

# NIEZWYKŁE WŁAŚCIWOŚCI HELU W KRIOGENICZNYCH TEMPERATURACH

Jakub Niechcial (Wrocław)

Hel jest jednym z najbardziej interesujących pierwiastków chemicznych występujących w przyrodzie. Pod względem chemicznym jest najmniej aktywnym. Co ciekawe hel został najpierw odkryty na Słońcu, a dopiero później na Ziemi. Nazwa helium została nadana przez angielskiego astronoma Normana Lockeya oraz chemika Edwarda Franklanda. Pochodzi od greckiego boga słońca – Heliosa. Przez wiele lat hel był uważany za pierwiastek, który nie występuje na Ziemi. W 1895 roku niezależnie od siebie zespół badaczy: sir Wiliam Ramsay oraz Abraham Langlet i Per Teodor Cleve odkryli hel na Ziemi. Został wyizolowany z klewitu (ang. *klevit*), czyli radioaktywnej rudy uranowej, w postaci dwutlenku uranu – uraninitu. Badania uraninitu doprowadziły Marię Skłodowską-Curie do odkrycia polonu i radu, za co w późniejszym okresie została nagrodzona nagrodą nobla.

Właściwości fizyczno-chemiczne helu od dawna fascynują uczonych, zwłaszcza jego całkowita zmiana parametrów fizycznych (jak ciepło właściwe definiowane jako ilość energii potrzebnej do podwyższenia/obniżenia temperatury ciała o masie 1 kg o 1 K) w niskich temperaturach (jest to tzw. przemiana  $\lambda$ ). Kriogenika jest nauką zajmującą się badaniem oraz potencjalnym wykorzystaniem w technice temperatur poniżej 111K – jest to punkt umowny, który wydziela kriogenicę z obszaru chłodnictwa. Temperatura 111K odpowiada  $-162^{\circ}\text{C}$ , czyli temperaturze skroplenia metanu.

Hel składa się z dwóch stabilnych izotopów: He-3 oraz He-4. Sztucznie można otrzymać w wyniku reakcji jądrowych (bombardowaniem neutronów) również He<sup>6</sup> oraz He<sup>8</sup>. Zapis  $X_Z^A$  oznacza: A – liczba masowa określająca liczbę protonów i neutronów w jądrze danego pierwiastka, Z – liczba atomowa będąca liczbą protonów w jądrze i jednocześnie określająca ilość elektronów.

W przyrodzie zdecydowanie przeważa ilość He-4 (w samym helu izotop He-3 występuje w ilości 0,000137%, pozostała masa to He-4). W tab. 1. zostały przedstawione główne cechy fizyczne helu. Jak można zauważyć punkt krytyczny helu (czyli obszar, w którym nie można wskazać granicznej zmiany fazy cieczy i par) ma wartość 5,19 K. Dla porównania w przestrzeni kosmicznej panuje równowaga temperaturowa na poziomie 3 K. Tak niska temperatura wyznacza również poziom mocy jaki musi być

dostarczony do układu aby skroplić hel (na 1 W mocy otrzymanej cieczy musimy włożyć 56 W pracy).

Tab. 1 Własności helu – warto zwrócić uwagę i porównać ciepło właściwe w postaci gazowej i skroplonej (Ryc. 5).

Parametr	Wartości lub cechy fizyczne
Punkt krytyczny	$-267,96^{\circ}\text{C}$ (5,19 K)
Ciepło właściwe	5193 J/(kg·K)
Przewodność cieplna	0,152 W/(m·K)
Układ krystalograficzny	heksagonalny
Gęstość	0,1785 kg/m <sup>3</sup>
Temperatura wrzenia	$-268,93^{\circ}\text{C}$

Dawniej do badania szczelności instalacji stosowano różne gazy. Spośród najbardziej popularnych można wymienić amoniak oraz tzw. halogeny (fluor, chlor, jod) w skrócie nazywane gazami półszlachetnymi. Zastosowanie helu wynika ze zdecydowanie większej czułości spektrometrów, kiedy używany jest ten gaz. Ponadto implementacja tego gazu gwarantuje, iż żaden inny gaz poza helem nie ma wpływu na zmianę wyników pomiarów. Oczywiście istnieją również wykrywacze wodorowe, jednakże jego użycie jest ograniczone ze względu na niestabilność i silną wybuchowość. Hel jest gazem neutralnym oraz niepalnym, co pozwala na aplikowanie go w środowisku industrialnym, a także przy otwartym ogniu. Ponadto próba szczelności helem nie pozostawia żadnych zanieczyszczeń ani nie tworzy trwałych związków. Dodatkowym atutem wobec innych gazów jest to, że przed i po procedurze badania szczelności hel nie wymaga specjalnego przygotowania.

