

A. Pazdur, M. Pazdur

Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej

SEPARACJA Rn^{222} I CO_2 W KOLUMNIE TERMODYFUZYJNEJ

Streszczenie. W obecnej pracy zawarte są obliczenia dotyczące przydatności kolumny termodyfuzyjnej do separacji CO_2 i Rn^{222} w koncentracjach naturalnych. Obliczenia stopnia wzbogacenia i czasu trwania procesu separacji w funkcji parametrów kolumny i własności fizycznych rozważonej mieszaniny gazów wykonano metodą numeryczną przez rozwiązanie równania kolumny termodyfuzyjnej Jonesa i Furry'ego.

Wstęp

Pierwsze prace eksperymentalne dotyczące zjawiska termodyfuzji w gazach prowadzone były w celu badań charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych molekuł mieszaniny gazów. Praktyczną przydatność zjawiska termodyfuzji wykazali Clusius i Dickel budując w roku 1938 pierwszą kolumnę termodyfuzyjną, w której udało się im uzyskać częściową separację izotopów chloru. W następnych latach metoda rozdzielania izotopowych mieszanin gazowych za pomocą kolumny termodyfuzyjnej zaczęła się gwałtownie rozwijać. Równocześnie zaczęto stosować kolumny termodyfuzyjne do rozdzielania różnych frakcji cieczy organicznych. Obecnie prowadzone prace nad separacją gazowych mieszanin izotopowych oraz mieszanin różnych gazów, a w szczególności gazów szlachetnych, pozwalają uzyskać nie tylko duże stopnie wzbogacenia danego składnika mieszaniny, ale również dostarczają cennych informacji o charakterze oddziaływań międzymolekularnych jednakowych i różnych molekuł gazu.

Ze względu na to, że Rn^{222} i CO_2 nie można rozdzielić metodami fizykochemicznymi, w niniejszej pracy poczyniono próbę oszacowania przydatności kolumny termodyfuzyjnej do separacji powyższej mieszaniny gazów badając

Autorzy serdecznie dziękują prof. dr Włodzimierzowi Mościckiemu i dr Andrzejowi Zastawnemu za wyczerpujące dyskusje dotyczące interpretacji wyników obliczeń, kierownikowi Ośrodka Maszyn Matematycznych Politechniki Śląskiej doc. dr Bolesławowi Szafnickiemu za udostępnienie maszyny cyfrowej Odra 1204 oraz mgr Ryszardowi Łuczbińskiemu za pomoc w obliczeniach.

możliwy do uzyskania stopień wzbogacenia w kolumnie w funkcji parametrów kolumny i własności fizycznych mieszaniny. Jakkolwiek otrzymane na wynik wartości liczbowe zachęcają do zastosowania urządzenia tego typu, wydaje się jednak konieczne dokładniejsze przebadanie eksperymentalne współczynników transportu (w szczególności współczynnika dyfuzji zwykłej i stałej termodyfuzji) mieszaniny Rn^{222} i CO_2 . Przyjęty do obliczeń model oddziaływania międzycząsteczkowego, z powodu braku danych literaturowych o współczynnikach transportu, jest modelem bardzo uproszczonym i w konsekwencji może wprowadzać duży błąd do obliczeń stopnia wzbogacenia oraz czasu trwania procesu separacji.

Samo zagadnienie otrzymywania CO_2 pozbawionego izotopu Rn^{222} jest ważnym zagadnieniem w metodzie określania wieku różnych substancji organicznych z pomiaru aktywności zawartego w nich izotopu węgla C^{14} (tzw. metoda radiowęglowa).

1. Równanie kolumny termodyfuzyjnej

1.1. Według teorii Jonesa i Furry'ego [1] strumień masy cięższego składnika mieszaniny gazów, podlegającej separacji w kolumnie termodyfuzyjnej, przenoszony w kierunku dolnego końca kolumny wynosi

$$J_1 = Hc_1c_2 + (k_c + k_d) \frac{dc_1}{dx}, \quad (1.1)$$

gdzie

- J_1 - masa cięższego składnika przepływająca przez jednostkowy przekrój poprzeczny kolumny w ciągu jednostkowego okresu czasu,
- H, k_c i k_d - współczynniki opisujące udział w procesie separacji odpowiednio zjawisk termodyfuzji, konwekcji i dyfuzji zwykłej
- c_1, c_2 - stężenia molowe cięższego i lżejszego składnika mieszaniny gazów ($c_1 + c_2 = 1$).

Z równania (1.1) oraz równania ciągłości przepływu otrzymuje się równanie różniczkowe opisujące zmianę stężenia cięższego składnika w funkcji czasu t i odległości od dolnego końca kolumny x :

$$\mu \frac{\partial c_1}{\partial t} = (k_c + k_d) \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + H \frac{\partial}{\partial x} c_1(1 - c_1) \quad (1.2)$$

Wzory na współczynniki H, k_c, k_d i μ w przypadku kolumny o symetrii cylindrycznej, w której promień wewnętrznego gorącego cylindra jest zaniedbywalnie mały wobec średnicy cylindra chłodnego (kolumna drutowa) mają postać (np. [2], [3]):

$$H = \frac{\pi r^4 \rho^2 \alpha g}{3 \cdot 2^9 \eta} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 \quad (1.3)$$

$$k_c = \frac{\pi r^8 \rho^3 g^2}{9 \cdot 2^{16} \eta^2 D_{12}} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 \quad (1.4)$$

$$k_d = \frac{1}{2} \pi r^2 \rho D_{12} \quad (1.5)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \pi r^2 \rho \quad (1.6)$$

Symbole występujące w powyższych wzorach mają następujące znaczenie:

