

УДК 533.27

*Г. Ю. Григорьев¹, А. В. Максимычев², Л. И. Меньшиков^{1,2}, П. Л. Меньшиков¹*¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»²Московский физико-технический институт (государственный университет)

Эффект резкого увеличения коэффициента центробежного разделения газовых смесей в неравновесных условиях

Показано, что при приведении во вращательное движение струи, состоящей из смеси газов, коэффициент центробежного разделения газов α сначала увеличивается, достигает максимума и далее уменьшается до стандартной величины, достигаемой в аппаратах по центробежному разделению при установившемся больцмановском равновесии. Величина коэффициента обогащения $\alpha - 1$ в максимуме может превышать стандартное значение на порядок.

Ключевые слова: центробежное разделение смесей газов, коэффициент разделения, диффузия и дрейф молекул.

*G. Yu. Grigoriev¹, A. V. Maximychev², L. I. Menshikov^{1,2}, P. L. Menshikov¹*¹National Research Center «Kurchatov Institute»²Moscow Institute of Physics and Technology (State University)

Effect of a sharp increase in the centrifugal separation coefficient of gas mixtures in nonequilibrium conditions

It is shown that upon setting into the rotational motion of a jet consisting of a gas mixture, the centrifugal separation coefficient of gases α first increases, reaches a maximum, then decreases to the standard value achieved in the apparatus for centrifugal separation in the Boltzmann equilibrium. The enrichment factor $\alpha - 1$ at a maximum can exceed its standard value by order of magnitude.

Key words: centrifugal separation of gas mixtures, separation coefficient, diffusion and drift of molecules.

1. Постановка задачи

Идею предлагаемого метода разделения примесей мы рассмотрим на примере практической задачи, возникшей в процессе усовершенствования ядерного топливного цикла. Имеется смесь паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с относительным содержанием гафния $HfCl_4/ZrCl_4 = C$. Требуется уменьшить величину C на один-два порядка. Величина C столь мала, что обычные физико-химические методы разделения экономически невыгодны.

Суть предлагаемого метода решения задачи ясна из рис. 1. Подлежащая разделению газовая смесь $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ смешивается с газом-носителем, например аргоном, и помещается в резервуар, из которого через узкое щелевидное сопло шириной h_0 выпускается в откачиваемое пространство. Аргон характеризуется большим показателем адиабаты $\gamma = 5/3$, что позволяет струе достичь высокой скорости при выходе из щели. Откачиваемое пространство представляет собой зазор шириной h между двумя концентрическими цилиндрическими поверхностями. На выходе из этой области струя разделяется на два потока, например, содержащих одинаковое число молекул $ZrCl_4$, как показано на рис. 1. Для этого плоскость, рассекающую два потока, нужно разместить на определённом расстоянии от внутренней цилиндрической поверхности $y_0 = \chi h$. Под действием центробежных сил, возникающих в

системе отсчёта, движущейся вместе со струёй газа, у внешней стенки преимущественно накапливаются более тяжёлые молекулы HfCl_4 , поэтому доля X этих молекул во внутреннем потоке будет меньше их доли $1 - X$ во внешнем потоке, что обеспечивает эффект разделения, который будем характеризовать коэффициентом разделения

$$\alpha = (1 - X)/X > 1. \quad (1)$$

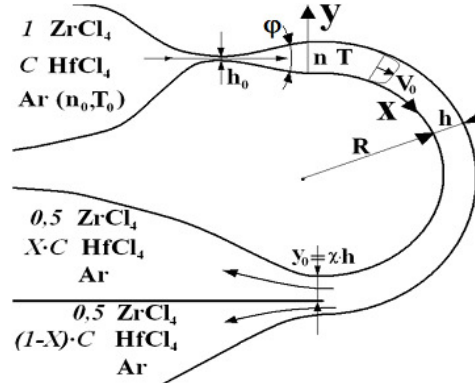


Рис. 1. Схема центробежного разделения ZrCl_4 и HfCl_4 в потоке газа-носителя (аргон), выходящем из щелевидного сопла в пространство, ограниченное концентрическими цилиндрическими поверхностями

