

R. Kłos, A. Olejnik

## METODYKA SPORZĄDZANIA MIESZANIN ODDECHOWYCH W NURKOWANIACH SATUROWANYCH

*W artykule przedstawiono metodykę sporządzania mieszanin oddechowych stosowanych w nurkowaniach saturovaniach i głębokich. Szczególną uwagę zwrócono na metody produkcji mieszanin dwu i trójskładnikowych: nitroks, helioks i trimiks.*

**słowa kluczowe:** *technologia prac podwodnych, nurkowania saturowane,*

## THE METHODICS OF PREPERING OF BREATHING MIXTURES IN SATURATION DIVING

*In the article made the methodic of preparing of breathing practical mixtures in saturation and deep diving. The special attention was returned on methods of the production of mixtures two and three-of component.*

**keywords:** *underwater work technology, saturation diving*

### WSTĘP

Realizacja prac podwodnych wymaga nadal obecności nurka roboczego na podwodnym stanowisku pracy. Powoduje to konieczność stosowania wyspecjalizowanych technologii nurkowania w celu zabezpieczenia odpowiedniego bezpieczeństwa pracy nurkom i pozostałym członkom ekipy nurkowej. Wraz ze wzrostem głębokości nurkowania wzrasta stopień trudności jego wykonania oraz ilość nakładów, jakie trzeba ponieść, aby je zrealizować. Podwodna działalność człowieka obejmuje bardzo szerokie spektrum jego aktywności. Budowa nowych i rozbudowa starych portów, stoczni, pogłębianie, oczyszczanie torów wodnych, prace przy zatopionych obiektach, podwodna działalność militarna itp. To tylko nieliczne przykłady prac, których realizacja jest niemożliwa bez stosowania technologii nurkowych. Wybór właściwej technologii jest uzależniony od rodzaju pracy. Z doświadczenia wynika, że podczas planowania robót można wykorzystać przynajmniej dwie technologie, które nadają się do realizacji wybranego zadania podwodnego. Każda technologia posiada jednak optymalne uwarunkowania jej zastosowania, tak ze względów realizacyjnych jak i ekonomicznych. Szerokie możliwości realizacji technicznej, jakie dają współczesne technologie, stawiają przed wykonawcą problem wyboru technologii spełniającej warunki wynikające z rodzaju i zakresu pracy. Analizując aktualnie stosowane technologie należy podkreślić, że ze względów praktycznych najczęściej stosowane są technologie hiperbaryczne. Techniczny sposób realizacji hiperbarycznych systemów nurkowych uzależniony jest m.in. od zastosowanego czynnika oddechowego. Natomiast o wyborze konkretnego rodzaju mieszaniny oddechowej do realizacji zadania decydują następujące czynniki:

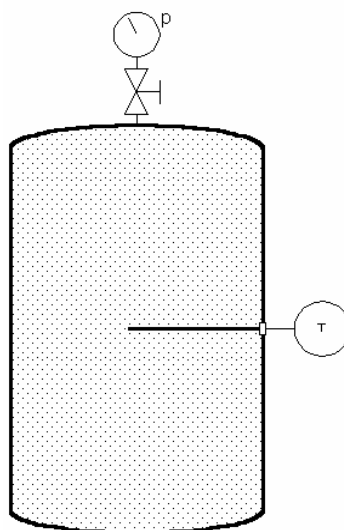
- metaboliczne zapotrzebowanie tlenu oraz szkodliwe oddziaływanie na organizm nurka jego nadmiaru lub niedomiaru,

- stopień toksycznego oddziaływania pozostałych składników mieszaniny,
- wpływ sprężonych gazów na centralny układ nerwowy człowieka,
- wpływ lepkości i podwyższonej gęstości gazu na opór podczas oddychania,
- stopień zniekształcenia widma głosu w atmosferze zawierającej sprężone gazy lekkie,
- własności cieplne gazów,
- warunki dekompresji zależne od stopnia rozpuszczalności gazów we krwi i płynach tkankowych,
- stopień zagrożenia pożarowego,
- koszt i dostępność składników mieszaniny oddechowej.

Najbardziej ekonomicznym czynnikiem oddechowym w zakresie głębokości powyżej 50 m są mieszaniny azotowo-helowo-tlenowe i helowo-tlenowe [10]. Z tego powodu trimiks i helioks znalazły zastosowanie w nurkowaniach głębokich. Dodanie do helioksu 5% azotu spowodowało zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie zespołu neurologicznego wysokich ciśnień, który ograniczał stosowanie helioksu na głębokościach powyżej 200m. W latach 70-tych i 80-tych w wielu krajach prowadzono liczne badania nad wykorzystaniem trimiksu o różnej zawartości azotu (od 5 do 10%), np. eksperymenty Atlantis w USA, dzięki którym osiągnięto głębokość nurkowania wynoszącą 650m [6]. Oczywiście zastosowanie sztucznego czynnika oddechowego posiada również swoje wady. Ma bezpośredni wpływ na rodzaj wykorzystanej techniki nurkowej i technologię nurkowania. W krajowych warunkach najczęściej podczas nurkowań głębokich i saturowanych znajdują zastosowanie takie mieszaniny oddechowe jak: trimiks i helioks. Stąd też w poniższym materiale zostanie przedstawiona metodyka produkcji ego typu mieszanin oddechowych.

## 1. TEORETYCZNE PODSTAWY MIESZANIA GAZÓW RZECZYWISTYCH

Jako podstawę do określania zachowania się danej mieszaniny gazów doskonałych przyjmujemy twierdzenie, że gazy tworzące składniki mieszaniny zachowują się tak, jakby każdy z gazów zajmował sam całą objętość mieszaniny, a ciśnienie mieszaniny równało się sumie ciśnień cząstkowych poszczególnych jej składników. Twierdzenie to nosi nazwę prawa Daltona.



Rys. 1. Zbiornik ciśnieniowy zawierający sprężony gaz

Wyobraźmy sobie zbiornik o pewnej objętości  $V$  (Rys. 1) wypełniony mieszaniną gazów o temperaturze  $T$  i ciśnieniu  $p$ . Oznaczając ciśnienie cząstkowe poszczególnych składników mieszaniny przez  $p_i$  (gdzie  $i=1,2,3,\dots,n$ ), zgodnie z prawem Daltona otrzymamy równanie :

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + p_{n-1} + \dots + p_n \quad (1)$$

lub

$$\sum_{i=1}^{i=n} p_i = p \quad (2)$$

Dzięki któremu określimy ciśnienie ( $p$ ) mieszaniny gazów znajdujących się w zbiorniku. Przypuśćmy dalej, że poszczególne składniki mieszaniny zajmowałyby pod ciśnieniem  $p$  objętości:  $V_1, V_2, V_3, \dots, V_n$  wówczas:

$$V_1 + V_2 + V_3 + V_{n-1} + \dots + V_n = V \quad (3)$$

lub

$$\frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} + \frac{V_3}{V} + \frac{V_{n-1}}{V} + \dots + \frac{V_n}{V} = 1 \quad (4)$$

Natomiast masę poszczególnych składników mieszaniny oznaczmy jako  $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ . Wtedy całkowitą masę mieszaniny określimy jako sumę mas poszczególnych jej składników:

$$m_1 + m_2 + m_3 + m_{n-1} + \dots + m_n = m \quad (5)$$

lub

$$\frac{m_1}{m} + \frac{m_2}{m} + \frac{m_3}{m} + \frac{m_{n-1}}{m} + \dots + \frac{m_n}{m} = 1 \quad (6)$$

Za pomocą zależności (4) i (6) możemy określić udziały objętościowe i masowe składników w mieszaninie:

$$g_i = \frac{m_i}{m} \quad (7)$$

gdzie :  $g_i$  - udział masowy składnika  $i$  w mieszaninie,  
 $m_i$  - masa składnika  $i$  w mieszaninie,  
 $m$  - masa mieszaniny.

wtedy równanie (6) przyjmuje postać :

$$\sum_{i=1}^{i=n} g_i = 1 \quad (8)$$

$$r_i = \frac{V_i}{V} \quad (9)$$

gdzie :  $r_i$  - udział objętościowy składnika  $i$  w mieszaninie,  
 $V_i$  - objętość, jaką wypełniłby składnik  $i$  pod ciśnieniem równym całkowitemu ciśnieniu mieszaniny,  
 $V$  - objętość mieszaniny.

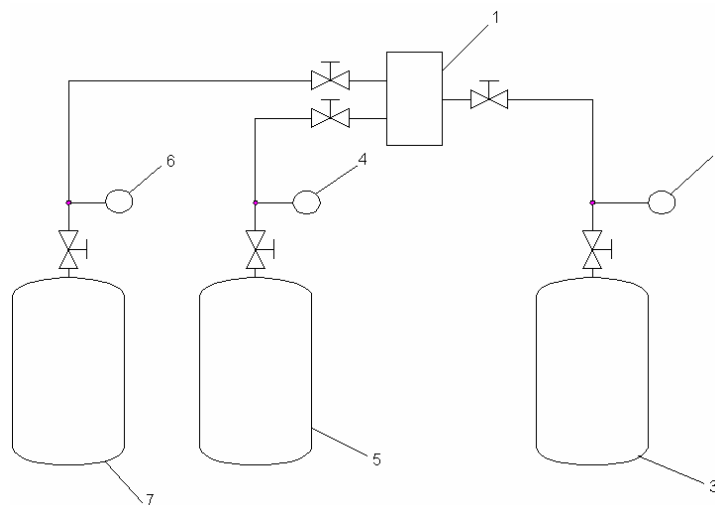
wtedy równanie [4] przyjmuje postać:

$$\sum_{i=1}^{i=n} r_i = 1 \quad (10)$$

Równania (2), (7) i (9) pozwalają na bardzo ogólne scharakteryzowanie trzech metod wytwarzania mieszanin gazowych. Są to:

- metoda ciśnieniowa,
- metoda grawimetryczna,
- metoda objętościowa.

## 1.1 METODA CIŚNIENIOWA



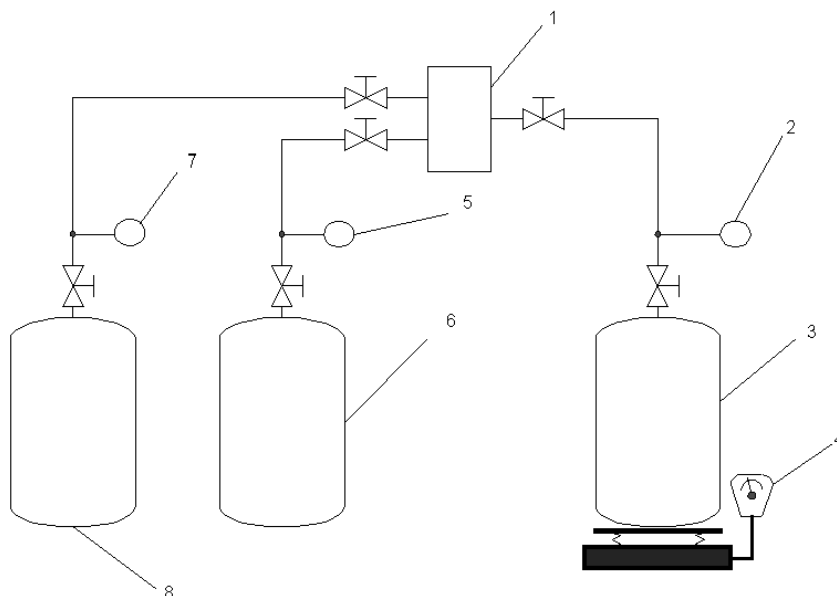
Rys. 2. Metoda ciśnieniowa

1 – przetłaczarka, 2 – pomiar ciśnienia w zbiorniku rozchodowym, 3 – zbiornik rozchodowy z mieszaniną, 4 – pomiar ciśnienia w zbiorniku ze składnikiem B mieszaniny, 5 – zbiornik z składnikiem B mieszaniny, 6 – pomiar ciśnienia w zbiorniku ze składnikiem A mieszaniny, 7 – zbiornik z składnikiem A mieszaniny.