- g - przyspieszenie ziemskie [cm/s²],
- ρ - gęstość gazu
- η - współczynnik lepkości mieszaniny gazów w puazach,
- D₁₂ - współczynnik dyfuzji zwykłej [cm²/s],
- α - stała termodyfuzji,
- r - promień zimnego cylindra [cm],
- T - różnica temperatur cylindra gorącego i zimnego,

$$T = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (1.7)$$

T₁ - temperatura gorącego wewnętrznego cylindra [°K],

T₂ - temperatura zimnego zewnętrznego cylindra

Okazuje się, że stosunkową dobrą zgodność wartości eksperymentalnych i teoretycznych zarówno dla współczynników kolumny termodyfuzyjnej (μ, H, k_c i k_d), jak i stopnia wzbogacenia otrzymanego w danej kolumnie uzyskuje się przyjmując temperaturę T określoną wzorem (1.7). Wynika to z przybliżonej zależności stałej termodyfuzji α od temperatury, którą w przypadku separacji izotopów tego samego pierwiastka można opisać wzorem [2]

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 - \frac{A}{T} \right), \quad (1.8)$$

gdzie A oznacza stałą, α₀ - graniczną wartość α w wysokich temperaturach.

Należy zauważyć, że ogólne równanie transportu masy (1.1) w kolumnie termodyfuzyjnej odnosi się do kolumny działającej w sposób periodyczny, e mianowicie takiej, do której wprowadzono mieszaninę gazów pod określonym ciśnieniem, przy danej różnicy temperatur ścianek gorącej i zimnej i w której proces separacji mieszaniny trwa aż do osiągnięcia stanu równowagi

po czym zwykle gaz wzbogacony w cięższy składnik wyprowadza się z dolnego końca kolumny. W przypadku tego typu kolumn termodyfuzyjnych eksperymentalna zależność stopnia wzbogacenia od parametrów kolumny i własności mieszaniny gazów daje się opisać wyrażeniem [5, 6, 7]

$$\ln q = \frac{\frac{a}{p^2}}{1 + \frac{b}{p^2}}, \quad (1.9)$$

gdzie $a = HL p^2/k_c$

$$b = k_d p^4/k_c,$$

a optymalny stopień wzbogacenia odpowiada ciśnieniu

$$p_{opt} = b^{1/4}. \quad (1.10)$$

2. Rozwiązanie równania, kolumny termodyfuzyjnej wypełnionej mieszaniną gazów Rn-CO₂

Obliczenia stopnia wzbogacenia Rn²²² w stanie równowagi

2.1. Ze względu na upraszczające założenia uczynione w wyprowadzeniu równania na transport masy jednego ze składników mieszaniny w kolumnie termodyfuzyjnej [1] oraz zależność współczynników transportu od oddziaływań międzycząsteczkowych gazów podlegającej separacji, rozwiązanie równania kolumny termodyfuzyjnej oraz obliczenia stopnia wzbogacenia dla kolumny o zadanych parametrach i wypełnionej określoną mieszaniną gazów, może dać duże rozbieżności pomiędzy wartościami obliczonymi teoretycznie a wartościami uzyskanymi z samego eksperymentu.

W niniejszej pracy poczyniono próby określenia optymalnych parametrów pracy dla kolumny termodyfuzyjnej, pracującej w sposób periodyczny, w której separacji podlega mieszanina CO₂ i Rn²²² w koncentracjach naturalnych. Ze względu na ekstermalnie niskie stężenie radonu oraz stosunkowo niski okres połowicznego rozpadu ($T_{1/2} = 3.825$ dni) wybór odpowiednich parametrów kolumny nie jest oczywisty.

2.2. Równanie (1.2) opisujące zmianę cięższego składnika w funkcji czasu t i współrzędnej x (w tym przypadku Rn²²²) jest równaniem różniczkowym drugiego rzędu, nieliniowym, typu parabolicznego. Ze względu na trudność analitycznego rozwiązania tego typu równania posłużono się metodą numeryczną.

Ponieważ stężenie radonu, nawet przy całkowitym odseparowaniu radonu, w rozważanej mieszaninie gazów pozostaje znikomo małe, równanie (1.2) można zapisać

$$\mu \frac{\partial c_1}{\partial t} = (k_c + k_d) \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + H \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (2.1)$$

Warunki brzegowe dla równania (2.1) można przyjąć w postaci

$$J_1 = 0 \quad \text{dla} \quad x = 0 \quad \text{i} \quad x = L, \quad (2.2)$$

a warunek początkowy

$$J_1 = Hc_1c_2 \quad \text{dla} \quad t = 0. \quad (2.3)$$

Współczynniki równania (2.1) dla zadanej różnicy temperatur ΔT , promienia zimnej ścianki r oraz ciśnienia p mieszaniny CO₂ i Rn obliczono według wzorów (1.3) - (1.6). Ze względu na brak danych eksperymentalnych o współczynnikach transportu mieszaniny Rn - CO₂ współczynniki te obliczono teoretycznie traktując oddziaływanie atomów Rn z molekułami CO₂ według modelu sztywnych kulek sprężystych. Współczynnik lepkości w tym przypadku ze względu na małe stężenie radonu można przyjąć równy współczynnikowi lepkości czystego dwutlenku węgla, którego zależność od temperatury jest dość dobrze określona eksperymentalnie. Ponadto z powodu znikomego stężenia Rn²²² udział tego składnika w określeniu gęstości i ciśnienia mieszaniny gazów wypełniających kolumnę jest pomijalny. Wielkości D , ν oraz g obliczono zatem z następujących wzorów [18]

$$D = 0.00185 \frac{T^{3/2}}{p \sigma_{12}} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{1/2}, \quad (2.4)$$

gdzie

T - temperatura określona wzorem (1.7)

p - ciśnienie gazu wypełniającego kolumnę w atm,

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2$$

σ_1 , σ_2 - odpowiednio średnice molekuł CO₂ i atomów Rn w Å których wartości liczbowe wynoszą

$$\sigma_1 = 3,60 \text{ \AA} \quad [12]$$

$$\sigma_2 = 3,996 \text{ \AA} \quad [18]$$

M_1 , M_2 - masy cząsteczkowe Rn i CO₂.

$$\eta = \eta_0 \frac{273 + c}{T + c} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2}, \quad (2.5)$$

przy czym η_0 oznacza współczynnik lepkości dwutlenku węgla w temperaturze $T_0 = 273^\circ\text{K}$ i posiada wartość $\eta_0 = 136 \times 10^{-6}$ puaza; wartość stałej c wynosi $c = 240$ [20].

