ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1970
Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 15 Nr kol. 285

ANNA PAZDUR
Politechnika Śląska, Gliwice
Katedra Fizyki Technicznej
Zespół Fizyki Jądrowej I

ROZDZIELANIE DWUSKŁADNIKOWYCH MIESZANIN GAZÓW W PROCESACH DYFUZJI I KONWEKCJI ORAZ TERMODYFUZJI

Streszczenie. Praca zawiera krótki opis kilku metod rozdzielania dwuskładnikowych mieszanin gazowych, opartych na zjawiskach dyfuzji, konwekcji oraz termodyfuzji. Wyboru tych metod dokonano mając na uwadze możliwość zastosowania ich do rozdzielania CO_2 i Rn^{222} w koncentracjach naturalnych. Otrzymanie czystego dwutlenku węgla jest ważnym problemem przy określaniu wieku próbek metodą pomiaru aktywności izotopu węgla C^{14}.

Wstęp

W przypadku substancji jednofazowych dyfuzja jest procesem który prowadzi do wyrównania stężeń w obrębie fazy. Prawa dyfuzji wiążą prędkość strumienia substancji dyfundującej z gradientem stężenia. Ponieważ w procesie dyfuzji wzajemnej mamy do czynienia z co najmniej dwoma substancjami, otrzymujemy więcej niż jedno równanie dyfuzji, po jednym dla każdej z substancji dyfundujących.

W przypadku mieszanin dwuskładnikowych mamy dwa równania wyrażające fakt, że szybkość transportu drugiego składnika posiada kierunek przeciwny, lecz jest równa co do wielkości szybkości transportu pierwszego składnika mieszaniny. Nie potrzebujemy zatem explicite rozpatrywać drugiego równania.

W obecnej pracy zostały rozważone pewne szczególne przypadki zjawisk dyfuzyjnych, połączonych z konwekcją oraz zjawisko termodyfuzji z punktu widzenia ich zastosowania do rozdzielania dwuskładnikowych mieszanin gazów, w szczególności do separacji dwutlenku węgla i radonu. Problem otrzymania czystego CO_2, pozbawionego zanieczyszczeń izotopem Rn^{222} jest ważnym problemem przy określaniu wieku różnych substancji organicznych metodą radiowęglową.

1. Rozdzielenie dwuskładnikowej mieszaniny gazów w procesie dyfuzji w strumieniu gazu pomocniczego

1.1. Zjawisko dyfuzji swobodnej opisują dwa prawa Ficka [1]

$$\vec{J} = - D \operatorname{grad} c \tag{1.1}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c \tag{1.2}$$

przy założeniu D = const. W równaniach tych $\vec{J}$ oznacza masę substancji dyfundującej przez płaszczyznę o powierzchni jednostkowej umieszczoną prostopadle do kierunku przepływu w jednostce czasu, c - stężenie substancji dyfundującej, D - współczynnik dyfuzji.

W wielu procesach dyfuzji w cieczach i gazach, ważnych ze względu na zastosowanie praktyczne, substancja ośrodka, w którym występuje zjawisko dyfuzji nie znajduje się w spoczynku. Wówczas oprócz zmian stężeń spowodowanych dyfuzją występują zmiany stężeń powodowane przez konwekcję. Zmiana stężenia w czasie jest w tym przypadku opisana równaniem

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c - \operatorname{div}(\vec{v} c), \tag{1.3}$$

które dla stałej prędkości cząstek ośrodka $\vec{v}$ = const przyjmuje postać

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c - \vec{v} \operatorname{grad} c \tag{1.4}$$

Jeśli weźmiemy pod uwagę przypadek stanu stacjonarnego, tzn. gradient stężenia jest stały w czasie $\left(\frac{\partial c}{\partial t} = 0\right)$ oraz stworzymy takie warunki eksperymentalne, by dyfuzja i konwekcja zachodziła w jednym wyróżnionym kierunku, na przykład w kierunku osi x prostokątnego układu współrzędnych, przy czym wektor prędkości $\vec{v}$ posiada zwrot w kierunku ujemnym osi x, wówczas równanie (1.4) przyjmie znacznie prostszą postać:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = - v \frac{\partial c}{\partial x} \tag{1.5}$$

Dla warunków brzegowych $x = 0, \quad c = C_o$

$x = \infty, \quad c = 0$

równanie (1.5) posiada rozwiązanie [2]

$$C = C_o \exp\left(-\frac{vx}{D}\right) \tag{1.6}$$

Stężenie gazu dyfundującego w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu cząsteczek ośrodka wyraża się zatem funkcją exponencjalną, która maleje dość szybko z powodu występowania w wykładniku stosunku prędkości przepływu v strumienia gazu pomocniczego do współczynnika dyfuzji D.