Metoda wykorzystuje zjawisko sumowania się ciśnień cząstkowych poszczególnych składników mieszaniny. Polega na kolejnym dodawaniu do zbiornika rozchodowego składników A i B mieszaniny do momentu uzyskania pożądanych ciśnień cząstkowych  $p_A$  i  $p_B$  w oczekiwanej mieszaninie gazów. Metoda umożliwia otrzymanie dużej ilości mieszaniny bez konieczności zaangażowania skomplikowanych

środków technicznych. Niestety, jest pracochłonna. Po ustabilizowaniu się mieszaniny w zbiorniku rozchodowym należy wykonać pomiary sprawdzające, polegające na analitycznym wyznaczeniu składu procentowego mieszaniny.

## 1.2 METODA GRAWIMETRYCZNA



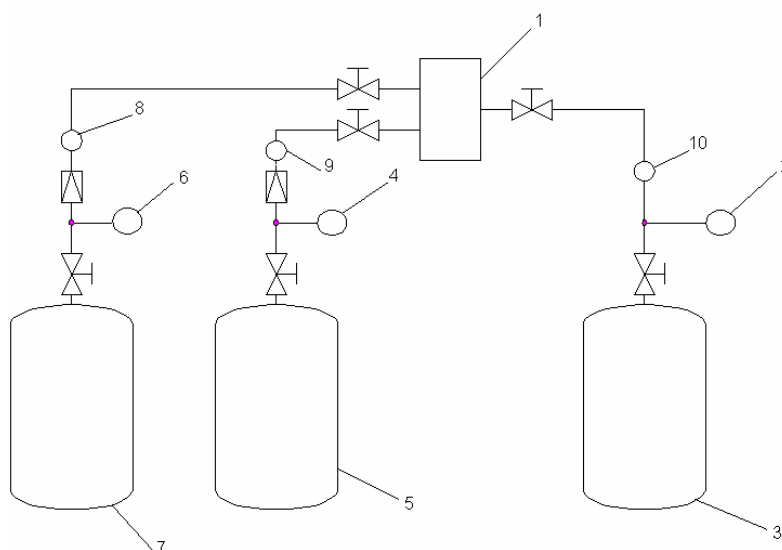
Rys. 3. Metoda grawimetryczna

1 – przetłaczarka, 2 – pomiar ciśnienia w zbiorniku rozchodowym z wytwarzaną mieszaniną, 3 – zbiornik rozchodowy z mieszaniną, 4 – waga do pomiaru masy zbiornika rozchodowego, 5 – pomiar ciśnienia w zbiorniku z składnikiem B mieszaniny, 6 – zbiornik z składnikiem B, 7 – pomiar ciśnienia w zbiorniku z składnikiem A mieszaniny, 8 – zbiornik z składnikiem A.

Metoda wykorzystuje zjawisko sumowania się masy poszczególnych składników oczekiwanej mieszaniny. Produkcja mieszaniny tą metodą polega na kolejnym dodawaniu składników do zbiornika rozchodowego w czasie, którego określa się ich masę poprzez ważenie zbiornika, przed i po dodaniu każdego składnika mieszaniny (rys.6). Na podstawie tych pomiarów wyznacza się zawartość poszczególnych składników. Metoda pozwala na otrzymywanie mieszanin z bardzo dużą dokładnością. Wadą metody jest niewielka ilość mieszaniny, jaką można otrzymać przy jej stosowaniu. Z tego powodu jest głównie wykorzystywana do produkcji mieszanin wzorcowych.

## 1.3 METODA OBJĘTOŚCIOWA

Metoda wykorzystuje zjawisko sumowania się objętości poszczególnych składników mieszaniny. Polega na wprowadzaniu do zbiornika o znanej objętości, w temperaturze otoczenia i pod ciśnieniem atmosferycznym, określonych objętości gazów składników. Ze zmierzonych objętości wprowadzonych gazów można określić ich stężenie w mieszaninie. Przy pomocy tej metody otrzymuje się niewielkie ilości gazów i dlatego nie ma ona zastosowania w technice nurkowej.



Rys. 4. Metoda objętościowa

1 – przetłaczarka, 2 – pomiar ciśnienia w zbiorniku rozchodowym z mieszaniną, 3 – zbiornik rozchodowy z mieszaniną o znanej objętości, 4 – pomiar ciśnienia w zbiorniku z składnikiem B mieszaniny, 5 – zbiornik z składnikiem B mieszaniny, 6 – pomiar ciśnienia w zbiorniku z składnikiem A mieszaniny, 7 – zbiornik z składnikiem A mieszaniny, 8 – pomiar dodanej objętości składnika A mieszaniny, 9 – pomiar dodanej objętości składnika B mieszaniny, 10 – pomiar dodawanej objętości do zbiornika rozchodowego z mieszaniną.

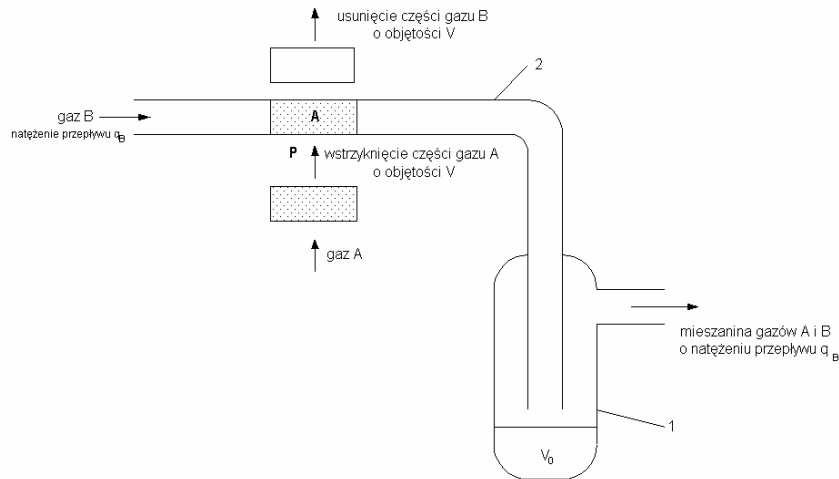
Dotychczas opisane metody produkcji mieszanin gazowych oparte były o prawo Daltona. Polegały na dodawaniu poszczególnych składników mieszaniny do zbiornika rozchodowego gdzie zachodził proces homogenizacji mieszaniny. W zależności od przyjętej metody produkcji stężenie poszczególnych składników mieszaniny określano za pomocą ciśnień cząstkowych, udziałów masowych lub objętościowych. Możliwe jest również przygotowanie mieszaniny gazowej przy pomocy metody dynamicznej. Metoda ta wykorzystuje inne zjawisko termodynamiczne.

#### 1.4 METODA DYNAMICZNA

Metoda wykorzystuje zjawisko łączenia się (w określonych warunkach) w pojedynczy strumień, strumieni gazów o znanych objętościowych natężeniach przepływu. Wprowadzenie gazu A do gazu B może odbywać się w sposób ciągły lub cykliczny. Podczas stosowania tej metody możliwe jest wytwarzanie ciągłego strumienia oczekiwanej mieszaniny, ale metoda ta nie daje możliwości tworzenia zapasu mieszaniny przez jej magazynowanie pod ciśnieniem [18]. Podstawowe techniki do wykonania mieszaniny tą metodą to:

- wykorzystanie pomp dozujących,
- okresowe wstrzykiwanie,
- ciągle wstrzykiwanie,
- przepływ gazów przez kapilary,
- zjawisko dyfuzji.

Na rysunku poniżej przedstawiono schematycznie metodę sporządzania mieszaniny za pomocą okresowego wstrzykiwania.



Rys. 5. Metoda dynamiczna [18]

1 – komora mieszalnika, 2 - rurka

Strumień gazu B o natężeniu  $q_B$  płynie przez rurkę 2. W punkcie P układu znajduje się urządzenie pozwalające na usunięcie ze strumienia części gazu B o objętości  $V$  i wstrzyknięcie części gazu A o tej samej objętości  $V$ , tak aby nie uległa zmianie wartość natężenia przepływu gazu przez rurkę 2. Następnie gaz A i gaz B przepływają do mieszalnika 3 gdzie zachodzi homogenizacja mieszaniny gazów A i B. Gazy A i B powinny mieć tą samą temperaturę, a pomiędzy natężeniem przepływu gazu B, jego temperaturą  $t$  i objętością mieszalnika  $V_0$  powinna zachodzić zależność [18]:

$$V_0 \geq 3 \cdot q_B \cdot t \quad (11)$$

Stężenie gazu A w oczekiwanej mieszaninie gazów A i B obliczamy z zależności :

$$C = \frac{q_A}{q} \quad (12)$$

gdzie :

- C - stężenie gazu A w oczekiwanej mieszaninie,
- $q_A$  - średnie objętościowe natężenie przepływu gazu A,
- q - natężenie przepływu mieszaniny.

Średnie objętościowe natężenie przepływu gazu A jest uzależnione od wstrzykiwanej objętości gazu A ( $V_A$ ) do gazu B i częstotliwości wstrzykiwania gazu A ( $n$ ). Obliczamy je z wzoru :

$$q_A = V_A \cdot n \quad (13)$$

Opisane powyżej metody mieszania gazów tj. metoda grawimetryczna, objętościowa i dynamiczna, nie znalazły szerokiego zastosowania w technice nurkowej. Wymagają, bowiem bardzo skomplikowanych urządzeń technicznych i umożliwiają wyprodukowanie niewielkiej ilości mieszaniny w bardzo długim czasie, o stosunkowo dużej dokładności wykonania. Ponadto, ich wykorzystanie wymaga najpierw rozprężenia gazów komponentów i ponownego sprężenia po wymieszaniu składników, co jest czasochłonne i powoduje wzrost kosztów produkcji. Z tych powodów metody te znalazły zastosowanie jedynie do produkcji gazów wzorcowych produkowanych na zamówienie klienta w pojedynczych sztukach butli. Najbardziej

rozpowszechnioną metodą produkcji gazowych mieszanin oddechowych jest metoda ciśnieniowa. Metoda znalazła tak szerokie wykorzystanie, gdyż do jej zastosowania nie ma potrzeby korzystania ze skomplikowanego aparatu matematycznego i drogiego wyposażenia technicznego.

### 1.5. TERMODYNAMICZNE PODSTAWY MIESZANIA GAZÓW RZECZYWISTYCH

Przy niskich ciśnieniach mieszaniny gazów rzeczywistych zachowują się tak jak roztwory gazów doskonałych, spełniające prawo Daltona i Amgata.