2. Количественный анализ процессов

В аргоновой струе, движущейся со скоростью V_0 , происходит диффузия молекул-примесей с коэффициентом диффузии D . Струя движется по дуге окружности радиусом R , поэтому в системе покоя струи на молекулу массы M действует центробежная сила $F = MV_0^2/R$. Под действием силы F молекулы дрейфуют к внешней стенке со скоростями $V = \mu F$ и $\bar{V} = \bar{\mu} \bar{F}$, где $\mu = D/T$ и $\bar{\mu} = \bar{D}/T$ — подвижности молекул. Здесь и далее величины, относящиеся к более лёгким молекулам ZrCl_4 , будут снабжаться верхней чертой. Постоянная Больцмана полагается равной единице, то есть температура T измеряется в единицах энергии. В системе покоя введём координатную систему x', y' , где оси x' и y' направлены соответственно вдоль и поперёк движения струи. Координаты лабораторной системы связаны с ними соотношениями $x = x' + V_0 t$, $y = y'$. Изменение концентраций примесей n и \bar{n} описывается уравнениями диффузии

$$\frac{\partial n(x', y', t)}{\partial t} + \frac{\partial j_y(x', y', t)}{\partial y'} = 0,$$

$$j_y(x', y', t) = -D \frac{\partial n(x', y', t)}{\partial y'} + \mu F n(x', y', t)$$

(уравнение для концентрации $\bar{n}(x, y, t)$ лёгких молекул записывается аналогично). Преобразуя уравнение к координатам лабораторной системы, получаем

$$\frac{\partial n(x, y, t)}{\partial t} + V_0 \frac{\partial n(x, y, t)}{\partial x} + \frac{\partial j_y(x, y, t)}{\partial y} = 0,$$

$$j_y(x, y, t) = -D \frac{\partial n(x, y, t)}{\partial y} + \mu F n(x, y, t).$$

В установившемся режиме движения струи плотности примесей ZrCl_4 и HfCl_4 в газе-носителе (аргоне) не зависят от времени и находятся из уравнений

$$V_0 \frac{\partial n(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial j_y(x, y)}{\partial y} = 0, \quad j_y(x, y) = -D \frac{\partial n(x, y)}{\partial y} + \frac{D}{T} F n(x, y),$$

$$V_0 \frac{\partial \bar{n}(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial \bar{j}_y(x, y)}{\partial y} = 0, \quad \bar{j}_y(x, y) = -\bar{D} \frac{\partial \bar{n}(x, y)}{\partial y} + \frac{\bar{D}}{T} \bar{F} \bar{n}(x, y) \quad (2)$$

с граничными условиями

$$\bar{n}(0, y) = 1, \quad n(0, y) = C,$$

$$\bar{j}_y(x, 0) = \bar{j}_y(x, h) = 0, \quad j_y(x, 0) = j_y(x, h) = 0.$$

Некоторые обозначения приведены на рис. 1,

$$D = \frac{3}{4n_{Ar}\sigma} \sqrt{\frac{\pi T}{2M_{Ar}}}$$

— коэффициент диффузии тяжёлых молекул $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в газе-носителе (см. [1], §12), вычисленный в приближении $M, \bar{M} \gg M_{Ar}$, $\sigma = 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ — сечение рассеяния атомов аргона на тяжёлых молекулах. Таким образом, в принятом здесь приближении $D = \bar{D}$, $\mu = \bar{\mu}$. Далее,

$$n_{Ar} \sim n_{Ar}^0 \frac{h_0}{h}$$

— плотность атомов аргона в струе, n_{Ar}^0 — плотность атомов аргона в резервуаре (здесь и далее величины с верхним индексом ноль относятся к резервуару, без индекса — к расширившейся струе),

