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

MOŻLIWOŚCI SEPARACJI CO_2 i Rn^{222} W PROCESACH DYFUZJI I TERMODYFUZJI

Streszczenie. Podjęto próbę oszacowania niektórych z wcześniej opisanych metod separacji dwuskładnikowych mieszanin gazów do rozdzielenia mieszaniny CO_2 i Rn^{222} (w szczególności metody Hertza i kolumny termodyfuzyjnej). Z powodu braku danych o zjawiskach transportu w mieszaninach gazów typu CO_2 - Rn^{222} współczynniki dyfuzji i stałą termodyfuzji oszacowano w oparciu o model Sutherlanda oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gazu.

Wstęp

Problem separacji CO_2 i Rn^{222} jest związany z metodą określania wieku różnych substancji organicznych za pomocą radiowęgla (C^{14}). Wiek substancji określa się z pomiaru aktywności izotopu C^{14} zawartego w próbce, którą po odpowiedniej preparacji chemicznej wprowadza się w postaci CO_2 do licznika proporcjonalnego. Rn^{222} jako jeden z izotopów szeregu promieniotwórczego U^{238} znajduje się w niewielkich ilościach w materiale organicznym. Pomimo że zawartość Rn^{222} na ogół nie przekracza liczby $2,4 \times 10^6$ atomów w objętości CO_2 wynoszącej około

3 l, powoduje on duże i trudne do wyeliminowania tło przy opracowywaniu wyników pomiarów wieków próbek.

Zwykłymi metodami fizykochemicznymi, stosowanymi do usuwania innych gazów niż radon w procesie oczyszczania CO_2, oddzielić radonu od dwutlenku węgla nie można, ze względu na niewielkie różnice temperatur wrzenia tych gazów. Absorbcja CO_2 w węglanie wapnia nie daje również zbyt dużego efektu zmniejszenia zanieczyszczenia CO_2 radonem. Dlatego zwykle stosuje się metodę wykorzystującą stosunkowo krótki okres połowicznego rozpadu Rn^{222}. Ponieważ okres ten wynosi $T_{1/2}$ = 3,825 dni, pozostawia się mieszaninę gazów w naczyniu na okres około miesiąca. Po tym czasie dwutlenek węgla jest prawie całkowicie uwolniony od zanieczyszczenia radonem. W przypadkach jednak gdy pomiar trzeba wykonać w możliwie krótkim terminie, wprowadzenie do licznika proporcjonalnego CO_2 zanieczyszczonego radonem powoduje duże błędy pomiarowe.

Korzystając z opisanych poprzednio metod separacji dwuskładnikowych mieszanin gazów [6], podjęto próby oszacowania przydatności niektórych z nich do rozdzielenia mieszaniny CO_2 i Rn^{222}.

1. Separacja CO_2 i Rn^{222} w procesach dyfuzji i konwekcji

1.1. W metodzie separacji wykorzystującej zjawisko dyfuzji swobodnej i zwykłej konwekcji, rozważono przypadek, w którym gazem pomocniczym jest para wodna nasycona w temperaturze 27°C. W tych warunkach otrzymano następujące wartości współczynników dyfuzji z dokładnością do pierwszego przybliżenia:

$$[D_{12}]_1 = 1,85 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{dla układu } Rn - H_2O$$

$$[D_{12}]_1 = 2,13 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{dla układu } CO_2 - H_2O$$

(Sposób obliczania współczynników - patrz rozdział 3).

Różnice współczynników dyfuzji pomimo dużej różnicy mas cząsteczkowych CO_2 i Rn^{222} nie są zbyt duże ze względu na duże różnice rozmiarów cząsteczek Rn i CO_2.

Przy założeniu stopnia wzbogacenia q = 2 w metodzie Hertza wynika, że iloczyn (vl) powinien być rzędu 10 cm^2/s, co jest dość dużą wartością dla optymalnej pracy urządzenia (możliwie małego l). Zatem w celu uzyskania dwutlenku węgla o możliwie wysokiej czystości, należałoby proces powtórzyć wielokrotnie, a więc zastosować wielostopniowy układ dyfuzyjny względnie proces cykliczny).