Wtedy:

$$p(V, T, x_i) = \sum_{i=1}^k p_i(V, T) \quad (14)$$

oraz

$$V(p, T, x_i) = \sum_{i=1}^k x_i V_i(p, T) \quad (15)$$

gdzie :

- p - ciśnienie
- V - objętość
- $x_i$  - molowy udział i –tego składnika w mieszaninie
- T - temperatura
- $p_i$  - ciśnienie cząstkowe i-tego składnika mieszaniny
- $V_i$  - objętość i-tego składnika w mieszaninie

W miarę wzrostu ciśnienia oddziaływania międzycząsteczkowe stają się co raz bardziej intensywne w wyniku czego drobiny danego składnika mieszaniny gazowej zachowują się inaczej niż w stanie czystym. Konsekwencją takiego zachowania jest odstępstwo od prawa Daltona i Amgata. W wyniku, czego przy posługiwaniu się podczas dozowania składników mieszaniny wartościami ciśnień cząstkowych obliczonych jak dla gazów doskonałych można doprowadzić, przy wyższych ciśnieniach, do uzyskania składu mieszaniny odmiennego od zakładanego. Aby określić wartość błędu wynikającego z zastosowania prawa gazu doskonałego należy obliczyć różnicę w wartości całkowitego końcowego ciśnienia sporządzanej mieszaniny gazowej w oparciu o dwa równania, z których jedno będzie odnosiło się do gazów doskonałych, a drugie rzeczywistych. Wartość różnicy ciśnienia całkowitego mieszaniny obliczonego w oparciu o dwa różne równania stanu gazu doskonałego będzie nazywana ciśnieniowym efektem izotermicznego mieszania gazów rzeczywistych. Do dokładniejszych rozważań ilościowych zastosowano równanie stanu gazu doskonałego Beattiego-Bridgemanna:

$$p * V^2 = \left[ R \cdot T \cdot V + R \cdot T \cdot B_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left( 1 - \frac{c \cdot T^3}{V} \right) - A_0 + \frac{A_0 \cdot a}{V} \quad (16)$$

- |        |   |                          |
|--------|---|--------------------------|
| gdzie: | R | stała gazowa             |
|        | T | temperatura              |
|        | V | właściwa objętość molowa |



$$\left. \begin{array}{l} B_0- \\ A_0- \\ a- \\ b- \\ c- \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{współczynniki} \\ \text{charakterystyczne} \\ \text{dla danego} \\ \text{rodzaju} \\ \text{gazu} \end{array}$$

oraz równanie stanu gazu doskonałego w postaci równania Clapeyrona:

$$p \cdot V = R \cdot T \quad (17)$$

(dla  $n = 1$ )

Możliwe jest także wykorzystanie innych postaci równania stanu gazów rzeczywistych. O wyborze tego zdecydowała stosunkowo prosta postać matematyczna tego równania. Należy jednocześnie pamiętać, iż dobrą dokładność obliczeń uzyskuje się (wg Beattiego - Bridgemana) przy ciśnieniach nieprzekraczających 20 MPa i temperaturach od 124 do 673 Kelwinów. Dokonując obliczenia różnicy ciśnień wyznaczonych za pomocą dwóch powyższych równań otrzymuje się następującą zależność:

$$\begin{aligned} \Delta p = p - \frac{R \cdot T}{V} = \\ = \frac{R \cdot T \cdot B_0 - \frac{R \cdot c}{T^2} - A_0}{V^2} + \frac{A_0 \cdot a - \frac{R \cdot B_0 \cdot c}{T^2} - R \cdot T \cdot B_0 \cdot b}{V^3} + \frac{R \cdot B_0 \cdot b \cdot c}{V^4 T^2} \end{aligned} \quad (18)$$

gdzie:  $\Delta p_t$  - ciśnieniowy efekt izotermicznego mieszania gazów rzeczywistych

Do dalszych rozważań będziemy wykorzystywać wirialną postać równania Beattiego – Bridgemana, wynikającą z przekształcenia równania (18)

$$p = \frac{R \cdot T}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\chi}{V^3} + \frac{\delta}{V^4} \quad (19)$$

gdzie:

$$\left. \begin{array}{l} \text{współczynniki} \\ \text{wirialne} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \beta = R \cdot T \cdot B_0 - \frac{R \cdot c}{T^2} - A_0 \\ \chi = A_0 \cdot a - \frac{R \cdot B_0 \cdot c}{T^2} - R \cdot T \cdot B_0 \cdot b \\ \delta = \frac{R \cdot B_0 \cdot b \cdot c}{T^2} \end{array}$$

Współczynniki wirialne w nim występujące są charakterystyczne dla danej temperatury oraz dla danego rodzaju gazu. W przypadku mieszanin współczynniki  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $A_0$ ,  $B_0$  oblicza się ze wzorów zalecanych przez Beattiego-Bridgemana i wówczas

współczynniki  $\beta$ ,  $\chi$ ,  $\delta$  zależą dodatkowo od udziałów molowych poszczególnych składników mieszaniny :

$$A_{0m} = \left[ \sum_i x_i \cdot A_{0i}^{1/2} \right]^2 \quad (20)$$

$$B_{0m} = \sum_i x_i \cdot B_{0i} \quad (21)$$

$$a_m = \sum_i x_i \cdot a_i \quad (22)$$

$$b_m = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (23)$$

$$c_m = \sum_i x_i \cdot c_i \quad (24)$$

Indeksy „m” dotyczą odpowiednich parametrów obliczonych dla mieszanin gazowych.

Po wykorzystaniu wirialnej postaci termicznego równania stanu gazów rzeczywistych (tj. równania numer 19) oraz przy założeniu warunków izochorycznych, dla których objętość mieszaniny jest równa sumie objętości poszczególnych jej składników ( $V_m = \sum x_i V_i = V_{idem}$ ) otrzymujemy następującą zależność określającą wartość  $\Delta p_t$  będącą ciśnieniowym efektem izotermicznego mieszania gazów rzeczywistych:

$$\Delta p(p, T, \chi_i) = p - \frac{R \cdot T}{V} - \sum_{i=1}^n \left[ \beta_i \cdot \left( \frac{\chi_i}{V} \right)^2 + \chi_i \cdot \left( \frac{\chi_i}{V} \right)^3 + \delta_i \left( \frac{\chi_i}{V} \right)^4 \right] \quad (25)$$

W powyższej zależności występuje wielkość zwana molową objętością właściwą, którą wyznacza się w oparciu o następujące równanie:

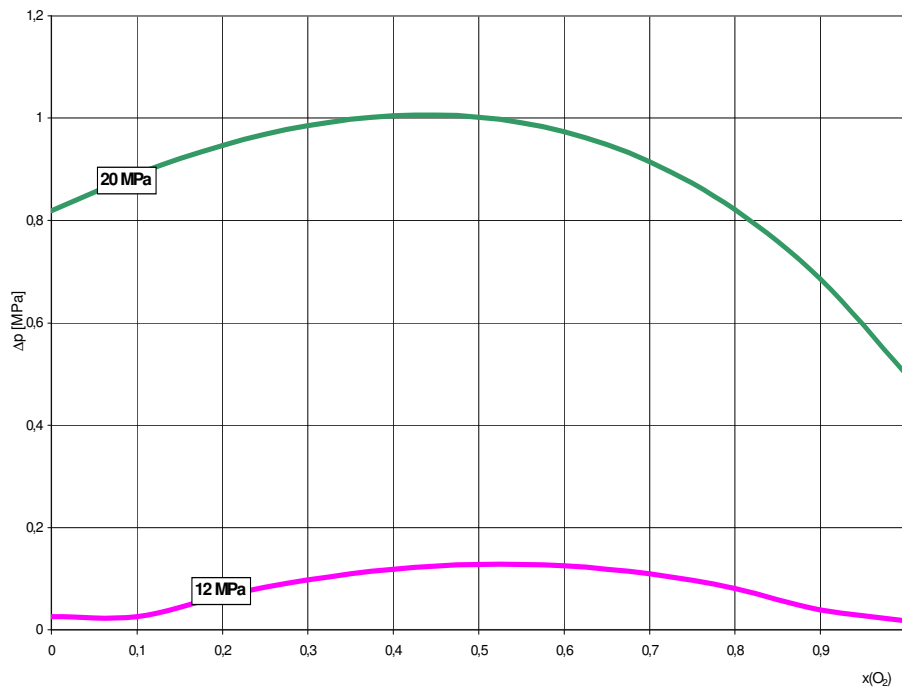
$$V(p, T, \chi_i) = \frac{R \cdot T}{p} + \frac{\beta_m}{R \cdot T} + p \cdot \left( \frac{\chi_m}{R^2 \cdot T^2} - \frac{\beta_m^2}{R^3 \cdot T^3} \right) + p^2 \cdot \left( \frac{\delta_m}{R^3 \cdot T^3} - \frac{3 \cdot \chi_m \cdot \beta_m}{R^4 \cdot T^4} + \frac{2 \cdot \beta_m^3}{R^5 \cdot T^5} \right) \quad (26)$$

Rozwiązując wyprowadzone równanie dla układów dwuskładnikowych azot-hel i hel tlen, obliczono ciśnieniowy efekt izotermiczny w funkcji ułamka molowego jednego ze składników. Przeprowadzając obliczenia wykorzystano wartości współczynników znajdujące się w literaturze.

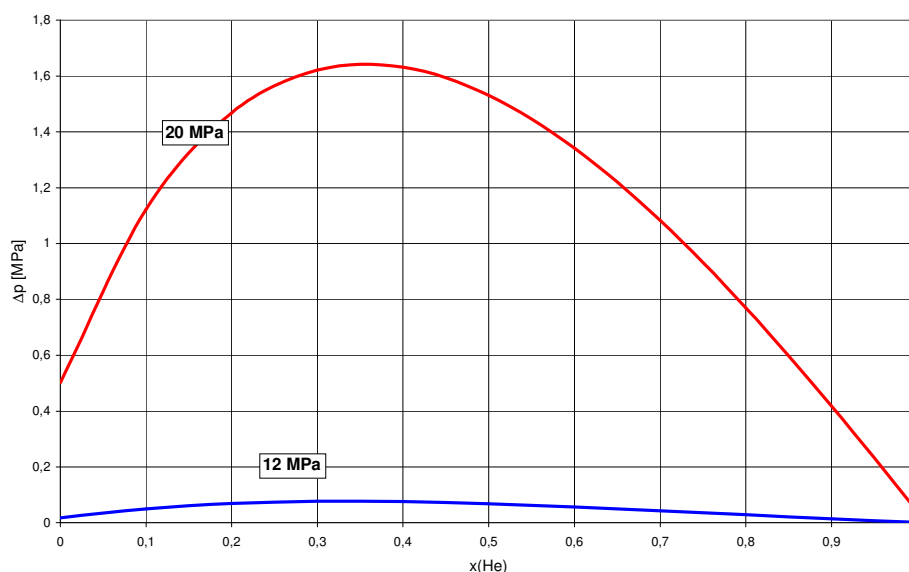
W wyniku przeprowadzonych obliczeń zaobserwowano, że dla mieszaniny helowo – tlenowej przy ciśnieniu mieszaniny wynoszącym 20 MPa w temperaturze 273,15 K ekstremalna wartość rozpatrywanego efektu wyniosła 1,631 MPa dla mieszaniny, w której ułamek molowy tlenu wynosił 0,4. Stąd wynika wniosek, że uzyskane ciśnienie będzie o około 8,2% wyższe od ciśnienia wynikającego z prawa Daltona, czyli tyle będzie stanowił błąd powstający w rezultacie zastosowania równania gazów doskonałych. Najmniejsza rozbieżność w odniesieniu do prawa Daltona, przy analogicznych warunkach ciśnienia i temperatury, będzie występować dla układu w którym dominować będzie jeden ze składników. Dla ułamka molowego helu równego 0,9 wartość ciśnieniowego efektu izotermicznego mieszania gazów stanowi tylko 2,08% ciśnienia wynikającego z prawa Daltona. Jednocześnie łatwo zauważalny jest wpływ ciśnienia mieszaniny na omawiane zjawisko. Jeżeli ciśnienie będzie wynosiło 12

MPa to wspomniana wartość ciśnieniowego efektu izotermicznego mieszania gazów wynosi tylko 0,075 MPa. Należy jednocześnie pamiętać, że w przypadku wykorzystania równania Beattiego – Bridgema należy ograniczyć rozważania do pewnego zakresu ciśnienia, nie przekraczającego dla czystych składników około 17 MPa (jest to wartość podawana dla powietrza-Zeszyty Naukowe Politechniki Szczecińskiej nr 213), gdyż po przekroczeniu tego zakresu wyraźnie zmniejsza się dokładność zastosowanego modelu. Analogiczne rozważania przeprowadzono dla innego roztworu dwuskładnikowego, zawierającego tlen i azot (Rys. 6). Tutaj graniczna wartość ciśnieniowego efektu izotermicznego mieszania gazów rzeczywistych wynosi 1,004 MPa dla ułamka molowego tlenu wynoszącego 0,4 (oczywiście przy założeniu takich samych warunków ciśnienia i temperatury (273,15 K; 20 MPa). Tutaj także obserwuje się wyraźny spadek wartości izotermicznego efektu mieszania gazów rzeczywistych wraz ze spadkiem ciśnienia mieszaniny.

