

В. Л. Бондаренко, Н. П. Лосяков,
Ю. М. Симоненко, О. В. Дьяченко,
Т. В. Дьяченко

МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Рассмотрены промышленные и лабораторные методы приготовления газовых смесей. Показаны преимущества и недостатки объемных и поточных смесителей. Даны примеры расчета числа компонентов при получении смесей манометрическим и гравиметрическим методами. Созданы системы для приготовления смесей в виде криогенных жидкостей. Названы сферы рационального использования рассмотренных смесительных устройств.

E-mail: ysim1@yandex.ru; nadia@iceblick.com

Ключевые слова: газовые смеси, инертные газы, системы получения смесей.

Неон, гелий и тяжелые редкие газы имеют ряд уникальных свойств, и их введение в состав защитных, лазерных и дыхательных смесей позволяет получить ощутимый положительный эффект [1]. Растущие объемы потребления смесей и многообразие их составов обусловили появление множества смесительных устройств. Однако не все они пригодны для получения газовых сред, в состав которых входят относительно дорогие компоненты. В настоящей работе рассмотрены основные методы приготовления комбинированных веществ с заданной концентрацией компонентов, в том числе редких газов и их стабильных изотопов.

Важнейшим предназначением искусственно приготовленных смесей является создание защитной среды (рис. 1). Эта функция позволила внедрить в пищевую отрасль герметичные упаковки с модифицированными газовыми составами. В отличие от вакуумного хранения инертные среды позволяют сберечь натуральные качества продукта и сохранить его форму. В осветительных приборах используют смеси на основе тяжелых инертных газов (Ar, Kr и Xe). Исключая взаимодействие раскаленных нитей с кислородом и снижая тепловые потери, можно повысить мощность и продлить срок службы специальных ламп накаливания.

Современные технологии электродуговой сварки базируются на применении многокомпонентных смесей на основе аргона, диоксида углерода, гелия и других промышленных газов. Это позволило повысить качество и производительность сварочных работ и уменьшить трудоемкость обработки области сварного шва. Защитные профессии смесей востребованы также при пайке, плавлении и горячей обработке металлов в электронике и прецизионном машиностроении.