W przypadku dyfuzji mieszaniny dwóch gazów w kierunku przeciwnym do kierunku strumienia gazu pomocniczego, których stężenia dla $x = 0$ wynoszą odpowiednio C_{01} i C_{02}, a współczynniki dyfuzji D_1 i D_2, otrzymujemy następujące wyrażenie na stosunek stężeń gazów w funkcji x:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_{01}}{C_{02}} \exp\left[- vx \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right)\right] \tag{1.7}$$

1.2. Aby wykorzystać powyższe zjawisko do rozdzielenia mieszaniny dwóch gazów, stężenia składników mieszaniny w chwili początkowej dla pewnej wartości x, np. $x = l$ muszą być równe zero. Wówczas warunki brzegowe dla równań opisujących dyfuzję obu składników mają postać:

$$x = 0, \quad C_1 = C_{01}, \quad C_2 = C_{02}$$
$$x = l, \quad C_1 = 0, \quad C_2 = 0$$

Stopień wzbogacenia mieszaniny określony przez stosunek stężeń składników o punktach $x = l$ i $x = 0$, przy powyższych warunkach brzegowych jest wyrażony wzorem:

$$q = \left(\frac{C_1}{C_2}\right) \Big/ \left(\frac{C_{01}}{C_{02}}\right) = \exp\left[- vl \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right)\right] \tag{1.8}$$

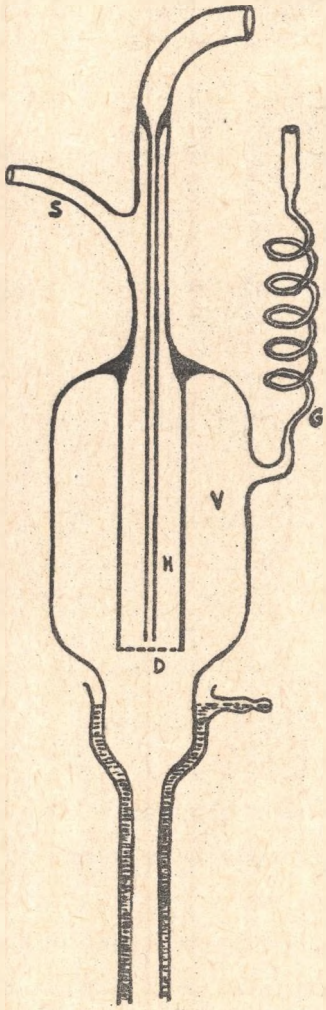
Z powyższego wzoru wynika, że efekt rozdzielenia składników mieszaniny zależy od iloczynu vl. Aby otrzymać możliwie największą, założoną z góry wydajność procesu, należy wziąć odpowiednio duże v i małe l.

1.3. Innym przypadkiem połączenia procesów dyfuzji i konwekcji służącym do separacji mieszaniny gazów jest przypadek, w którym do strumienia gazu pomocniczego wprowadzamy w pewnym miejscu mieszaninę gazu [3]. Składniki mieszaniny wnoszone przez strumień gazu pomocniczego dyfundują równocześnie we wszystkich kierunkach. Równanie różniczkowe opisujące powyższe zjawisko ma postać:

$$D \operatorname{div} \operatorname{grad} c = - v \frac{\partial c}{\partial x} \tag{1.9}$$

Obierając punkt, w którym wprowadzamy mieszaninę gazów za początek układu współrzędnych i wprowadzając wektor położenia $\vec{r}$ oraz nakładając warunek brzegowy, że w nieskończoności $c = 0$, otrzymujemy rozwiązanie równania (1.9) w postaci:

$$C = \frac{const}{r} \exp\left(-\frac{v}{D}\,\frac{r+x}{2}\right) \qquad (1.10)$$



Rys. 1

Czynnik $\frac{const}{r}$ jest odpowiedzialny za dyfuzję w ośrodku znajdującym się w spoczynku (przypadek dyfuzji sferycznej dla źródła punktowego), czynnik eksponencjalny opisuje zmianę stężenia wskutek konwekcji.

