

[民主德国] G. 格納奧克 著

罗 湘 仁 译

純粹稀有气体的制造

科技卫生出版社

目 录

引言	1
I. 氮和氛	2
II. 氦	7
III. 氦和氙	11
IV. 稀有气体的应用	12
V. 稀有气体的分析方法	15

引 言

由于稀有气体的稀貴，因此純粹稀有气体的制造現時多用實驗室小型的方式進行。“純粹”這二个字意味着：稀有气体应尽可能只含有小于 $10^{-4}\%$ 以下的不純物。到現在为止，我們习惯上都采用“光譜純”来表达，在新式的光譜分析仪上能很明显的体现出这个概念，但并没有一种明确的定义。我們常說的“光譜純稀有气体”，即表达稀有气体最大可能的純度。

本書將关于稀有气体的提純方法作一簡介。在各种稀有气体的处理方面將其一般通常应用的分組叙述于下：

- (1) 輕質的稀有气体——氦和氖；
- (2) 半重質的稀有气体——氩；
- (3) 重質的稀有气体——氙和氡。

这里主要是介紹一下輕質的稀有气体氦和氖的制造。本書只着重介紹一些最新型的純粹方法，不能將各种特殊事項一一詳述。

稀有气体的提純有二种方法：

1. 藉化学方法进行提純 主要是除去化学性質較活潑的气体如氫，氧，氮，二氧化碳，甲烷及碳氫化合物。
2. 藉物理方法进行提純和分离稀有气体，如冷凝和吸附法，这些方法在下面分別作詳細的介紹。

I. 氦 和 氖

天然空气中氦和氖的含量計有氦(He) 0.0005% (体积), 氖(Ne) 0.0016% (体积), 即是說每立方米空气中, 含有5立方厘米的氦和16立方厘米的氖。

图1: 將經過热交换器进行預冷到液化温度的高压空气, 通过高压膨脹閥門送入分餾塔(1)的下塔内, 膨脹到4~5个大气压, 空气初次分餾成为粗氧(液态)与粗氮(气态)二部分, 其中粗氧的成分含有約40% 氧及60% 氮; 粗氮的成分含有約90% 氮, 8% 氧及小量氦和氖。將这些混合物再分別通过粗氧和粗氮膨脹閥門, 送入上塔顶部和中部, 进行第二次分餾。在分餾过程中, 由于氧的沸点較氮高, 因此氧冷凝成液体而聚集在塔板上, 并逐板溢流到上塔底部, 氮則吸收氧的热量而蒸发, 逐板上升, 从塔的頂部, 以气态形式蒸发出。在上塔与下塔接合中間, 裝有

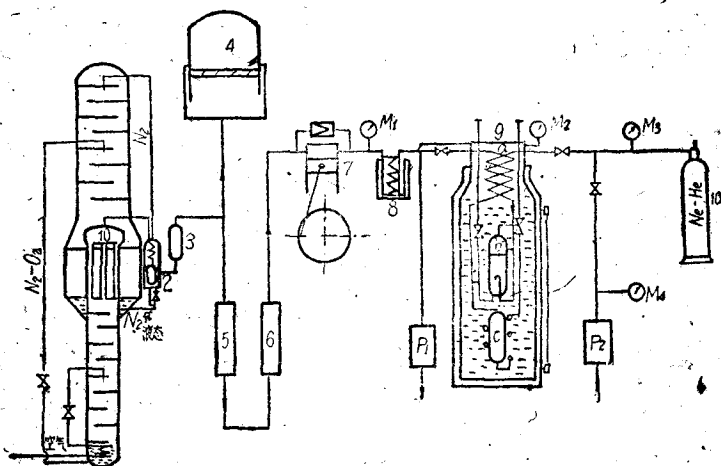


图1. 氦-氮混合物的制造与灌充到鋼瓶內的过程

一个直管式的冷凝蒸发器,管中的气态氮約在4~5大气压。由于受到管間液氧蒸发时的冷却,使气氮在管中液化,一半回流到下塔,另一半則通过粗氮膨胀閥門流入上塔的頂部,用作逆流液体,进行第二次分餾。