W temperaturze otoczenia hel oczywiście jest w stanie gazowym. Warto zwrócić uwagę na wartość ciepła właściwego, które wynosi w przybliżeniu 5,2 kJ/kg·K. Dla skroplonego helu ta wartość może być nawet dwukrotnie wyższa.

Pierwiastek ten pozyskiwany jest z różnych źródeł. Najbardziej ekonomicznym pod tym względem jest ekstrakcja z gazu ziemnego. Obecnie opłaca się przetwarzać gaz ziemny o zawartości co najmniej 0,1% helu. Niektóre zasoby gazu ziemnego mają jednak zawartość aż 7% tego składnika. Złoża te zostały znalezione m.in.: w Teksasie, Rosji, Polsce, Algierii, Chinach i Kanadzie. Hel pochodzący z tych rezerw gazu ziemnego może być zastosowany do przemysłu. Uważa się,

że globalne zasoby helu (z wyłączeniem USA) wynoszą ok. 15 mld m<sup>3</sup>. Szacuje się, że Stany Zjednoczone są w posiadaniu zasobów rzędu 11 mld m<sup>3</sup>. W Polsce gazowy i skroplony hel o różnym stopniu czystości jest sprzedawany przez PGNiG (Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo). Dla przykładu hel 4.0 oznacza w nomenklaturze przedsiębiorstwa hel gazowy o czystości gwarantowanej minimum 99,99%, zaś kategoria hel 6.0 zapewnia 99,9999%. Dla porównania skroplony pierwiastek musi mieć czystość co najmniej 99,999%. Ciekły hel przewożony jest w zbiornikach o pojemności 100, 250 oraz 500 litrów, które mogą ważyć do 260 kg. PGNiG posiada jedyną na terytorium Unii Europejskiej instalację do pozyskiwania helu.

Przez niedobór helu na rynku międzynarodowym wzrosła jego cena zakupu. Koszty wytworzenia skroplonego helu są znaczne. W cenę trzeba uwzględnić koszty przechowywania w zbiornikach – od 2006 cena He-3 skoczyła od 150 \$ za litr do 5000 \$ za litr. Mimo to zastosowanie jego we współczesnym świecie jest szerokie. Zwłaszcza jeśli wziąć pod uwagę izotopy tego pierwiastka – He-3 oraz He-4. Uzyskanie czystego He-3 jest tym trudniejsze im bardziej roztwór musi być wzbogacony, czyli im większa musi być zawartość tego izotopu. Związane to jest z niezwykle małym rozpowszechnieniem lekkiego izotopu w przyrodzie, o czym świadczą prowadzone eksperymenty na zawartość He-3 w helu. Naturalne gazowe źródła z powietrza i z innych minerałów mają różną zawartość tego izotopu. Dla przykładu molowy (mol to jednostka określająca ilość materii: w jednym molu znajduje się  $6,022 \cdot 10^{23}$  cząstek) stosunek He<sup>3</sup>/He<sup>4</sup>:

- W naturalnych źródłach od  $5 \cdot 10^{-8}$  do  $5 \cdot 10^{-7}$ ,
- W atmosferycznym helu stosunek wynosi  $1,2 \cdot 10^{-6}$ ,
- W helu otrzymywanym z radioaktywnych minerałów ten stosunek jest mniejszy od  $0,3 \cdot 10^{-7}$ .