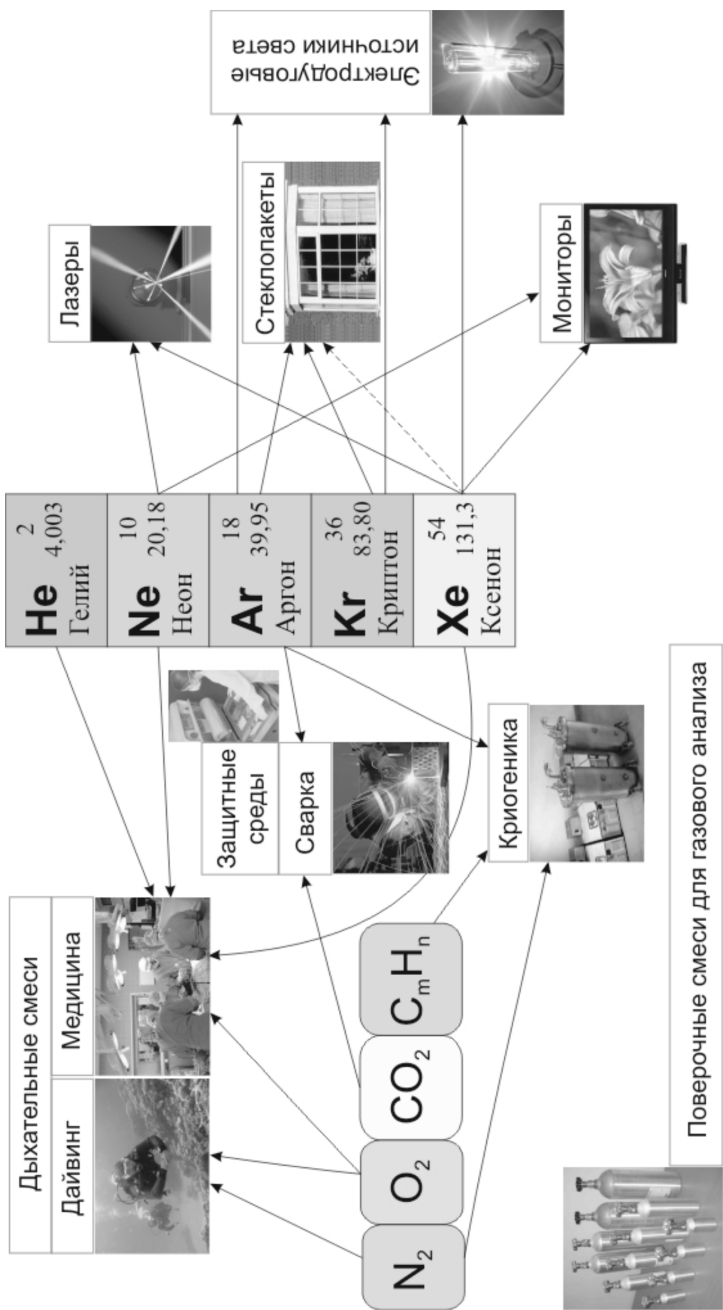


Рис. 1. Некоторые области применения газовых смесей на основе инертных газов

Перспективная область применения газовых смесей — эксимерные лазеры (табл. 1 и 2). Эти приборы являются мощнейшими источниками ультрафиолетового излучения и применяются во многих современных технологиях. Активное тело таких лазеров — многокомпонентная газовая среда на основе галогенов, а также He, Ne, Ar, Kr и Xe. Ксенон в сочетании с другими инертными газами используется также для наполнения ячеек плоских мониторов. Управляемый холодный разряд вызывает в ячейках-пикселях ионизацию и свечение газа, называемое “холодная плазма” (что отразилось в названии телевизионных экранов).

Таблица 1

Лазерные смеси

Диоксид углерода–азот
Диоксид углерода–азот–гелий
Гелий (< 40 %)–азот–диоксид углерода
He + CO + CO ₂ + Xe + O ₂

Таблица 2

Смеси для эксимерных лазеров

Аргон–гелий–неон (буфер)
Фтор–аргон–гелий (VISX)
Фтор–аргон–гелий–неон
Фтор–криптон–неон

Кислород в сочетании с инертными газами используется в лечебной практике, диагностике и анестезии. Например, кислородно-гелиевая смесь (гелиокс) необходима при лечении дыхательной недостаточности. Ксенон в составе смесей с кислородом применяется для диагностики мышечного кровотока, состояния легких; в компьютерной томографии; для лечения неврозов и посттравматических синдромов. Уникальные свойства стабильных изотопов гелия-3, неона-21 и ксенона-129 позволяют рассчитывать на их использование в качестве инструмента визуализации в системах ядерного магнитного резонанса для диагностики легочной микроструктуры.

Гипербарические дыхательные смеси формируются преимущественно на основе гелия и кислорода. Такие среды необходимы для обеспечения глубоководных погружений в автономном снаряжении и кессонных аппаратах. При этом по мере возрастания давления объемная доля кислорода в газе снижается до нескольких процентов (рис. 2).

Эталонные (поверочные) газовые смеси используются для метрологического обеспечения газоаналитических средств, которые неотъемлемы во многих технологических процессах. Достоверная информация о компонентном составе потоков и стационарных газовых объемов — это залог эффективности и безопасности производств.

Названные примеры охватывают далеко не всю сферу применения комбинированных газовых продуктов, которые также востребованы

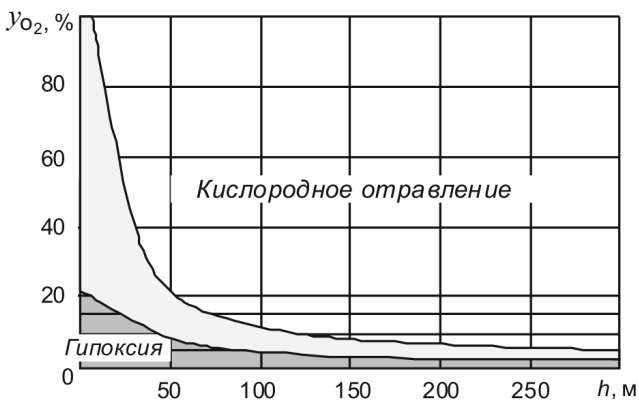


Рис. 2. Состав дыхательной смеси He-O₂ в зависимости от глубины погружения в строительстве, холодильной технике, энергетике и ряде других отраслей.