氮和氦因沸点很低,在冷凝蒸发器中不可能液化,因此与未液化的氮(約含有80~90%氮),同时积聚在冷凝器(1a)的罩內。現在把这些氮氦混合气体从罩的頂部放出,而引入到初次濃縮器(2),这混合气体中大部分的氮被外层的液态氮冷却后凝結成液体,氮和氦則仍保持气态,从濃縮器頂端放出。这样氮-氦的濃縮程度可以达到50%。这气体是繼續不断放出来,同时用流量計(3)調整其流量。把气体儲存到气体儲柜(4)中。因在空气中也存有約 $5 \times 10^{-5}\%$ (体积)濃度的氦,这氦也同样濃縮起来。我們測量得氦的濃度为1.4~2%。这种不純物在接触爐(5)內燃燒掉,同时在干燥器(6)內除去由此所产生的水。現在將这混合气体在压缩机(7)內压缩到50个大气压,在用液态氧冷却的冷凝器(8)內除去油蒸汽和最后微量的水。在原来的分餾塔(9)內,氮气濃縮在容器(9b)內,同时在吸附器(9c)內除去残余的氮。这整个塔均是用液态氮来冷却的,而这液氮是在真空泵(P_1)抽真空所产生的减压情况下沸騰的。这气体在逆流器(9a)內把它的低温傳送給进入的气体,同时在現有的50个大气压的情况下直接灌充到鋼瓶(10)內。用作灌充用的鋼瓶須先用真空泵(P_2)抽成最大可能的真空,至少为 10^{-4} Torr (托氏真空度以水銀柱为准,一个大气压=760 Torr 譯者注)。这样所得的气体至少含有99.99%的純度。氮和氦的比例計为75/78:25/22%。

这种粗制气体經過加热的鈣或其他合适的碱土金屬来純粹

也是可能的。关于这种純粹法將于討論氫的部分时再研究。但是必須說明,这种方法是不够經濟的,同时远不如上面所述的物理提純法。如果要把氮-氫混合气体的純度达到非常純粹的話,即是說不純物的含量要小于 $10^{-6}\%$ (体积),那么还必须繼續加以处理。这是在一个高真空玻璃仪器內(图2)来进行的;这个方法的原理,就是用适当的吸附剂来吸取还存在的杂质。在我們的实验中,采用硅膠来吸附取得了很大的成就。这硅膠吸附器用液态的氧冷却到 90°K 时,便能完全吸收最后所剩留的殘余的氮。

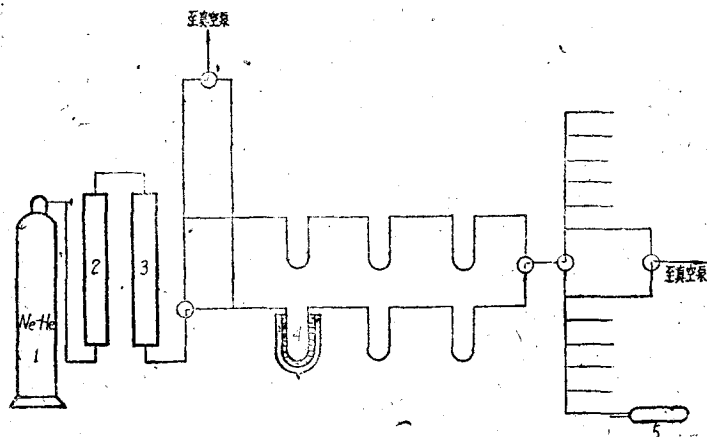


图2 氮-氫混合物的洁淨和灌充到玻璃瓶內的过程-

从鋼瓶(1)內出来的氮氫混合气中还含有一些氮不純物,通过接触反应器(2,3)除去殘存的微量氫和氧,然后将这气体进入到鏈式吸附器(4)內,进行定量的提純。这鏈是循环使用的,即一个吸附器吸附作用下降时用氮气来饱和,而使用另外一个鏈在飽和过的鏈內去掉吸附过的氮,同时再抽到最高的真空。

