E$  jest wielkością stałą gdyż praktycznie się nie zmienia przy zmianach temperatury.

Problem skurczy termicznych jest szczególnie istotny w przypadku zbiorników magazynujących oraz transportujących ciecze kriogeniczne. W trakcie eksploatacji zbiorniki te często doznają cyklicznych oziębień od temp. otoczenia do kriogenicznych po czym z powrotem są ogrzewane dlatego wszelkie wyposażenie, oprzyrządowanie oraz podpory muszą być dostosowane do zmian wielkości i skurczy płaszcza zbiornika. Istotne zagadnienie w tym przypadku stanowi odpowiednia izolacja zbiornika zapobiegająca niepożądanym wymianom ciepła podczas termicznych cykli w zbiorniku. Zaizolowane muszą być także wszelkie rurociągi oraz przewody, w których znajdują się ciekłe gazy. Zabezpieczeniem przed skurczem rurociągu jest wmontowanie na jego długości elastycznych (wykonanych z materiału o wysokiej plastyczności) kolanek, „U” rurek lub mieszków sprężystych. Bardziej skomplikowana kontrola związana jest z zastosowaniem systemów komputerowych, które wyliczają powstające naprężenia oraz modelują mogące nastąpić odkształcenia. Wielkość naprężeń w liniach transportowych i przewodach może być także pośrednio kontrolowana poprzez stopień ochłodzenia przewodu. W praktyce kontrola ta wiąże się z regulacją natężenia przepływu cieczy (większy strumień przyczynia się do szybszego ochłodzenia rury, a także do intensywniejszej wymiany ciepła pomiędzy cieczą, a ściankami) bądź regulacją ciśnienia i zastosowanie zaworów bezpieczeństwa.

Niektóre komponenty systemów kriogenicznych takie jak podpory wewnętrznych płaszczy dewarów zawsze utrzymują gradient temperatury, nawet w stanie ustalonym. Gradient ten występuje zarówno w czasie oziębiania jak i ogrzewania (jakkolwiek proces podgrzewania jest wolniejszy i wystąpienie silnego gradientu jest tu raczej niemożliwe). Silny gradient temperatury przyczynia się do powstawania naprężeń, które ogólnie zależą od stopnia ochłodzenia, współ. przewodzenia ciepła oraz od grubości ochłodzonego materiału.

Nieprzychylna kombinacja tych wszystkich wielkości może doprowadzić do powstania naprężeń, które w konsekwencji spowodują uszkodzenia konstrukcji.

### **3.3. Wzrost ciśnienia w zamkniętych objętościach.**

Równie częstym i niepożądanym zjawiskiem w systemach kriogenicznych jest wzrost ciśnienia w zbiornikach o dużych objętościach wynikający z własności ciekłych gazów (patrz Tabela 1). Wzrost ten może spowodować poważne awarie i uszkodzenia jeśli system nie jest odpowiednio zabezpieczony. Ciśnienie jakie może powstać w zbiorniku z ciekłym gazem na skutek dopływu do niego ciepła może być bardzo wysokie, tak iż niezbędnym staje się upuszczenie czynnika, ze zbiornika na zewnątrz.

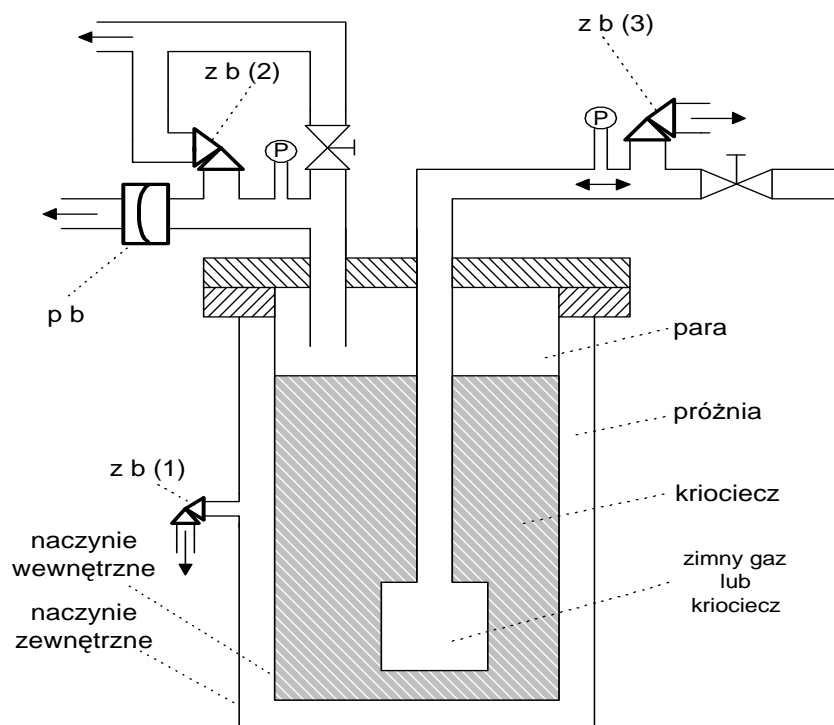
Zagrożenie takie jest szczególnie niepożądane i typowe dla dwóch rodzajach układów. Jeden z nich to objętość zawierająca zimny gaz lub ciecz kriogeniczną, która jest cieplnie połączona z inną, ochładzającą ją objętością cieczy. Wzrost ciśnienia może nastąpić w takim przypadku gdy ciecz będąca chłodziwem zostanie usunięta albo w procesie parowania albo celowo (przykład takiego układu jest na Rys. 5).