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0}{T}, \quad (2.6)$$

przy czym

$$\rho_0 = 1.9769 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 \text{ [20]}.$$

2.3. Wielkością, od której w głównej mierze zależy stopień rozdzielania składników mieszaniny gazów podlegającej separacji jest stała termodyfuzji α . Wartość stałej termodyfuzji zależy głównie od typu oddziaływania międzycząsteczkowego molekuł gazu a ponadto od masy i rozmiarów cząsteczek obydwu składników, od składu mieszaniny gazów oraz temperatury. Dla mieszaniny gazów $Rn - CO_2$ brak jakichkolwiek danych literaturowych dotyczących stałej termodyfuzji. Dlatego stałą tę obliczono teoretycznie w oparciu o model oddziaływania międzycząsteczkowego przyjęty poprzednio. Obliczenia podobnie jak w pracy [16] wykonano według wzorów [17, 17a]. Otrzymana w ten sposób wartość α wynosi 0.125^x .

2.4. Obliczenia współczynników równania kolumny termodyfuzyjnej, stopnia wzbogacenia oraz funkcji określającej zmianę stężenia radonu w funkcji czasu i długości kolumny.

1. Dla zadanych różnych wartości temperatur ścianki zimnej i gorącej kolumny oraz ciśnienia CO_2 wypełniającego kolumnę obliczono T , D_{12} , η oraz ρ ze wzorów (1.7), (2.4) - (2.6), a następnie współczynnik równania (1.2).

Dokładne obliczenia rozkładu stężeń radonu wzdłuż długości kolumny w funkcji czasu wykonano metodą opisaną w [21]. Znajomość przedziału czasowego dla którego będzie można osiągnąć maksymalny stopień separacji Rn i CO_2 jest ważna ze względu na stosunkowo krótki okres połowicznego rozpadu radonu.

^x) W pracy [16] otrzymano $\alpha = 0.180$. Rachunki wykonane z większą dokładnością dały dokładniejszy wynik zamieszczony w tekście.

2. Obliczeń stopnia wzbogacenia radonu w kolumnie dokonano na dwa różne sposoby:

- a) Przy zadanych temperaturach ścianek, zadanym ciśnieniu oraz parametrach geometrycznych kolumny (promień ścianki zimnej i długość kolumny) obliczono stopień wzbogacenia q_e radonu w stanie równowagi według wzoru (np. [2])

$$q_e = \exp\left(\frac{H}{k_c + k_d} L\right), \quad (2.7)$$

gdzie

L - długość kolumny.

- b) Żądając by dla danych warunków pracy kolumny stopień wzbogacenia posiadał wartość maksymalną, można obliczyć maksymalny promień chłodzonego cylindra r_{\max} (z warunku na maksimum stosunku $\frac{H}{k_c + k_d}$ w funkcji r) r_{\max} jest określone wzorem (np. [2])

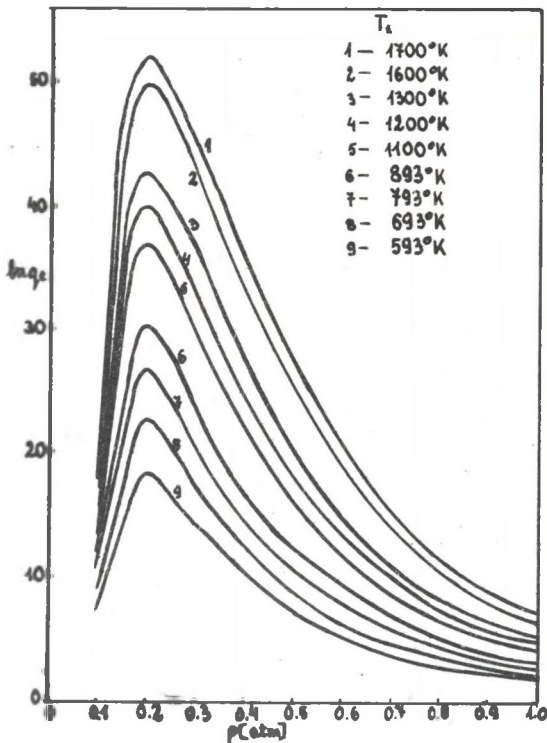
$$r_{\max} = 2 \cdot (48)^{1/3} \left[\frac{p^D 12}{\rho g} \frac{T}{\Delta T} \right]^{1/3}. \quad (2.8)$$

Przy zadanej długości kolumny można następnie obliczyć maksymalny stopień wzbogacenia równowagowego ze wzoru (2.7).