1.4. Opierając się na tych samych zjawiskach jak w metodach separacji opisanych powyżej można również rozwiązać problem stosując radialny przepływ strumienia gazu [1]. Gaz pomocniczy przepływa pomiędzy dwoma równoległymi płytkami I i II (rys. 1). W punktach $r=r_1$ przez okrągłe otwory wprowadzamy mieszaninę gazów. Równanie stanu stacjonarnego ma wówczas postać:

$$D\left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r}\right)\frac{\partial c}{\partial r}\right] - \frac{v_o r_o}{r}\,\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \qquad (1.11)$$

gdzie: v_o oznacza prędkość radialną gazu pomocniczego dla pewnej ustalonej wartości $r = r_o$. Równanie to posiada rozwiązanie:

$$C = \beta r^{\alpha} \tag{1.12}$$

gdzie: β - stała, $\alpha = \frac{v_o r_o}{D}$.

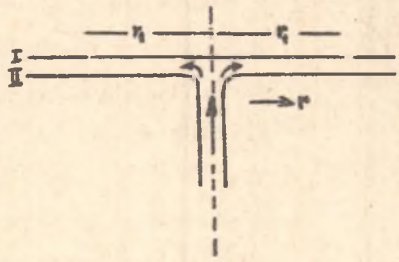
Pierwsze dwie z opisanych powyżej metod zostały zastosowane przez Hertza [2] do rozdzielenia mieszaniny helu i neonu. Zasadnicza część całej aparatury dyfuzyjnej użytej w metodzie pierwszej jest przedstawiona na rys. 2. Na rysunku tym przyjęto następujące oznaczenia:

S - rura doprowadzająca gaz pomocniczy (para wodna),

D - metalowa płytka z małymi otworkami do otrzymywania strumienia gazu o stałej prędkości,

G - doprowadzenie mieszaniny gazów,

H - rura do odprowadzania szybciej dyfundującego składnika mieszaniny.



Rys.2.

Przy odpowiednio dobranej prędkości v, z mieszaniny helu i neonu zawierającej 30% helu otrzymano za pomocą powyższego urządzenia hel spektralnie czysty.

Uwaga: Powyższe rozważania dotyczą nieściśliwego i izotermicznego przepływu gazów bez uwzględnienia oddziaływań międzycząsteczkowych.

2. Dyfuzyjne rozdzielenie mieszaniny gazów w polu prędkości przepływu

Do separacji mieszaniny gazów można wykorzystać zjawisko dyfuzji podczas przepływu mieszaniny spowodowanego różnicą ciśnień [4]. Weźmy pod uwagę dwuskładnikową mieszaninę gazów, w której masy cząsteczek poszczególnych gazów wynoszą m_1 i m_2, odpowiednie stężenia C_1 i C_2, przy czym stosunki $\frac{m_1}{m_2}$ oraz $\frac{C_1}{C_2}$ są dużo mniejsze od jedności. Równanie dyfuzji dla lżejszego składnika o stężeniu C_1 z uwzględnieniem prędkości przepływu przy założeniu, że przepływ jest nieściśliwy i izotermiczny, przyjmuje postać [5]:

$$u\frac{\partial C_1}{\partial x} + v\frac{\partial C_1}{\partial y} = D\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) C_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial x}\frac{\partial C_1}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y}\frac{\partial C_1}{\partial y}\right) + C_{12}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2}\right)\right] \tag{2.1}$$

Jest to równanie dyfuzji w dwuwymiarowym polu prędkości o składowych u i v wzdłuż osi x i y kartezjańskiego układu współrzędnych. W równaniu tym D oznacza współczynnik dyfuzji wzajemnej składników C_1 i C_2, $C_{12} = C_1 + C_2$, $G = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \ln p$.

