

1.2 Gázok cseppfolyós állapotban

Mint már említettük a permanens gázok abban különböznek a többi gáztól, például a szén-dioxidtól, hogy hűtés nélkül, nyomással nem cseppfolyósíthatók, csak ha kritikus hőmérsékletük alá, úgynevezett kriogén hőmérsékletre hűtjük őket. Az így kapott cseppfolyós állapotú kriogén gáz, de a nyomással cseppfolyósított gázok is, abban különböznek a közönséges folyadékoktól, hogy a tárolásukra használt (kriogén gáz esetében mindig hőszigetelt) zárt edényben (palackban, tartályban) a folyadékfázis felett mindig azzal egyensúlyban lévő gőzfázis van, amelynek nyomása az aktuális hőmérsékletnek megfelelő gőznyomás.

A kriogén gázok cseppfolyós állapotban való szállítása és tárolása nagyon gazdaságos, mivel a sűrített gázokhoz képest sokkal kevesebb teret foglalnak el, és a szállító vagy tároló eszköz (tartály) holt súlya is sokkal kisebb. Míg gázhalmazállapotban a molekulák szabadon mozogva, méretükhöz képest nagy távolságban vannak egymástól, még nagy nyomásokon is, cseppfolyós állapotban bár nem rögzítetten, mint a szilárd testek esetében, de szorosan egymáson helyezkednek el. Így például 1 m³ cseppfolyós oxigénnek a normál forrásponton 853,4 m³ 15 °C hőmérsékletű és 1 bar nyomású oxigéngáz felel meg.

Ezt anyagjellemzőként a **sűrűség** (ρ) fejezi ki, amely nem egészen korrekt megfogalmazásban az egységnyi térfogatban foglalt anyag tömege. SI egysége a **kg/m³**, amely helyett törvé-

nyesen használható még többek között a kg/liter (**kg/l**) és a g/liter (**g/l**) is.

$$1 \text{ kg/l} = 10^3 \text{ kg/m}^3 \text{ és} \\ 1 \text{ g/l} = 1 \text{ kg/m}^3$$

A sűrűség az előbbieket szerint erősen függ a halmazállapottól, cseppfolyós állapotban – főleg a permanens gázok esetében – a folyadéksűrűség nem túl nagy nyomásokon több nagyságrenddel nagyobb a gázsűrűségnél, viszont a kritikus ponthoz közeledve ez a különbség csökken.

Gázállapotban a sűrűséget a gáztörvény határozza meg, vagyis a hőmérséklet növelésével csökken, a nyomás növelésével pedig nő. Cseppfolyós állapotban hasonló a tendencia, de a nyomásfüggés a folyadékok nagyon kismértékű összenyomhatósága (a gyakorlatban emlegetett összenyomhatatlansága) következtében nagyon csekély, és a hőmérsékletfüggés is jóval kisebb mértékű, mint a gáztörvény szerinti. Kivételt képez például a cseppfolyós szén-dioxid, amelynek sűrűsége – főleg 0 °C fölött, a kritikus hőmérséklet közelében, vagyis a palackozott CO₂ körülményei között – erősen függ a hőmérséklettől. Ez biztonságtechnikai problémát is okoz, ugyanis a palack túltöltése esetén a hőmérséklet emelkedésével több száz bar folyadéknyomás alakulhat ki, ami robbanáshoz vezethet.

Az itt közölt táblázat ezt is érzékelteti, míg a szén-dioxid palackban kialakuló tényleges nyomással a 3. fejezetben foglalkozunk a palackos gázellátás ismertetésekor.