3. Wyniki obliczeń

3.1. Wyniki obliczeń są przedstawione na rys. 1-8, dla kolumny drutowej o zaniedbywalnie małym promieniu gorącego drutu wobec promienia zewnętrznego chłodzonego cylindra $r = 0,75$ cm i długości kolumny $L = 300$ cm. Parametrami fizycznymi w obliczeniach są: temperatura drutu T_1 ($T_2 = 293^\circ\text{K}$ - temperatura ścianki chłodzonej kolumny stała dla wszystkich obliczeń) oraz ciśnienie gazu wypełniającego kolumnę p . Rozmiary kolumny (średnice i długość) wybrano mając na względzie możliwość praktycznej realizacji urządzenia, przy czym wielkość przyjętego promienia kolumny $r = 7,5$ mm, odpowiada wartości r_{\max} dla ciśnienia $p = 0,2$ atm i temperatury $T_1 = 1300^\circ\text{K}$. W rozważanych przedziałach ciśnień i temperatur większą wartość na r_{\max} wynoszącą ~ 11 mm z dokładnością do dziesiątych części milimetra dla całego obszaru zmiennych p i T_1 , otrzymano tylko dla ciśnień $p < 0,20$ atm. Dla $p > 0,2$ atm maksymalny promień kolumny silnie maleje z ciśnieniem i np. dla ciśnienia $p = 1,0$ atm wynosi 2,6 mm w temperaturze najwyższej, którą wzięto do obliczeń, tj. $T_1 = 1700^\circ\text{K}$.

Rysunek 1 przedstawia zależność stopnia wzbogacenia w stanie równowagi (q_e) w funkcji ciśnienia dla różnych wartości temperatur ścianki gorącej

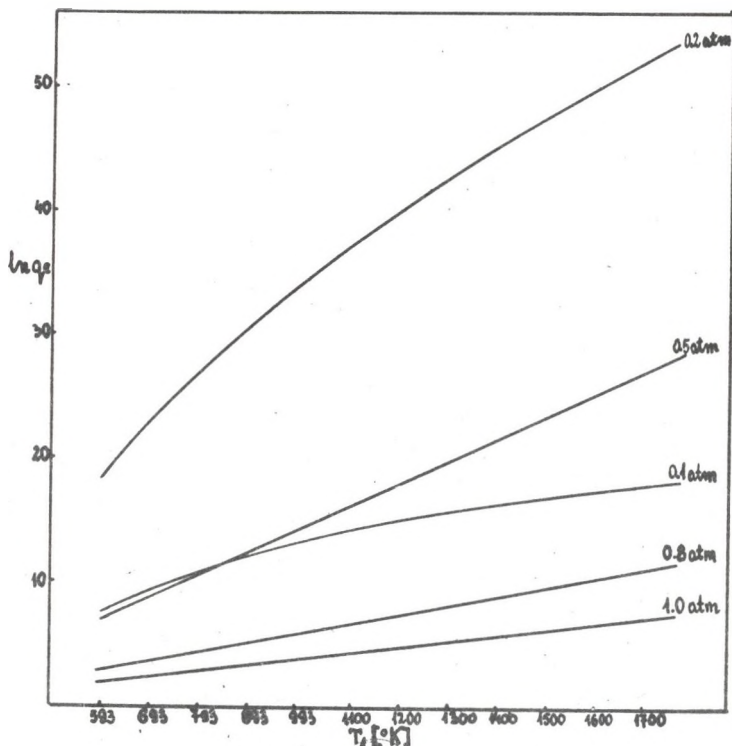


Rys. 1. Zależność stopnia wzbogacenia q_e w stanie równowagi Rn^{222} w kolumnie w funkcji ciśnienia p mieszaniny $Rn^{222} - CO_2$, dla różnych temperatur T_1 gorącego drutu

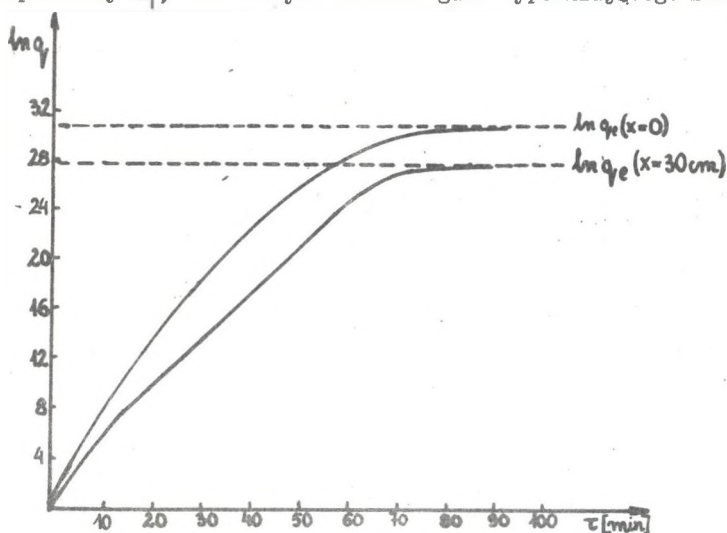
kolumny przy stałej wartości promienia $r = 7,5$ mm. Wszystkie krzywe posiadają wyraźne maksimum przy wartości ciśnienia $p = 0,2$ atm. Przy optymalizacji warunków pracy kolumny przy zadanej różnicy temperatur i ciśnieniu $p = 0,2$ atm należałoby stosować odpowiednio zmniejszające się wraz z temperaturą promienie cylindra zewnętrznego. Okazuje się jednak, że w zakresie badanych temperatur (od $593^\circ K$ do $1700^\circ K$) zmiana promienia r_{max} jest niewielka (od $0,708$ cm do $0,776$ cm), a odpowiednie maksymalne wzbogacenie podane w miarze logarytmicznej różni się od podanych na wykresie wartości maksymalnych od $0,249$ do $0,255$, to jest od 1% do $0,5\%$. Tak więc zamieszczony wykres daje z dokładnością do ułamka procenta przebieg wzbogacenia dopasowany do optymalnych warunków pracy kolumny.

Na rys. 2 przedstawione są zmiany stopnia wzbogacenia w stanie równowagi w funkcji temperatury T_1 dla wartości ciśnień od $0,1$ atm do 1 atm.