Дозаторы непрерывного действия. Для получения двух- и многокомпонентных потоков с расходом десятки и сотни кубических метров в час нашли распространение смесительные устройства, в которых концентрации отдельных веществ назначаются величиной гидравлического сопротивления соответствующих каналов. Расход газа через калиброванное отверстие однозначно определяется свойствами вещества и давлениями [1]. Условные обозначения и пример расчета сечения сопла для аргона приведены на рис. 3 и в табл. 3.

Как следует из табл. 3, для одного и того же начального давления расчет сечения дозирующего отверстия F по формулам (5) и (7) дает близкие результаты. Проведем анализ этого факта для других газов. Результаты вычислений для условий, идентичных табл. 3, представлены в табл. 4.

Соотношения (5) и (7) справедливы для идеальных газов. Они применимы для большинства веществ, так как в поточных дозаторах обычно используются весьма умеренные давления. При температуре окружающей среды и $p < 1$ МПа, отклонения плотности от закономерностей идеального газа едва различимы. Названные отклонения начинают проявляться только в криптоне, ксеноне и двуокиси углерода. Для повышения точности расчета дозаторов Kr, Xe и CO₂ комплекс

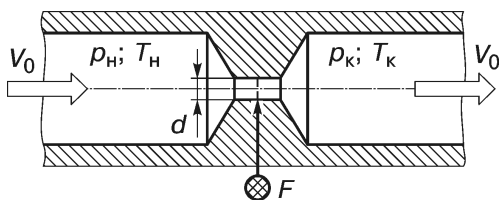


Рис. 3. К расчету расходных характеристик сопла поточного смесителя (см. табл. 3)

Расчетные формулы для определения сечения дозатора F при истечении аргона с расходом $V_0 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$ [2, 3] (расход приведен к условиям $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$ и $T_0 = 293 \text{ К}$)

Параметр, обозначение, размерность	№формулы	Численное значение
1. Исходные данные, характеристики газа и режима истечения		
1.1. Атомная масса аргона M , кг/кмоль		39,95
1.2. Удельная газовая постоянная аргона, $\bar{R} = \frac{R_0}{M} = \frac{8314}{M} \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$	(1)	208
1.3. Массовый расход аргона $G = \frac{10^6 \cdot p_0 \cdot V_0}{3600 \cdot T_0 \cdot \bar{R}} = 0,0948 \cdot \frac{V_0}{\bar{R}} \text{ кг/с}$	(2)	0,046
1.4. Показатель адиабаты k (см. Примечание)		
1.5. Критическое отношение давлений $\varepsilon_{\text{кр}} = \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}}$	(3)	2,06
1.6. Параметры потока перед сужением канала	Начальное давление p_n , МПа (абс.)	1,0
	Температура потока на входе T_n , К	285
2. Закрытое отношение давлений, $\varepsilon > \varepsilon_{\text{кр}}$ (давление за соплом p_k не влияет на взаимосвязь $V_0 - F$)		
2.1. Давление после сопла p_k , МПа (абс.)		0,4
2.2. Располагаемое отношение давлений $\varepsilon = p_n/p_k$	(4)	2,5 (> 2,06)
2.3. Сечение, требуемое для протекания заданного расхода V_0 , $F = \frac{\sqrt{\bar{R}T_n}}{p_n} \times \frac{G}{\sqrt{\frac{2k}{k+1} \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{2}{k-1}}}}$ мм ²	(5)	$\frac{\sqrt{59280}}{1,0} \times \frac{0,046}{\sqrt{1,254 \cdot (0,746)^{2,94}}} = 15,4$
2.4. Диаметр канала $d = \sqrt{\frac{4}{\pi} F}$ мм	(6)	4,4
3. Докритическое отношение давлений $\varepsilon < \varepsilon_{\text{кр}}$ (давление за соплом p_k оказывает влияние на взаимосвязь $V_0 - F$)		
3.1. Давление после сопла p_k , МПа (абс.)		0,625
3.2. Располагаемое отношение давлений $\varepsilon = p_n/p_k$	(4)	1,6 (< 2,06)
3.3. Сечение, требуемое для протекания заданного расхода V_0 , $F = \frac{\sqrt{\bar{R}T_n}}{p_n} \times \frac{G}{\sqrt{\frac{2k}{(k-1)} \left[\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\frac{k+1}{k}} \right]}}$ мм ²	(7)	$\frac{243 \times 0,046}{\sqrt{4,94 \cdot \left[(0,625)^{1,19} - (0,625)^{1,6} \right]}} = 16,1$
3.4. Диаметр канала $d = \sqrt{\frac{4}{\pi} F}$ мм	(6)	4,5

П р и м е ч а н и е. Показатель адиабаты для одноатомных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) $k_1 = 1,67 \dots 1,68$; для двухатомных ($\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2$) $k_2 = 1,4 \dots 1,41$; для многоатомных ($\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{NH}_3$) $k_n = 1,31 \dots 1,32$ [2].

