

И. А. Архаров, С. Н. Пуртов,
Е. С. Навасардян

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ НЕОН-ГЕЛИЙ

В криогенной технике при решении ряда задач, связанных с расчетом схем рабочих циклов и проектированием теплообменных аппаратов, необходимы данные о термодинамических свойствах бинарной смеси неон-гелий в широких диапазонах температуры и давления. Экспериментальные исследования свойств весьма ограничены и не дают полной информации. Приведены аналитические зависимости, позволяющие определять концентрации гелия в жидкости и паре с погрешностью 1,5...3% (в сравнении с имеющимися экспериментальными данными).

E-mail: navasard@mail.ru

Ключевые слова: *разделение газов, извлечение неона из воздуха, разделение воздуха, расчет свойств газовых смесей.*

При извлечении неона из атмосферного воздуха исходная газовая смесь содержит все низкокипящие компоненты — неон, водород и гелий. Поскольку водород в отличие от гелия и неона не является инертным газом, то очистка успешно проводится при температурах $+400 \dots +600 \text{ }^\circ\text{C}$ методом каталитического выжигания (оксигенации). Возможна также низкотемпературная очистка от водорода, но в большинстве случаев это связано с дополнительными энергозатратами и повышением требований безопасности к криогенным установкам. Поэтому в криогенной технике наибольший практический интерес представляют свойства бинарной смеси неон-гелий. Для расчета параметров процессов и установок разделения неонгелиевой смеси необходимо наличие информации о свойствах в широких диапазонах температуры и давления. Экспериментальные исследования свойств весьма ограничены и не дают полной информации. В работе [1] предпринята попытка получить уравнение состояния бинарной смеси методами математического моделирования. За основу были взяты экспериментальные данные по фазовому равновесию [2, 3]. При таком подходе, наибольшие трудности представляет расчет в двухфазной области (жидкость-пар, пар-твердое тело), так как поведение смеси в двухфазной области существенно сложнее, чем поведение чистого вещества. Диапазон параметров — давление от 2,8 до 200 атм, температура от 24,71 до 41,9 К. Аналитические зависимости для определения концентраций в жидкой и паровой фазах получены при $T \leq 29,91 \text{ К}$.

Для жидкости значение концентрации гелия предлагается определять как

$$x_1 = a(P - P_s),$$

где $a = 0,000019183T^2 - 0,00092103T + 0,0113957$.

Максимальное отклонение от экспериментальных данных для изотермы $T = 26,95$ К составляет 1,25 %, а для всех остальных изотерм не превышает 0,44 %.

Значения концентрации гелия в паре при $T < 29,91$ К определяются по формуле

$$y_2 = 1 - y_1 = (\alpha_1 + 1) \frac{p_s}{p},$$

где $\alpha_1 = \alpha(p - p_s) + b(p - p_s)^2$, $a = 0,00002920T^3 - 0,01364T^2 + 0,04261T + 0,3373$; $b = -0,000003205T^3 + 0,0002775T^2 + 0,078202$.