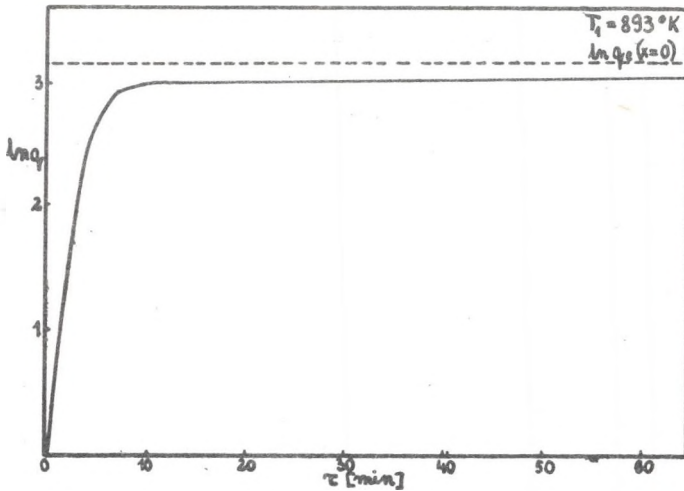
Na rysunku 3a i 3b pokazane są zmiany stopnia wzbogacenia q w funkcji czasu trwania procesu w zakresie od 0 do 1 godz., dla ciśnień $0,2$ atm i 1 atm i temperatury $T_1 = 893^\circ K$. Dla dłuższych okresów pracy kolumny ra-



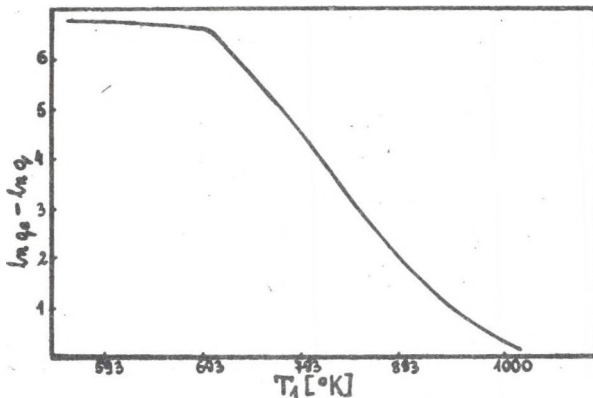
Rys. 2. Zmiana stopnia wzbogacenia w stanie równowagi q_e w zależności od temperatury T_1 , dla różnych ciśnień gazu wypełniającego kolumnę



Rys. 3a. Zmiana stopnia wzbogacenia q funkcji czasu w odległości $x = 0$ oraz $x = 30$ cm od dolnego końca kolumny dla ciśnienia $p = 0,2$ atm

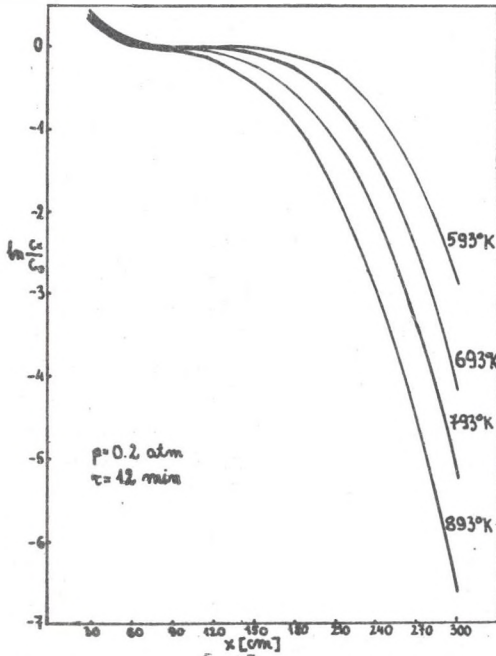


Rys. 3b. Zależność stopnia wzbogacenia q w funkcji czasu τ w odległości $x = 30$ cm od dolnego końca kolumny dla ciśnienia $p = 1$ atm

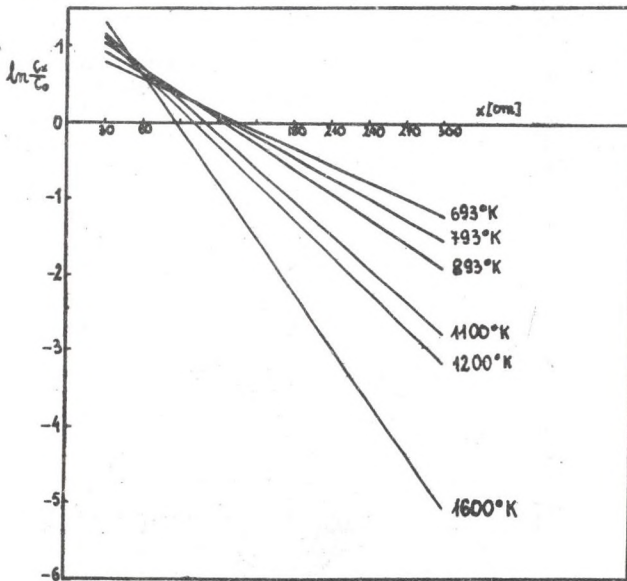


Rys. 4. Różnica stopnia wzbogacenia w stanie równowagi q_e i po upływie czasu $\tau = 1$ godz. w funkcji temperatury dla $p = 0,2$ atm

chunków nie wykonano ze względu na trudności numerycznych obliczeń powyższych wielkości przy pomocy stojącej do dyspozycji maszyny "Odra 1204". Jak widać (rys. 3b), już po upływie 1 godz. przy ciśnieniu 1 atm zostaje osiągnięty stan równowagi. Na rys. 3a ($p = 0,2$ atm) krzywa ciągła przedstawia przebieg stopnia wzbogacenia w funkcji czasu (wartości otrzymane z obliczeń) w odległości 30 cm od dołu kolumny. Krzywa przerywana - przewidywany ekstrapolowany stopień wzbogacenia na dnie kolumny ($x = 0$). Krzywe te asymptotycznie zbiegają do wartości odpowiadających stopniom wzbogacenia w stanie równowagi.