Równanie (2.1) można napisać w wygodniejszej formie transformując je z układu współrzędnych (x,y) do układu współrzędnych (φ,ψ), gdzie φ jest potencjałem pola prędkości przepływu $\left(u = \frac{\partial\varphi}{\partial x},\ V = \frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)$ zaś ψ jest funkcją prądu $\left(u = \frac{\partial\psi}{\partial y},\ v = -\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)$ oraz stosując podstawienie:

$$c_1 = C_1 \exp\left[-\frac{1}{2}(G - \varphi)/_D\right] \tag{2.2}$$

Po dokonaniu transformacji równanie (2.1) można napisać:

$$\frac{\partial^2 C_1}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 C_1}{\partial \psi^2} = FC_1 \tag{2.3}$$

gdzie

$$F = (2D)^{-2} - (2D)^{-2}\frac{\partial G}{\partial \varphi} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial \psi^2}\right) + \frac{1}{4}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial \psi}\right)^2\right] \tag{2.4}$$

Biorąc pod uwagę zmianę stężenia wzdłuż linii prądu (ψ=const) równanie (2.3) można napisać w formie

$$4D\frac{\partial^2 C_1}{\partial \varphi^2} - \left[1 - 2D\frac{\partial G}{\partial \varphi} - 2D^2\frac{\partial^2 G}{\partial \varphi^2} + D^2\left(\frac{\partial G}{\partial \varphi}\right)^2\right]C_1 = 0 \tag{2.5}$$

Uwzględniając, że dla większości sytuacji fizycznych jest spełniony warunek

$$2D^2\frac{\partial^2 G}{\partial \varphi^2} - D^2\left(\frac{\partial G}{\partial \varphi}\right)^2 \ll 2D\frac{\partial G}{\partial \varphi} \ll 1 \tag{2.6}$$

oraz oznaczając przez $C_1(\infty)$ początkowe stężenie lżejszego składnika w mieszaninie, otrzymujemy na rozkład stężenia w funkcji φ dla ψ = const wyrażenie

$$\frac{C_1(\varphi)}{C_1(\infty)} = 1 + D\frac{\partial G}{\partial \varphi} + \ldots \tag{2.7}$$

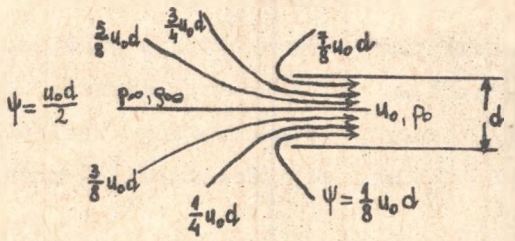
Powyższa sytuacja fizyczna jest przedstawiona na rys. 3. Na rysunku tym d oznacza średnicę nieskończenie długiego cylindra p_∞, ϱ_∞ - początkowe ciśnienie i gęstość mieszaniny przy wejściu do cylindra p_0, u_0 - ciśnienie i prędkość przepływu wewnątrz cylindra. Przy znanych powyższych wartościach można

obliczyć wartość wyrażenia (2.7), która to wartość jest określona wzorem

$$\frac{C_1(\varphi)}{C_1(\infty)} = \frac{2(m_2-m_1)}{m_2}\left(1-\frac{p_o}{p}\right)\left(\cos\frac{\psi}{\delta} - e^{-\frac{\varphi}{\delta}}\right)\Big/\left(e^{\frac{\varphi}{\delta}} + e^{-\frac{\varphi}{\delta}} - 2\cos\frac{\psi}{\delta}\right), \tag{2.8}$$

przy czym

$$\delta = \frac{d}{2\pi}\left(\frac{2p_\infty}{\varrho_\infty}\right)^{1/2}\left(1-\frac{p_o}{p_\infty}\right)^{1/2} \tag{2.9}$$



Rys. 3

Ze wzoru (2.8) wynika, że wysoki stopień separacji mieszaniny gazów można uzyskać stosując możliwie duży gradient ciśnienia (lub używając mieszaniny gazów o dużym współczynniku dyfuzji).