1.2. Metoda separacji wykorzystująca zjawisko dyfuzji i konwekcji podczas przepływu mieszaniny spowodowanego dużą różnicą ciśnień nie została rozważona.

2. Możliwość separacji CO_2 i Rn^{222} w kolumnie termodyfuzyjnej

Problem oszacowania przydatności kolumny termodyfuzyjnej jest bardzo skomplikowany, ze względu na trudność teoretycznego określenia współczynnika dyfuzji D_{12} oraz stałej termodyfuzji α, ponieważ wielkości te zależą silnie od przyjętego modelu oddziaływania molekuł mieszaniny. Ponadto dla małych stężeń jednego ze składników mieszaniny (jak w rozważanym przypadku) i dużej różnicy mas cząsteczek może pojawić się duża zależność k_T a stąd i α od stężenia w kierunku zmniejszenia efektu separacji. Obliczenia wartości D_{12} i α (patrz rozdział 3) dla układu Rn^{222}-CO_2 dały następujące wyniki:

$$D_{12} = 0{,}123\ cm^2/s \qquad (p = 0{,}5\ at,\ \ t = 20^oC)$$

$$\alpha = 0{,}180 \qquad (t = 20^oC,\ \ p = 0{,}5\ at)$$

Zakładając parametry kolumny:

szerokość szczeliny $2X = 10$ mm
długość kolumny $L = 3$ m
ciśnienie mieszaniny $p = 0,5$ atm

maksymalny obliczony stopień wzbogacenia wynosiłby

$$q_e \approx 1.003$$

Wartość ta jest prawdopodobnie obarczona dużym błędem i może różnić się od wartości rzeczywistej nawet co do rzędu wielkości z następujących powodów:

a) Przedstawiona w części 3.2 teoria kolumny termodyfuzyjnej [6] z dość dobrym przybliżeniem opisuje separację mieszaniny izotopów, a stosunkowo źle rozdzielanie mieszaniny zwykłych gazów [1].

b) Dotychczasowe opracowania zjawisk transportu w gazach zawierają bardzo mało informacji dotyczących transportu masy w mieszaninach gazów typu Rn^{222}-CO_2. Stąd między innymi niepewność przyjętego modelu oddziaływania molekuł Rn^{222} i CO_2 do określenia współczynnika dyfuzji i stałej termodyfuzji.

Można zwiększyć stopień wzbogacania w kolumnie termodyfuzyjnej nie tylko przez odpowiedni dobór parametrów kolumny (istnieją pewne ograniczenia konstrukcyjne), lecz również przez pewną optymalizację parametrów samego procesu.

Metodą dającą duży efekt dla mieszanin zwykłych gazów jest wprowadzenie do kolumny trzeciego składnika gazowego [1]. Wybór trzeciego składnika zależy między innymi od symetrii cząsteczek składników mieszaniny. Efekt wzrostu stopnia wzbogacenia jest największy, gdy masa molekuł gazu pomocniczego jest

równa średniej masie molekuł pozostałych dwóch składników. Gaz pomocniczy może skupiać się na pewnych wysokościach kolumny tworząc warstwy "buforowe" pomiędzy obszarami, w których gromadzą się lżejszy i cięższy składnik mieszaniny.

Powyższa metoda optymalizacji procesu dla mieszaniny Rn^{222}-CO_2 nie została na razie rozważona.