Drugi rodzaj systemu to zbiorniki z izolacją próżniową lub przewody transportowe zawierające ciecz wystarczająco zimną aby doprowadzić do kondensacji otaczającego powietrza. Jeśli w takim układzie nastąpi np. przerwanie izolacji próżniowej wówczas powietrze, które dostanie się do jej wnętrza skropli się na zimnej powierzchni naczynia wewnętrznego, zaś znajdująca się w nim ciecz ociepli się. Wraz ze wzrostem ilości powietrza wpływającego do układu rosną dopływy ciepła do naczynia wewnętrznego, a co za tym idzie rośnie wytwarzające się w zbiorniku ciśnienie, które po osiągnięciu odpowiedniej wartości, przy braku zabezpieczenia, może spowodować osłabienie zbiornika lub jego pęknięcie.

Z tej przyczyny zarówno zbiorniki z kriogenem jak i izolacje próżniowe muszą być zabezpieczone za pomocą zaworów bezpieczeństwa, które w razie konieczności umożliwią upuszczenie nadmiaru czynnika.

Na Rys. 5 przedstawione jest naczynie Dewara z wyszczególnionymi trzema typowymi miejscami, które wymagają wspomnianego wyżej zabezpieczenia. Zawór bezpieczeństwa - zb(1) chroni próżnię izolującą naczynie wewnętrzne, zb(2) zabezpiecza naczynie wewnętrzne wypełnione kriocieczą zaś zb(3) naczynie z zimnym gazem lub kriogenem będącym w cieplnym kontakcie z cieczą naczynia wewnętrznego. Zawory te otwierają się w przypadku wzrostu ciśnienia w chronionej objętości powyżej nominalnego ciśnienia danego zaworu powodując wyrzucenie czynnika na zewnątrz w przypadku zaworów zb(2) i zb(3) oraz zasysanie powietrza w razie otwarcia zaworu zb(1).





Rys. 5. Naczynie Dewara z wyszczególnionymi zaworami bezpieczeństwa chroniącymi wymagające tego objętości (z b – zawór bezpieczeństwa, p b – przepona bezpieczeństwa) [2].

Do powstawania niebezpiecznego nadciśnienia w systemie przyczyniają się także oscylacje ciśnienia mogące powstać na kilka sposobów. Zjawisko to spotykane jest np. w przypadku przepływu dwufazowego czynnika o ciśnieniu wyższym od ciśnienia krytycznego. Zmiany objętości pomiędzy cieczą, a gazem mogą spowodować powstanie znaczących oscylacji przepływu oraz wzrost ciśnienia. Powyżej punktu krytycznego oscylacje także mogą występować jeśli ciecz znajduje się blisko linii nasycenia.

Istotny staje się więc problem oszacowania wielkość wzrostu ciśnienia. Aby tego dokonać przede wszystkim należy wyznaczyć wartość ciepła wnikającego do wnętrza układu. Parametrem wzmagającym intensywność dopływu ciepła jest różnica temperatur pomiędzy temp. kriogenu, a temp. otoczenia. Im różnica ta jest wyższa tym więcej ciepła doprowadzane jest do zbiornika, a co za tym idzie szybciej wzrasta ciśnienia w układzie.