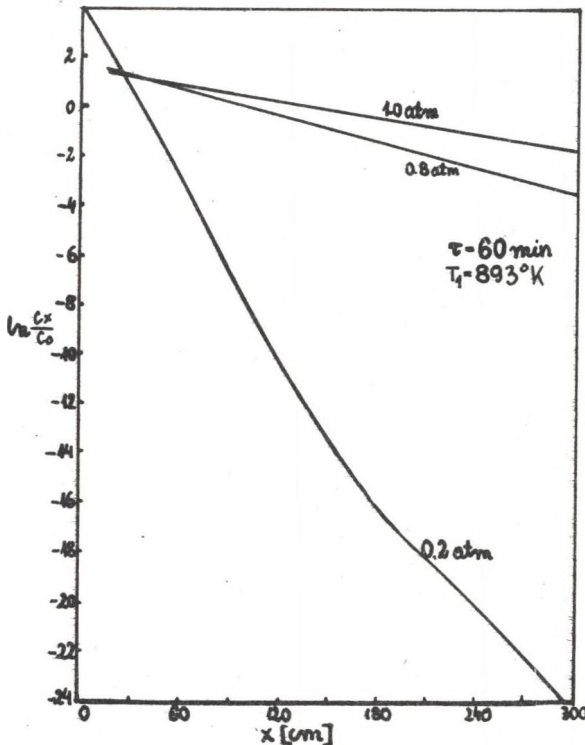
Rys. 5. Rozkład stężenia radonu $\frac{C_x}{C_0}$ wzdłuż długości kolumny x po czasie $\tau = 12 \text{ min}$. i przy ciśnieniu $p = 0,2 \text{ atm}$ dla różnych wartości T_1



Rys. 6. Rozkład stężenia radonu $\frac{C_x}{C_0}$ wzdłuż długości kolumny x po czasie $\tau = 12 \text{ min}$. i przy ciśnieniu $p = 1,0 \text{ atm}$ dla różnych temperatur T_1

Na rys. 4 pokazane są różnice stopnia wzbogacenia w stanie równowagi i po upływie czasu 1 godziny pracy kolumny w funkcji temperatury dla $p = 0,2$ atm. Z przebiegu krzywej widać, że dla $T_1 \sim 1000^\circ\text{K}$ okres czasu pracy kolumny równy 1 godzinie w zupełności wystarcza do osiągnięcia praktycznego stanu równowagi.

Na rys. 5-7 odłożony jest w skali półlogarytmicznej ($\ln \frac{c_x}{c_0}$) przewidywany rozkład stężeń radonu wzdłuż długości kolumny x (c_x - stężenie molarne radonu w odległości x od dolnego końca kolumny, c_0 - początkowe stężenie radonu w chwili $t = 0$). Szczególnie korzystny jest rozkład stężenia radonu wzdłuż długości kolumny dla ciśnienia $p = 0,2$ atm i $T_1 \geq 893^\circ\text{K}$ po czasie 1 godziny (rys. 7), ponieważ praktycznie 90% początkowej ilości radonu mieści się na 0,2 długości całej kolumny. Dla ciśnień większych od 0,2 atm spodziewane rozdzielanie radonu i dwutlenku węgla jest znacznie mniejsze. Dla ciśnienia $p = 10$ atm, jak widać z rys. 6, na którym $\ln \frac{c_x}{c_0}$

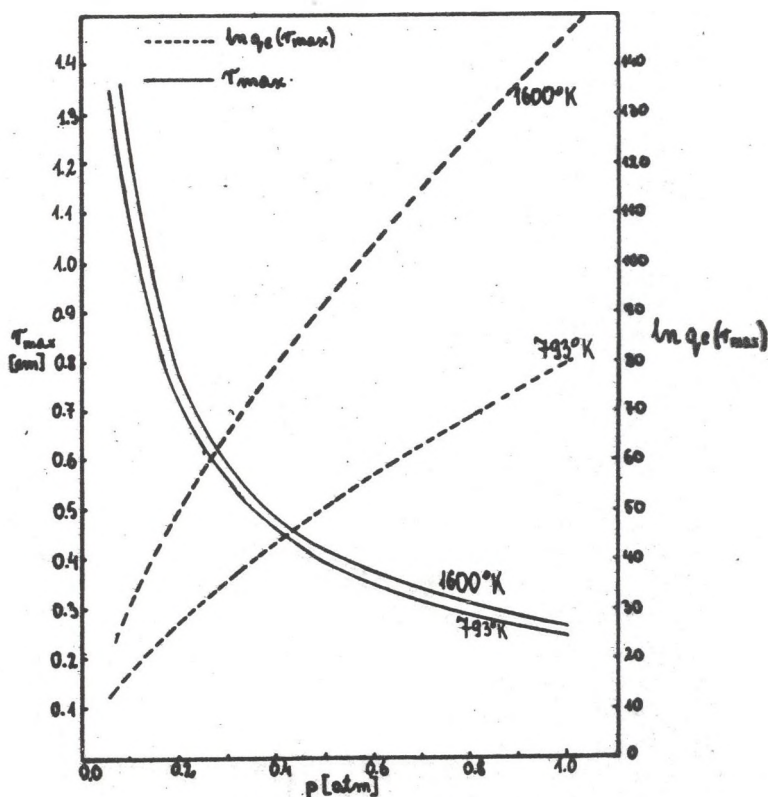


Rys. 7. Rozkład stężenia radonu $\frac{c_x}{c_0}$ po czasie $\tau = 1$ godz. wzdłuż długości kolumny, dla temperatury $T_1 = 893^\circ\text{K}$ i różnych wartości ciśnień

w funkcji odległości od danego końca kolumny przedstawia się jako linia prosta w zakresie temperatur od 700-1600°K, stan stacjonarny zostaje uzyskany już po 12 min. pracy kolumny.