Mimo, iż jak zostało zaznaczone wcześniej izotop He-3 jest zdecydowanie słabiej rozpowszechniony w naturze, to w technice znajduje szerokie zastosowanie m.in. w:

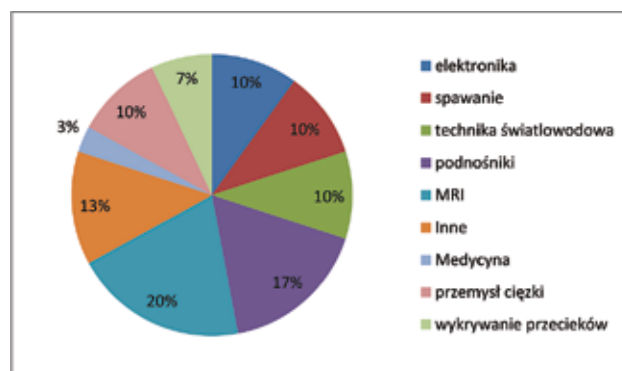
- Bezpieczeństwie narodowym (USA) – monitorowanie zagrożeń radiologicznych w materiałach jądrowych,
- Monitorowaniu materiałów nuklearnych,
- Detekcji neutronów w reaktorach jądrowych,
- W kriogenice do uzyskiwania niskich temperatur,
- Fizyce laserowej,
- Eksperymentalnych badaniach nad fuzją jądrową,
- Przemysłe – ropa i gaz,
- Medycynie – badania lekarskie (obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego) – MRI.

Tab. 2. prezentuje najważniejsze własności helu pod względem wykorzystania w technice. Jak można zauważyć wykorzystanie tego pierwiastka jest różnorodne, począwszy od badań naukowych a skończywszy na komercyjnych gałęziach przemysłu. Hel ma

Tab. 2 Przykładowe własności helu pod względem zastosowania w technice.

Własności helu	Zastosowanie
Temperatura wrzenia niższa od wodoru	Płukanie instalacji i zbiorników przechowujących wodór (instalację rakietowe)
Drugi po wodorze gaz pod względem ciężaru właściwego	Balony, sterowce
Najmniejsza molekula	Wykrywanie nieszczelności
Chemicznie obojętny, nie tworzący trwałych związków	Stosowany w chromatografii gazowej (ustalenie składu chemicznego gazu)
Wysokie ciepło właściwe i współczynnik przewodzenia ciepła	Szybkie chłodzenie włókien światłowodowych

szerokie spektrum zastosowań w medycynie, elektronice, spawaniu (Ryc. 1). Użytkowane są w ten sposób obydwa izotopy helu. Ponadto omawiany pierwiastek stosowany jest do ziębienia nadprzewodników (substancji, które w niskich temperaturach mają pomijalnie mały opór elektryczny). Oczywiście można również wykorzystywać hel w celach rozrywkowych. Przykładem mogą być popularne balony i sterowce. W USA rocznie zużywa się do celów reklamowych i rozrywkowych 20 mln m<sup>3</sup> helu (dane za rok 2012).

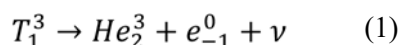


Ryc. 1. Udział poszczególnych gałęzi przemysłu pod względem wykorzystania helu.

Eksploatowana do tej pory w Odolanowie (województwo wielkopolskie) instalacja oczyszczania i skraplania helu pracuje przez 24 godziny od 1977 r. Z tego powodu podjęto decyzję o jej modernizacji. Koszt modernizacji wyniósł blisko 28 mln złotych i zakończyła się w styczniu 2012. Do Odolanowa oprócz helu pozyskiwanego z gazu zaazotowanego

pochodzącego z okolicznych kopalń trafia również sprężony koncentrat helowy z odazotowani gazu w Grodzisku Wielkopolskim.