W przypadku naczynia Dewara, w którym zachowana jest termiczna równowaga, ciepło to jest zazwyczaj określane poprzez zmierzenie strat gazu wskutek odparowania. Dla gazów wrzących przy wyższych temperaturach wyznaczone w ten sposób wartości są zazwyczaj satysfakcjonujące zaś przy gazach wrzących w bardzo niskich temperaturach (wodór, hel) należy uwzględnić współczynniki korekcyjne. Są one konieczne ze względu na mniejszą różnicę pomiędzy gęstością cieczy, a będącą z nią w równowadze parą przy określonej

temperaturze i ciśnieniu. Dlatego wartości ciepła wyznaczone ze strat wskutek odparowania powinny być powiększone o wartość wynikającą ze współ. korekcyjnego (dla najbardziej znanych kriogenów współczynniki te umieszczone są w Tabeli 2).

TABELA 2

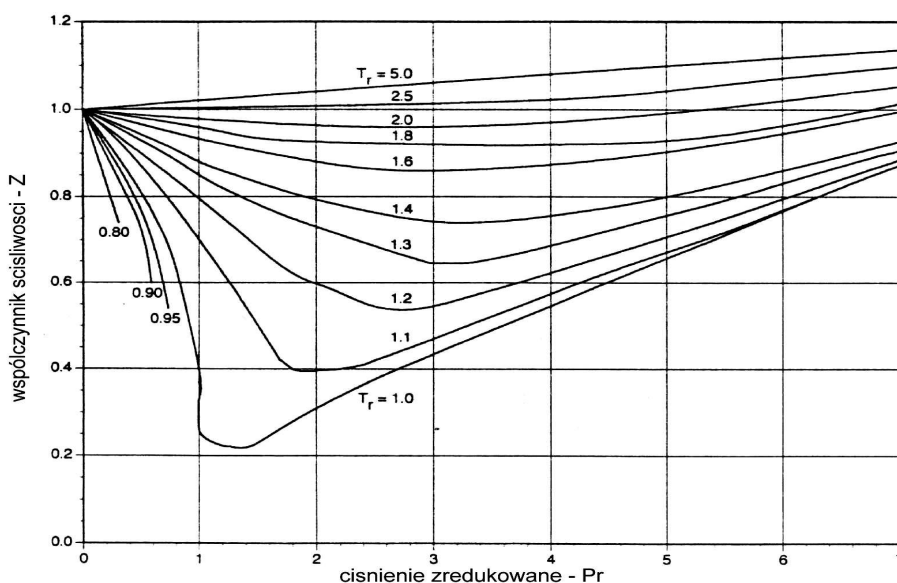
Kriogen	$T_{NBP}$ [K]	$\rho_{NBP}$ (cieczy) [g/l]	$\rho_{NBP}$ (gazu) [g/l]	Współ. korekcyjny [%]
Hel	4,2	125	16,9	15,6
Wodór	20,3	70,8	1,34	1,9
Neon	27,1	1207	9,55	0,8
Azot	77,3	808	4,62	0,6
Argon	87,3	1395	5,77	0,4
tlen	90,2	1140	4,47	0,4

Jeśli znana jest już wartość ciepła dopływającego do zbiornika oraz wiemy, że zachowana jest w nim równowaga, to na podstawie pierwszej zasady termodynamiki możemy określić wielkość mogącego się wytworzyć w nim ciśnienia, przy założeniach, że objętość oraz masa kriogenu są stałe. Znając wielkość doprowadzanego ciepła znamy całkowitą wewnętrzną energię zamkniętego systemu jako funkcję czasu, to zaś pozwala nam oszacować ilość pary i cieczy w zbiorniku oraz jak może zmieniać się ciśnienie w czasie.

W przypadku gdy temperatura kriogenu jest znacznie powyżej punktu krytycznego (kiedy mamy do czynienia z czynnikiem jednofazowym) oszacowanie powstającego ciśnienia możliwe jest przy użyciu podstawowych praw gazowych, jednak dokładne wyznaczenie tej wartości nie jest osiągalne za pomocą prawa dla gazu idealnego:  $PV = nRT$ .

Aby tego dokonać należy zmodyfikować tą zależność np. do postaci:  $PV = ZnRT$

gdzie: P-ciśnienie, V-objętość, T-temperatura, n-ilość moli gazu, R-indywidualna stała gazowa, Z-współczynnik ściśliwości. Aby wyznaczyć Z należy najpierw wyliczyć zredukowaną temperaturę  $T_r$  równą aktualnej temperaturze podzielonej przez temperaturę krytyczną gazu, oraz zredukowane ciśnienie  $P_r$  równe ciśnieniu absolutnemu podzielonemu przez ciśnienie krytyczne; Z wyznaczamy wówczas z wykresu przedstawionego na Rys.6.