$$T = T_0 \left(\frac{h_0}{h} \right)^{2/3}$$

— температура в струе, T_0 — температура в резервуаре. Установка по разделению должна иметь высокую производительность. По этой причине давление насыщенных паров в резервуаре не должно быть слишком низким, то есть величина T_0 не должна быть слишком малой. С другой стороны, по техническим причинам она не должна быть слишком высокой. Из этих соображений выберем для последующих количественных оценок $T_0 = 500 \text{ К}$. Во избежание образования кластеров температура T в струе не должна быть слишком низкой. Далее полагаем $T = 100 \text{ К}$, что соответствует $h_0/h = 0,089$. Тогда для скорости струи и коэффициента диффузии молекул $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в аргоне в струе, движущейся по кругу, получаем оценки:

$$V_0 = \sqrt{\frac{5T_0}{M_{Ar}} \left[1 - \left(\frac{h_0}{h} \right)^{2/3} \right]} = 6 \cdot 10^4 \text{ см/с}, \quad D = \frac{3 \cdot 10^{19}}{n_{Ar}^0 [\text{см}^{-3}]} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}.$$

Рассмотренное течение устойчиво по отношению к развитию турбулентности при угле раствора диффузора (см. рис. 1) $\varphi < \sqrt{18,8v/V_0 h_0} \sim 0,3$ радиана (см. [2], § 23). Здесь $v \sim 15 \text{ см}^2/\text{с}$ — кинематическая вязкость расширившейся струи.

Наряду с координатой x , отсчитываемой от сопла вдоль движения струи, будем пользоваться временем $t = x/V_0$ движения газа от сопла до точки x .

Диффузия и дрейф молекул характеризуются временами $t_{DIF} = h^2/D$ и $t_{DR} = h/V$. Их отношения для тяжёлых и лёгких молекул равны, соответственно,

$$\beta = \frac{t_{DIF}}{t_{DR}} = \frac{\mu F h}{D} = \frac{F h}{T} \approx 1880 \frac{h_0}{R},$$

$$\bar{\beta} = \frac{\bar{t}_{DIF}}{\bar{t}_{DR}} = \frac{\bar{\mu} \bar{F} h}{\bar{D}} = \frac{\bar{F} h}{T} \approx 1400 \frac{h_0}{R}.$$

Начнём с рассмотрения поддающегося простому расчёту случая

$$\beta \gg 1, \quad \bar{\beta} \gg 1. \quad (3)$$

В этом случае размеры диффузионного расплывания малы, поэтому профили концентраций выглядят примерно, как на рис. 2. Для определённости принято, что $\bar{n}(x=0, y) = 1/h$, $n(x=0, y) = C/h$, поэтому

$$\int_0^h dy \bar{n}(x=0, y) = 1, \quad \int_0^h dy n(x=0, y) = C.$$

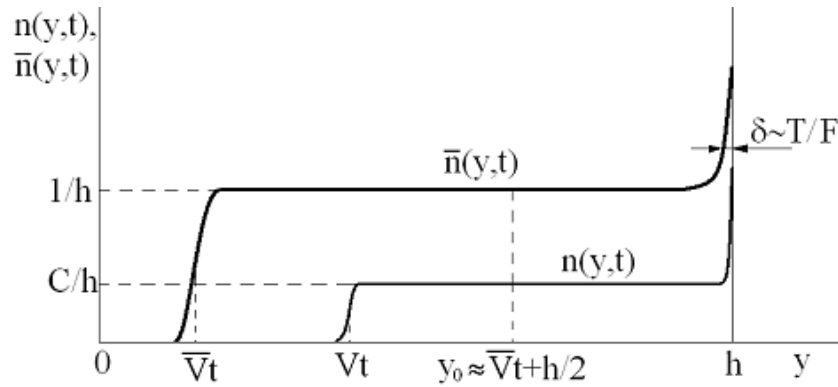


Рис. 2. Поперечные профили концентраций лёгких (\bar{n}) и тяжёлых (n) молекул при $t < t_1 = h / (2\bar{V})$

Молекулы не поглощаются стенками, поэтому, как следует из (2), эти соотношения выполняются для произвольного значения координаты x :

$$\bar{N}(x, h) = 1, N(x, h) = C, \quad (4)$$

где

$$\bar{N}(x, y) = \int_0^y dy' \bar{n}(x, y'), \quad N(x, y) = \int_0^y dy' n(x, y'). \quad (5)$$