A szén-dioxid gőznyomása és sűrűsége a hőmérséklet függvényében

Hőmérséklet T, K	Gőznyomás P_{CO_2} , bar	Sűrűség, kg/m ³	
		folyadékfázisban, ρ_f	gázfázisban, ρ_g
216,58 ^{tr}	5,180 ^{tr}	1178,4	14,042
220,00	5,996	1166,2	16,034
230,00	8,935	1129,1	23,375
234,00	10,368	1113,6	27,051
238,00	11,966	1097,6	31,131
242,00	13,739	1081,1	35,745
246,00	15,698	1064,2	40,924
250,00	17,856	1046,6	46,722
254,00	20,223	1028,3	53,219
258,00	22,812	1009,3	60,505
262,00	25,635	989,39	68,691
266,00	28,705	968,47	77,920
270,00	32,034	946,39	88,376
272,00	33,801	934,83	94,125
274,00	35,638	922,87	100,28
276,00	37,549	910,48	106,88
278,00	39,533	897,61	113,97
280,00	41,595	884,19	121,63
282,00	43,737	870,16	129,91
284,00	45,960	855,39	138,93
286,00	48,269	839,80	148,80
288,00	50,665	823,21	159,66
290,00	53,152	805,42	171,75
292,00	55,734	786,14	185,32
294,00	58,415	764,96	200,83
296,00	61,198	741,19	218,90
298,00	64,090	713,73	240,68
300,00	67,095	680,31	268,35
302,00	70,220	635,08	307,70
304,21 ^{kr}	73,825 ^{kr}	466,01	466,01

tr Hármaspont.
kr Kritikus pont.

Megjegyzés: A hármaspontnál kisebb nyomáson (<5,18 bar) cseppfolyós CO₂ nem létezik, a gázfázissal szilárd fázis van egyensúlyban.

A kritikus ponton a folyadékfázis és gázfázis közötti különbség megszűnik, a sűrűség azonos lesz. A kritikusnál nagyobb hőmérsékleten és nyomáson úgynevezett szuperkritikus szén-dioxidot kapunk.

Lássuk most a gáz- és folyadékállapottal kapcsolatos, fentiekben említett jellemzőket és ezek egyes értékeit a katalógusunkban szereplő gázokra:

A **kritikus hőmérséklet** az a hőmérsékleti érték, amely felett a gázt semmilyen nyomáson nem lehet cseppfolyósítani, tehát csak gázállapot létezik. A kritikus hőmérsékleti gőznyomást nevezzük **kritikus nyomásnak**, és ezt a gázállapotot kritikus pontnak.

A kritikus ponton a folyadék és gázfázis (gőzfázis) közötti különbség megszűnik, sűrűségük is azonos, ezt hívjuk **kritikus sűrűségnek**.

A **gőznyomás** (vagy gőztenzió) a folyadékfázissal zárt térben egyensúlyban lévő gőzfázis nyomása, amely a fennálló hőmérséklet emelkedésétől függően nő. A hőmérsékletfüggés exponenciális jellegű.

A **forráspont** az a hőmérséklet, amelyen a folyadék (csepp-

folyósított gáz) gőznyomása eléri a folyadék feletti nyomást, illetve nyitott edény esetében a külső nyomást, és ennek következtében nem csak a felületén párolog, hanem az alatt is képződnek gázbuborékok, amelyek kitörve a gáztérbe (nyitott edény esetében a légtérbe) a folyadékfelületet mozgásba hozzák. Ennek értelmében a forráspont nyomásfüggő, növekvő nyomással a forráspont is nő. Ez fordítva azt is jelenti, hogy a zárt (kriogén gáz esetében hőszigetelt) edényben: tartályban, palackban lévő cseppfolyósított gáz hőmérséklete az abban uralkodó nyomástól függ, kisebb nyomáson alacsonyabb, nagyobb nyomáson magasabb. (Amíg folyadékfázis van jelen, addig annak hőmérséklete mindig a felette lévő gőztér nyomásának megfelelő forráspont lesz.)