Rys. 6. Wykres zależności współczynnika ściśliwości od ciśnienia zredukowanego [2].

Końcowe ciśnienie w systemie wyznacza się z określonej w ten sposób zależności, oczywiście przy założeniu istnienia równowagi termicznej. Przyjęcie równowagi oznacza, że ciecz kriogeniczna znajdująca się w zbiorniku będzie równomiernie ogrzewana przez wnikające do wnętrza ciepło. Z praktyki jednak wiadomo, iż wymagana w tych przypadkach równowaga nie jest zazwyczaj zachowywana z powodu istnienia gradientu temperatur wewnątrz dewara, wzdłuż promienia naczynia.

Omawiając przyczyny wzrostu ciśnienia należy także uwzględnić dekondukcję magnesów nadprzewodzących (magnesy tracą wówczas własności nadprzewodzące). W przypadku utraty nadprzewodnictwa następuje wydzielanie się energii elektrycznej, która szybko przemienia się w energię termiczną. Następuje wzrost temperatury w tym obszarze oraz znaczny wzrost ciśnienia. Wymagane jest wówczas dla celów bezpieczeństwa uwolnienie części cieczy z układu.

### 3.4. Kondensacja.

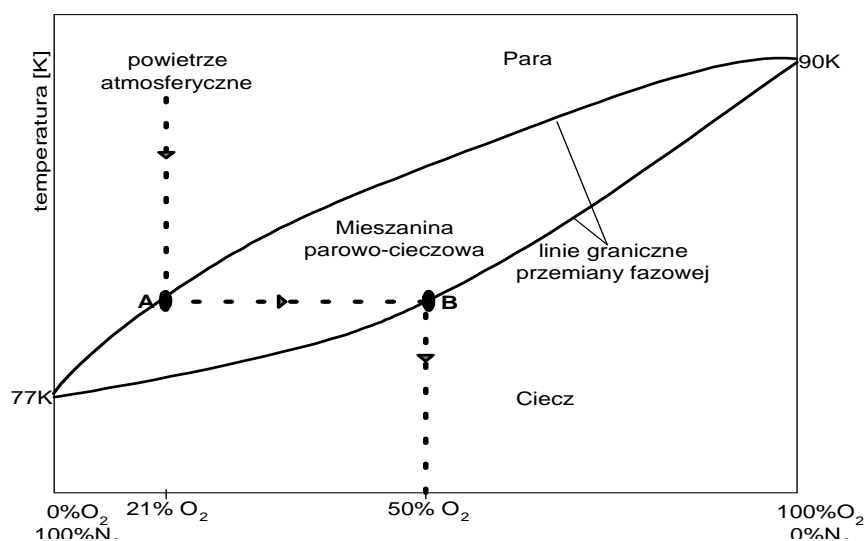
Kondensacja substancji w temperaturach kriogenicznych może stanowić zagrożenie dla bezawaryjnej eksploatacji urządzenia.

Zagrożenia te ogólnie mogą mieć naturę chemiczną lub mechaniczną. Jeśli kondensacja ma miejsce wewnątrz systemu wówczas mechaniczne zagrożenia mogą polegać na zatykaniu zaworów przez kryształki zamarzającego czynnika lub korozji gniazd zaworów i materiałów uszczelniających. Może nastąpić wzrost kruchości lub powstanie naprężeń powodujących skurcze termiczne materiału konstrukcyjnego. Chemiczne zagrożenie natomiast związane jest

głównie z łatwopalnością skondensowanej substancji oraz możliwością wybuchu w przypadku wytworzenia się mieszaniny wybuchowej. Własności takie posiadają: tlen, powietrze, tlenek węgla, wodór, które po skropleniu w wyniku kontaktu z inną substancją mogą stworzyć mieszaninę łatwopalną.

Zagrożenie stanowi także kondensacja, która zachodzi na powierzchni urządzenia ponieważ skroplony w powietrzu tlen, oprócz niebezpieczeństwa wybuchu, kapiąc na oprzyrządowanie może spowodować osłabienie materiału, wzrost jego kruchości (patrz. Rys. 4.) lub nadmierne jego wychłodzenie.