Rys. 6. Ciśnieniowy efekt izotermicznego mieszania tlenu i azotu dla różnych ciśnień mieszaniny w funkcji udziału molowego tlenu.



Wartość ciśnieniowego efektu izotermicznego mieszania gazów rzeczywistych, co do wartości, nie przekracza 10 % końcowego ciśnienia mieszaniny. Z uwagi na fakt, iż zbyt czasochłonne byłoby prowadzenie obliczeń dotyczących sporządzania mieszanin gazowych w oparciu o równanie stanu gazu rzeczywistego, korzystając z praw gazów doskonałych trzeba przestrzegać pewnych reguł pozwalających na minimalizację pojawiającego się błędu. Należy, więc sporządzać mieszaniny w zakresach ciśnień do 120 atmosfer.



Rys. 7. Ciśnieniowy efekt izotermicznego mieszania helu i tlenu dla różnych ciśnień mieszaniny w funkcji udziału molowego helu.

Niezbędne w procesie produkcji mieszaniny oddechowej gazy komponenty przechowywane są w zbiornikach magazynowych pod ciśnieniem około 200 at. Podczas produkcji dławia się je do ciśnienia technologicznego wynikającego z przyjętego sposobu produkcji mieszaniny. Podczas dławienia gazu występuje zjawisko zwane efektem Joule'a-Thomsona polegające na zmianie końcowej temperatury gazu zgodnie z wzorem :

$$\Delta T = T_1 - T_2 = \alpha_1(p_1 - p_2) = \alpha_1 \cdot \Delta p \quad (27)$$

wtedy:

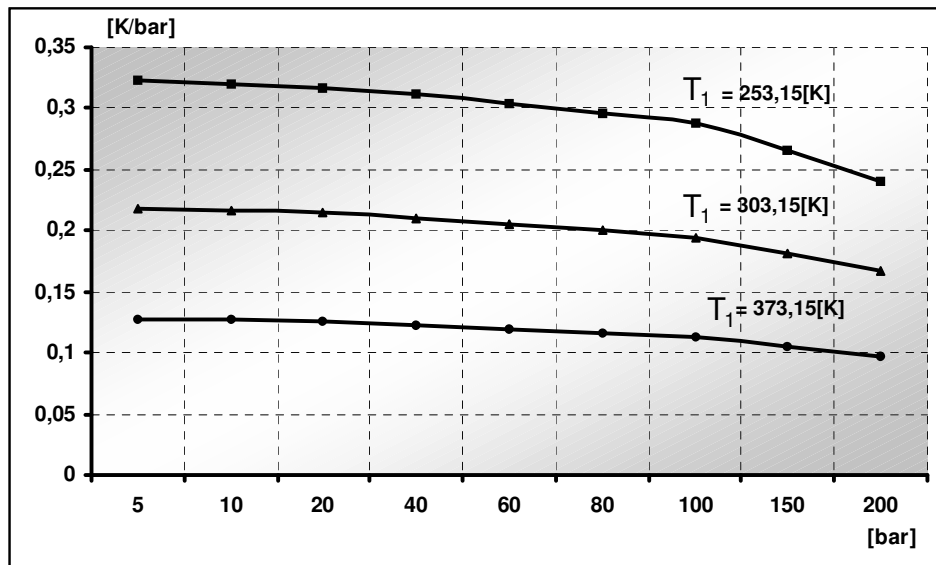
$$\alpha_1 = \frac{\Delta T}{\Delta p} \quad (28)$$

gdzie :

- $\Delta T$  - różnica temperatury gazu na początku i na końcu procesu dławienia [K],
- $\Delta p$  - różnica ciśnień gazu na początku i na końcu procesu dławienia [at]
- $\alpha_1$  - całkowity współczynnik efektu Joule'a-Thomsona [K/at]
- $p_1$  - ciśnienie gazu w zbiorniku magazynowym [at]
- $p_2$  - ciśnienie gazu w zbiorniku rozchodowym [at],
- $T_1$  - temperatura gazu przed dławieniem [K],
- $T_2$  - temperatura gazu po dławieniu [K].

Wartość liczbowa współczynnika  $\alpha_1$  zależy od parametrów początkowych i końcowych gazu oraz od jego właściwości termodynamicznych. Współczynnik ten może przyjmować wartości zarówno ujemne jak i dodatnie. Podczas dławienia  $\Delta p$  jest zawsze większa od zera ponieważ  $p_1 > p_2$  wtedy dla  $\alpha_1 < 0$  wartość  $\Delta T < 0$ , co oznacza, że  $T_1 < T_2$ . Tak więc z ujemną wartością współczynnika  $\alpha_1$  związany jest wzrost temperatury gazu podczas dławienia. Dla  $\alpha_1 > 0$  zależność jest odwrotna ( $T_1 > T_2$ ), co oznacza że podczas dławienia temperatura gazu maleje.

Literatura nie podaje prostych metod obliczania efektu Joule'a-Thomsona dla mieszanin gazowych. Jedynie Sobański przedstawia wyprowadzenia wzorów umożliwiających obliczenie zmian temperatury podczas izentalpowego dławienia gazów rzeczywistych w tym mieszanin. (R. Sobański „Termodynamika mieszanin oddechowych i ich własności cieplne” Politechnika Szczecińska 1982r. str. 67 [27]). Obliczone wartości współczynnika  $\alpha_1$  są zależne od parametrów na początku i na końcu sprężania. Dla zilustrowania tej zależności na kolejnym rysunku przedstawiono wykresy  $\alpha_1 = f(p_1, p_2, T_1)$  dla powietrza. Wartość współczynnika  $\alpha_1$  obliczono dla  $p_2=1$ [bar] i  $\Delta T$  odczytanego z tabeli (R. Sobański „Termodynamika mieszanin oddechowych” str.71[27]).



Rys. 8. Zależność całkowitego współczynnika efektu Joule'a-Thomsona dla powietrza.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że temperatura podczas dławienia powietrza będzie się obniżać (dodatnie wartości  $\alpha_1$ ). Sobański podaje obliczone wartości współczynników dla mieszanin helowo-tlenowo-azotowych, z których wynika że podczas dławienia mieszaniny zawierającej hel w dużym udziale temperatura czynnika będzie wzrastać (R.Sobański str. 71[27]). Z powyższych rozważań wynika, że podczas mieszania gazów rzeczywistych nie możemy zakładać izotermicznego przebiegu procesu. Aby zastosować równania gazów doskonałych do obliczeń należy podczas produkcji między kolejnymi fazami dodawania składników mieszaniny do zbiornika produkcyjnego odczekać ilość czasu potrzebną na wymianę ciepła czynnika z otoczeniem. Wymiana ta odbywa się na drodze przejmowania ciepła między powierzchnią ciała stałego a opływającym je gazem. Natężenie strumienia ciepłego określane jest w tym przypadku prawem Newtona, w myśl którego ilość przekazanego ciepła jest wprost proporcjonalna do temperatury ciała stałego i gazu oraz współczynnika przejmowania ciepła. Współczynnik przejmowania ciepła jest wielkością zależną od wielu czynników np. prędkości i kierunku przepływu gazu, powierzchni ciała stałego. Wyznacza się go doświadczalnie z wykorzystaniem liczb podobieństwa. Wynika z tego, że podczas produkcji należy gaz z zbiornika magazynowego do rozchodowego przetaczać w sposób wolny a czas potrzebny na wymianę ciepła jest uwarunkowany objętością zbiornika. Dotychczasowe doświadczenia wskazują jednak, że czas ten nie powinien być krótszy jak 30 minut.

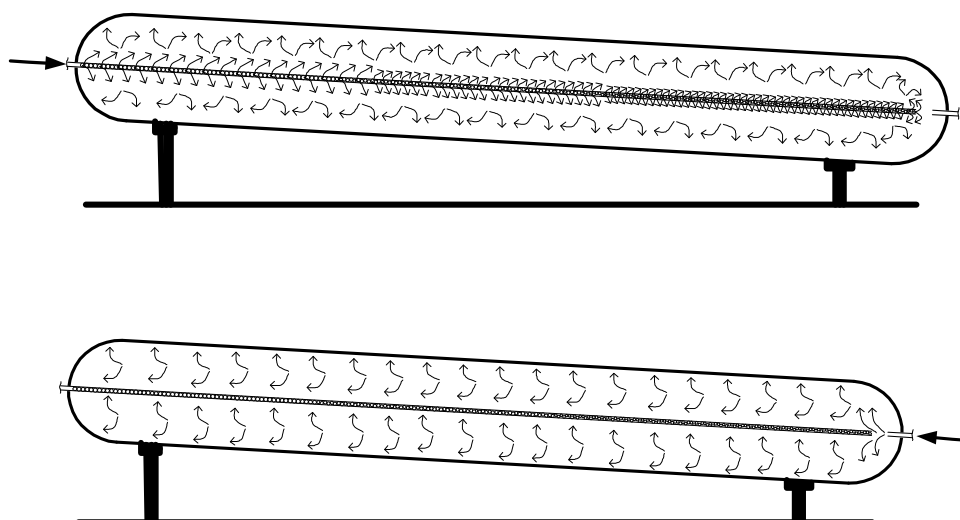
Podczas przetwarzania gazu komponentu do zbiornika rozchodowego, następuje burzliwy przepływ czynnika, na tej drodze poprzez prądy i wiry składniki sztucznego gazu oddechowego podlegają wymieszaniu (wnikanie masy w przepływie wymuszonym). Z chwilą zakończenia dodawania gazów do zbiornika mieszanie poszczególnych składników odbywa się na drodze dyfuzji w nieruchomych warstwach gazów. Hobler [6] podaje, że proces dyfuzji wbrew pozorom nie przebiega szybko. Zderzenia cząsteczek idące w miliardy na sekundę w  $1\text{cm}^3$  przeszkadzają ich przemieszczaniu się w określonym kierunku utrudniając proces dyfuzji. Dyfuzja pod względem ilości (nie masy) dyfundujących cząsteczek będzie przebiegać intensywniej w wysokich temperaturach (wyższe prędkości translacji cząstek) i niższym ciśnieniu (mniej cząstek, mniej zderzeń). Ponadto szybciej dyfundować będą cząsteczki lżejsze poruszające się szybciej od ciężkich. W przypadku produkcji mieszaniny oddechowej ciśnienie gazów w zbiorniku wzrasta (pogorszenie warunków dyfuzji) a temperatura gazu ulega zmianie (rośnie lub maleje w zależności od rodzaju gazu). Jednocześnie wpływ tych dwóch zjawisk na dyfuzję nie był badany z doświadczeń produkcyjnych wynika jedynie, że podgrzewanie zbiornika podczas sezonowania mieszaniny polepsza jej homogenizację.