現在將提純过的气体用700 Torr 的压力灌充到已被抽成真

空的玻璃瓶(5)内。純度的檢查是用光譜分析來進行的。

氖-氦混合氣體的分离：

氖-氦混合氣體的分离；需要很低的溫度來完成，但這種較低的溫度一般只用液態氦來產生，因此要把氖-氦混合氣體的二個成分分离是有困難的。

工業上所用的較重要的方法有二種：

(1) 借液態氦之助在 $20 \sim 10^\circ \text{K}$ 的溫度範圍內，通過冷凝法，使氖凝結來分离氖。

(2) 借活性炭或硅膠在 $82/63^\circ \text{K}$ 的溫度範圍內通過吸附作用來分离。

除了這些方法以外，還有純粹科學研究方面的分离方法，它是藉分离管或熱擴散之助來進行是有可能的。這種方法在工業生產方面還沒有意義。

圖3表示藉冷凝作用來分离氖-氦氣體的流程。從氣體儲柜來的氖-氦混合氣體在壓縮機(2)內壓縮到約50個大氣壓，同時在接觸爐(3)內除去粘附着的微量氫氣和氧氣。在灌充着硅

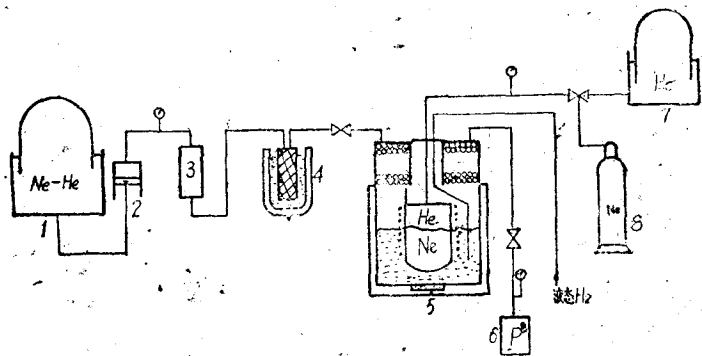


圖3 借冷凝作用分离氖和氦

膠和用液态氮来冷却到 77°K 的吸附器 (4) 内, 再一次吸附掉还留有着的微量氮气。这混合气体经过一个藉蒸发的氫气所冷却的热交换器后, 进入到分馏塔 (5) 内。这分馏塔是用液氮在减压下蒸发时所产生的冷度来冷却的, 因此这温度能降低到 $10\sim 12^{\circ}\text{K}$ 。在这温度下氮冷凝成固体, 而它的蒸气压相应降低到 10^{-3} Torr。这样可使存留的气态氮灌注到鋼瓶内, 或輸送到一个气体儲柜中。固体的氮可通过加热后直接蒸发到鋼瓶内。

这种方法在今天就分离混合气体來說是一种最經濟最好的方法。在这种操作过程中能达到很圓滿的分离, 同时能得到很純粹的气体。吸附法只能在一定的工作过程中才能得到圓滿的分离, 那就是說吸附器要在所謂氮的临界吸附温度下——即是在 48°K 的情况下才能实用。因为要产生这种温度, 在技术上有許多困难, 因此这个方法是在 $62/63^{\circ}\text{K}$ 进行的。图 4 所示为在我們的試驗中所应用的試驗室仪器的流程。从鋼瓶 (1) 内出来的氮-氫混合气体在冷却器 (2) 内除去粘附着的不純物, 同

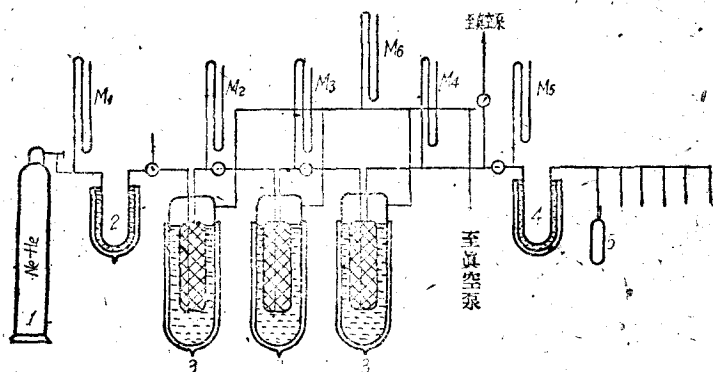


图 4 借吸附作用分离氮和氫

时进入到吸附器(3)内。在我们的研究中采用硅膠作为吸附剂,当然,我們也同样可以采用活性炭。这吸附器是用液态氮来冷却的德瓦容器(Dewar gefäss)来冷却,这种德瓦容器帶有一个盖子可以閉合,同时連接在一个真空泵上。当这个泵产生适当的抽气效率时,温度可降低到62°K。在这种温度情况下,比77°K时氮的吸附作用有較显著的較大的吸附效率。在吸附鏈的末端,我們可以抽出純粹的氮。