Typowym czynnikiem ulegającym kondensacji w pobliżu urządzeń kriogenicznych jest powietrze. Niebezpieczeństwo stąd wynikające łatwo można zrozumieć jeśli prześledzi się proces skraplania powietrza (linia przerywana A-B na Rys. 7.) na wykresie równowagi fazowej powietrza potraktowanego jako mieszanina tlenu i azotu. Jeśli przyjmiemy, że w powietrzu znajduje się 21% tlenu to po jego skropleniu otrzyma się mieszaninę zawierającą już 50% tlenu. Jest to wysoka koncentracja, stanowiąca duże zagrożenie ze względu na łatwość wybuchu.



Rys. 7. Wykres równowagi fazowej tlenu i azotu przy ciśnieniu  $10^5$  Pa [2].

### 3.5. Spalanie.

Jednym z najbardziej niebezpiecznych zagrożeń w jakimkolwiek systemie jest ogień. Możliwość zapalenia i wybuchu należy do zagrożeń, które podlegają specjalnej uwadze. Za szczególnie niebezpieczne pod tym względem w systemach kriogenicznych uważa się takie ciekłe czynniki jak: tlen, powietrze, tlenek węgla oraz wodór.

Aby mogło dojść do zapłonu niezbędne jest jednoczesne wystąpienie trzech elementów tzn. paliwa, utleniacza i źródła zapłonu. Kontrolowanie tego zjawiska wymaga wyeliminowanie

przynajmniej dwóch z tych czynników. Najczęściej uwaga skupiana jest na źródle zapłonu oraz na unikaniu możliwości powstania mieszanin palnych i wybuchowych.

Źródłem zapłonu może stać się otwarty ogień, nieostrożny proces spawania, palenie papierosów, a także iskra elektryczna pochodząca od znajdującego się w pobliżu oprzyrządowania. Zagrożenie mogą stanowić również ciecze, które posiadają zdolność akumulacji ładunku elektrycznego (są to ciecze, których przewodność elektryczna jest wyższa od  $10^{10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) oraz różne zanieczyszczenia, także charakteryzujące się zdolnością gromadzenia ładunku (dlatego min. istotne jest utrzymanie jak największej czystości w kriogenicznych systemach).

Eliminowanie mieszanin łatwopalnych, będących paliwem, najczęściej polega na unikaniu zjawisk i procesów mogących doprowadzić do ich powstania, tzn. np. niedopuszczanie do wyzwolenia łatwopalnego gazu do atmosfery bogatej w tlen. Wiąże się to min. z zapewnieniem jak największej szczelności urządzenia.

#### **4. Zagrożenia dla człowieka wynikające z kontaktu z kriocieczą lub zimnym gazem [2,3].**

Ogólnie ciecze kriogeniczne ich opary lub zimne gazy mogą spowodować poważne uszkodzenia żywych organizmów dlatego w czasie pracy z takiego rodzaju czynnikami należy powziąć szczególne środki ostrożności.

Niska temperatura i stosunkowo wysoka gęstość cieczy kriogenicznych stanowią o ich niebezpiecznych właściwościach i wynikających stąd zagrożeniach dla człowieka, mających zazwyczaj naturę fizjologiczną. Istnieje kilka mechanizmów powodujących fizjologiczne niebezpieczeństwo uszkodzenia żywej tkanki przez kontakt z kriocieczą. Niska temperatura może zamrozić i zniszczyć żywe komórki lub spowodować wychłodzenie organizmu. Ekspansja występująca przy odparowaniu lub ogrzaniu cieczy do temperatury otoczenia może spowodować wyczerpanie tlenu z atmosfery do stanu, w którym podtrzymanie życia będzie niemożliwe (może nastąpić uduszenie). Zagrożenie stanowi także toksyczność niektórych cieczy.

##### **4.1. Zamarzanie i destrukcja tkanek.**

Najbardziej oczywistym zagrożeniem mogącym zaistnieć w czasie pracy z czynnikiem kriogenicznym jest nieodwracalne zamrożenie żywej tkanki. Zniszczenie tkanki powoduje bezpośredni kontakt z zimnym płynem lub wychłodzoną aparaturą. Po wyziębieniu komórek poniżej temp.  $-3^{\circ}\text{C}$  formują się w ich wnętrzu kryształki lodu po czym następuje odwodnienie

i zniszczenie. Powstała rana podobna jest do spowodowanej oparzeniem, dlatego tego typu uszkodzenie w praktyce nazywane jest „zimnym oparzeniem”.

