

## УВЕЛИЧЕНИЕ ВРЕМЕНИ ХРАНЕНИЯ ЖИДКОГО ПАРАВОДОРОДА ЗА СЧЕТ ОБРАТНОЙ ПАРА-ОРТО-КОНВЕРСИИ

А.Б. Фрадков

*Рассмотрен способ увеличения времени хранения жидкого параводорода в криогенных сосудах путем использования холода, получаемого в результате конверсии испаряющегося параводорода в нормальный водород. Предлагаемый способ дает возможность увеличить время хранения жидкого параводорода в современных криогенных сосудах примерно на 10%. Предложена простая конструкция сосуда для реализации способа.*

Обычный водород состоит из молекул двух видов, отличающихся ориентацией ядерных спинов атомов и называемых орто- и пара-молекулами. Молекулы ортоводорода имеют параллельную ориентацию ядерных спинов, параводорода - антипараллельную. Равновесная концентрация орто- и пара-молекул в водороде зависит от его температуры. При комнатных и более высоких температурах водород состоит из 75% орто- и 25% пара-молекул. Такой состав обычно называют нормальным водородом. С понижением температуры от 290 К равновесный орто-пара состав меняется в сторону увеличения концентрации пара-молекул, так что при 20 К водород содержит их более 99%, т.е. находится практически полностью в пара-состоянии /1/. Переход орто-молекул в пара-состояние сопровождается выделением тепла, а пара- в орто-состояние - поглощением такого же количества тепла.

Теплота конверсии нормального водорода, содержащего 25% пара-молекул, в 100%-ный параводород составляет 525 Дж/г, что выше теплоты испарения жидкого водорода, равной при атмосферном давлении 454 Дж/г /2/. Если сжижить нормальный водород, то в нем будет самопроизвольно происходить орто-пара-конверсия, и выделяющееся при этом тепло пойдет на испарение жидкости. Поэтому даже залитый в идеально теплоизолированный сосуд (не имеющий никаких теплопритоков из окружающей среды) обычный жидкий водород, в отличие от других криогенных жидкостей (азота, кислорода, гелия и т.д.), через некоторое время полностью перейдет

пар. Для долговременного хранения жидкого водорода его производят с большим содержанием ара-молекул, практически 95-98%, проводя орто-пара-конверсию на катализаторах внутри охлаждающей установки. В промышленных гелиевых сосудах типа СТГ емкостью 25-100 л жидкий 95%-ный параводород хранится более 9 месяцев, а нормальный жидкий водород - менее месяца.

Газ от испарения жидкого параводорода обычно сбрасывается в атмосферу, так что обратная конверсия параводорода в нормальный водород происходит самопроизвольно за пределами сосуда, и тепло конверсии бесполезно теряется. Если эту конверсию проводить внутри сосуда, используя полученный холод для частичной компенсации теплопритоков из окружающей среды к хранимой жидкости, то время ее хранения увеличится. Возможное увеличение времени хранения жидкого параводорода может быть оценено сравнением теплового эффекта от обратной пара-ортон-конверсии разностью энталпий жидкого параводорода при 20 К и газа при 280 К, равной 4.050 Дж/г /3/. Таким образом, теплота перехода 95%-ного параводорода в нормальный водород составляет  $\sim 13\%$  от указанной разности энталпий. Если принять, что полезно будет использовано 80% тепла конверсии, то время хранения жидкого параводорода увеличится на 10%.

Для проведения обратной пара-ортон-конверсии внутри сосуда линия выхода испаряющегося газа из жидкостного объема должна быть заполнена соответствующим катализатором. Применяются те же катализаторы, что и для прямой орто-пара-конверсии, т.е. чаще всего никель-хромовые или гидроокись железа  $\text{Fe(OH)}_3$ .

Полученный в процессе конверсии холод проще всего использовать для дополнительного охлаждения экранов, часто устанавливаемых в теплоизоляционном пространстве сосуда.