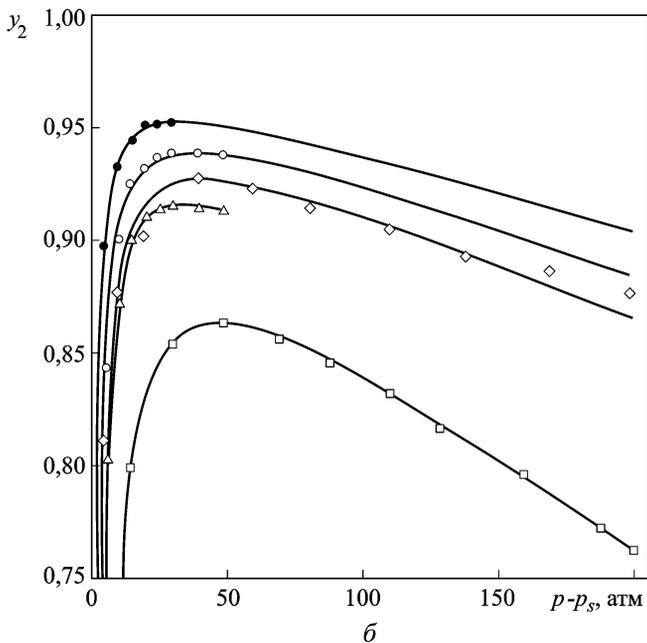
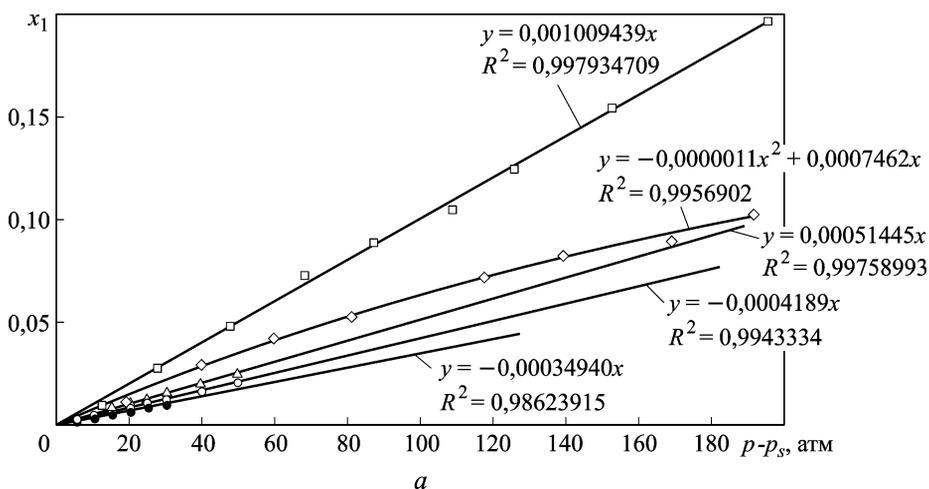


Рис. 1. Сравнение расчетных и экспериментальных концентраций гелия в жидкости (а) и паре (б) при $T \leq 29,91$ К: ● — 24,71 К; ○ — 26 К; ◇ — 26,95 К; △ — 27,03 К; □ — 29,91 К

Максимальное отклонение экспериментальных данных от расчета для пара наблюдается при $T = 27,03$ К и $T = 26,95$ К и составляет $\Delta y_{1 \max} = 1,48\%$ и $\left(\frac{\Delta y_1}{y_1}\right)_{\max} = 2,52\%$ соответственно.

На рис. 1 приведено сравнение аналитических зависимостей $x_1(p, T)$ и $y_2(p, T)$ с экспериментальными данными [2, 3]. Значения концентраций при $T > 29,91$ К определяются по программе, которая по заданным параметрам смеси p, T, y с помощью зависимостей $T_{кр} = T_{кр}(p)$ определяет критическую температуру смеси. Если $T < T_{кр}$, то значения концентраций x_1 и y_1 в жидкой и паровой фазах определяются посредством интерполяции между ближайшими изотермами, а в области вблизи критической точки — интерполяцией между значением y на критической кривой и ближайшей изотермой.

Фазовое равновесие системы твердый неон–гелий было исследовано экспериментально в работах [4–6]. При этом измерялись концентрации неона в газообразном гелии, так как обычно [7] при исследовании фазового равновесия считают, что растворимость летучего компонента в твердом веществе отсутствует, что является достаточно грубым допущением. На рис. 2 приведены зависимости равновесных концентраций неона в газообразном гелии над твердым неоном при различных температурах и давлениях по данным [4–6]. Гелий содержится в твердом неооне в виде заземленных молекул, находящихся в дефектах кристаллической решетки и адсорбированных на поверхности. Некоторые данные по адсорбции гелия на поверхности твердого неона при $T = 4,2$ К приведены в работе [8]. Показано, что количество адсорбированного гелия эквивалентно двум-трем монослоям.