3. Współczynniki dyfuzji, stała termodyfuzji

3.1. Z braku jakichkolwiek danych literaturowych, odnoszących się do modelu oddziaływań Rn^{222}-CO_2, współczynniki dyfuzji D_{12} dla Rn^{222}-H_2O, CO_2-H_2O, zostały obliczone w oparciu o zwykły model Maxwella oddziaływań międzycząsteczkowych, to jest dla cząsteczek traktowanych jako sztywne kulki sprężyste i punktowe źródła sił odpychających odwrotnie proporcjonalnych do piątej potęgi odległości. Pierwsze przybliżenie współczynnika dyfuzji $[D_{12}]_1$ w powyższym modelu wyraża się wzorem [2]:

$$[D_{12}]_1 = 0.001858 \frac{T^{3/2}}{p\,\sigma_{12}^2} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}\right)^{1/2} \quad [cm^2/sek] \qquad (3.1)$$

gdzie:

p – ciśnienie w atm,

$M_{1,2}$ – masy cząsteczkowe,

$\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$,

$\sigma_{1,2}$ = średnice cząsteczek 1 i 2 w Å.

Wartości $[D_{12}]_1$ otrzymane ze wzoru (3.1) mogą być znacznie zaniżone w stosunku do wartości, które daje np. model Pidducka [3]. Model ten traktuje gaz jako sprężyste kulki, które w zderzeniach wymieniają energię ruchu postępowego i obrotowego,

uwzględnia więc momenty bezwładności poszczególnych rodzajów cząsteczek. Ze względu na różne symetrie cząsteczek rozważanej mieszaniny gazów (Rn^{222}, CO_2, H_2O) wpływ momentów bezwładności na obliczone wartości współczynników dyfuzji może być dość duży.

3.2. Ze względu na dużą zależność efektu rozdzielania mieszaniny gazów za pomocą kolumny termodyfuzyjnej od mechanizmu oddziaływania międzycząsteczkowego, dla wstępnej oceny wartości $[D_{12}]_1$ dla układu Rn^{222}-CO_2 przyjęto model Sutherlanda. Model ten rozważa cząsteczki gazu jako sztywne kule sprężyste, odpychające się siłami odwrotnie proporcjonalnymi do odległości w pewnej potędze (model Maxwella jest szczególnym przypadkiem modelu Sutherlanda), tzn. siłami $\varkappa_{12}\, r^{-\nu_{12}}$ ($\varkappa_{12}$ - stała). Do obliczenia D_{12} w pierwszym przybliżeniu użyto wzoru Hirschfeldera, Birda i Spotza [4] dla $\nu_{12} = 7$. Wzór ten ma postać:

$$[D_{12}]_1 = \frac{BT^{3/2}\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}\right)^{1/2}}{p\,\sigma_{12}^2\, W_1^{(1)}(1 - \Delta)} \tag{3.2}$$

gdzie:

$B = 9.2916 \times 10^{-4}$

p, $M_{1,2}$, $\sigma_{1,2}$ - jak powyżej,

Δ - stała, rzędu 0.03,

$W_1^{(1)}$ - całka zderzeń.

Wartości $W_1^{(1)}$ zostały obliczone przez powyższych autorów dla różnych wartości kT/ϵ_{12}, gdzie $\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$ zaś ϵ_1 i ϵ_2 oznaczają minimalne energie potencjalne dla przyjętego modelu oddziaływania cząsteczek danego gazu, które wyznacza się z pomiarów lepkości. Z powodu braku owych danych dla radonu, obli-

czenia zostały wykonane za pomocą wzoru przybliżonego (według Hirschfeldera, Curtissa i Birda [5]

$$\epsilon/k = 1.15\ T_b \tag{3.3}$$

gdzie:

k - stała Boltzmanna,

T_b - temperatura wrzenia.