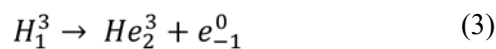
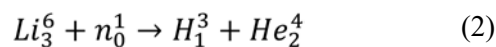
Świat przeżywa niedobór helu-3. Ten rzadki izotop helu ma zastosowanie przede wszystkim w bezpieczeństwie wewnętrznym. Przez wiele lat pozyskiwano He-3 (w reakcjach jądrowych widnieje jako  $He_2^3$ ) z programu nuklearnego (wzór 1), co zaspokajało popyt na ten izotop. Była to wielkość na tyle mała, że USA zgromadziły zapas tego izotopu. Po ataku terrorystycznym z 11 września 2001 r. rząd federalny rozpoczął wdrażanie detektorów neutronów na granicy z USA, aby móc zabezpieczyć się przed przemytem materiałów jądrowych i radiologicznych. Wdrożenie tego programu spowodowało wzrost zapotrzebowania na He-3. Do najpopularniejszych detektorów promieniowania neutronowego należą: licznik helowy ( $He_2^3$ ), licznik litowy ( $Li_3^6$ ) oraz licznik wodorowy. Obecnie uzyskuje się go głównie jako produkt uboczny reakcji jądrowych z użyciem trytu (izotop wodoru często oznaczany jako 3H lub T). Izotop ten wysyła słabe promieniowanie i występuje w niewielkich ilościach w przyrodzie. Końcowymi produktami tego procesu są strumienie elektronów ( $e_{-1}^0$ ) oraz cząstka neutrino ( $\nu$  – cząstka słabo reagująca z materią; neutrino jest zdolne przelecieć przez Słońce nie wchodząc w interakcje z innymi cząstkami):



Przez wiele lat krajowe agencje w wysoko rozwiniętych krajach produkowały tryt na potrzeby głowic nuklearnych. Po rozpadzie trytu materiał w głowicy staje się coraz bardziej zanieczyszczony, z tego powodu co 5 lat poszczególne głowice są oczyszczane z helu-3. Związane to jest z czasem połowicznego rozpadu pierwiastków. Izotop helu może być również uzyskiwany z tzw. ciężkiej wody, w której zasadniczą część stanowi deuter – jeden z trzech izotopów wodoru o liczbie atomowej równej 2 (oznaczany jako  $H_1^2$  lub D). Ciężka woda pozyskiwana jest z reaktorów jądrowych. Ciekawostką na temat ciężkiej wody jest następujący fakt: 28 lutego 1943 r. w fabryce Norsk Hydro (produkcja 4 tys. litrów na rok) w Vemork, w zagarniętej przez Niemców Norwegii grupa norweskich komandosów zniszczyła urządzenia do produkcji ciężkiej wody, która była potrzebna III Rzeszy do prac nad bronią atomową. Niemcy usiłowali zdobyć ciężką wodę już po ataku na Francję 10 maja 1940 r., gdzie w tajemnicy przed nazistami ukryto zbiorniki z tą substancją. Jednak dzięki francuskiemu fizykowi Fredericowi Joliot-Curie

(mąż córki Marii Skłodowskiej-Curie) zapasy ciężkiej wody udało się bezpiecznie przetransportować i wywieźć do Wielkiej Brytanii. Udany sabotaż jednak nie powstrzymał nazistów przed kontynuacją produkcji ciężkiej wody. Do 1943 r. zgromadzili około 16 ton zapasów. Z tego powodu Hitler zdecydował o przeniesieniu dalszej produkcji do Niemiec w celu kontynuowania badań. Plany te jednak nigdy nie zostały zrealizowane. Prawie rok później po sabotażu (20 lutego 1944 r.) przewożący zapasy ciężkiej wody prom SF „Hydro” został zatopiony przez norweskich komandosów na jeziorze Tinnsjo. Akcja ta jest znana pod nazwą „bitwa o ciężką wodę”.

Można też uzyskać obydwa izotopy helu w wyniku bombardowania litu ( $Li_3^6$ ) neutronami ( $n_0^1$ ), które inicjują przemianę jądrową. Proces składa się z dwóch etapów. W pierwszej reakcji (wzór 2) następuje omówiony już rozpad litu. Uzyskane produkty reakcji czyli izotop wodoru ( $H_1^3$ ) oraz hel-4 ( $He_2^4$ ) przechodzą dalsze przemiany jądrowe. Końcowy etap skutkuje rozbięciem izotopu wodoru i powstaniem helu-3 ( $He_2^3$ ) oraz strumienia elektronów (wzór 3).