Сечение проточной части дозаторов F для различных газов при условиях, соответствующих табл. 3 ($p_n = 1,0$ МПа; $T_n = 285$ К; $V_0 = 100$ м³/ч)

Параметр, размерность, формула	Гелий	Неон	Азот	Криптон	Ксенон	Двуокись углерода
Сечение по формуле (5) для $p_k = 0,4$ МПа, мм	4,9	11	13,8	22,3	28,3	17,7
Сечение по формуле (7) для $p_k = 0,625$ МПа, мм	5,1	11,5	14	23,2	29,4	18
Погрешность вычислений по (5) и (7), обусловленная сжимаемостью газов, %	-0,27	-0,23	0,14	2,1	2,8	3

$\left\langle \frac{\sqrt{RT_n}}{p_n} \right\rangle$ в (5) и (7) предпочтительно заменить на $\left\langle \frac{1}{\sqrt{\rho_n p_n}} \right\rangle$. При

этом плотность ρ_n определяется по справочным данным для данного вещества при p_n и T_n . Влияние сжимаемости на точность вычисления размеров сопла наглядно показано в последней строке табл. 4.

Схема простейшего устройства динамического приготовления двухкомпонентной смеси показана на рис.4,а. Как следует из табл. 3, важнейшим фактором, во многом обеспечивающим точность концентрации на выходе, является стабильность режимных параметров для каждого компонента “1” и “2” смеси (T_n , p'_n и p''_n). Поэтому весь комплекс арматуры, так или иначе, направлен на выполнение этой задачи. На участке дозирования компонентов (Д1, Д2 и Н2) поддерживается стабильное давление в каждом канале при помощи входных редукторов Рп1 и Рп2 типа “после себя”. Для защиты этих регуляторов предусмотрены фильтры Ф1 и Ф2.

На рис. 4 введены следующие обозначения: Ф1, Ф2 – фильтры, Рп1, Рп2, Рп12 – типовые редукторы; Т – стабилизатор температуры; Д1, Д2 – дозирующие элементы постоянного сечения; Н2 – дозирующий вентиль компонента “2”; Р – ресивер; Рд12 – регулятор давления смеси типа “до себя” [1]; ПI–ПIV – потребители; К – компрессор высокого давления; РБ – баллонная рампа; КТ – компаратор на основе детектора по теплопроводности; У1, У2 – преобразователи и усилители сигнала; С1 и С2 – управляющая арматура.

Различие свойств и параметров компонентов приведет к изменению температур потоков после их дросселирования Рп1 и Рп2. Для выравнивания температур перед дозирующими элементами Д1 и Д2 расположен стабилизатор Т. Колебания давления в выходном канале также могут привести к нарушению баланса системы и ручной подстройке концентрации с помощью Н2. Этот недостаток компенсируется мембранным регулятором давления Рд12 типа “до себя” и

В случае повышенных требований к составу продукта практикуется непрерывный контроль качества. Для этого незначительная часть готового продукта отбирается и проходит через одну из веток компаратора К (рис. 4, б). Во второе плечо прибора, например сравнивающего теплопроводности потоков, подается поверочная смесь из баллона ПГС. При отклонении свойств смеси от эталона мостовая схема компаратора генерирует соответствующий сигнал, который усиливается в блоках У1 (У2) и приводит к срабатыванию клапанов С1 или С2, байпасирующих потоки компонентов. Степень воздействия контура автоматического управления составом и частота срабатывания назначается вентилями Ч1 и Ч2.

Ведущими производителями техники для динамического приготовления газовых смесей являются немецкая компания WITT и американская Thermo Instrument Corporation. Некоторые типы продукции показаны на рис. 5, а расходные характеристики смесителей — на рис. 6.

Методы смешения в замкнутом объеме. Смешение газов в баллонах гарантирует высокое качество получаемой смеси. Однако из-за периодичности процессов наполнения, перемешивания и анализа состава такая операция малопроизводительна.