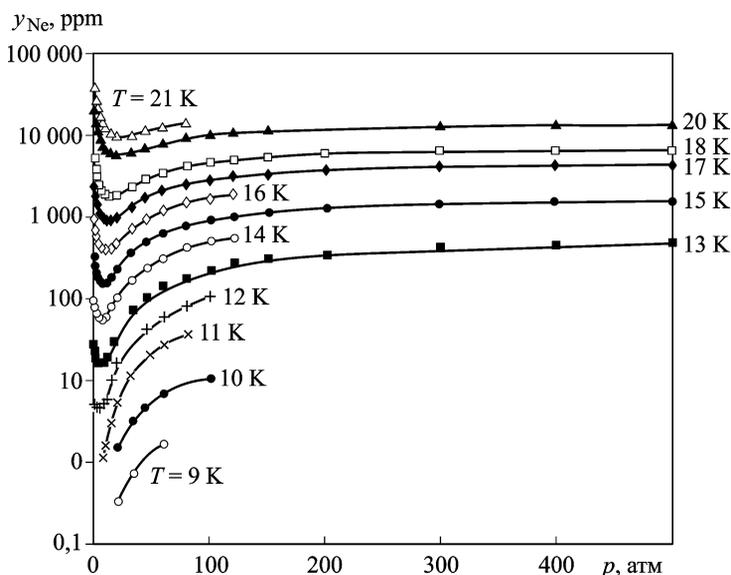


Рис. 2. Зависимость растворимости твердого неона в гелии от давления при различных температурах

Исходя из анализа имеющейся в литературе информации по фазовому равновесию смеси неон–гелий, можно сделать следующие выводы:

- отсутствуют экспериментальные данные по фазовому равновесию пар–жидкость неонгелиевой смеси в диапазоне низких давлений;
- практически отсутствуют экспериментальные данные по остаточному содержанию гелия в твердом неоне;
- для паровой области в диапазоне высоких давлений для температур выше 10 К недостаточно данных о содержании неона в гелии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П у р т о в С. Н. Моделирование неоновых и неонгелиевых криогенных установок: Дис. . . . канд. техн. наук. – М., 2002. – 176 с.
2. К н о г н М. Vapour-liquid equilibria of the neon-helium system // Cryogenics. – 1967. – No. 3. Vol. 7. – P. 177.
3. Н е с к С. К., В а г г і с к Р. L. Liquid-vapor equilibria of the neon-helium system/ Advances in Cryogenics. – 1967. – Vol. 12. – P. 714–718.
4. И о м т е в М. Б., Д о р о ш е н к о А. И., К у ш н е р Л. С., С а р о в Х. -М. А., К а л и н и ч е н к о Л. Т. Растворимость твердого неона в газообразном гелии // Журнал физической химии. – 1977. – № 6 (51). – С. 1373–1376.
5. Р а с т в о р и м о с т ь твердого неона в газообразном гелии при давлениях до 500 атм. / М.Б. Иомтев, А.И. Дорошенко, Л.С. Кушнер и др. // Журнал физической химии. – 1980. – № 42. – С. 257–259.
6. Р а с т в о р и м о с т ь твердого неона в сжатом гелии при 9–14 К / М.Б. Иомтев, А.И. Дорошенко, Л.С. Кушнер и др. // Журнал физической химии. – 1976. – № 50. – С. 3000.
7. R o b i n s o n R. L. (J r), H i z a M. J. Solid-vapor equilibrium – A survey / Fourth Joint AIChE-CSCHE Meeting Proc., Vancouver, B.C., Canada, – 1973. – P. 218–239.
8. Ю ф е р о в В. Б., К о б з е в П. М. Исследование криосорбционной откачки гелия, водорода и дейтерия слоями сконденсированных газов / ЖТФ. – 1969. – Т. 39, № 1. – С. 1683–1688.

Статья поступила в редакцию 1.07.2010