3.3. Obliczenia stałej termodyfuzji wykonano wg wzoru Chapmana [7]. Pierwsze przybliżenie stałej termodyfuzji wynosi:

$$[\alpha]_1 = 5\ (C - 1)\ g \tag{3.4}$$

przy czym

$$C = \frac{2\ (\nu_{12} - 5)}{5\ (\nu_{12} - 1)} \tag{3.5}$$

Wartość g jest określona za pomocą następujących wzorów:

$$g = \frac{N_1S_1 - N_2S_2}{N_1^2Q_1 + N_1N_2Q_{12} + N_2^2Q_2} \tag{3.6}$$

gdzie:

$$S_1 = \frac{1}{2x_{12}}\ (1 + M)^{3/2}\ \left[1 - x_{12}S(M)\right]$$

$$S_2 = \frac{1}{2x_{12}}\ (1 - M)^{3/2}\ \left[1 - x_{21}S(-M)\right]$$

$$S(M) = (1 - M)^{3/2}\ (1 - GM)/(1 + M)$$

$$G = \frac{3}{2A} - 1 > 0$$

$$M_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \quad M_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}, \quad M = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$$

gdzie m_1, m_2 - masy cząsteczkowe składników 1 i 2,

$$A = \frac{(3\nu_{12} - 5)\, A_2(\nu_{12})}{5(\nu_{12} - 1)\, A_1\, (\nu_{12})}$$

$$Q_1 = (1+M)^{1/2}\, q_1 / x_{12}, \quad Q_2 = (1-M)^{1/2}\, q_2/x_{21},$$

$$Q_{12} = \frac{4A}{x_{12}x_{21}} + q_{12}$$

$$q_1 = H - (\frac{1}{2} + 2B)\, M + (H - 4A)\, M^2,$$

$$q_2 = H + (\frac{1}{2} + 2B)\, M + (M - 4A)\, M^2$$

$$q_{12} = \frac{1}{2}\,(11 - 4B)\left[JM^2\,(1 - M^2)^{1/2} + (1 - M^2)^{3/2}\right]$$

$$H = \frac{11}{4} - B + 2A$$

$$J = 3(5 - 4B)/A\,(11 - 4B), \quad B = \frac{3\,(\nu_{12}-5)(\nu_{12}+1)}{5(\nu_{12}-1)^2}$$

$$x_{12} = \frac{5A}{2}\,\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_1^2}, \quad x_{21} = \frac{5A}{2}\,\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_2^2}$$

Wartości A_1, A_2, B, A, 5-4B, H, 1/G oraz J zaczerpnięto z tablic [2].

LITERATURA

[1] Thomas W.I., Watkins S.B., Chem. Eng. Sci., 5, 26 (1956).

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

[3] Pidduck F.B., Proc. London Mathem. Soc. (2), 15, 89 (1915).

[4] Wilkie C.R., Lee C.Y., Ind. Eng. Chem., 47, 1253 (1955).

[5] Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 71, 245, 8.6-4 (1949).

[6] Pazdur A., Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, w druku.

[7] Chapman S., Proc. Roy. Soc. (London), A177, 38 (1940).

О ВОЗМОЖНОСТИ СЕПАРАЦИИ CO_2 И Rn^{222}
В ПРОЦЕССАХ ДИФФУЗИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ

Р е з ю м е

В работе дана попытка определить вступительно возможность применения диффузии в струи движущегося газа и термической диффузии для разделения смеси CO_2 - Rn^{222}. Для вычисления степени обогащения в этих процессах надо знать коэффициент диффузии и коэффициент термической диффузии. Значения этих коэффициентов были вычислены для смеси CO_2 - Rn^{222} согласно моделям Максвелла и Сузерланда взаимодействия молекул в газах.

ON THE POSSIBILITY OF SEPARATION OF CO_2 - and Rn^{222} BY DIFFUSION AND THERMAL DIFFUSION PROCESSES

S u m m a r y

In the present paper attempts are made for initial evaluation of the possibility of separation of CO_2-Rn^{222} system by methods previosly described. Discussion is concerned mainly with separation of gas mixtures by diffusion in a streaming gas and by thermal diffusion. To evaluate the separation factor for the above mentioned methods one ought know diffusion coefficient and thermal diffusion constant, respectively. The evaluation of diffusion coefficient and thermal diffusion constant are based on Maxwell model and Sutherland model of interaction of gas molecules, respectively.