这种氮通过冷却器(4)除去汞,同时灌充到玻璃瓶内。这种被吸附的氮接着进行反吸附,然后同时灌充到玻璃瓶内。为了在工作过程中能够很經濟,及得到极其良好的分离作用,吸附作用必須采用多級的形式来进行。只有在还存有小量氮的情况下,选择这种方法来純化氮是最为优越的。

II. 氫

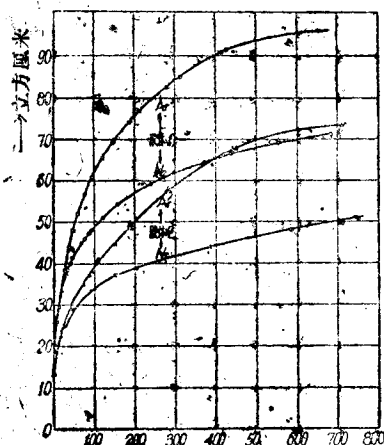
从氫塔(Argonapparat)出来的所謂粗氫,还含有一定量的氧和氮。一般來說,要除去最后微量的氮存在着許多困难。这里主要的有:(1)藉化学反应除去氮,和(2)藉物理的吸附作用二种方法。

首先談一下化学方法,这种方法在今天來說还是采用最多的一种方法。此法是将氮通过加热的金屬鈣、鎂、鋁、鋇等化合而成为氮化物。为了尽可能完全除去氮,必須反复循环,經過金屬来提純氫,因此这种方法是比較緩慢的。近来我們也采用鈾和鈾在800~1000°C情况下来进行。这二种金屬是最有效的純粹剂,但由于它們的价貴又是稀有的金屬,故一般往往不愿采用。同时还必須闡明,轉变成氮化物后的金屬还可以用来再生。这意味着每次再生以后,必須抽成真空及用热处理的方法来清

除被吸收的气体,如氫气等,但需要很長的时间。

由于上述化学方法中存在着一定的缺点,因此我們也作过藉物理的吸附作用法来提純氫。比較普遍的是借丹姆寇列尔(Damköhler)的測量法,这是要在一定的条件下从氮-氫混合气体內着重偏护的吸附氫气。

在图5(左图)內,我們可看到純淨的氮和氫在89.5°K时硅膠上的吸附作用。这里我們可看到二种不同硅膠种类的吸附等

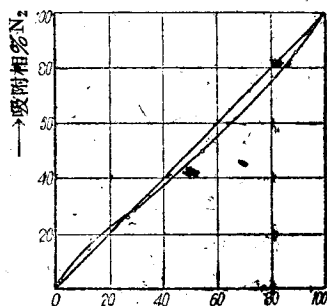


—→压力毫米, 汞

在89.5°时純粹气体氮和氫的硅膠吸附作用

□ N_2
□ Ar 約0.5克膠体 I,

▽ N_2
△ Ar 約0.36克膠体 II



—→气相 % N_2 —

氮-氫混合气体的硅膠吸附作用

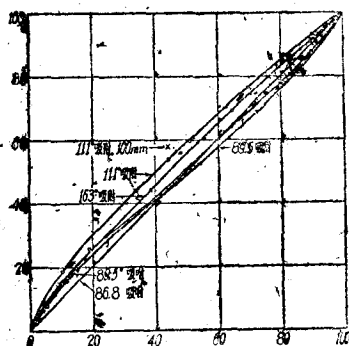
$T=89.5^\circ$ 吸附, P 約100毫米, 汞

图 5

温綫(吸附曲綫)。因此可很明显的看出,显然氫的吸附比氮要多一些,也正象根据理論,不可能期望着別的。相反的,在右图上我們可以看出,在同样的条件下,氮-氫混合气体的吸附作用。我們也可看到,在混合气体中氮的濃度較低时是着重偏护着氮

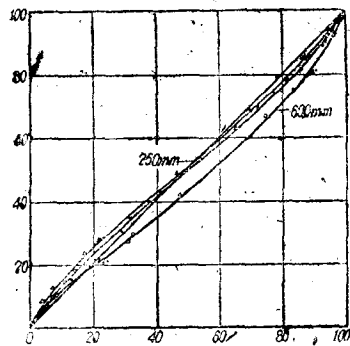
的吸附作用。根据这些事实，凡姆寇列尔 (Damköhler) 对硅膠的特殊价与第一吸附层内的氮作过比较并追查其原因。这些作用的其他說明尚未能发表，但我們可以看出，为了再接受相反的数值，当濃縮範圍到 25% 的情况下是偏重氮的吸附作用。