Dalsze uszkodzenia mogą spowodować kryształki lodu i ciśnienie osmotyczne. Obniżona temperatura tkanek spowalnia przepływ krwi i w przypadku gdy tkanka pozostaje w takim stanie przez dłuższy okres czasu, przyczynia się do powstania martwicy lub nawet gangreny. Niebezpieczeństwa nie stanowi krótkotrwały kontakt z niewielką ilością cieczy (np. ciekłym azotem), o niewielkim natężeniu przepływu. Spowodowane jest to dużą różnicą temperatur pomiędzy cieczą, a tkanką. Różnica ta powoduje formowanie gazowego filmu, w którym wymiana ciepła ze skórą, zachodząca na zasadzie wrzenia błonkowego, jest spowolniona. Jednak przedłużanie tego kontaktu może być już groźne w skutkach. Jeśli natomiast ciecz przemieszcza się ze znaczną prędkością zamarzanie kontaktującej się z nią tkanki jest niemalże natychmiastowe podobnie jak w przypadku kontaktu z nie zaizolowanymi wyiębionymi metalami lub oprzyrządowaniem. Nie powstaje wówczas żaden film gazowy, zaś wymiana ciepła zachodzi intensywnie.

#### **4.2. Hipotermia.**

Długotrwałe narażenie organizmu na przebywanie w obniżonej temperaturze może spowodować jego wyiębienie i w konsekwencji hipotermię. Temperatura ciała ludzkiego jest funkcją ciepła wytwarzanego w jego wnętrzu, w procesie metabolizmu, aktywności mięśni oraz drżenia ciała, a także funkcją strat tego ciepła. Jeśli organizm jest niezdolny do wytwarzania ciepła i straty ciepła są zdecydowanie większe od jego produkcji wówczas występuje hipotermia. Temperatura ciała poniżej 35<sup>0</sup>C powoduje zaburzenia w układzie nerwowym, trudności z oddychaniem, zaś poniżej 28<sup>0</sup>C zaburzenia pracy serca. W konsekwencji może to doprowadzić do poważnych uszkodzeń i niedyspozycji związanych nie tylko ze spowolnieniem podstawowych czynności organizmu, lecz także zaburzeniami w funkcjonowaniu centralnego układu nerwowego.

#### **4.3. Zagrożenia wynikające z braku tlenu oraz toksyczności czynników.**

Nagłe odparowanie kriocieczy w niekontrolowanych warunkach i niepożądanym miejscu może doprowadzić do zubożenia atmosfery w tlen, co związane jest z występującą wówczas szeroko ekspansją gazu. Podobne zagrożenie może wystąpić w przypadku rozlania dużych ilości cieczy, która natychmiast odparowuje oraz w przypadku ogrzewania cieczy do temperatury otoczenia. Wynika to przede wszystkim ze zmiany objętości - powstały w wyniku odparowania gaz zajmuje znacznie wyższą objętość w porównaniu z objętością jaką zajmuje ta sama ilość cieczy, np. w przypadku helu objętość zmienia się ok. stukrotnie, zaś neonu dziesięciokrotnie (patrz Tabela 1).

Niebezpieczeństwo uduszenia występuje także w czasie pracy z kriogenami w pomieszczeniu zamkniętym. Istotne staje wówczas oszacowanie ilości cieczy, która może zostać uwolniona do otoczenia bez poważniejszych konsekwencji, tzn. bez ryzyka uduszenia się człowieka. Niebezpieczeństwo wynika tu szczególnie z faktu, że gazy te są zazwyczaj niewidzialne i bezwonne. Symptomy braku tlenu w organizmie ludzkim przedstawia Tabela 3.

Zagrożenie uduszenia wynika także z toksyczności niektórych cieczy, np. ozonu, tlenku węgla lub fluoru, który dodatkowo powoduje podrażnienia skóry. Ogólnie większość ze znanych cieczy kriogenicznych, poza ozonem, tlenkiem węgla i fluorem, jest nietoksyczna.

Ozon, najbardziej reaktywna forma tlenu, jest niebieską cieczą charakteryzującą się dodatkowo wybuchowością. Jego obecność jest ledwo wyczuwalna zapachowo przy koncentracji 0,015ppm zaś już przy 1ppm stanowi silny środek zagrażający oczom oraz utrudniający oddychanie. Maksymalna dopuszczalna dla człowieka ilość ozonu waha się w okolicach 0,1ppm.