Гравиметрический метод (рис. 7, а) основан на взвешивании баллона после добавления каждого вещества [4]. Для повышения точности практикуют метод многократного разбавления. Процедура нескольких последовательных разбавлений особенно необходима при низких (менее 1 %) концентрациях целевых компонентов. При условии использования высокоточных электронных весов и чистых исходных компонентов массовый метод позволяет обеспечить точность состава 0,5 %.

Манометрический способ базируется на контроле давления в смесительной камере с известным гидравлическим объемом [5]. В эту

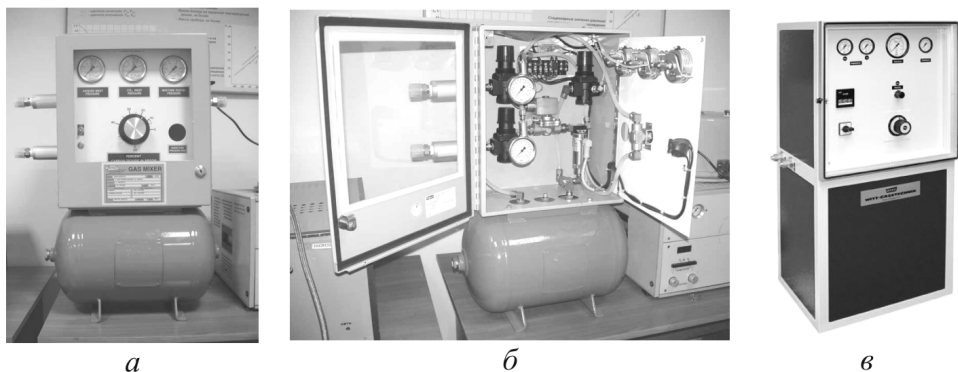


Рис. 5. Внешний вид (а) и устройство (б) поточного смесителя марки 8500CA50X2100 производства фирмы Thermo Instrument Corporation (США); смеситель марки MG 200-2МЕ / 3МЕ (в), произведенный фирмой WITT-Gasetechnik (Германия)

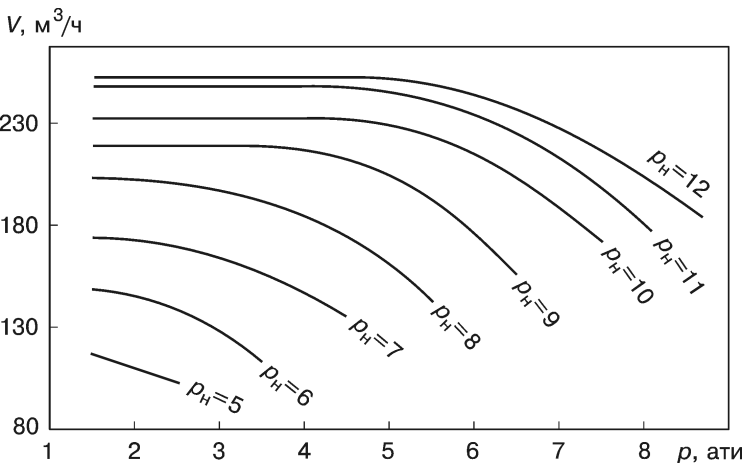


Рис. 6. Производительность по воздуху смесителей производства фирмы WITT марки MG 200-2ME / 3ME для различных давлений на выходе при давлениях газа на входе $p_H = 5 \dots 12$ атм (обозначения p_H и p_K соответствуют рис. 3)

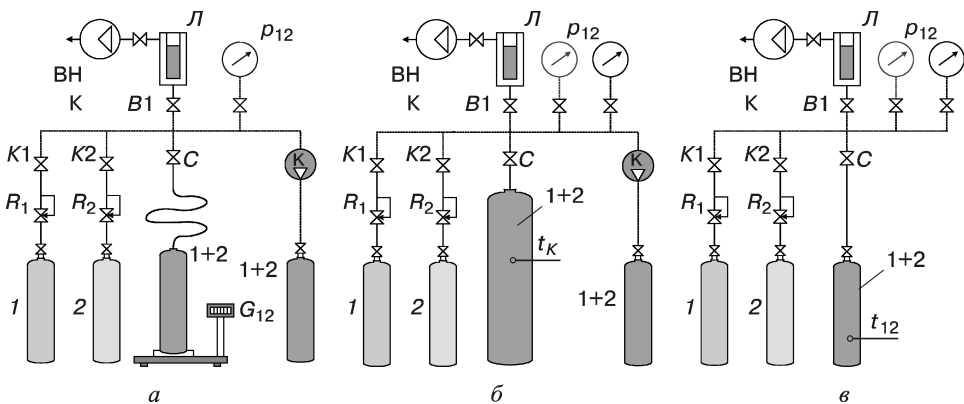


Рис. 7. Схемы стендов для весового (а) и манометрического (б и в) методов получения смесей