A 3,6079 bar abszolút nyomáson (kb. 2,6 bar túlnyomáson) szállító- vagy tárolótartályban lévő cseppfolyós nitrogén hőmérséklete például 90 K, vagyis -183,15 °C, tehát „melegebb” mint a nyitott edényben atmoszferikus nyomáson forrásban lévő nitrogén.

Ezt például a levegőszétválasztási technológiában is felhasználják úgy, hogy habár a nitrogén normál forráspontja az oxigénénél alacsonyabb, a kétrészes levegőszétválasztó oszlopban a nagyobb nyomású cseppfolyós nitrogén magasabb hőmérséklete folytán a kondenzátornak nevezett hőcserélőben a nála kisebb nyomású cseppfolyós oxigént forralni tudja.

A táblázatokban általában megadott **atmoszferikus** vagy **normál forráspont** az 1 atm = 1,01325 bar nyomáson érvényes forráspont, amely nitrogén esetében 77,347 K = -195,803 °C

A palackozott szén-dioxid környezeti hőmérsékleten van, így nyomása a külső hőmérséklettől függ, például 20 °C = 293,15 K hőmérsékleten 57,288 bar (abszolút).

A táblázatban a kritikus adatokat és forráspontokat adjuk meg néhány nyomáson katalógusunk gázaira. A szén-dioxid és acetilén esetében normál (atmoszferikus) forráspont nem létezik, mivel 1 atm nyomáson csak szilárd-gáz fázisátmenet, azaz szublimáció van, folyadékfázis szén-dioxid esetében csak 5,185 bar-nál, acetilén esetében pedig csak 1,262 bar-nál nagyobb nyomáson létezik (hármasponti nyomás).



Forrásban lévő cseppfolyós nitrogén

Ipari gázok kritikus adatai és forráspontja

	Kritikus		Forráspont (szublimációs hőmérséklet*), K és °C			
	hőmérséklet K és °C	nyomás bar	1,01325 bar	2 bar	4 bar	10 bar
Hélium, He	5,20 K -267,95 °C	2,275	4,22 K -268,93 °C	5,0 K -268,1 °C	– ** – **	– ** – **
Hidrogén, H ₂	33,24 K -239,91 °C	12,98	20,38 K -252,77 °C	22,9 K -250,2 °C	26,1 K -247,0 °C	31,4 K -241,7 °C
Nitrogén, N ₂	126,20 K -146,95 °C	33,999	77,35 K -195,80 °C	83,6 K -189,5 °C	91,1 K -182,0 °C	103,8 K -169,3 °C
Argon, Ar	150,86 K -122,29 °C	48,98	87,29 K -185,86 °C	93,9 K -179,2 °C	102,5 K -170,6 °C	116,5 K -156,6 °C
Oxigén, O ₂	157,58 K -118,57 °C	50,43	90,18 K -182,97 °C	97,6 K -175,5 °C	106,1 K -167,0 °C	120,1 K -153,0 °C
Kripton, Kr	209,4 K -63,75 °C	55,02	119,8 K -153,35 °C	129,1 K -144,0 °C	140,6 K -132,5 °C	159,6 K -113,5 °C
Xenon, Xe	289,73 K +16,58 °C	58,40	165,05 K -108,10 °C	177,6 K -95,5 °C	193,1 K -80,0 °C	218,6 K -54,5 °C
Acetilén, C ₂ H ₂	308,33 K +35,18 °C	61,91	189,35 K * -83,80 °C	200,8 K -72,3 °C	216,1 K -57,0 °C	240,1 K -33,0 °C
Szén-dioxid, CO ₂	304,21 K +31,06 °C	73,825	194,65 K * -78,5 °C	203,2 K * -69,9 °C	212,8 K * -60,3 °C	232,9 K -40,2 °C