В случае (3) диффузией нельзя пренебречь по сравнению с дрейфом только вблизи внешней стенки в слое толщиной $\delta T/D \ll h$, где между этими двумя процессами приближённо устанавливается равновесие: $j_y \approx 0$, $\bar{j}_y \approx 0$ (далее будем его называть δ -слоем). Отсюда и из (2) заключаем, что вблизи внешней стенки

$$\bar{n}(x, y) \approx \eta_L \cdot \frac{\bar{F}}{T} \cdot \exp\left[\frac{\bar{F}(y-h)}{T}\right], \quad (6)$$

$$n(x, y) \approx \eta_H \cdot \frac{F}{T} \cdot \exp\left[\frac{F(y-h)}{T}\right], \quad (7)$$

где $\eta_L(x)$ и $\eta_H(x)$ — доли лёгких и тяжёлых молекул, находящихся в δ -слое.

2.1. Случай $t < t_1 = h / (2\bar{V})$

Согласно (4) площади под кривыми на рис. 2 с течением времени остаются постоянными. Как пояснялось выше, граничная поверхность $y_0 = y_0(x)$ определена так, что в областях $0 < y < y_0$ и $y_0 < y < h$ находятся по 50% молекул $ZrCl_4$. Положение границы y_0 и величина X , необходимая для нахождения коэффициента разделения (1), вычисляются из совместного решения уравнений:

$$\bar{N}(x, y_0) = \frac{1}{2}, \quad (8)$$

$$X = N(y_0) / C. \quad (9)$$

При $t < t_1 = h / (2\bar{V})$, как ясно из рис. 2, больше половины молекул $ZrCl_4$ находятся в объёме, а в δ -слое их ещё меньше половины. Простой расчёт с использованием рис. 2 и уравнений (8), (9) даёт

$$y_0 \approx \bar{V}t + h/2, X \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right), \tau = \frac{h}{2(V - \bar{V})} > t_1, \alpha(t) = \frac{\tau + t}{\tau - t}.$$

Таким образом, с ростом t при $t < t_1 = h / (2\bar{V})$ коэффициент разделения монотонно возрастает от значения $\alpha(0) = 1$ до

$$\alpha(t_1) = \frac{\tau + t_1}{\tau - t_1} = \frac{1}{\frac{2M}{M} - 1} = 2,2.$$

2.2. Случай $t_1 < t < t_2 = h/V$

Тяжёлые молекулы движутся к внешней стенке быстрее лёгких ($V > \bar{V}$), поэтому они раньше лёгких оказываются в δ -слое: $t_2 < t_3 = h/\bar{V}$. При $t_1 < t < t_2 = h/V$ граница $y = y_0$ расположена внутри δ -слоя, но в нём находятся ещё не все тяжёлые молекулы, а лишь часть их, равная

$$\eta_H \approx t/t_2. \quad (10)$$

Соответственно, доля лёгких молекул в δ -слое составляет

$$\eta_L \approx t/t_3. \quad (11)$$

Из (5) и (6) получаем соотношение

$$1 - \bar{N}(x, y) \approx \eta_L \cdot \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\bar{F}(y-h)}{T} \right] \right\}.$$

Отсюда и из (8) следует уравнение, определяющее положение граничной поверхности:

$$\eta_L \cdot \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\bar{F}(y_0-h)}{T} \right] \right\} = \frac{1}{2},$$

то есть

$$\exp \left[\frac{\bar{F}(y_0-h)}{T} \right] = 1 - \frac{1}{2\eta_L}. \quad (12)$$

Соответствующие соотношения для тяжёлых молекул получаются аналогично:

$$1 - X \approx \eta_H \cdot \left\{ 1 - \exp \left[\frac{F(y_0-h)}{T} \right] \right\} = \eta_H \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{1}{2\eta_L} \right)^{M/\bar{M}} \right]. \quad (13)$$