3. Rozdzielanie mieszanin gazów w procesie termodyfuzji

3.1. Dla mieszaniny dwóch gazów, równanie dyfuzji dla jednego ze składników mieszaniny, w przypadku stałej temperatury, można przekształcić do następującej postaci [1]:

$$\vec{v}_1 - \vec{v}_2 = -\frac{D}{N_1N_2}\,\mathrm{grad}\,N_1 \tag{3.1}$$

gdzie:

$$N_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$$

$$N_2 = \frac{C_2}{C_1 + C_2}$$

$$N_1 + N_2 = 1$$

$\vec{v}_1$ - wektor średniej prędkości składnika pierwszego (składnik 1),

$\vec{v}_2$ - wektor średniej prędkości składnika drugiego (składnik 2),

D, C_1, C_2 - jak powyżej.

Jeżeli w mieszaninie gazów występuje gradient temperatury, do strumienia przepływu spowodowanego dyfuzją uporządkowaną dodaje się strumień przepływu spowodowany gradientem temperatury i równanie (3.1) wg Chapmana i Cowlinga [6] można zapisać:

$$\vec{v}_1 - \vec{v}_2 = -\frac{1}{N_1 N_2}\left[D \operatorname{grad} N_1 - \frac{D_T}{T} \operatorname{grad} T\right] \qquad (3.2)$$

gdzie D_T oznacza współczynnik dyfuzji termicznej. Jeżeli wprowadzimy wielkości:

$$k_T = \frac{D_T}{D}$$

$$\alpha = \frac{k_T}{N_1 N_2} \text{ - stała termodyfuzji}$$

oraz weźmiemy pod uwagę przypadek jednowymiarowy, równanie (3.2) przyjmie postać

$$v_1 - v_2 = -\frac{1}{N_1 N_2} D\left[\frac{\partial N_1}{\partial x} - \frac{\alpha N_1 N_2}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\right] \qquad (3.3)$$

Dla stanu stacjonarnego, kiedy nie ma przepływu konwekcyjnego i transportu masy, można zdefiniować stopień wzbogacenia q biorąc pod uwagę dwa punkty o temperaturach T_I i T_{II}

$$q = \frac{(N_1/N_2)_{II}}{(N_1/N_2)_I} \tag{3.4}$$

W stanie tym spełnione jest równanie:

$$\text{grad } N_1 = \alpha N_1 N_2 \text{ grad } (\ln T) \tag{3.5}$$

Korzystając z (3.4) i (3.5) po scałkowaniu (3.5) przy założeniu, że α nie zależy od temperatury, otrzymujemy

$$q = \left(\frac{T_{II}}{T_I}\right)^{\alpha} = \exp\left(\alpha \ln \frac{T_{II}}{T_I}\right) \tag{3.6}$$

Jeżeli

$$T_{II} - T_I = \Delta T \ll T_I$$

wówczas

$$q \approx 1 + \alpha \ln \frac{T_{II}}{T_I} \approx 1 + \alpha \frac{\Delta T}{T} \tag{3.7}$$

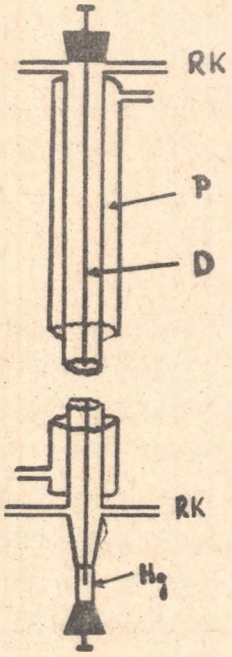
Teoretycznie, rozdzielenie mieszaniny gazów za pomocą zjawiska termodyfuzji zależy w bardzo dużym stopniu od przyjętego modelu oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gazu, znikając dla modelu Maxwella, to jest dla cząsteczek w postaci sztywnych kul sprężystych, które odpychają się siłami odwrotnie proporcjonalnymi do piątej potęgi ich wzajemnej odległości.

Stałe dyfuzji termicznej α dla różnych mieszanin gazów są małe, dlatego efekt separacji do czasu zbudowania kolumny ter-

modyfuzyjnej był rozważany tylko jako interesujący ze względów teoretycznych.