Tlenek węgla stanowi głównie zagrożenie dla układu oddechowego (może spowodować uduszenie). CO chętnie wchodzi w reakcje z hemoglobina czyniąc krew niezdolną do przenoszenia tlenu. Koncentracja 600ppm powoduje zaburzenia po ok. 1 godz., 1000-2000ppm powoduje nieznaczne palpacje serca, nudności i bóle głowy po 0,5 godz. zaś 4000ppm jest zgubna. Maksymalna dopuszczalna koncentracja CO dla osoby pracującej 8 godz. dziennie wynosi 35 ppm.

Fluor jest niebezpieczny w kontakcie ze skórą oraz powoduje zaburzenia w oddychaniu. Ponad to stanowi zagrożenie dla większości materiałów organicznych, które chętnie wchodzi z nim w reakcję. Już przy 50 ppm utrudnione jest oddychanie (często niemożliwe bez respiratora), 100 ppm powoduje podrażnienia skóry. Fluor posiada ostrą woń przez co łatwo jest wykryć jego istnienie w powietrzu. Maksymalna dopuszczalna zawartość fluoru w atmosferze dla człowieka pracującego 8 godz. wynosi 1 ppm.

Przy omawianiu toksyczności kriocieczy często uwzględnia się jeszcze dodatkowo dwutlenek węgla. Chociaż nie jest on związkiem toksycznym nadwyżka jego stężenia w powietrzu może mieć niekorzystny wpływ na organizm ludzki. Jego maksymalne dopuszczalne stężenie w powietrzu dla człowieka pracującego w czasie 8 godz. wynosi 5 ppm, zaś w czasie 10 min 15 ppm. Zagrożenia wynikające ze zwiększonej zawartości CO<sub>2</sub> opisane są w Tabeli 4.

TABELA 3

Zawartość O <sub>2</sub> [%] przy p=lata	Symptomy
15—19	Spadek zdolności do wykonywania czynności; początek zaburzeń pracy serca, płuc i układu krążenia
12-15	Głębsze oddychanie, szybszy puls, słaba koordynacja ruchów
10-12	Zawroty głowy, spadek zdolności myślenia, sinienie ust
8-10	Mdłości, wymioty, utrata świadomości, sina twarz
6-8	Śmierć po 8 min.; po 6 min. 50% szans odzyskania zdrowia po leczeniu, po 4-5 min. 100% szans
4	Po 40 s śpiączka, konwulsje, śmierć

TABELA 4

Koncentracja CO <sub>2</sub> [%]	Symptomy
2-4	Lekkie uczucie duszności, wzrastające trudności z oddychaniem.
5	Bóle i zawroty głowy, pocenie po ok. 30 min.
5-9	Duże trudności z oddychaniem, ogólne złe samopoczucie.
9	Śmierć po ok. 4 godz.
12	Natychmiastowa utrata świadomości, śmierć po kilku minutach.

#### 4.5. Postępowanie w razie uszkodzenia człowieka.

W przypadku gdy dojdzie do wypadku i zranienia (lub jakiegokolwiek uszkodzenia) człowieka należy bezzwłocznie udzielić mu pierwszej pomocy. Rany powstałe na skutek zamrożenia są często bardzo bolesne (w objawach podobne do ran poparzeniowych) i podatne na infekcje. Poszkodowaną osobę należy natychmiast usunąć ze źródła zimna i umieścić w miejscu gdzie jego dotknięte części ciała mogłyby ogrzać się do normalnej temperatury. Przeszkadzająca odzież musi zostać delikatnie zdjęta, tak aby nie oderwać zranionej skóry. Uszkodzone części ciała należy zanurzyć lub delikatnie spryskać wodą o temp. 40-42<sup>0</sup>C (jednak nie cieplejszą niż 44<sup>0</sup>C); nie mogą być one narażone na działanie silnego strumienia wody, pocierane czy też masowane, ani przed ani po ogrzaniu. Aby uniknąć zaburzeń krążenia pacjent nie może pić alkoholu ani palić tytoniu, powinien odpoczywać w ciepłe i spokoju oraz spożywać ciepłe posiłki i pić ciepłe napoje. Powinien być otoczony opieką lekarską, aby zapobiec mogącym nastąpić później komplikacjom. Jeśli wystąpią u poszkodowanego objawy hipotermii (apatia, drżenie, zaburzenia mowy, niekoordynacja ruchów, zaniki pamięci, wzrost pulsu, itp.) należy bezzwłocznie przewieźć go do szpitala.