* Szublimációs hőmérséklet

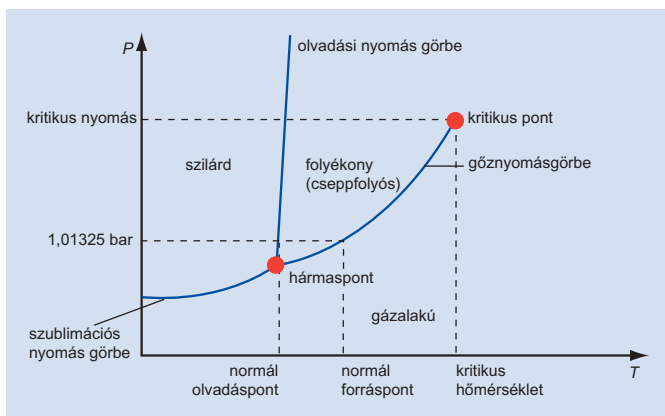
** Szuperkritikus gázállapot

Megjegyzés: A világoskék mezőben lévő forráspontok pontos értékek, a többi forráspont viszont gőznyomásgöréből grafikusán leolvasott közelítő adat.

A **hármaspontot** az a nyomás és hőmérséklet határozza meg, amelyen az illető gáz mindhárom halmazállapota létezhet. Az ipari gázok gyakorlatában ennek akkor van jelentősége, ha a hármasponti nyomás az atmoszferikusnál nagyobb, és így atmoszferikus nyomáson folyadékállapot nem létezik, mint a szén-dioxid esetében.

Az előzőekben tárgyalt jellemzők közötti összefüggést a *fázisdiagram* érzékelteti, amelynek általános, sematikus példáját ábránkon mutatjuk be.

Tiszta gáz sematikus fázisdiagramja



A zárt térben lévő tiszta gázok folyadék és gázfázisa közötti egyensúlyt, mint láttuk, a hőmérséklettől függő gőznyomás szabja meg.

100%-ig tiszta gáz azonban a valóságban nem létezik, a nagytisztaságú gázok is mindig tartalmaznak szennyeződésként más gázalkotórészeket (komponenseket), ha nagyon kis koncentrációban is. A folyadék- és gázfázis összetétele közötti összefüggésnek cseppfolyós állapotú gázok előállításakor, használatakor a gyakorlatban is fontos szerepe van, ezért a következőkben foglalkoznunk kell a **gőz-folyadék egyensúly** elvi alapjaival ebből a szempontból is.

A folyadék- és gázfázis összetétele közötti összefüggést a hőmérséklet és a tiszta komponensek gőznyomásának ismeretében, kétkomponensű, ideális elegyek esetére a *Raoult*- és a *Dalton*-törvény egyesítésével kaphatjuk meg.

Jelöljük 1 indexszel az illékonyabb, 2 indexszel a kevésbé illékony komponens, és legyen

x_1 és x_2 a komponensek móltörtjei a folyadékfázisban,

y_1 és y_2 a komponensek móltörtjei a gázfázisban,

p_1 és p_2 a komponensek parciális nyomása a folyadékkal egyensúlyban lévő gázfázisban,

P_1 és P_2 a tiszta komponensek gőznyomása (gőztenziója) a folyadékelegy hőmérsékletén és

P a gázfázis össznyomása, vagyis a folyadékelegy gőznyomása.

A *Raoult*-törvény szerint a gázfázisban a komponensek gőztenziói móltörtjük arányában érvényesülnek, azaz:

$$p_1 = x_1 P_1,$$

$$p_2 = x_2 P_2.$$

A Dalton-törvény szerint viszont a gázfázisban az össznyomás kialakításában a komponensek móltörtjeik arányában vesznek részt, azaz

$$p_1 = y_1 P,$$

$$p_2 = y_2 P,$$

és az össznyomás a parciális nyomások összege, vagyis

$$P = p_1 + p_2.$$

Az egyesített *Raoult*–*Dalton*-törvény szerint tehát:

$$y_1 P = x_1 P_1,$$

$$y_2 P = x_2 P_2.$$

Ha most bevezetjük az α relatív illékonyosság fogalmát, amely a tiszta komponensek gőznyomásának az aránya a folyadékelegy hőmérsékletén:

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2}$$

és figyelembe vesszük, hogy kétkomponensű elegy esetében

$$x_2 = 1 - x_1 \text{ és}$$

$$y_2 = 1 - y_1,$$

akkor végül kapjuk az egyensúlyi folyadék- és gázfázis összetételére vonatkozó összefüggést, az illékonyabb komponens móltörtjére kifejezve:

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 - (\alpha - 1)x_1}$$

Ez az összefüggés a szokásos biner (kétkomponensű) kriogén folyadékelegyek, például N_2 – O_2 (cseppfolyós levegő), N_2 – Ar , O_2 – Ar esetében elég jól követi a tényleges egyensúlyi viszonyokat, ezért a vizsgált komponensre vonatkozóan a folyadékfázis koncentrációja alapján – egyensúlyt feltételezve – jól lehet vele becsülni a gázfázis koncentrációját, vagy fordítva.

Általánosságban megállapítható, hogy az illékonyabb – tehát az adott hőmérsékleten nagyobb gőztenziójú – komponensek a gázfázisban, a kevésbé illékonyak pedig a folyadékfázisban dúsulnak fel.

Mint az alábbi számpélda alapján is láthatjuk, kis (ppm nagyságrendű) koncentrációk esetében az összefüggés jó közelítéssel

$$y_1 = \alpha x_1$$

alakra egyszerűsíthető, mivel 1 mellett $(\alpha - 1)x_1$ elhanyagolható.

Mivel a fenti szokásos kriogén folyadékelegyek jó közelítéssel ideálisnak tekinthetők, és az előbbi egyszerűsítés kis koncentrációk esetében jogos, ezt az összefüggést számításainkhoz a következőképpen írhatjuk:

$$y_1 = \alpha_{1/2} \cdot x_1,$$

ahol

y_1 : az 1. számú szennyező komponens egyensúlyi koncentrációja a gázfázisban,

x_1 : az 1. számú szennyező komponens egyensúlyi koncentrációja a folyadékfázisban,

$\alpha_{1/2}$: az 1. számú szennyező komponens relatív illékonyossága az alapgázéhoz viszonyítva, azaz:

$$\alpha_{1/2} = p_{s1}/p_{s2},$$

amelyben:

p_{s1} : a szennyező komponensnek megfelelő tiszta cseppfolyós gáz gőztenziója (telített gőznyomása) az aktuális hőmérsékleten és

p_{s2} : a tiszta alapgáz gőztenziója az aktuális hőmérsékleten (azaz az aktuális nyomásnak megfelelő forrásponton).

Példaként számítsuk ki egy viszonylag tiszta cseppfolyós nitrogén termék folyadék- és gázfázisában az oxigén szennyezőkomponens egyensúlyi koncentrációját, illetve ezeknek a koncentrációknak a viszonyát!

1. Legyen az aktuális nyomás normál atmoszferikus, azaz $p_{sN_2} = 1,01325$ bar.

Az aktuális hőmérséklet ezek szerint a nitrogén normál forráspontja, azaz $-195,8$ °C.

A tiszta oxigén gőztenziója ezen a hőmérsékleten $p_{sO_2} = 0,19$ bar.

A gőztenzió-adatokból: $\alpha_{O_2/N_2} = 0,19/1,01325 = 0,1875$.

Ha most a folyadékfázisban az O_2 -koncentráció:

$x_{O_2} = 3$ ppm(n/n), akkor a gőz–folyadék egyensúly kialakulása esetén a gázfázisban

$$y_{O_2} = 0,1875 \cdot 3 = 0,56 \text{ ppm(n/n) lesz.}$$

2. Legyen a cseppfolyós nitrogén egy kriogén szállítótartályban, 2 bar túlnyomáson.

Ezek szerint gyakorlatilag $p_{N_2} = 3$ bar.