Конструктивная схема сосуда с использованием холода обратной конверсии показана на рис. 1. За основу принято устройство повсеместно применяемых сосудов для жидкого гелия с высоковакуумной теплоизоляцией и отражающими излучение экранами. Но, в отличие от обычного гелиевого сосуда, горловина-подвеска, соединяющая жидкостной объем 1 с кожухом 2, выполняется двухстенной - из двух коаксиальных труб 3 и 4 со спиральной приставкой 5 между ними /4/. Кольцевое пространство 6 между трубами заполнено катализатором, на котором идет пара-ортон-конверсия. Получающийся при этом холод передается (вместе с холдом от изменения энталпии газа) экранам 7, имеющим хороший тепловой контакт с горловиной. Так как пара-ортон-переход происходит непрерывно по всей высоте горловины, заполненной катализатором, то отвод холода конверсии будет тем полнее, чем больше установлено экранов. Практически ограничиваются установкой 2-3 охлаждаемых экранов, так как эффект от дальнейшего увеличения их числа обычно не оправдывает усложнения изготовления сосуда.

Показанная на рисунке конструктивная схема хорошо подходит для сосудов небольшой и средней емкости (40-500 л), имеющих вертикально расположенную горловину-подвеску.

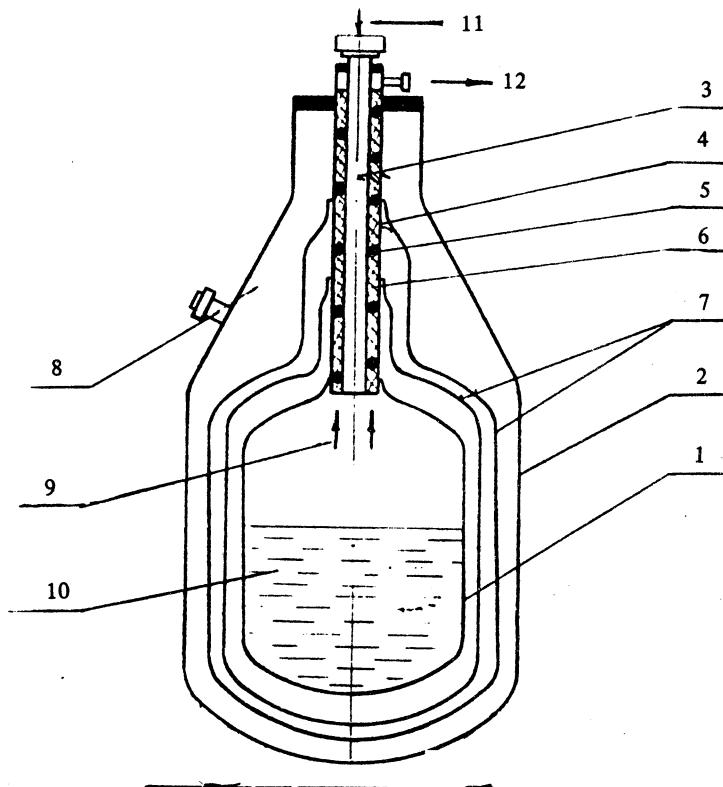


Рис. 1. Схема сосуда для жидкого параводорода с обратной конверсией: 1 - жидкостной объем; 2 - наружный кожух; 3 - внутренняя труба горловины; 4 - наружная труба горловины; 5 - спиральная прокладка; 6 - катализатор; 7 - экраны; 8 - высокий вакуум; 9 - газообразный параводород; 10 - жидкий параводород; 11 - залив жидкости; 12 - выход газа (нормальный водород).

Увеличение времени хранения криогенной жидкости равноценно повышению производительности соответствующей охлаждающей установки. Так как производство жидкого параводорода непрерывно возрастает, то использование обратной паро-ортонормации для увеличения времени его хранения дает заметную экономическую выгоду.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фаркас А. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. М., ОНТИ, 1936.
2. Справочник по физико-техническим основам криогеники. М., Энергоатомиздат, 1985.
3. Technology and Uses of Liquid Hydrogen. Pergamon Press, 1964.
4. Фрадков А.Б., Троицкий В.Ф. Авторское свидетельство № 462528, 1972.

Поступила в редакцию 11 ноября 1990 г.