3.2. Optymalizację pracy kolumny przez dobór promienia, dla którego otrzymuje się maksymalne rozdzielanie w stanie równowagi dla temperatur od 600-1600°K w interwałach co 100° oraz ciśnień 0,1, 0,2, 0,5, 0,8 i 1,0 atm przykładowo pokazano na rys. 8, na którym przedstawiono wartości promienia zapewniającego optymalne warunki pracy dla ekstremalnych wartości temperatur 793 i 1600°K oraz na tym samym wykresie przewidywaną wartość $\ln q_e(r_{max})$.

Jakkolwiek szczególnie przy wysokich temperaturach uzyskuje się w miarę wzrostu ciśnienia bardzo szybki wzrost separacji, promienie kolumny, które należałoby do tych przypadków stosować, nastęrczać mogą bardzo po-



Rys. 8. Zmiana optymalnego stopnia wzbogacenia $\ln q_e(r_{max})$ i promienia ścianki zimnej r_{max} w zależności od ciśnienia dla różnych temperatur grzającego drutu

ważne trudności konstrukcyjne. Wydaje się, że najdogodniejsze z punktu widzenia konstrukcyjnego będzie stosowanie ciśnienia 0,2 atm, dla którego zmiany wartości promienia zapewniającego optymalną pracę kolumny w zakresie temperatur od 900-1600°K wynoszą około 5% i oscylują dookoła wartości 0,75 cm możliwej do praktycznego zrealizowania.

Należy zauważyć, że przy tym promieniu nieunikniona ekscentryczność drutu centralnego nie powinna odgrywać większej roli.

4. Dyskusja wyników obliczeń

Rozwiązanie równania kolumny termodyfuzyjnej oraz obliczenia stopnia wzbogacenia (patrz 21) nie rozstrzygają ostatecznie, czy kolumna termodyfuzyjna jest dobrym urządzeniem do separacji mieszaniny ^{222}Rn CO_2 pomimo, że wyniki obliczeń są zachęcające i wskazują na możliwość zastosowania urządzenia tego typu.

4.1. Głównym czynnikiem wprowadzającym niepewność poprawności przewidywań teoretycznych jest przyjęty do obliczeń stałej termodyfuzji model oddziaływania międzycząsteczkowego. Wpływ natomiast uproszczonego kształtu równania kolumny wynikającego z założeń uczynionych przy wyprowadzeniu równania oraz nieuwzględnienie faktu występowania w CO_2 molekuł o różnym składzie izotopowym węgla i tlenu nie wydaje się istotne dla tego rodzaju prowizorycznych oszacowań.

W niniejszej pracy, jak wyżej wspomniano, przyjęto sferyczno-symetryczny model oddziaływania. W modelu tym atomy Rn jak i molekuły CO_2 traktowane są jako sztywne sprężyste kulki. O ile przyjęcie tego modelu dla atomów Rn wydaje się usprawiedliwione, nie jest to oczywiście dobry model dla molekuł CO_2 . Z tego względu znaleziona wartość stałej termodyfuzji odgrywająca decydującą rolę w procesie wzbogacenia może być obciążona błędem nawet co do rzędu wielkości w stosunku do wartości rzeczywistej. W planach realizacji oddzielenia Rn od CO_2 projektuje się doświadczalny pomiar stałej termodyfuzji mieszaniny gazów Rn- CO_2 .

Znane dotychczas stałe termodyfuzji niektórych mieszanin gazów szlachetnych takich jak He-Rn, Ne-Rn, A-Rn, H_2 -Rn [12, 13], [14] i [15] nie mogą być wykorzystane przy projektowaniu kolumny.

4.2. Założenia uczynione przy wyprowadzeniu równania na strumień przepływu masy w kolumnie termodyfuzyjnej powodują, że równanie to jest dobrze spełnione dla jednoatomowych izotopowych mieszanin gazów o porównywalnych ze sobą stężeniach składników. Równanie nie uwzględnia również zależności stałej termodyfuzji od temperatury, pozostałe zaś współczynniki transportu zależą od temperatury w sposób jak to wynika z modelu Maxwella. We współczesnych pracach dotyczących opisu zjawisk w kolumnie termodyfu-

zyjnej (jak np. [5], [8, 9, 10, 11] zależność współczynników transportu od temperatury jest określona dla danej mieszaniny gazów według modelu oddziaływania molekuł, który daje najlepszą zgodność danych teoretycznych i eksperymentalnych. Prowadzi to do znacznie bardziej skomplikowanych wyrażań na współczynniki kolumny termodyfuzyjnej, których obliczenie wymaga metod numerycznych, a które mają postać [9]

$$H = -2\pi \int_{r_2}^{r_1} \frac{\alpha T G(r)}{T} \frac{\partial T}{\partial r} dr \quad (4.1)$$

$$K_c = 2\pi \int_{r_2}^{r_1} \frac{[G(r)]^2}{r g D} dr \quad (4.2)$$

$$K_d = 2\pi \int_{r_2}^{r_1} r g D dr \quad (4.3)$$

$$K'_d = \pi \int_{r_2}^{r_1} r g D J(r) dr, \quad (4.4)$$

gdzie

T, α_T, g, D - jak w rozdziale 1,

r_1, r_2 - promienie gorącej i zimnej ścianki kolumny

$$G(r) = \int_{r_2}^r g v r' dr'$$

v - prędkość konwekcji,

$$J(r) = \int_{r_2}^r \frac{G(r')}{r' g' D} dr'$$

Transport lżejszego składnika w kierunku górnego końca kolumny jest opisany w tym wypadku równaniem

$$J_2 = H c_1 c_2 - (k_c + k_d) \frac{\partial c_2}{\partial x} + k_d \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}, \quad (4.5)$$

w którym w stosunku do równania (1.1) pojawił się nowy człon $k_d \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}$.