3.2. Kolumna termodyfuzyjna

W roku 1938 Clausius i Dickel [7, 8] zbudowali pierwszą kolumnę termodyfuzyjną na wzór kolumny frakcjonującej używanej do destylacji. Schemat jednego stopnia kolumny jest przedstawiony na rys. 4. Jest to długa pionowa rura zamknięta z obu końców, wykonana ze szkła. Wzdłuż osi rury rozpięty jest drut (D) ogrzewany prądem elektrycznym do wysokiej temperatury, ściany kolumny są chłodzone płaszczem wodnym (P). Termodyfuzja składników mieszaniny jest spowodowana gradientem temperatury pomiędzy gorącym drutem a chłodzoną ścianą kolumny. Wzdłuż gorącego drutu zachodzi konwekcyjny przepływ gazu do góry, wzdłuż ściany chłodzonej - konwekcyjny przepływ gazu w dół. Efekt termodyfuzyjnego rozdzielania powtarza się wielokrotnie, co umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia separacji mieszaniny.

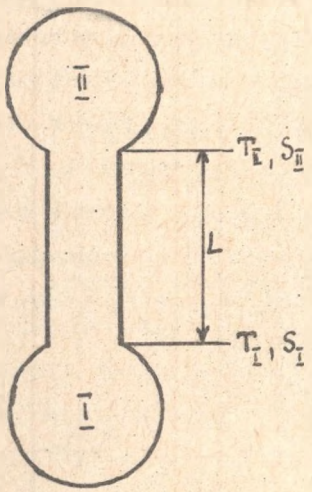


Rys. 4

Teoretyczny opis zjawisk zachodzących w kolumnie termodyfuzyjnej należy do jednego z bardziej skomplikowanych problemów w teorii dyfuzji. Pierwsze próby w tym kierunku podjęli Clusius i Dickel [7, 8] oraz Jansen i Waldman [9]. W dużym stopniu rozwinęli teorię kolumny termodyfuzyjnej Furry, Jones i Onsager [10] Fleischman i Jensen [11] oraz de Grott [12]. Najważniejsze kroki rozwiązania po-

wyższego problemu zostaną podane według Jonesa i Furrego [13].

Wychodząc z równania (3.3) można oszacować czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi w kolumnie o długości L w kierunku współrzędnej z, której końce są połączone z rezerwuarami I i II o temperaturze T_I i T_{II} (rys. 5). Teoretycznie czas ten jest nieskończenie długi, dlatego wprowadza się czas relaksacji τ. Jest to czas w ciągu którego stężenie danego składnika wzrośnie o $(1 - \frac{1}{e})$ wartości w stanie równowagi. Obliczenia czasu τ są oparte na następujących założeniach:



Rys. 5

1) gradient temperatury jest jednorodny wzdłuż całej długości rury $\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\Delta T}{L}$,
2) rozważany stan jest stanem quasistacjonarnym. Oznacza to, że strumień składnika 1 (lżejszego) w mieszaninie skierowany do góry, jest niezależny od współrzędnej z. W ten sposób pomijamy przepływ powodujący zmianę stężeń w rurze w porównaniu z przepływem powodującym zmianę stężeń w rezerwuarach,
3) współczynnik dyfuzji $D \sim T^2$ (z wystarczającą dokładnością), gęstość zaś zmienia się z temperaturą jak $\frac{1}{T}$, czyli $\frac{\varrho D}{T}$=const,
4) gęstość mieszaniny nie zależy od jej składu,
5) przepływ w kolumnie jest przepływem laminarnym. Jeżeli przez Q oznaczymy przekrój poprzeczny kolumny, przez s_I i s_{II} masy gazu w rezerwuarach I i II, czas relaksacji τ przy powyższych założeniach wynosi:

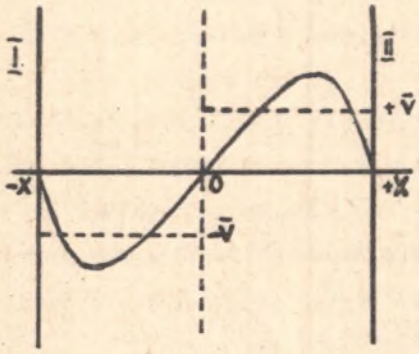
$$\tau = \frac{L}{\varrho DQ} \frac{S_{II} S_I}{S_{II} + S_I} \frac{T}{\Delta T} \ln \frac{T_{II}}{T_I} \tag{3.8}$$

Jak widać z powyższego, τ nie zależy od stałej termodyfuzji α, ponieważ określa on stopień uzyskania pewnej separacji względnej.