A nitrogén forráspontja ezen a nyomáson -185 °C, az oxigén gőztenziója ezen a hőmérsékleten: $p_{sO_2} = 0,8$ bar.

Ebből: $\alpha_{O_2/N_2} = 0,8/3 = 0,2666$.

Így, ha előbbi példánk szerint a folyadékfázisban az O_2 -koncentráció 3 ppm(n/n), akkor a gázfázisban

$$y_{O_2} = 0,2666 \cdot 3 = 0,8 \text{ ppm(n/n) lesz.}$$

Ez utóbbi esetben nézzük meg, hogy ha a gázfázisban még a nitrogén 5.0 specifikációinak éppen megfelelő 2 ppm(n/n) O_2 szennyeződést mérünk, akkor ez a mérvadó folyadékfázisban mennyinek felel meg.

Mivel az $y_1 = \alpha_{1/2} \cdot x_1$ összefüggésből:

$$x_1 = y_1/\alpha_{1/2},$$

$$x_{O_2} = 2/0,2666 = 7,5 \text{ ppm(n/n) lesz!}$$

Megjegyzés: A különböző koncentrációegységekkel, köztük az előbbi példákban használt ppm-mel is, e fejezetben később foglalkozunk, a „Koncentrációegységek és átszámításuk” című részben.

Látjuk tehát, hogy a cseppfolyós állapotban szállított és tárolt kriogén gáz tisztaságát mindig a gáz tömegét képező folyadékfázisban kell ellenőrizni. Az előbbi számítás szerint például, ha a cseppfolyós nitrogén tisztaságát (a technológiailag és felhasználás-technikailag legfontosabb szennyezőre, az oxigénre vonatkozóan) gázfázisból vett minta mérésével határozzuk meg, a ténylegesnél sokkal kedvezőbb, hibás eredményt kapunk.

Más a helyzet például cseppfolyós oxigén vagy argon nitrogéntartalma esetében, ugyanis itt a nitrogén, mint szennyező az illékonyabb komponens, ezért a gázfázisban dúsul fel. Így gázfázisból történő mérés esetén nagyobb koncentrációt, tehát

kedvezőtlenebb értéket kapunk a folyadékfázisban mérhető tényleges és mérvadó értéknél.

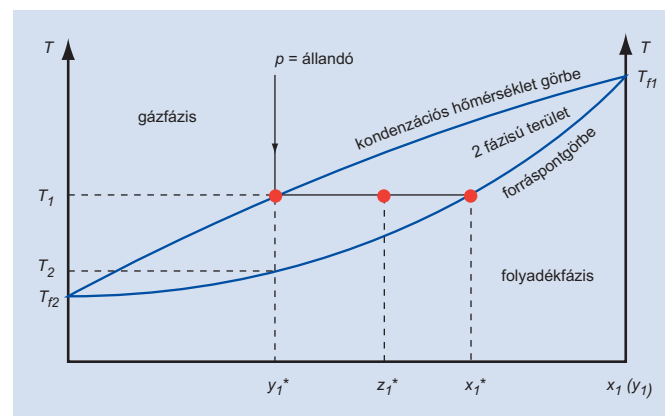
Hogy az illékonyabb komponensek a gázfázisban, a kevésbé illékonyak pedig a folyadékfázisban dúsulnak fel, nagyon eltérő illékonyaságú (gőznyomású) komponensek között is érvényes, de a példáinkban használt képlet csak akkor használható, ha a vizsgált folyékony állapotú gáz hőmérséklete az illékonyabb komponens(ek) kritikus hőmérséklete alatt van. Ellenkező esetben ugyanis az illékonyabb komponens(ek)hez nem tudunk gőznyomást rendelni.