Tabela 1.

Niektóre właściwości gazów czystych stosowanych w produkcji mieszanin oddechowych.

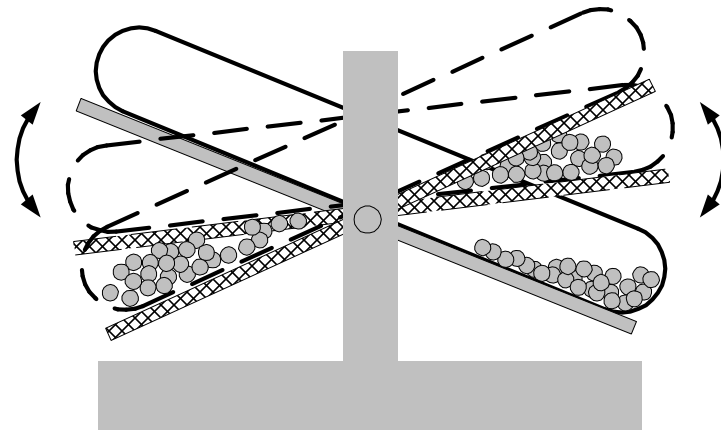
Nazwa gazu	Symbol chemiczny	Masa molowa	Gęstość	Względna przewodność cieplna w stosunku do powietrza (dla $t=0^\circ\text{C}$ )
		[g/mol]	[g/dm <sup>3</sup> ]	
Tlen	O <sub>2</sub>	31,999	1,429	0,99
Hel	He	4,003	0,179	5,95
Azot	N <sub>2</sub>	28,01	1,251	6,88

Ujednorodnienie składu mieszaniny oddechowej można także uzyskać za pomocą różnych rozwiązań technicznych lub technologicznych. W tym przypadku dąży się do zaburzenia nieruchomych warstw składników mieszaniny w celu ich szybszego wymieszania lub podaje się gazy komponenty do zbiornika rozchodowego w sposób ułatwiający ich zmieszanie.



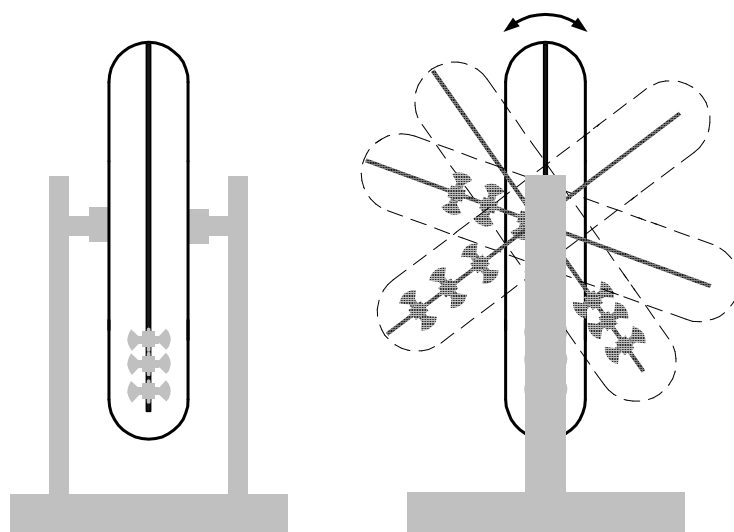
Rys. 9. Podawanie do zbiornika rozchodowego gazów o różnych ciężarach właściwych

Najprostszym technicznie rozwiązaniem jest wykorzystanie ułożonego horyzontalnie zbiornika (rys. 9) wyposażonego (wewnątrz) w specjalnej konstrukcji rurę z otworami o zróżnicowanej średnicy. W takiej sytuacji gaz o większej masie podajemy do zbiornika „z góry” a gaz o mniejszej masie „z dołu” zbiornika. Pozwala to na naturalne „przenikanie” się poszczególnych partii tłoczonych do zbiornika gazów i ułatwia homogenizację produkowanej mieszaniny. Można też podawać obydwa gazy do zbiornika jednocześnie dzięki czemu zapewnia się odpowiednią do wnikania masy burzliwość przepływu gazów podlegających mieszaniu. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie specjalnej konstrukcji butli zamocowanych na „kołysce” (rys.10).



Rys. 10. Butla z mieszaniną oddechową na "kołysce"

W takim przypadku ruch gazów podlegających wymieszaniu powodowany jest przez kulki przemieszczające się wewnątrz kołysanej butli. Wadą takiego rozwiązania jest konieczność stosowania butli specjalnej konstrukcji uniemożliwiającej uszkodzenie wewnętrznych powierzchni przez poruszające się kulki. Zanieczyszczenia, które mogą się w tym przypadku pojawiać przedostają się do gazu oddechowego a ponadto, mogą spowodować niedrożność armatury. Zamiast kulek można zastosować przemieszczające się po śrubie wiatraczki (rys. 11).



Rys. 11. Mechaniczne wspomaganie mieszania za pomocą przemieszczających się wewnątrz butli wiatraczków

W celu ujednorodnienia składu mieszaniny można też zastosować zbiornik posiadający wewnątrz obrotową spiralę wywołującą ruchy mieszanych gazów.

Przedstawione powyżej rozwiązania nie są jednak powszechnie stosowane ze względu na stopień ich technicznego skomplikowania. Jedynie rozwiązanie przedstawione na rys. 13 zostało wykorzystane w Polsce w Mobilnej Stacji Przygotowania Mieszanin Oddechowych typu LORA. Najbardziej ekonomicznym i praktycznie stosowanym jest rozwiązanie przedstawione na rys. 9. Jest ono z powodzeniem wykorzystywane przez Zakład Technologii Nurkowania i Prac Podwodnych AMW i Centralny Zakład Sprzętu Ratowniczego Marynarki Wojennej.

Z przeprowadzonych powyżej rozważań wynikają ogólne zasady produkcji mieszanin oddechowych metodą ciśnieniową:

- możliwe jest stosowanie równań gazów doskonałych do wykonywania obliczeń teoretycznych potrzebnych przy produkcji mieszaniny oddechowej z gazów rzeczywistych,
- ze względu na ciśnieniowy efekt izotermicznego mieszania się gazów rzeczywistych, ciśnienie mieszaniny na końcu produkcji nie powinno przekroczyć 120 at,
- ze względu na efekt Joule'a-Thomsona, należy gaz do zbiornika rozchodowego przetaczać powoli i odczekać czas potrzebny na wymianę ciepła.
- mieszaninę należy produkować w zbiorniku ułożonym horyzontalnie,
- zbiornik rozchodowy powinien posiadać zawory odcinające z obydwu stron,
- przyspieszenie homogenizacji mieszaniny można uzyskać na drodze podgrzewania zbiornika lub metodami mechanicznymi.

## 2. METODYKA OBLICZEŃ TEORETYCZNYCH

Podczas nurkowań saturowanych i głębokich zastosowanie znajdują dwuskładnikowe mieszaniny oddechowe helu i tlenu oraz trójskładnikowe helu, tlenu i azotu. Sposób wykonania obliczeń teoretycznych podczas sporządzania tych mieszanin wynika wprost z przyjętej technologii produkcji gazu oddechowego.

Mieszaniny helowo- tlenowe można sporządzać metodą ciśnieniową mieszając gazy czyste :

- tlen i hel

Mieszaniny trójskładnikowe helowo-tlenowo-azotowe można sporządzać mieszając :

- gazy czyste : hel, tlen, azot,
- mieszaninę dwuskładnikową i gaz czysty:
  - nitroks (wykonany z gazów czystych) i hel,
  - nitroks (wykonany z powietrza i tlenu) i hel,
  - helioks (wykonany z tlenu i helu) i azot.

### 2.1 METODYKA OBLICZEŃ TEORETYCZNYCH DLA MIESZANIN DWUSKŁADNIKOWYCH

Aby rozpocząć produkcję mieszaniny musimy w pierwszej kolejności obliczyć ciśnienia parcjalne poszczególnych składników w oczekiwanej mieszaninie oddechowej. W tym celu należy określić udziały procentowe składnika A i B co pozwoli obliczyć ich ciśnienia parcjalne przy zakładanym ciśnieniu całkowitym w zbiorniku rozchodowym ( $p_c = 120$  at). Jeśli oznaczymy ciśnienie całkowite mieszaniny przez  $p_k$ , ciśnienie cząstkowe i-tego gazu w mieszaninie przez  $p_i$ , liczbę moli i-tego składnika w mieszaninie przez  $n_i$  a stosunek  $n_i / \sum_i n_i$  przez  $x_i$  to zgodnie z prawem Daltona, dla



założonych udziałów procentowych poszczególnych składników w oczekiwanej mieszaninie obliczamy ciśnienia parcjalne z wzoru :

$$p_i = p_k \cdot x_i \quad (29)$$

gdzie :

- $p_i$  - ciśnienie parcjalne i-tego składnika mieszaniny ( $p_A$  dla składnika A i  $p_B$  dla składnika B),
- $p_k$  - całkowite ciśnienie mieszaniny,
- $x_i$  - molowy udział i-tego składnika w mieszaninie na końcu procesu technologicznego.

Znając wartości ciśnień  $p_A$  i  $p_B$  możemy określić ciśnienia technologiczne napełniania zbiornika rozchodowego, w którym produkowana jest mieszanina oddechowa. Ogólnie przyjmuje się zasadę nie wprowadzania za jednym razem całej wymaganej ilości danego składnika mieszaniny do zbiornika rozchodowego. W związku z powyższym poszczególne ciśnienia technologiczne obliczamy z następujących wzorów:

$$p_1 = \frac{1}{2} p_A \quad (30)$$

$$p_2 = p_1 + \frac{1}{2} p_B \quad (31)$$

$$p_3 = p_2 + \frac{1}{2} p_A \quad (32)$$

$$p_4 = p_3 + \frac{1}{2} p_B = p_k \quad (33)$$

Obliczone z powyższych równań ciśnienia technologiczne wykorzystujemy w czasie produkcji mieszaniny napełniając kolejno zbiornik rozchodowy składnikiem A i B. Jednak przed rozpoczęciem produkcji należy określić ilość potrzebnych do jej zrealizowania zapasów gazów czystych (komponentów mieszaniny). Ilość tę określamy na podstawie zakładanej objętości mieszaniny oddechowej przeznaczonej do wyprodukowania. Ilość zmagazynowanych gazów komponentów musi uwzględniać straty gazu związane z zaleganiem resztek gazów w przestrzeniach martwych zbiorników transportowych lub magazynowych, straty wynikające ze sprawności urządzeń i nieszczelności systemów gazowych oraz ilość gazu potrzebną do wykonania ewentualnych poprawek. Ogólnie przyjmuje się, że straty te nie mogą przekroczyć 20% objętości gazów czystych przeznaczonych do wyprodukowania mieszaniny oddechowej. Objętość poszczególnych gazów komponentów określamy z wzoru:

$$V_i = 1,2V_M \cdot x_i \quad (34)$$

gdzie:

- $V_i$  - objętość i-tego składnika potrzebna do wykonania  $V_M$  mieszaniny oddechowej [ $\text{Nm}^3$ ],
- $V_M$  - zakładana ilość produkowanej mieszaniny oddechowej [ $\text{Nm}^3$ ],
- $x_i$  - udział molowy i-tego składnika w mieszaninie oddechowej [-].