емкость последовательно вводятся порции газообразных компонентов. Для уменьшения влияния сжимаемости давление процесса ограничивают несколькими атмосферами. Готовую смесь перекачивают из смесителя в баллон и повторяют процедуру до получения заданного количества продукта (рис. 7, б).

Работа при низких давлениях смесительной камеры не гарантирует высокой точности. Из-за “реальности” компонентов и влияния объемов арматуры и приборов погрешность однократного смешения по давлению может достигать 5%. Необходимость последующей коррекции, длительные периоды стабилизации температуры и вероятность попадания в смесь побочных примесей при использовании компрессора превращает данный метод в малопродуктивную и ненадежную процедуру.

При достаточном располагаемом давлении исходных компонентов существует возможность получать целевые вещества непосредственно в продукционном баллоне [3]. Такой способ пригоден для смесей, образованных из нескольких чистых газов, если концентрация отдельных компонентов $y_i \geq 1\%$. Предполагается, что на каждое из названных веществ имеются справочные данные о физических свойствах. Алгоритм приготовления смеси показан в табл. 5 на примере получения искусственного воздуха. Данный продукт выбран для наглядности и в силу доступности свойств смеси, необходимых для оценки точности расчетного метода.

На начальном этапе (строки 2.2–2.4, см. табл. 5), как и в случае гравиметрического смешения чистых веществ, определяется масса каждого компонента m_i . Эти значения для заданного количества продукта m_{Σ} вычисляются через объемные (y_i) и массовые (c_i) концентрации по известным соотношениям [1]. Далее (строки 3.1–3.4) рассчитываются давления компонентов, при которых манометрическим методом обеспечивается заданная концентрация.

Описанный метод апробирован при получении смеси ^{20}Ne – ^{22}Ne с заданным изотопным соотношением. В большинстве случаев требуемый результат достигался после одного корректирующего шага, который планировался на основании контроля изотопного состава. Достоинством рассмотренного способа является исключительно экономное расходование ценных продуктов, например изотопов редких газов.

В некоторых случаях в качестве исходных веществ для приготовления смеси оператор вынужден использовать не чистые компоненты, а составные вещества, каждое из которых уже является своего рода смесью. Методика смешения таких продуктов представлена в ГОСТ Р ИСО 6142–2008 (РФ) [4].

На рис. 7, в показаны схемы стенов для приготовления смесей в замкнутом объеме, а на рис. 8 — оборудование, используемое для образования смесей манометрическим методом.

Получение и хранение смесей в жидком виде. Методы, основанные на фазовом равновесии компонентов, позволяют получать значительные количества преимущественно бинарных смесей (рис. 9) [7, 8]. Для реализации данного способа требуются специальные аппараты, снабженные теплоизоляцией и контуром стабилизации температуры (рис. 10). Состав смеси задается давлением и температурой фаз [9]. Полученный раствор отбирается из емкости преимущественно в виде жидкости и газифицируется. Недостатком процесса является весьма ограниченный диапазон возможных концентраций, так как в получаемых смесях преобладает высококипящий компонент.

Последовательность приготовления трехкомпонентной смеси повышенного давления при $T = 290$ К