Jeśli człowiek ulegnie zatruciu którymś z toksycznych gazów lub znajdzie się w miejscu gdzie nastąpił niedobór tlenu należy szybko wyprowadzić go z zagrożonego terenu, określić stan jego zdrowia oraz udzielić odpowiedniej pomocy (często niezbędna jest w takim przypadku pomoc lekarska).



## **5. Ogólne zalecenia przy posługiwaniu się kriocieczami [1,2].**

Istotnym zagadnieniem związanym z zapobieganiem wypadkom jest przestrzeganie podstawowych zasad przepisów BHP.

Zapobieganie wszelkiego rodzaju uszkodzeniom żywych tkanek to przede wszystkim zapobieganie bezpośrednim kontaktom ze źródłem destrukcji (cieczami kriogenicznymi, ich oparami lub zimnymi gazami oraz wyziębionymi częściami urządzenia). Należy więc w czasie pracy nosić odzież ochronną, szczególnie osłonięta powinna być twarz i oczy. Ręce powinny być zabezpieczone luźnymi, wykonanymi z odpowiedniego materiału rękawiczkami, które w razie konieczności (dostania się do nich cieczy) można łatwo zdjąć. Spodnie należy wyciągać na zewnątrz wysokiego obuwia, które musi być także wykonane z odpowiedniego materiału (nie powinien się on łatwo elektryzować, czyli nie mogą to być syntetyki wełna czy jedwab).

Wszelkie zawory czy otwory, z których może wydostawać się zimna ciecz lub gaz muszą być skierowane tak, aby w razie wycieku nie uderzały one w znajdujących się w pobliżu ludzi (ciecze nie powinny także kapać na znajdujące się w pobliżu oprzyrządowanie i elementy urządzenia, gdyż może to doprowadzić do osłabienia materiału konstrukcyjnego i w konsekwencji do poważniejszych awarii).

Ponadto wszystkie rury, przewody lub inne wyposażenie, które mogą zostać wyziębione i nieuważnie dotknięte powinny być odpowiednio zaizolowane.

Jeśli kriogeny używane są w zamkniętych pomieszczeniach niezbędna jest ich odpowiednia wentylacja. Konieczne jest ponadto oszacowanie wielkości wycieku. Istotna jest również znajomość własności cieczy, szczególnie wyporu hydrostatycznego, aby wiedzieć gdzie będzie umiejscawiał się czynnik oraz w jaki sposób rozprzestrzeniał (np. pary helu lub wodoru unoszą się do góry zaś azotu, podobnie jak większości gazów, osiadają na dole). Szczególne niebezpieczeństwo wyzwolenia dużych ilości kriogenu stanowi otwieranie zamkniętych objętości, zawierających ciecz, dlatego należy to robić ze szczególną rozwagą i ostrożnością oraz z zabezpieczeniem możliwości ewakuacji. Typowe środki ostrożności przed przystąpieniem do takich czynności to odłączenie wszystkich przewodów oraz ciągłe dostarczanie świeżego powietrza. Pożądane jest kontrolowanie zawartości otaczającej atmosfery. Jeśli jakiegokolwiek wątpliwości co do zawartości tlenu nie należy wpuszczać tam człowieka. Istotnym wymogiem bezpieczeństwa staje się także minimalizacja liczby pracujących przy obsłudze urządzenia ludzi.

Nie wolno szczelnie zamykać pojemników, w których przechowywane są skroplone gazy, jeśli nie posiadają żadnych zaworów bezpieczeństwa lub innego zabezpieczenia przed pęknięciem w razie niepożądanego wzrostu ciśnienia.

Aby zapobiegać pożarom przy posługiwaniu się cieczami łatwopalnymi nie wolno palić tytoniu ani posługiwać się otwartym ogniem. Zabrania się włączania i wyłączania urządzeń elektrycznych. Niedopuszczalny jest także kontakt cieczy z tłuszczami, olejami i smarami (także z węglowodorami).

## LITERATURA

- [1] Bodio E.: Skraplarki i chłodziarki kriogeniczne; skrypt Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1987
- [2] Edeskuty F. J., Stewart W. F.: Safety in the handling of cryogenic fluids; Plenum Press, New York, 1996
- [3] Weised II J. G.: Handbook of cryogenic engineering; Taylor & Francis, USA, 1998
- [4] Praca zbiorowa: Mały poradnik mechanika; WNT, Warszawa, 1994
- [5] Lebrun P.: Safety with inert cryogenics – engineering approach; LHC Technical Seminar, CERN, 1998