W oparciu o powyższe założenia oraz wprowadzając założenia nowe i pewne dodatkowe uproszczenia, można obliczyć stopień wzbogacenia interesującego nas składnika mieszaniny, określony wzorem (3.4). W tym celu rozważamy mieszaninę gazu zawartą pomiędzy dwoma równoległymi płytkami: gorącą o temperaturze T_{II} i zimną o temperaturze T_I, odległymi od siebie o 2 X. Niech rozkład prędkości cząsteczek gazu powodowany termiczną konwekcją ma kształt przedstawiony na rys. 6 linią ciągłą, przy czym w rozważaniach używać będziemy prędkości średniej

$$\bar{v} = \frac{\int_0^X v dx}{X}$$

przedstawionej na rys. 6 linią przerywaną. W celu obliczenia $\bar{v}$ należy rozważyć przepływ gazu pomiędzy płytkami jako przepływ



Rys. 6

hydrodynamiczny z uwzględnieniem lepkości i siły ciężkości działającej na jednostkę objętości gazu. Wówczas $\bar{v}$ jest wyrażone wzorem (przy założeniu, że kolumna jest dokładnie pionowa)

$$\bar{v} = \frac{\bar{\varrho} g X^2}{48\eta} \frac{\Delta T}{T} \tag{3.9}$$

gdzie:

$\bar{\varrho}$ - gęstość średnia określona wzorem $\varrho = \bar{\varrho}\left[1 - \frac{T-\bar{T}}{T}\right]$ przy czym $T = \bar{T} + x\frac{\Delta T}{2X}$,

$\bar{T}$ - temperatura dla $X = 0$,

η - współczynnik lepkości,

g - przyspieszenie ziemskie.

Strumień lżejszego składnika mieszaniny skierowany do góry zawiera trzy składowe: 1) konwekcyjną składową dodatnią w kierunku gorącej części kolumny, 2) konwekcyjną składową ujemną w kierunku zimnego końca, 3) składową spowodowaną dyfuzją uporządkowaną. Wypadkowy strumień wynosi zatem

$$J_1 = \varrho(N_1^{II} - N_1^{I})\,\bar{v}\,XY - 2\,XY\varrho D\frac{\partial N_1}{\partial z} \tag{3.10}$$

przy czym XY oznacza połowę przekroju kolumny, N_1^I i N_1^{II} średnie stężenie lżejszej składowej w gorącej i zimnej części kolumny, N_1 - wartość średnią N_1^I i N_1^{II}. Zakładając, że gradient stężenia średniego N_1 wynosi

$$\frac{\partial N_1}{\partial z} \approx \frac{N_1^{II} - N_1^{I}}{X} \tag{3.11}$$

otrzymujemy na J_1 następujące wyrażenie

$$J_1 = HN_1(1 - N_1) - (K_c + K_d)\frac{\partial N_1}{\partial z} \tag{3.12}$$

gdzie

$$H = \frac{\alpha \varrho^3 g X^3 Y}{96\eta}\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2, \quad K_c = \frac{\varrho^3 g^2 X^7 Y}{2304\,\eta^2 D}\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2, \quad K_d = 2XY\varrho D.$$

Równanie (3.12) wyprowadzone dla kolumny o ścianach płaskich jest poprawne również dla kolumny o symetrii cylindrycznej. Dla symetrii cylindrycznej współczynniki H, K_c i K_d różnią się od współczynników wypisanych powyżej o czynnik bardzo bliski jedności.

Stopień wzbogacenia w stanie równowagi obliczony w oparciu o powyższe rozważania wynosi

$$q_e = \exp\left(\frac{H}{K} L\right), \quad K = K_c + K_d \tag{3.13}$$

Problem teoretycznego potraktowania kolumny termodyfuzyjnej komplikuje się jeszcze bardziej, jeżeli weźmiemy pod uwagę kolumnę zamkniętą z obu końców, to znaczy pozbawioną rezerwuarów I i II. Obliczenia stopnia wzbogacania i czasu relaksacji dla takiej kolumny są zawarte w pracy Bardeena [14, 15].