Tab. 3. prezentuje zestawienie dwóch stabilnych izotopów helu z liczbą neutronów w jądrze 3 i 4. Warto zauważyć, że przemiana cieczy klasycznej w nadpłynną (inaczej nadciekłą) występuje przy obydwu izotopach. Jednakże He-4 osiąga nadciekłość

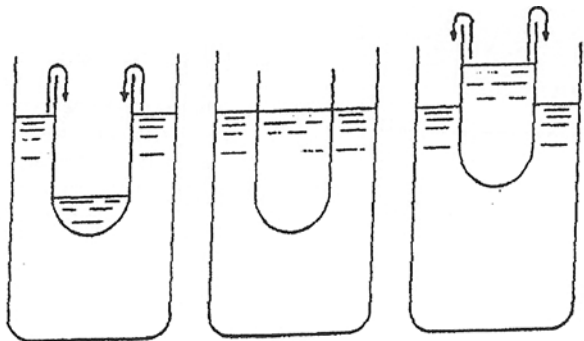
Tab. 3. Porównanie izotopów helu ( $He_2^3$ ) i ( $He_2^4$ ).

Cecha	He-3	He-4
Temperatura wrzenia	3,19 K	4,21 K
Punkt krytyczny	3,32 K	5,20 K
Przejście $\lambda$	0,0025 K	2,1768 K
Zawartość izotopów w helu	0,000137%	99,999863%

przy temperaturze 2,17 K. Ciecz kwantowa (nadciekła) charakteryzuje się kilkoma ciekawymi właściwościami m.in. pomijalnie małym współczynnikiem lepkości (co wiąże się z tzw. oporem przepływu w rurociągu) oraz niezwykle (w porównaniu do innych substancji w tej temperaturze) dużym współczynnikiem ciepła właściwego.

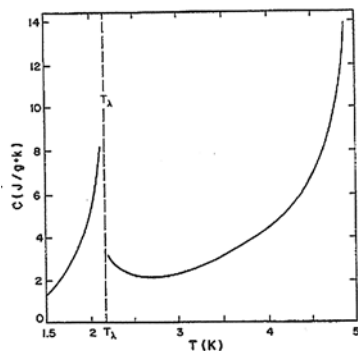
Nadpłynny hel ma bardzo intrygującą cechę zobrazowaną przez ryc. 2. Przypuścimy, że mamy dwa naczynia: jedno włożone w drugie. W obu znajduje się nadciekły hel. Na skutek różnicy ciśnień hel zacznie „wspinać się” po ściankach zewnętrznych do

wewnętrznego zbiornika (lewy rysunek). Gdy poziom cieczy zostanie wyrównany ów proces nie zachodzi (środkowy rysunek), gdy jednak podniesiemy



Ryc. 2 Schemat eksperymentu z nadciekłym heliem. Pierwszy zjawisko zaobserwował Heike Kamerlingh Onnes (1853–1926), interpretował to zjawisko na zasadzie parowania i kondensacji. Dopiero w 1937 r. Rollin i Simon wysunęli wniosek, że takie właściwości helu trzeba tłumaczyć teorią nadciekłości.

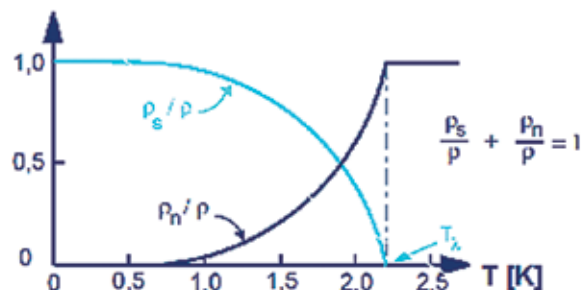
zbiornik wewnętrzny ponad poziom cieczy zbiornika zewnętrznego hel nadciekły znów wypłynie ze zbiornika (prawy rysunek). Nadpłynność uwidacznia się, jak już wspomniano, w temperaturze 2,17 K – dla izotopu He-4 oraz 0,0025 K dla izotopu He-3. Jest to tzw. przemiana  $\lambda$ . Podobnie jak w przypadku procesu zmiany wody w lód podczas chłodzenia, hel przechodzi przemianę z cieczy klasycznej (opisywanej tradycyjnymi wzorami newtonowskimi) w ciecz kwantową, gdzie obowiązuje m.in. zasada nieoznaczoności Heisenberga (nie da się jednocześnie wyznaczyć pędu i położenia cząstki). Zmieniają się wtedy takie parametry fizyczne jak m.in. ciepło właściwe, czy entropia, którą można zdefiniować jako miarę nieuporządkowania układu. Im większa jest wartość entropii tym układ jest bardziej nieodwracalny. Można to zauważyć na ryc. 3. W pobliżu punktu 2,17 K ciepło właściwe helu rośnie asymptotycznie (linia pionowa