Na podstawie objętości  $V_M$  określamy też ilość zbiorników rozchodowych przeznaczonych do wykorzystania w produkcji. Ilość tę określamy z wzoru:

$$X = \frac{V_M}{V_Z \cdot p_k} \quad (35)$$

gdzie:

- $V_M$  - zakładana ilość produkowanej mieszaniny oddechowej [ $\text{Nm}^3$ ],
- $V_Z$  - objętość wodna pojedynczego zbiornika rozchodowego [ $\text{dm}^3$ ]
- $p_k$  - ciśnienie całkowite w zbiorniku rozchodowym na końcu procesu produkcji [at]
- $X$  - ilość zbiorników rozchodowych potrzebnych do wyprodukowania  $V_M$  mieszaniny oddechowej

Jeśli  $X$  nie jest liczbą całkowitą, to zaokrąglamy ją w górę do całości, uprzednio sprawdzając na podstawie obliczonych z równania [34] objętości  $V_i$ , czy możliwe jest z tej ilości gazów wykonanie objętości mieszaniny równej łącznej objętości zbiorników rozchodowych. W tym przypadku powinno zachodzić równanie:

$$V_M = \sum_{i=1}^n V_{Z(i)} \cdot p_k = \sum_{i=1}^n V_i \quad (36)$$

## 2.2 METODYKA OBLICZEŃ TEORETYCZNYCH DLA MIESZANIN TRÓJSKŁADNIKOWYCH

### 2.2.1 PRODUKCJA Z GAZÓW CZYSTYCH

Podczas produkcji mieszaniny trójskładnikowej z gazów czystych korzysta się z podobnej jak dla mieszaniny dwuskładnikowej metodyki obliczeń. W tym przypadku za pomocą równania [29] określa się ciśnienia parcjalne składnika A, B i C mieszaniny oddechowej. Następnie oblicza się ciśnienia technologiczne za pomocą następujących zależności:

$$p_1 = \frac{1}{2} p_A \quad (37)$$

$$p_2 = p_1 + \frac{1}{2} p_B \quad (38)$$

$$p_3 = p_2 + \frac{1}{2} p_C \quad (39)$$

$$p_4 = p_3 + \frac{1}{2} p_A \quad (40)$$

$$p_5 = p_4 + \frac{1}{2} p_B \quad (41)$$

$$p_6 = p_5 + \frac{1}{2} p_C = p_k \quad (42)$$

Ilość gazów komponentów potrzebnych do wykonania określonej objętości mieszaniny oddechowej obliczamy z równania (34). Określając ilość zbiorników rozchodowych możemy wykorzystać równanie (35).

## 2.2.2 PRODUKCJA MIESZANINY TRÓJSKŁADNIKOWEJ NA BAZIE UPREDNIO SPORZĄDZONEJ MIESZANINY DWUSKŁADNIKOWEJ

Poniżej przedstawiono sposób wykonywania obliczeń teoretycznych potrzebnych do wykonania mieszanki trimiksovej na bazie uprednio wykonanej mieszanki nitroksowej. Produkcja mieszanki trimiksovej tą metodą podyktowana jest względami praktycznymi. Po pierwsze łatwiej jest mieszać dwa składniki niż trzy. Po za tym oparcie procesu technologicznego na pomiarze zawartości jednego składnika mieszanki upraszcza ten proces. Podczas sporządzania mieszanki trimiksovej tą metodą w pierwszej kolejności należy określić stosunek udziałów tlenu i azotu w oczekiwanej mieszankinie. Następnie na podstawie tego stosunku określa się procentowy udział tych składników w mieszankinie nitroksowej. Stosunek udziałów tlenu i azotu w mieszankinie nitroksowej powinien być równy co do wartość stosunkowi udziałów tych składników w mieszankinie trimiksovej. Dalej należy obliczyć objętość tlenu w zbiorniku rozchodowym zawierającą mieszankę trimiksową pod ciśnieniem panującym na końcu procesu technologicznego. Na podstawie obliczonej objętości tlenu określa się ciśnienie do jakiego należy napełnić zbiornik nitroksiem. Ostatnią fazą procesu technologicznego jest przetoczenie do zbiornika rozchodowego czystego helu do ciśnienia odpowiadającego założonemu ciśnieniu końcowemu.

Oczekiwana mieszankina trimiksova powinna posiadać określone (założone) udziały ( $x_i$ ) poszczególnych składników : tlenu ( $x_{O_2}$ ), azotu ( $x_{N_2}$ ), helu ( $x_{He}$ ). Wartości poszczególnych udziałów obliczamy dzieląc procentowy udział  $i$ -tego składnika mieszanki przez 100.

$$x_i = \frac{C_i}{100} \quad (43)$$

gdzie :

- $x_i$  - udział  $i$ -tego składnika w mieszankinie,
- $C_i$  - procentowy udział  $i$ -tego składnika w mieszankinie.

Wykonując obliczenia wg wzoru (43) obliczamy wartość  $x_i$  dla każdego składnika mieszanki. Następnie za pomocą wzoru (44) obliczamy stosunek udziałów tlenu i azotu w oczekiwanej mieszankinie trimiksovej.

$$Y = \frac{x_{O_2}}{x_{N_2}} \quad (44)$$

gdzie :

- $Y$  - stosunek udziałów tlenu i azotu w mieszankinie trimiksovej,
- $x_{O_2}$  - udział tlenu w mieszankinie,
- $x_{N_2}$  - udział azotu w mieszankinie.

Do wykonania oczekiwanej mieszanki trimiksovej potrzebny jest nitroks, w którym stosunek udziałów tlenu i azotu jest równy co do wartość stosunkowi udziałów tych składników w produkowanej mieszankinie.

A zatem :

$$Y' = \frac{x'_{O_2}}{x'_{N_2}} \quad (45)$$

$$Y' = Y \quad (46)$$

gdzie :

- $Y'$  - stosunek udziałów tlenu i azotu w mieszaninie nitroksowej,  
 $x'_{O_2}$  - udział tlenu w mieszaninie nitroksowej,  
 $x'_{N_2}$  - udział azotu w mieszaninie nitroksowej.

Wtedy korzystając z równania (44) i zależności

$$x'_{O_2} + x'_{N_2} = 1 \quad (47)$$

$$Y = \frac{x'_{O_2}}{x'_{N_2}} \quad (48)$$

możemy określić zależność na  $x'_{O_2}$  i  $x'_{N_2}$ :

$$x'_{O_2} = \frac{Y}{1+Y} \quad (49)$$

$$x'_{N_2} = 1 - \frac{Y}{1+Y} \quad (50)$$

Do dalszych obliczeń konieczne jest określenie objętości, jaką zajmie tlen w mieszaninie trimiksowej w zbiorniku rozchodowym pod ciśnieniem odpowiadającym ciśnieniu końcowemu. Objętość tę oblicza się z wzoru:

$$V_{O_2} = p_k \cdot V_z \cdot x_{O_2} \quad (51)$$

gdzie :

- $V_{O_2}$  - objętość tlenu w zbiorniku rozchodowym z mieszaniną trimiksową pod ciśnieniem  $p_k$ ,  
 $p_k$  - ciśnienie w zbiorniku rozchodowym,  
 $V_z$  - objętość zbiornika rozchodowego,

Następnie należy obliczyć ciśnienie, do jakiego trzeba napełnić zbiornik rozchodowy mieszaniną nitroksową, aby objętość tlenu była równa, co do wartości objętości tlenu w oczekiwanej mieszaninie trimiksowej. Objętość tą liczymy z wzoru:

$$p_N = \frac{V_{O_2}}{V_z \cdot x_{O_2}}, \quad (52)$$

Ciśnienie napełniania helem ( $p_{He}$ ) stanowi różnicę ciśnień  $p_k$  i  $p_N$ .

$$p_{He} = p_k - p_N \quad (53)$$

Obliczenia sprawdzające polegają na obliczeniu czy podczas wprowadzania do zbiornika mieszaniny nitroksowej o składzie  $x'_{O_2}$  i  $x'_{N_2}$  do ciśnienia  $p_N$  wprowadzono wymaganą objętość tlenu  $V_{O_2}$ . oraz czy podczas dopełniania zbiornika rozchodowego czystym helem do ciśnienia  $p_k$  wprowadzono wymaganą objętość helu  $V_{He}$ . W tym celu obliczamy objętości poszczególnych składników mieszaniny  $V_i$  przy ciśnieniu  $p_k$  w zbiorniku o objętości  $V_z$ .

$$V_i = p_k \cdot V_z \cdot x_i \quad (54)$$

Obliczona w ten sposób objętość i-tego składnika mieszanki  $V_i$  powinna być równa co do wartości objętości i-tego składnika  $V'_i$  wprowadzonej do zbiornika rozchodowego podczas kolejnych procesów technologicznych.

Jeśli z obliczeń sprawdzających wynika, że spełniony jest warunek:

$$V'_i = V_i \quad (55)$$

to oznacza, że mieszanka trimiksowa o założonym składzie poszczególnych składników wykonana zgodnie z powyższymi obliczeniami powinna być wykonana prawidłowo.

Produkcję bazowego nitroksu rozpoczynamy od wykonania obliczeń teoretycznych mających na celu określenie poszczególnych wartości ciśnień, do jakich napełniać będziemy zbiornik, w którym wykonujemy mieszankę. Nitroks można wykonać mieszając gazy czyste tlen i azot lub powietrze i tlen. Obliczenia dla nitroksu bazowego wykonanego z gazów czystych wykonuje się w sposób podany w p.3.1. Poniżej przedstawione zostaną podstawy obliczeń teoretycznych dla wykonania nitroksu z powietrza i tlenu.