Компоненты \Rightarrow	Азот	Кислород	Аргон	Смесь
1. Исходные данные				
1.1. Гидравлический объем смесительного баллона, V_{Σ} , м ³				0,05
1.2. Заданное количество готовой смеси, m_{Σ} , кг				6
1.3. Плотность смеси, $\rho_{\Sigma} = m_{\Sigma}/V_{\Sigma}$, кг/м ³				120
1.4. Требуемая объемная концентрация смеси, y_i , %	78,11	20,96	0,93	100
2. Определение массы компонентов (гравиметрический метод)				
2.1. Молекулярная масса компонентов, μ_i , кг/кмоль	28,01	32	39,95	28,96
2.2. Кажущаяся молекулярная масса смеси, $\mu_{\Sigma} = y_{N_2}\mu_{N_2} + y_{O_2}\mu_{O_2} + y_{Ar}\mu_{Ar}$, кг/кмоль				
2.3. Массовая концентрация компонентов, $c_i = \frac{y_i\mu_i}{\mu_{\Sigma}}$, %	75,56	23,16	1,28	100
2.4. Масса компонентов в составе смеси, $m_i = y_i m_{\Sigma}$, кг	4,533	1,390	0,077	6,0
3. Вычисление давлений компонентов (манометрический метод)				
3.1. Плотность компонентов, ρ_i , (при условии, что каждый из них помещается в баллоне отдельно V_{Σ}), кг/м ³	90,67	27,79	1,54	
3.2. Давление компонентов согласно справочным данным для чистых веществ при ρ_i и $T = 290$ К, p_i , бар	77,589	20,639	0,929	
3.3. Расчетное давление смеси, $p_{\Sigma} = p_{N_2} + p_{O_2} + p_{Ar}$, бар				99,157
3.4. Последовательность подъема давления в смесительном баллоне, бар	Аргон			I – 0,929
	Кислород + Аргон (20,639 + 0,929)			II – 21,568
	Азот + Кислород + Аргон (77,589 + 20,639 + 0,929)			III – 99,157

Проверка: фактическая плотность воздуха по справочным данным для расчетного давления $p_{\Sigma} = 99,157$ бар и $T = 290$ К составляет $\rho_{\Sigma}^* = 120,85$ кг/м³ [6]. Отклонение от плотности ρ_{Σ} (см. п. 1.3) составляет 0,71 %.

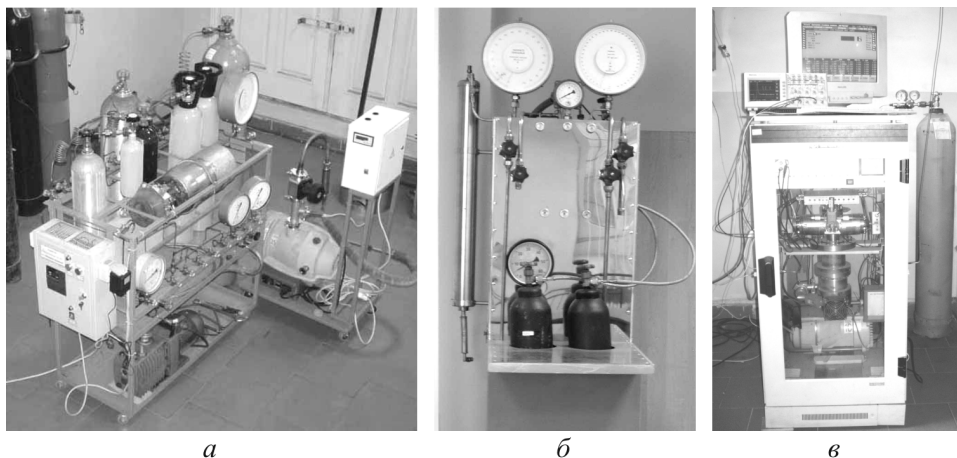


Рис. 8. Отдельные блоки смесителя для получения неона с заданным изотопным соотношением манометрическим методом:

а — компрессорный вариант (см. рис. 4, *б*); *б* — вариант прямого смешения; *в* — масс-спектрометр ЭМГ-20-1, используемый для контроля изотопного состава