在图 6 的左图里，我們可看到这些混合吸附作用的温度关系，其最有利的数值是在 111°K ；在右图上还可看出压力的关系。我們也可看出，在較低的温度範圍内，氮的吸附作用是最大的。此外还要参照吸附法的理論。



氮-硅混合气体吸附作用的温度关系

→ 气相 %N₂



氮-硅混合气体吸附作用的压力关系

→ 气相 %N₂

标记	T° 吸附	P 毫米汞	膠体
△	89.5	250	I
▽	89.5	250	I (陈化过的)
▼	36.8	250	I
○	111	250	II
●	111	250	IV
×	111	100	IV
□	163	250	III

T = 89.5° 吸附
 ○ P = 600 毫米汞
 △ P = 250 " "
 ▽ P = 250 " " (陈化过的膠体)

图 6

图 7 所示为按照吸附作用的原理而工作的氢气提純設備的流程。从氢气瓶 (1) 里出来的气体在接触爐 (2 和 3) 内除去氧

气，氩气和可能含有的碳氢化合物。原有的或已化合而成的二氧化碳在塔(5)内化合在钠石灰上，同时在五氧化二磷塔内除去水分。氩现在进入到吸附器(6)内，氮气先被吸附掉，同时将这提纯的氩灌充到玻璃瓶(7)内。

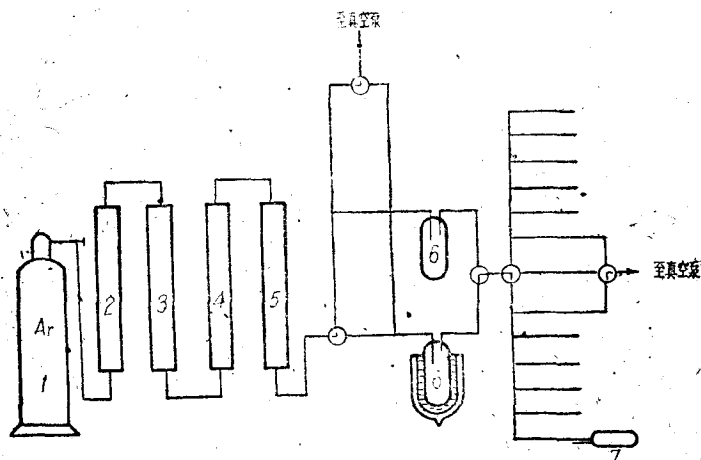


图 7 氩的洁净和灌充到玻璃瓶内的过程

在工业上对于稀有气体纯度的要求很高，故加工精制是必要的。氩气经过提纯后，并将其灌充到钢瓶内。目前主要的还是藉已经叙述过的化学方法来进行，其中我们也同样采用吸附作用的方法来达到提纯的目的。图 8 所示为这种设备的流程。整个设备均用紫铜制成，并有襯里，同时为高压装置。从瓶(1)内来的氩气除去氧气后，经过接触爐(2)和连接着的干燥器(3)用来作干燥用，然后进入到用硅膠灌充的吸附器(4)内。现在将除去了氮以后的氩，在同样的压力下直接压到瓶子(6)内。如果我们要把它达到較高的压力的話，可藉液态氮之助，在冷凝罐内冷凝，通过加热，我们就可把純粹的氩在所希望的压力下直接蒸发

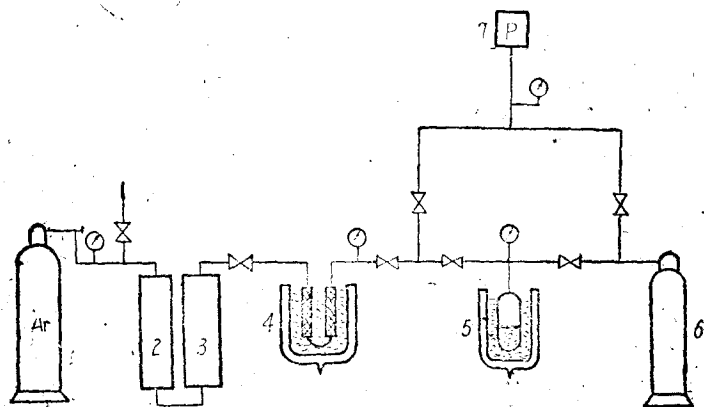


图 8 氩的洁净和灌充到钢瓶内的过程

到钢瓶内，但必须避免在压缩机内重新产生的不纯物。在工作过程中采用这种吸附法，可得到一种非常纯净的氩。这气体的分析可采用光谱分析法来进行。这方法的特点在本书的第五部分内另行详述。