Ciśnienie całkowite w zbiorniku napełnionym nitroksiem bazowym wynika z doprowadzenia do niego kolejno dwóch rodzajów gazu (tlenu i powietrza) w związku, z czym zależność na  $p_c$  przyjmuje postać:

$$p_c = p_{O_2} + p_{N_2} \quad (56)$$

oraz

$$p_c = p_1 + p_2 \quad (57)$$

gdzie :

$p_1$  – ciśnienie do którego napełniamy zbiornik w pierwszej kolejności,

$p_2$  – ciśnienie powietrza którym napełniamy zbiornik w drugiej kolejności

$$p_1 = \frac{p_{O_2(1)}}{x_{O_2(1)}} \quad (58)$$

i

$$p_2 = \frac{p_{O_2(2)}}{x_{O_2(2)}} + \frac{p_{N_2(2)}}{x_{N_2(2)}} \quad (59)$$

gdzie :

$p_{O_2(1)}$  – ciśnienie parcjale tlenu doprowadzonego do zbiornika pod ciśnieniem  $p_1$ ,

$x_{O_2(1)}$  – udział tlenu w gazie doprowadzanym do zbiornika pod ciśnieniem  $p_1$ ,

$p_{O_2(2)}$  – ciśnienie parcjale tlenu doprowadzanego do zbiornika z powietrzem pod ciśnieniem  $p_2$ ,

$x_{O_2(2)}$  – udział tlenu w gazie doprowadzanym do zbiornika pod ciśnieniem  $p_2$ ,

$p_{N_2(2)}$  – ciśnienie parcjale azotu doprowadzanego do zbiornika z powietrzem pod ciśnieniem  $p_2$ ,

$x_{N_2(2)}$  – udział azotu w gazie doprowadzanym do zbiornika pod ciśnieniem  $p_2$ ,

Ponieważ w pierwszej kolejności do zbiornika dodajemy tlen, więc  $x_{O_2(1)} = 1$ , a zatem ciśnienie parcjale tlenu dodanego do zbiornika równe jest ciśnieniu panującym w tym zbiorniku, następnie z zależności (56) i (57) otrzymujemy:

$$p_1 = p_{O_2} + p_{N_2} - p_{O_2(2)} - p_{N_2(2)} \quad (60)$$

Azot do zbiornika doprowadzamy tylko jeden raz, czyli na końcu procesu technologicznego przy ciśnieniu  $p_c$  w zbiorniku znajduje się azot pod ciśnieniem parcjalnym adekwatnym do ciśnienia powietrza wprowadzonego do zbiornika tak więc zależność (16) przyjmuje postać:

$$p_1 = p_{O_2} - p_{O_2(2)} \quad (61)$$

Po podstawieniu zależności (56), (57) i (59) do równania (61) i przekształceniu go względem  $p_1$  otrzymujemy ostateczną postać formuły na obliczanie ciśnienia tlenu do jakiego należy napełnić zbiornik, by po uzupełnieniu go powietrzem do ciśnienia  $p_c$  uzyskać mieszaninę nitroksową o zakładanym składzie:

$$p_1 = \frac{p_c(x'_{O_2} - x_{O_2(2)})}{1 - x_{O_2(2)}} \quad (62)$$

gdzie :

$p_1$  – ciśnienie do którego napełniamy zbiornik tlenem [at],

$p_c$  – ciśnienie całkowite nitroksu bazowego w zbiorniku [at],

$x_{O_2}$  – udział tlenu w oczekiwanej mieszaninie nitroksowej,

$x_{O_2(2)}$  – udział tlenu w powietrzu doprowadzanym do zbiornika pod ciśnieniem  $p_2$ ,

Po wstawieniu do równania (62) wartości standardowych przyjmuje ono postać:

$$p_1 = \frac{p_c(x'_{O_2} - 0,2)}{0,8} \quad (63)$$

Podczas produkcji mieszaniny trójskładnikowej na bazie uprzednio wykonanej mieszaniny dwuskładnikowej określenie ilości gazów potrzebnych do jej sporządzenia związane jest z wyznaczeniem objętości potrzebnego tlenu i helu. Na objętość mieszaniny  $V_M$  składają się objętości poszczególnych jej komponentów:

$$V_M = V_{O_2} + V_{N_2} + V_{He} \quad (64)$$

Dla produkcji mieszaniny na bazie nitroksu równanie (64) przyjmuje postać :

$$V_M = V_N + V_{He} \quad (65)$$

gdzie :

$V_N$  – objętość bazowego nitroksu,

Ilość potrzebnego helu do wykonania  $V_M$  mieszaniny trójskładnikowej obliczamy z wzoru:

$$V_{He} = 1,2(V_M \cdot x_{He}) \quad (66)$$

gdzie :

$V_{He}$  – objętość czystego helu potrzebna do wykonania  $V_M$  mieszaniny trójskładnikowej,

$V_M$  – zakładana objętość produkowanej mieszaniny trójskładnikowej,

$x_{He}$  – udział molowy helu w produkowanej mieszaninie.

Objętość tlenu potrzebnego do wykonania  $V_M$  mieszaniny trójskładnikowej obliczamy na podstawie wyznaczonej objętości bazowego nitroksu:

$$V_N = \frac{V_M - V_{He}}{1,2} \quad (67)$$

Przy produkcji bazowego nitroksu z powietrza i tlenu, objętość  $V_N$  będzie równa:

$$V_N = \sum V_{O_2} + V_{N_2} \quad (68)$$

oraz

$$V_N = V_{O_2} + V_{pow} \quad (69)$$

wtedy

$$\Sigma V_{O_2} = V_N - V_{N_2} \quad \text{oraz} \quad V_{pow} = V_N - V_{O_2} \quad (70)$$

następnie

$$\Sigma V_{O_2} = V_{O_2} + 0,2V_{pow} = V_{O_2} + (V_N - V_{O_2}) \quad (71)$$

to

$$\Sigma V_{O_2} = 0,8V_{O_2} + 0,2V_N \quad (72)$$

w nitroksie bazowym

$$\Sigma V_{O_2} = V_N \cdot x_{O_2}' \quad (73)$$

gdzie :

$x_{O_2}$  – udział molowy tlenu w nitroksie bazowym

Wtedy równanie (73) przyjmuje postać :

$$V_{O_2} = \frac{V_N(x_{O_2}' - 0,2)}{0,8} \quad (74)$$

Po uwzględnieniu strat gazu związanych z zaleganiem resztek gazów w przestrzeniach martwych zbiorników transportowych lub magazynowych, strat wynikających ze sprawności urządzeń i nieszczelności systemów gazowych oraz ilości gazu potrzebnej do wykonania ewentualnych poprawek, równanie (74) przyjmuje postać:

$$V_{O_2} = 1,5V_N(x_{O_2}' - 0,2) \quad (75)$$

gdzie :

$V_{O_2}$  – ilość czystego tlenu potrzebna do wykonania  $V_M$  mieszaniny trójskładnikowej,

$V_N$  – objętość bazowego nitroksu,

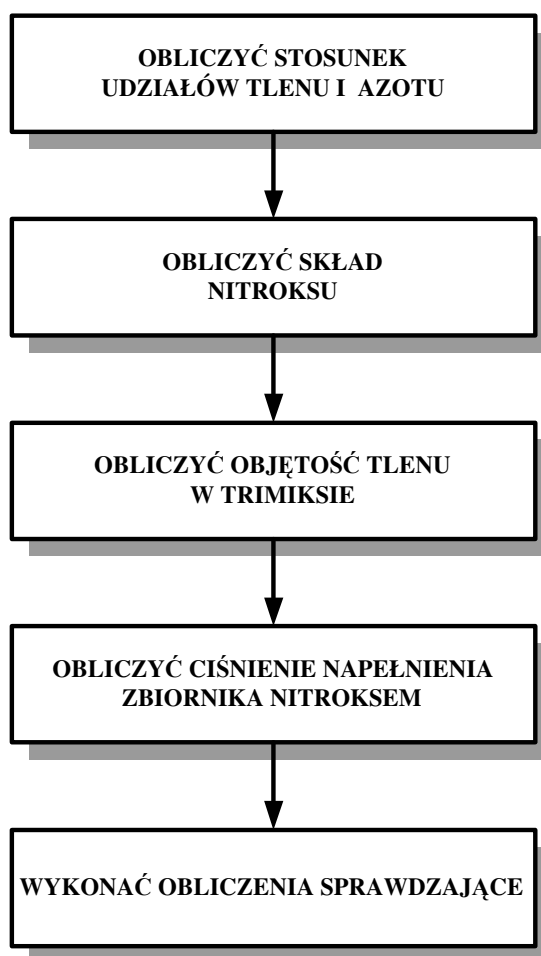
$x_{O_2}$  – udział molowy tlenu w nitroksie bazowym,

Równania (66) i (75) pozwalają na obliczenie ilości gazów komponentów (helu i tlenu) potrzebnych do wykonania założonej objętości  $V_M$  mieszaniny trójskładnikowej produkowanej na bazie uprzednio sporządzonej mieszaniny nitroksowej z tlenu i powietrza.

### 3. METODYKA SPORZĄDZANIA MIESZANIN ODDECHOWYCH W NURKOWANIACH SATUROWANYCH

#### 3.1 MIESZANINA TRÓJSKŁADNIKOWA

Na podstawie przeprowadzonych analiz proponuje się technologię produkcji mieszaniny trójskładnikowej na bazie nitroksu (sporządzonego z powietrza i tlenu) oraz z helu. Podczas sporządzania mieszaniny tą metodą wykonując obliczenia postępuje się zgodnie z algorytmem przedstawionym na rysunku poniżej.

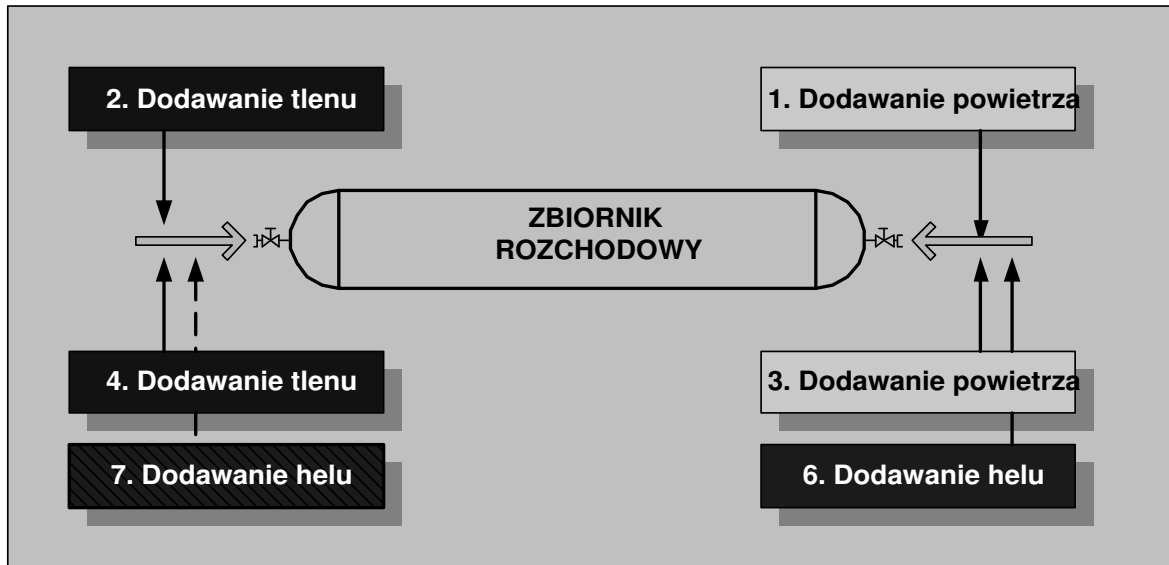


Rys. 12. Algorytm obliczeń do sporządzania mieszaniny trójskładnikowej na bazie uprzednio wykonanej mieszaniny nitroksowej i helu .

Następnie wykorzystując stanowisko produkcyjne przedstawione na Rys. 13 sporządza się mieszaninę oddechową, wykonując najpierw nitroks o obliczonym składzie wynikającym wprost ze składu produkowanej mieszaniny trójskładnikowej i uzupełnia się zbiornik rozchodowy helum do ciśnienia końcowego. Kolejność dodawania poszczególnych składników mieszaniny do zbiornika rozchodowego przedstawiono na następnym rysunku. Dodawany do zbiornika hel można podzielić na dwie partie podawane do zbiornika rozchodowego z dwóch stron, co ma na celu zapewnienie



burzliwego przepływu gazów i polepszenie warunków mieszania. Również w tym celu gazy podawane z różnych stron do zbiornika rozchodowego można wprowadzać do zbiornika jednocześnie. Takie operacje technologiczne są jednak możliwe tylko wtedy, gdy zbiornik rozchodowy posiada zawory odcinające z obydwu stron. Zaleca się stosowanie zbiorników właśnie o takiej konstrukcji.