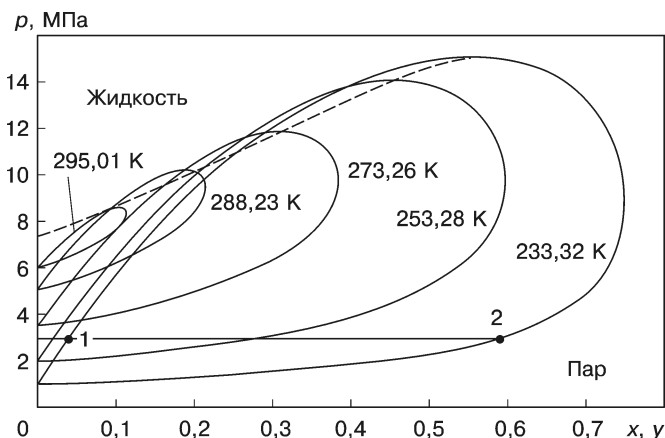
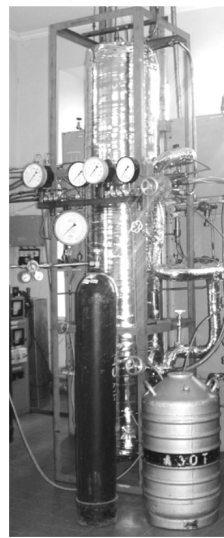
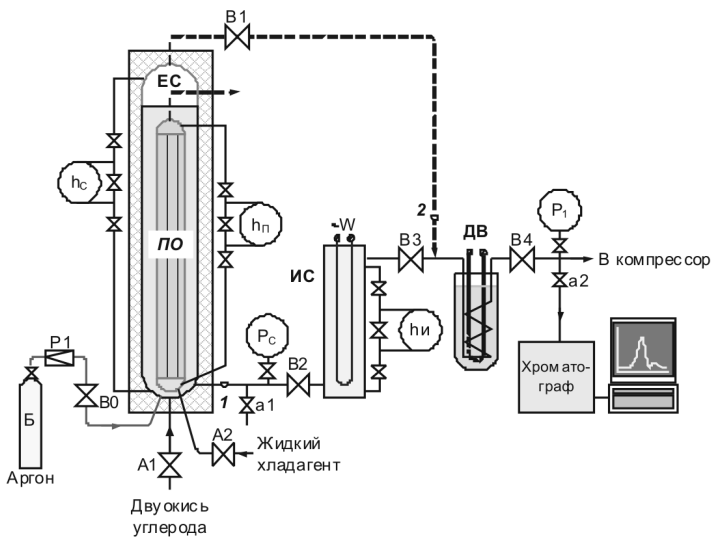


Рис. 9. Изотермы равновесия жидкость–пар для смеси аргон–диоксид углерода

В случае когда требуется приготовить смесь со значительной долей низкокипящего вещества, отбор ведется из газовой фазы при непрерывной подпитке низкокипящим компонентом из баллона Б (см. рис. 10). При этом для получения состава, близкого к равновесному, названная подпитка проводится путем барботажа сквозь слой жидкости. В свою очередь, для обеспечения длительной работы необходимо иметь запас жидкого высококипящего вещества для пополнения смесителя ЕС.

Все названные методы смесеобразования используются в лабораторной и производственной практике ООО “Айсблик”. Предприятие располагает библиотекой эталонных газовых смесей и уникальными приборами для анализа газового и изотопного состава. Создание ком-



а

б

Рис. 10. Схема (а) и внешний вид (б) установки для приготовления и хранения смеси в жидком виде [9] (на примере $\text{Ar}-\text{CO}_2$):

ЕС — аппарат для приготовления смеси в жидком виде; ПО — переохладитель; ИС — испаритель; ДВ — догреватель; h_c , h_n , h_i — указатели уровня жидкости; P_c , P_1 — манометры; A1, A2, B0–B4 — запорная арматура

плекса оборудования для приготовления комбинированных газовых продуктов позволило расширить число потребителей редких газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко В. Л., Симоненко Ю. М. Криогенные технологии извлечения редких газов. – Одесса: ПО “Изд. центр”, 2009. – 232 с.
2. Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е. Техническая термодинамика: Учебник для вузов. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 416 с.
3. Вукалович М. П., Новиков И. М. Техническая термодинамика. – М.: Энергия, 1968. – 496 с.
4. ГОСТ Р ИСО 6142–2008. Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод. – 30 с.
5. ГОСТ Р ИСО 6144–2008. Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Статический объемный метод. – 23 с.
6. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. – М.: Наука, 1966. – 375 с.
7. Isothermal P, x, y data for the argon+carbon dioxide system at six temperatures from 233.32 to 299.21 K and pressures up to 14 MPa / C. Coquelet, A. Valtz, F. Dieu et al. // Fluid phase equilibria, 2008. – 273. – P. 38–43.
8. Wei Y. S., Sadus R. J. Vapour-liquid and liquid-liquid phase equilibria of binary mixtures containing helium: comparison of experimental with predictions using equations of state // Fluid phase equilibria, 1996. – 122. – P. 1–15.
9. Альтернативные технологии получения концентратов редких газов / В.Л. Бондаренко, Н.П. Лосяков, Т.В. Дьяченко и др. // Технические газы. – 2011. – № 1. – С. 42–52.

Статья поступила в редакцию 27.06.2012