4.3. Różnorodny skład izotopowy molekuł CO_2 dopuszcza możliwość, że w procesie separacji Rn i CO_2 w kolumnie termodyfuzyjnej może nastąpić frakcjonowanie izotopowe molekuł CO_2 . Z punktu widzenia zastosowania CO_2 do datowania metodą radiowęglową niekorzystne byłoby frakcjonowanie izotopowe molekuł zawierających izotop węgla ^{14}C i ^{13}C w przypadku, gdyby separacja $^{13}\text{CO}_2$, $^{14}\text{CO}_2$ i $^{12}\text{CO}_2$ przebiegała w tym samym kierunku co i separacja Rn i CO_2 , tzn. gdyby molekuły $^{13}\text{CO}_2$, $^{14}\text{CO}_2$ i Rn gromadziły się w tym samym końcu kolumny. Z dotychczasowych danych eksperymentalnych dotyczących separacji izotopów węgla wchodzących w skład molekuł CO_2 [19] w kolumnie termodyfuzyjnej wiadomo, że w niektórych przypadkach kierunek wzbogacenia izotopowego jest przeciwny. W szczególności Becker i Beyrich [19] stwierdzili to zjawisko przy separacji $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ i $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Okazuje się, że istotnym dla kierunku wzbogacenia molekuł o ciężarach molarnych 46 i 44 jest wartość \bar{T} . W szczególności dla $\bar{T} = 91^\circ\text{C}$ separacja przebiega w przeciwnym kierunku niż dla $\bar{T} = 139^\circ\text{C}$. Jednak nawet przy normalnym kierunku separacji (gromadzenie się cięższego izotopu u dołu kolumny) wzbogacenie 46/44 otrzymane przez autorów po czasie 1200 godzin wynosiło zaledwie 1,15. Separacja molekuł o ciężarze molarnym 45 w stosunku do molekuł o ciężarze 44 w obu temperaturach przebiega normalnie jakkolwiek tutaj otrzymany stopień wzbogacenia wynosił po 1200 godzinach 1,25. Jakkolwiek warunki eksperymentu przeprowadzonego przez Beckera i Bayricha były raczej nietypowe dla kolumn termodyfuzyjnych (ciśnienie 5,5 atm oraz niskie wartości \bar{T}) należy sądzić, że prawdopodobny efekt separacji ^{14}C i ^{13}C od ^{12}C nie będzie zmieniał koncentracji tych izotopów w granicach mierzalnych.

LITERATURA

1. R. Jones, W.H. Furry, Rev. Mod. Phys., 18, 151 (1946).
2. K.E. Grew, T.L. Ibbs, Thermal Diffusion in Gases, Cambridge University Press, 1952.
3. J.E. Powers, Ind. Eng. Chem., 53, 577 (1961).
4. Shean - Lin Lin, A.J.Ch.E.J., 15, 334 (1969).
5. S. Roman, R. Paul, W.W. Watson, J. Chem. Phys., 24, 3916 (1967).
6. V.K. Saxena, S.C. Saxena, Z. Naturforsch., 24a, 1378 (1969).
7. D. Gonzales, Alvarez, J.M. Saviron, J.C. Yarnza, J. Chem. Phys. 50, 3936 (1969).
8. W.J. Roos, W.M. Rutherford, J. Chem. Phys., 42, 869 (1969).
9. S.C. Saxena, S. Ramon, Rev. Mod. Phys. 34, 252 (1962).
10. W.M. Rutherford, K.J. Kamiński, J. Chem. Phys., 47, 5427 (1967).
11. W.M. Rutherford, J. Chem. Phys. 42, 869, (1965).
12. G.E. Harrison, Proc. Roy. Soc., A 161, 80 (1937).
13. G.E. Harrison, Proc. Roy. Soc., A 181, 93 (1942).

14. W. Hirst, G.E. Harrison, Proc. Roy. Soc., A 169, 573 (1938).
15. K.E. Grew, J.N. Mundy, Phys. Fluids, 4, 1325 (1961).
16. A. Pazdur, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej s. Mat.-Fiz., z. 15 (1970).
17. S. Chapman, Proc. Roy. Soc. (London) A 171, 38 (1940).
- 17a. W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press Inc. Publishers, N. York (1960).
18. J.O. Hirschfelder, G.F. Curtiss, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, N. York (1954).
19. E.W. Becker, W. Beyrich, J. Chem. Phys. 56, 911 (1952).
20. Londolt-Börnstein, II Band, 5 Teil, Bandteil a, Transport-Phänomene I (1969).
21. A. Pazdur, M. Pazdur, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej seria Matematyka-Fizyka (w druku).

РАЗДЕЛЕНИЕ CO₂ и Rn²²² В ТЕРМОДИФУЗИОННОЙ КОЛОНКЕ

Р е з ю м е

В работе даны итоги исследований возможности применения термодиффузионной колонки для разделения CO₂ и Rn²²², когда компоненты выступают в природных концентрациях. Представлены результаты вычислений коэффициента разделения и времени продолжительности процесса термодиффузии в зависимости от параметров колонки и физических свойств рассматриваемой газовой смеси. Приведенные результаты авторы получили численным решением уравнения Джонса и Ферри для термической диффузии в термодиффузионной колонке.

SEPARATION OF Rn²²² AND CO₂ IN THE THERMAL DIFFUSION COLUMN

S u m m a r y

The present paper deals with calculations concerning the usefulness of thermodiffusional column to the separation of carbon dioxide and Rn²²² in natural concentrations. Results of calculations of the separation factor, and the time needed for separation have been presented in function of various parameters of the column and physical properties of the considered gas mixture. The results were obtained by numerical solution of thermal diffusion equation of Jones and Furry for thermal diffusion column.