Rys. 13. Kolejność dodawania poszczególnych składników mieszaniny oddechowej do zbiornika rozchodowego podczas produkcji

Po wykonaniu mieszaniny należy odczekać około czterech godzin na ujednorodnienie jej składu. Po tym czasie pobiera się ze zbiornika próbkę gazu do analizy. Na tym etapie sprawdzamy jedynie zawartość procentową tlenu. Próbkę gazu do analizy pobieramy z „góry” i z „dołu” zbiornika. Jako wynik pomiaru traktujemy średnią arytmetyczną z trzech pomiarów tej samej próbki. Należy obowiązkowo porównać wyniki pomiarów dla próbek pobranych z tego samego zbiornika, ale z różnych miejsc („próbka dolna” i „próbka górna”). Wyniki tych pomiarów muszą być porównywalne. Jeśli nawet pojedyncza próbka cechuje się właściwymi parametrami a nie są one porównywalne z drugą próbką to mieszaninę uznajemy za niejednorodną. W takim przypadku należy przeprowadzić procedurę polepszającą proces mieszania gazów komponentów. Możemy podgrzać zbiornik w celu poprawienia dyfuzji, ale bezpieczniejszym i łatwiejszym rozwiązaniem jest przetoczenie produkowanej mieszaniny do innego pustego zbiornika o tej samej objętości. Operacja ta spowoduje burzliwy przepływ gazów komponentów, podczas którego na drodze wnikania masy poprzez zawirowania nastąpi wymieszanie składników mieszaniny gazowej. Po zakończeniu tej operacji należy powtórzyć procedurę sprawdzania składu (ponownie mierzymy tylko tlen). Jeśli nadal skład produkowanej mieszaniny nie odpowiada zakładanemu należy wprowadzić poprawki dodając odpowiednie ilości składników. Poprawki dokonujemy o wartość  $\Delta p_i$ :

$$p_k = p_c + \Delta p_i \quad (76)$$

$$\Delta p_i = p_{i(o)} - p_i \quad (77)$$

gdzie :

$p_k$  – całkowite ciśnienie mieszaniny w zbiorniku po wykonaniu poprawek,

$\Delta p_i$  – wartość poprawki,

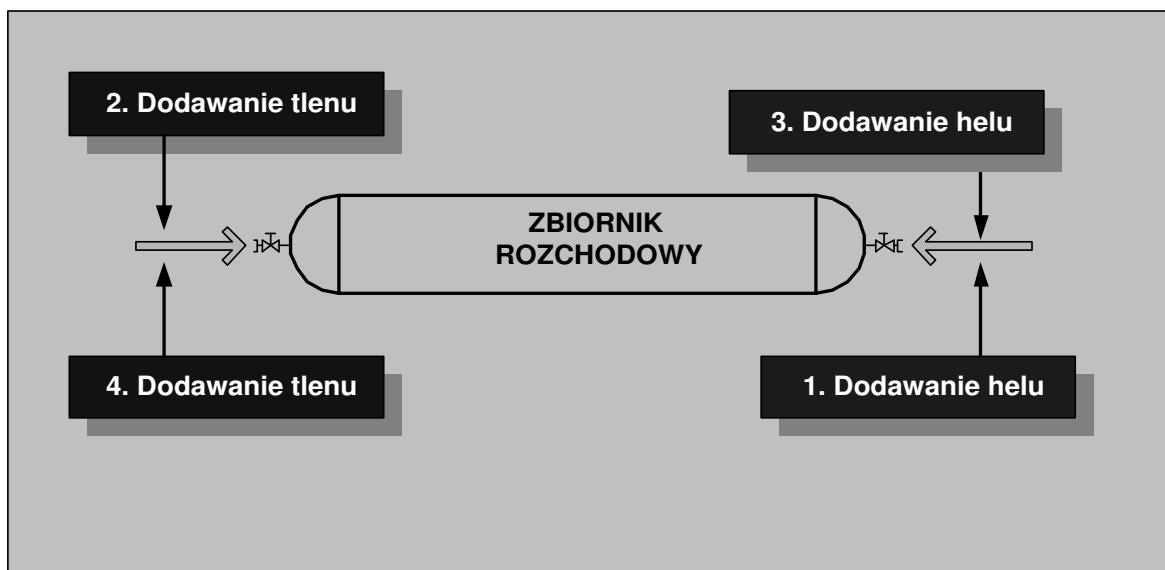
$p_{i(o)}$  – oczekiwane ciśnienie parcjale  $i$  – tego składnika mieszaniny pod ciśnieniem  $p_c$ ,

$p_i$  – ciśnienie parcjalne  $i$ - tego składnika mieszaniny pod ciśnieniem  $p_c$ ,  
 $p_c$  – całkowite ciśnienie mieszaniny w zbiorniku przed wykonaniem poprawki.

W niektórych przypadkach równanie (76) może dać wartość ujemną wtedy ciśnienie  $p_c$  obniżamy o tę wartość. Obliczamy nową wartość ciśnienia  $p_i$  i tą wielkość wstawiamy do równania (77). Wykonując w ten sposób poprawki (czasem kilkakrotnie) dochodzimy do oczekiwanej wartości  $p_{i(o)}$ . Po uzyskaniu prawidłowych wartości składu ocenianych na podstawie analizy tlenomierzem należy sezonować mieszaninę przez okres 24 godzin. Po tym czasie pobieramy próbki gazu do analizy chromatograficznej stanowiącej podstawę wystawienia atestu na wyprodukowaną mieszaninę.

### 3. 2. MIESZANINA DWUSKŁADNIKOWA

Do produkcji mieszaniny dwuskładnikowej proponuje się technologię opartą o mieszanie gazów czystych: tlenu i helu. Aby rozpocząć produkcję mieszaniny tą metodą musimy w pierwszej kolejności za pomocą równania (29) obliczyć ciśnienia parcjalne poszczególnych składników w oczekiwanej mieszaninie oddechowej. Znając wartości ciśnień parcjalnych należy określić za pomocą równań (30) ÷ (33) ciśnienia technologiczne napełniania zbiornika rozchodowego. Obliczone z powyższych równań ciśnienia technologiczne wykorzystujemy w czasie produkcji mieszaniny napełniając kolejno zbiornik rozchodowy poszczególnymi składnikami mieszaniny. Kolejność wprowadzania poszczególnych składników mieszaniny do zbiornika rozchodowego przedstawiono na rysunku poniżej.



Rys. 14. Kolejność wprowadzania składników mieszaniny dwuskładnikowej do zbiornika rozchodowego podczas produkcji

Po wykonaniu mieszaniny należy odczekać około czterech godzin na ujednorodnienie jej składu. Również procedura polepszająca proces mieszania się składników jest analogiczna jak dla mieszaniny dwuskładnikowej. Ewentualne poprawki wykonujemy w oparciu o równanie (77). Po uzyskaniu prawidłowych wartości składu ocenianych na podstawie analizy tlenomierzem należy sezonować mieszaninę przez okres 24 godzin. Po tym czasie pobieramy próbki gazu do analizy chromatograficznej stanowiącej podstawę wystawienia atestu na wyprodukowaną mieszaninę oddechową.

## **Literatura**

1. ADiv P – 2 Poradnik Sprzymierzonych. Choroby Nurkowe.
2. Bennet P.B., Elliot B.H. „The Physiology and Medicine of Diving` 2, 3 edition London, Philadelphia, Toronto, Tokyo 1993
3. Buchowski H. Ufnalski W. „Podstawy termodynamiki” Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 1994r.
4. Czarnecki S.i inni „Nurkowania systemowe przy użyciu mieszanin nitrox i trimix` Projekt badawczy Komitet Badań Naukowych Nr 99 841 91 02 Akademia Marynarki Wojennej Gdynia 1993,
5. Gumiński K., „Termodynamika” PWN 1974r.,
6. Hobler T. „Dyfuzyjny ruch masy i absorbery” Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 1976r.
7. Kłos R. „Nurkowanie z wykorzystaniem nitroksu” Koopgraf 1999r.,
8. Kowalski J.S. „Teoria procesów przepływowych, cieplnych i dyfuzyjnych” Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej Poznań 1999r.
9. Mount T., Gilliam B. „Mixed gas diving. The ultimate challenge for technical diving” Water Sport Publishing, Inc. 1993,
10. NO-07-A005:1999 „Nurkowanie w celach militarnych. Czynniki oddechowe. Klasyfikacja, wymagania, badania”,
11. Olszański R., Skrzyński S., Kłos R. „Problemy medycyny i techniki nurkowej” Wyd. „Okrętownictwo i Żegluga” Gdańsk 1997 rok.
12. Palmer R. „Mixed gas diving” TDE, 1997 r,
13. PN-70-C84910 „Tlen sprężony”,
14. PN-76-M-69222 „Butle do gazów. Butle stalowe bez szwu”,
15. PN-M-69228 „Butle do gazów. Zawory do butli. Wymagania i badania” 1994r.,
16. PN-ISO-7504 „Analiza gazu – terminologia” 1994r.,
17. PN-ISO-6145-1 „Analiza gazu, sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych” 1994r.,
18. PN-ISO-6145-3 „Analiza gazu. Sporządzanie gazowych mieszanek wzorcowych. Dynamiczne metody objętościowe” 1994r.,
19. PN-ISO-6143 „Analiza gazu. Określanie składu gazowych mieszanek wzorcowych”,
20. PN-ISO-6146 „Analiza gazu. Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych. Metoda manometryczna”,
21. Praca zbiorowa „Warunki techniczne – sieci gazowe” Normex 1995r.,
22. Praca zbiorowa „Wymagania dotyczące parametrów technicznych kompleksu nurkowego”. Centralny Program Badawczo-Rozwojowy 95 cel 31. Wyższa Szkoła Marynarki Wojennej. Gdynia 1987.
23. Praca zbiorowa „Us Navy Diving Manual” Best Publishing CO. Carson, California 90745, USA 1995r.,
24. Przyłipiak M., Torbus J. „Sprzęt i prace nurkowe – poradnik” MON 1981r.,
25. Rutkowski D. „Blending and partial pressure methods of mixing Nitrox” IANTD, Inc. 1994 r. USA,
26. Stefanowski B., Staniszewski B. „Termodynamika techniczna” PWN 1959r.,
27. Sobański R. „Termodynamika mieszanin oddechowych i ich właściwości cieplne” Politechnika Szczecińska 1982r.,
28. Tomasz S. „Hel, własności, produkcja, zastosowanie” Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 1978r.
29. Tomassi W. „Podstawy termodynamiki chemicznej” PWT Warszawa 1970r.
30. Zagórski J. „Technika cieplna” PWN Warszawa 1970r.

Recenzent: doc. dr hab. n. med. Romuald Olszański – Wojskowy Instytut Medyczny w Warszawie

Autorzy:

kmdr por. dr inż. Adam Olejnik, kmdr dr hab. inż. Ryszard Kłos

Akademia Marynarki Wojennej

Zakład Technologii Nurkowania i Prac Podwodnych

81 – 103 Gdynia 3

ul. Śmidowicza 69

tel.: +58 626 27 46

fax.: +58 625 38 82

e-mail:(A.Olejnik): aolej@wp.pl, (R. Kłos): skrzyn@wp.pl