纯粹过程中纯度的检查，最好用热传导系数测定仪来进行。

III. 氮 和 氩

从氮-氩制造设备内出来的粗制混合气体，除了还含有碳氢化合物外，主要的还混有氧不纯物。氧的含量可达到 95%。这种高浓度的氧如用普通的接触剂不可能除去得很完全，因此最好将氧气和氩气燃烧成水。我们所发展应用的提纯设备是按下列步骤操作的。

如图 9 所示，从钢瓶 (1) 里出来的氮-氩-氧混合气体，在燃烧室 (2) 内将氧气和相当量的氩气燃烧成水。于此所组成的水在吸附器 (3) 被除去，这个燃烧过程是借铜-氧化铜炉 (4) 之助来

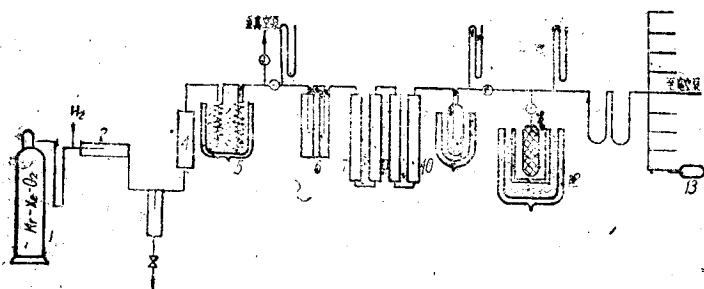


图9 氦-氩的净化和分离

控制的。当氧气过剩的时候，铜就起氧化；当氢气过剩的时候，铜就还原。在螺旋形吸附器(5)内将浓缩后氦和氩中的微量碳氢化合物吸附掉。分离了不纯物以后的混合气体再经过稀有金属接触炉(6)除去碳氢化合物。这里采用特种的铂-铯接触器是最合适的。一般的只有在含氧量较少的情况下才用此法来纯净。现在在接触炉(7和8)里除去最后微量的氧和氢。在钠石灰塔(9)内除去二氧化碳，在五氧化二磷塔(10)内除去水。现在将提纯过的氦-氩混合气体再一次在冷却器(11)内借液态氮之助进行冷凝。结合此工作藉蒸汽压力的测量可以用来测定纯度。蒸发以后，我们可把混合气体灌充到玻璃瓶(13)内。如果这混合气体还要分离成各种成分的话，那么必须用一个罩式恒温器来把温度固定在稳定温度上的吸附器(12)来吸附。这时氩被吸附着，而氦则先被分离出来，当温度再行升高时，氩即从吸附剂释放出来。同时在使用各种吸附剂时，也只有几度的差别。

这种气体的纯度可用干涉仪和光谱分析来检查。

IV. 稀有气体的应用

对于稀有气体的应用主要的可分为：(1)化学反应惰性，与

(2) 通过电离(游离)来达到电流的传导。

现在对稀有气体的主要应用目的作详细的说明。

氦-氖混合气体：

它们的主要应用范围是用在光电管工业和真空技术上。于此也常和其他气体如氩、氙等混合用来填充信号灯和开关技术的辉光灯，以及电压检查器 (Spannungs prüfer)，验极器 (Pol-sucher)，高压指示器和指示灯等。在照明管内用作灌注气体还有广泛的用途。我们可用氦-氖混合气体很好地冲洗照明管，同时可以灼烧电极，以除去从玻璃管壁或电极来的吸附的和闭塞的气体。有时候特别在很低的室外温度下，采用 70% 氦-氖和 30% 氙气的混合气体，用来填充高压照明管。