Ryc. 3. Zależność ciepła właściwego ( $c$ ) od temperatury ( $T$ ) mierzonej w kelwinach. W tle widoczna temperatura przejścia fazowego  $T_\lambda$ .

$T_\lambda$ ). Można wykazać, że wzrost ten jest proporcjonalny do temperatury w trzeciej potęgze ( $\approx T^3$ ).

Próby wytłumaczenia zjawiska nadciekłości podjął węgierski uczony Laszlo Tisza<sup>1</sup>. Przedstawił on hel nadciekły (nazywany również helem II) jako mieszaninę dwóch płynów (wzór 4): o części normalnej ( $\rho_n$ ) oraz nadciekłej ( $\rho_s$ ) (Ryc. 4). Składowa nadciekła poza lepkością praktycznie równą zero, posiada także zerową entropię. Składowa normalna zaś obdarzona jest obydwoma powyższymi przymiotami. Teoria dwupłynowej cieczy przewiduje także tzw. drugi



Ryc. 4. Model Tiszy gdzie:  $\rho_n$  – gęstość cieczy normalnej,  $\rho_n$  – składowa gęstości nadciekłej.

dźwięk – zmianę temperatury ciekłego helu II, którą można w uproszczeniu porównać do rozchodzącej się fali na jeziorze. Istotną różnicą jest jednak, że jest to fala temperatury. Prędkość propagacji (przemieszczania się) fali osiąga maksimum w temperaturze 1,7 K i wynosi ok. 20,46 m/s. Model ten też pozwala zrozumieć mechanizm efektu fontannowego opisanego poniżej. Konkluzja tej teorii jest następująca: wraz ze spadkiem temperatury frakcja nadciekła ma coraz większą wartość aż do osiągnięcia 100% w zerze absolutnym (0 K).

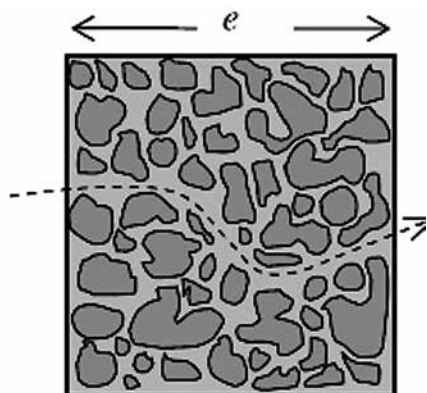
$$\rho_s + \rho_n = \rho \quad (4)$$

W rzeczywistości frakcja nadciekła nie dąży do 100%, a stabilizuje się wokół znacznie mniejszych wartości ( $\approx 10\%$ ). Jeżeli zbiornik z helem II (nadciekłym) zostanie od dołu zamknięty porowatą zatyczką (Ryc. 5) i umieszczony w zbiorniku z helem II, natomiast hel w nim zamknięty zostanie poddany działaniu źródła ciepła, to w wyniku dostarczonej energii składowa nadciekła zostanie zamieniona na składową normalną, ponieważ wzrośnie temperatura. Zamianie tej nie towarzyszy efekt cieplny.