Wzór (3.13) można napisać w nieco zmienionej postaci [16]

$$q_e = \exp\ (2AL), \quad A = \frac{H}{2K} \tag{3.14}$$

Wielkość A jako funkcja szerokości szczeliny posiada maximum dla wartości X:

$$X = 3.5\sqrt[3]{\frac{\eta D}{\varrho g\left(\frac{\Delta T}{T}\right)}} \tag{3.15}$$

a odpowiednia wartość

$$A_{max} = 0{,}0264\ \alpha\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^{4/3}\left(\frac{\varrho g}{\eta D}\right)^{1/3} \tag{3.16}$$

Wzory (3.14), (3.15) i (3.16) można wykorzystać do wstępnych oszacowań wzbogacenia w stanie równowagi zakładając maksymalną szerokość szczeliny lub dla znanej wartości $\frac{\Delta T}{T}$ oszacować maksymalne wartości stopnia wzbogacenia i szerokości szczeliny.

Uwaga: Ponieważ stała termodyfuzji α zależy od temperatury powstaje problem, jakiej temperaturze przypisać jej wartość przy różnicy temperatur $T_{II} - T_I$. Według Browna [17] z wystarczającą dokładnością można odnieść stałą α do pewnej temperatury zredukowanej, wyrażonej wzorem

$$T_r = \frac{T_I \; T_{II}}{T_{II} - T_I} \ln \frac{T_{II}}{T_I} \qquad (3.17)$$

LITERATURA

[1] Jost W., Diffusion in solids, liquids, gases, University Press, New York, 1960.

[2] Hertz G., Z.Phys., 19, 35 (1923).

[3] Hertz G., Phys. Z., 23, 433 (1922).

[4] Liu V.W., J. Appl. Phys, 29, 1188 (1958).

[5] Chapman S., Cowling T.G., The Mathematical Theory of Non-Uniform Cases, Cambridge University Press, New York 1953.

[6] Chapman S., Cowling T.G., The Mathematical Theory of Non-Uniform Cases, Cambridge, 1939.

[7] Clusius K., Dickel G., Naturwissenschaften, 26, 546 1938).

[8] Clusius K., Dickel G., Z. physik. Chem. B 44, 397, 451 (1939).

[9] Jansen H., Waldmann L., Naturwissenschaften, 29, 467(1941).

[10] Furry W.H., Jones R.C., Onsager L., Phys. Rev. 55, 1083 (1939).

[11] Fleischmann R., Jensen H., Das Treunrohr, Erg. exact. Naturwiss. 20, 121 (1942).

[12] De Grott S.R., Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1951.

[13] Jones R.C., Furry W.H., Rev. Mod. Phys. 18, 151 (1946).

[14] Bardeen J., Phys. Rev., 57, 35 (1940).

[15] Bardeen J., Phys. Rev., 58, 94 (1940).

[16] Selecki A., Post. Techn. Jądr., 13, 1071 (1969).

[17] Brown T., Phys. Rev., 58, 661, (1940).

СЕПАРАЦИЯ ДВУКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССАХ ДИФФУЗИИ, КОНВЕКЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ

Р е з ю м е

В работе описано некоторые методы сепарации газовых смесей, состоящих из двух компонент. Эти методы используют явления диффузии, конвекции и термической диффузии. В главах 1 и 2 описаны методы, использующие процессы упорядоченной диффузии при наличии конвекционных эффектов. Глава 3 содержит краткое теоретическое описание процесса термической диффузии и экспериментальной аппаратуры. Вышеупомянутые методы были выбраны имея в виду можность их применения к сепарации смеси CO_2 - Rn^{222} для получения CO_2 обладающего высокой степенью чистоты, которая необходима при определении века органических образцов методом измерения активности C^{14}.

SEPARATION OF THE TWO-COMPONENT GAS MIXTURES BY DIFFUSION CONVECTION AND THERMAL DIFFUSION PROCESSES

S u m m a r y

Some methods of separation of the two-component gas mixture are described. The methods are based on the diffusion, convection and thermal diffusion effects. In parts 1 and 2 the methods of separation by ordered diffusion processes in connection with convection are discussed. In part 3 a short theoretical description of the thermal diffusion process is given and thermal diffusion column is described. The choice of the above methods was suggested by possible application to separation of the CO_2-Rn^{222} system in order to obtain the highest purity of carbon dioxide, which is necessary for radiocarbon dating of organic samples.