氖：

氖由于它具有高度的激发电压，因此在电子管工业中还可以用作填充气体，同时特别是在低温工业和一般的试验室中也要采用。因为它对理想气体定律最为合适，因此也可以用来填充精密正确的气体温度计(气体寒暑表) (Gasthermometer) 用。同样，它对真空设备来说也是一种检查真空器是否漏气的最好媒介物。我们可以利用定量光谱之助，来准确地确定这种设备最小的漏洞。此外氖的最重要用途是在最低温的工业方面，因为它是在所有气体中沸点最低的气体 (4.2°K)。虽然氖暂时还只是用在纯粹科学研究事业方面，但液化氖设备具有很大意义。这种类型的设备大部分都由低温研究本身所建立。

另外，我们可借液态氖之助，把常带磁性的盐去掉磁性，甚至其温度能达到 0.0034°K 。这种温度主要是特别用在各种金属的高度传导方面。

此外，它还能用作气球和高层气球的填充气体。有大量生

产低廉氮气的美国，在冶金学焊接过程和熔化过程方面用作保护气体，已找到了更广泛的用途。

在医药用途方面，氮空气(79%氮和21%氧的混合气体)可用作防止潜水者病的吸入剂。这种病的发生，由于高压下面的氮的分解和以后氮在突然降低时氮的逃逸，从而形成氮气泡，并可能招致致命的血管阻塞。吸入氮的空气可以防止这种病的产生，因为氮在水溶液中(包括血清)比氮气较难溶解。近来氮被用作医疗呼吸系统的疾病，因为它通过毛细管时有很快的流速，比空气快约三倍。因此氮气也用来治疗气喘、气胸及肺病等病症。

氖：

氖是用于广告照明高压萤光灯管最重要的填充气体，因为霓虹灯管能放出各种华丽的红色光线。它和氩气混合使用，能产生出一种美丽的蓝色光。我们可以利用各种滤光玻璃来产生各种颜色分度。现在许多新型的大城市街道上在夜间都照耀着整套颜色的字模灯光。用氖填充的萤光灯照耀着飞机跑道场的降落点。此外能防止电话线内遇到的游动电波的电压保护装置也是用氖气灌充的。为了制造供无线电报发报真空管用的高压直流电，我们也用到氖来填充的到150安培电流的弧光整流器(Bogengleichrichter)。

氖的最重要意义，是用来填充水银灯和钠蒸汽灯，此外也用到稀有气体氩。

氩：

氩在辉光灯工业和焊接工业方面已经详细谈到过它的重要意义了，现在只是对最纯粹氩的应用作一简介。纯粹的氩的最主要用途，是和水银蒸汽一起用来填充照明管。此外参考放射性的射线(Geiger-Müller管)，把它用来填充氩整流器，光电管

和計算管(盖格氏計算机)之用。由于氙气比空气重，我們就利用这些优点在試驗室中用作各种过程的保护气体，例如在开口烧杯中有氙保护气的情况下，对游离的有机根进行檢驗。此外，在純粹金屬的熔煉方面，也是一种最好的保护气体。

氙-氙：

为了測量高度射綫(宇宙輻射)，我們用氙来填充游离(电离)室。

在医药用途方面，由于它对 X-射綫的渗透性較小，因此氙可以用来診斷内部腔空易于察觉，这点在医疗診斷上很重要。

工业上很稀少的同时很貴重的氙，由于它具有极高的发光强度，因此我們把它用来填充光电管(閃光管)和閃光电灯之用。这种氙的放电强度，能超过太阳光的放电强度。氙高压灯在戏院舞台的照明方面，尤其在吸收顏色(Farbaufnahme)方面有类似太阳光的光譜。今天已經找到更广泛的用途了。由于这类高压灯具有高度的 UV-射綫(紫外光輻射)，因此也运用到医药界方面。

現在氙的最新和最惊人的用途，是可以用来作为麻醉剂。和 20% 的氧气混合使用，經過短時間以后，用不到錯綜复杂的手續，就可以达到无副作用的深度的麻醉作用。这是一种最惊人的事实，这种无反应的惰性气体在油脂中有极佳的可溶性。氙能溶解于油脂的神經細胞物質中，能使神經細胞麻痹和膨脹，从而暫停神經末梢的作用。氙气在医药方面有广泛的用途，可惜氙的价格非常昂貴，故目前还不能普遍的用氙作为麻醉剂，但我們相信是有可能找到成本低和有利地生产氙的方法。

V、稀有气体的分析方法

最后就稀有气体的分析作一簡單的概述。这是一种内容丰