Ez a helyzet például a szén-dioxid esetében, amelyre vonatkozóan viszont gyakorlati mérési adataink vannak. Ezek értelmében például palackozott szén-dioxidban – tehát gyakorlatilag szobahőmérsékleten – a permanens gáz szennyező komponensek (N_2 , O_2 , Ar, CH_4) koncentrációja a gázfázisban a folyadékfázishoz viszonyítva, nyugalmi állapotban kb. 2...4-szeres, míg kriogén terméktartályokban, -25 °C körüli hőmérsékleten ez az arány 10...30-szoros, sőt ennél nagyobb is lehet. A különbség abból származik, hogy a hőmérséklet és ezzel az aktuális nyomás (gőznyomás) növelésével a szennyező komponens és az alapgáz-komponens gőztenziója közeledik egymáshoz, azaz arányuk az egység felé tart. Így a nyomás növelésével a folyadék- és gázfázisban mérhető koncentráció is közeledik egymáshoz.

Mivel az ipari gázkeverékek gyakorlatilag mindig sűrített gázállapotban kerülnek forgalomba, vagy a felhasználás helyén keverésük gázállapotban történik, cseppfolyós halmazállapotú gáz-elegyekkel a gyakorlatban csak az előállítás folyamán (például a kriogén levegő-szétválasztási technológiában) találkozunk.

Az ezzel kapcsolatos számításokhoz a Raoult-Dalton törvényből levezetett ideális képlet helyett a gyakorlatban inkább a tényleges mérési adatokból szerkesztett T , x - vagy P , x -diagramokat használják, amelyekből állandó nyomáson, illetve állandó hőmérsékleten olvasható le grafikusán az egyik komponens móltörtje (és ebből következően koncentrációja) az egyensúlyban lévő folyadék- és gázfázisban. A másik komponens móltörtje biner (kétkomponensű) elegyek esetében $1 - x$, c százalékban kifejezett koncentráció esetében pedig $100 - c$. (A levegő közelítően kétkomponensű O_2 – N_2 elegynek tekinthető.)

Kétkomponensű elegy sematikus T , x -diagramja



A diagramon x_1 (y_1) a magasabb forráspontú, tehát kevésbé illékony komponens móltörtjét jelenti. Az ábrán jelölt példában x_1^* a komponens móltörtje a folyadékfázisban, y_1^* pedig a vele egyensúlyban lévő gázfázisban. T_1 az y_1^* összetételű gázelegy kondenzációs pontja, T_2 pedig az ilyen összetételű folyadékelegy forráspontja (tiszta anyagok esetében ez a két hőmérséklet azonos). A másik, illékonyabb komponens móltörtje $x_2^* = 1 - x_1^*$. T_{f1} a kevésbé illékony, T_{f2} pedig az illékonyabb, komponens forráspontja.

Ha z_1^* (és $z_2^* = 1 - z_1^*$) összetételű, P nyomású és T_1 hőmérsékletű elegyünk van, az x_1^* , x_2^* összetételű folyadékfázisra és y_1^* , y_2^* összetételű gázfázisra válik szét.

Például a levegőt közelítőleg 21%(V/V) oxigénnek és 79%(V/V) nitrogénnek tekintve, ha ilyen összetételű, atmoszferikus nyomású folyadékelegyből indulunk ki, akkor azt melegítve $-194,5$ °C hőmérsékleten érjük el a forráspontot, és a képződő kezdeti gőz oxigénkoncentrációja kb. 7%(V/V) lesz.

Fordítva, ha a gázalakú, atmoszferikus nyomású, 21%(V/V) oxigéntartalmú elegyet hűtjük, $-191,5$ °C hőmérsékleten kezd kondenzálódni (cseppfolyósodni), és a kezdeti folyadék oxigéntartalma kb. 48%(V/V) lesz. Elvileg ezen alapul a cseppfolyós levegő rektifikációjával (folyamatos desztillációjával) működő kriogén levegőszétválasztás, amellyel részletesebben a 2. fejezetben foglalkozunk.