Pojawia się, więc niedomiar składowej nadciekłej, która dopływa przez porowatą zatyczkę (przez

<sup>1</sup> Laszlo Tisza (1907–2009). Model zastosowany przez Tiszę jest bardzo użyteczny przy projektowaniu technicznych wymienników ciepła, jednakże nie tłumaczy dlaczego powstaje nadciekłość oraz czym tak naprawdę to zjawisko jest.

zatyckę nie może przepłynąć składowa normalna ze względu na duże opory przepływu). W zbiorniku pojawia się nadciśnienie powodujące wypływ helu

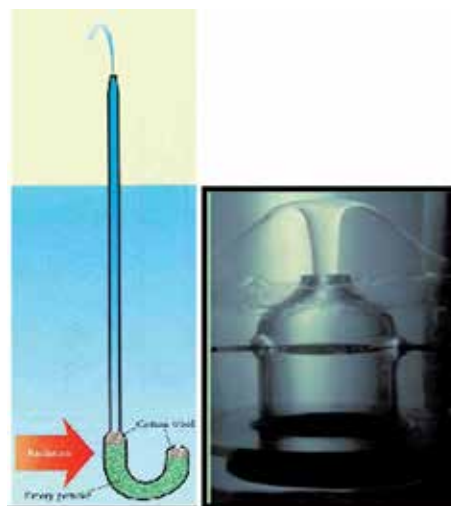


Ryc. 5. Model jednowymiarowy porowatej substancji e- grubość filtra.

przez otwór u góry zbiornika, w sposób podobny do działania niewielkiej fontanny – jest to tak zwany efekt fontanny (Ryc. 6).

Podsumowując kriogenika pozwala spojrzeć inaczej na otaczający świat oraz ukazuje, że w niskich temperaturach czekają nadal wciąż niezbadane i ciekawe zjawiska. Fenomen nadciekłości nie został do końca wyjaśniony. Obecnie trwają badania nad tym efektem. Istnieją inne teorie tłumaczące w sposób bardziej kwantowy omawiane zjawisko. Jest to m.in. teoria Landau wprowadzająca do równań matematycznych obiekty zwane kwazicząstkami – fonony

oraz rotony. Są to cząstki teoretyczne, którym przypisywane są określone własności. Kolejną próbą wytłumaczenia zjawiska jest hipoteza Londona o możliwym powiązaniu kondensacji Bosego-Einsteina



Ryc. 6 Po lewej schemat ideowy efektu fontannowego, po prawej wizualizacja.

z nadciekłością helu. Kondensat Bosego-Einsteina dotyczy zwyrodniałego gazu, czyli substancji gazowej o właściwościach silnie odbiegających od gazu doskonałego na skutek istnienia oddziaływań o naturze kwantowej między cząstkami gazu. Najbliższe lata z pewnością dostarczą kolejnych eksperymentów, które przybliżą naukowców do pełnego opisanie zjawiska nadpłynności helu.

Mgr inż. Jakub Niechciał, absolwent Politechniki Wrocławskiej, wydziału Mechaniczno-Energetycznego, specjalność Inżynieria Ciepła i Procesowa oraz Energetyka Odnawialna. Obecnie doktorant w Zakładzie Automatyki i Kriogeniki na wydziale Mechaniczno-Energetycznym, zainteresowania: kriogenika, energetyka termojądrowa i jądrowa, fizyka kwantowa, zjawisko nadciekłości helu. E-mail: jakubniechcial@pwr.wroc.pl.

## DŁACZEGO STARZEJEMY SIĘ I UMIERAMY?

*Adam Łomnicki (Kraków)*

### Soma i linia rozrodcza

Wszystko wskazuje na to, że organizmy o bardziej skomplikowanej budowie ciała, takie jak wszystkie kręgowce lub stawonogi nie mogą rozmnażać się z jednej losowo wybranej komórki ciała, ale ze specjalnych komórek pochodzących z linii rozrodczej. Można powiedzieć, że bakterie są potencjalnie nieśmiertelne, bo przy podziale na dwa różne osobniki mają tę samą szansę przeżycia do następnego podziału. Podobnie potencjalnie nieśmiertelne są organizmy rozmnażające się wegetatywnie przez podział lub

przez pączkowanie, tak jak stulbie słodkowodne i rośliny rozmnażające się przez klonowanie.

Dla zrozumienia przyczyn podziału organizmu na somę i linię rozrodczą trzeba mieć na uwadze dwa zjawiska:

1. Silne zróżnicowanie epigenetyczne komórek u organizmów o skomplikowanej budowie ciała, tak, że tylko komórki rozrodcze przypominają komórki macierzyste.
2. Konieczność lepszej ochrony komórek rozrodczych przed losowymi zmianami w DNA przy podziałach.