Отсюда и из (10), (11) следует, что во временном интервале $t_1 < t < t_2$ коэффициент разделения (1) продолжает увеличиваться с ростом t . При $t = t_2$ все тяжёлые молекулы оказываются у внешней стенки ($\eta_H = 1$), а часть лёгких молекул, равная $1 - \eta_L = 1 - t_2/t_3 = 1 - \bar{M}/M = 0,27$, ещё остаётся в объёме. В этот момент величина параметра X составляет

$$X = \left(1 - \frac{M}{2\bar{M}} \right)^{M/\bar{M}} = 0,203$$

и коэффициент разделения достигает наибольшей величины $\alpha_{\max} = \alpha(t_2) \approx 4$.

2.3. Случай $t_2 < t < t_3$

В этом интервале $\eta_H = 1$, поэтому из (13) и (1) имеем

$$X \approx \exp \left[\frac{F(y_0-h)}{T} \right] = \left(1 - \frac{1}{2\eta_L} \right)^{\frac{M}{\bar{M}}}, \quad \alpha = \frac{1-X}{X},$$

где $\eta_L \approx t/t_3$. С ростом t лёгкие молекулы поступают из объёма в δ -слой. Из-за возникающего разбавления коэффициент разделения монотонно уменьшается от величины α_{\max} до $\alpha(t_3) = [1 - X(t_3)]/X(t_3) \approx 1,59$, где $X(t_3) = 2^{-M/\bar{M}} \approx 0,386$.

2.4. Случай $t > t_3$

В этом интервале оба типа молекул находятся в δ -слое, устанавливается равновесное состояние. Коэффициент разделения не меняется и равен стационарному значению $\alpha(t_3) \approx 1,59$.

Диффузионное расплывание границ понижает коэффициент разделения. Для учёта этого эффекта требуется выйти за рамки приближения (3) и решить уравнения (2) точно. Расчёт усложняется и поэтому вынесен в приложение. Результаты расчёта приведены на рис. 3 и 4. На рис. 4 используется безразмерная координата вдоль струи

$$x' = \frac{xD}{V_0 h^2} \approx 8,5 \cdot 10^{12} \frac{x[\text{см}]}{n_0[\text{см}^{-3}] h_0^2[\text{см}]}.$$

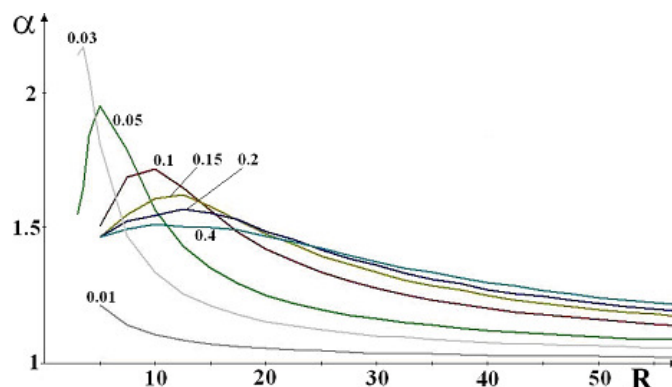


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения α от радиуса R концентрических цилиндрических поверхностей (см. рис. 1) при разных значениях безразмерной координаты x' (указаны цифрами у кривых) для ширины щелевидного сопла $h_0 = 0,05$ см

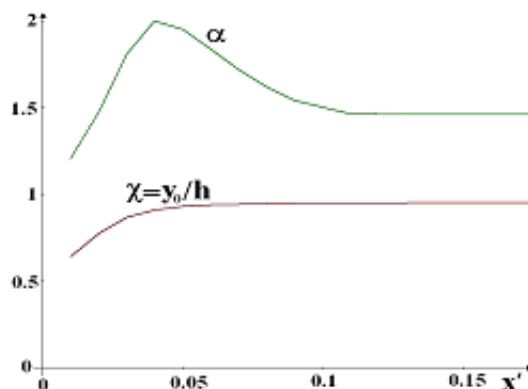


Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения α и безразмерной координаты граничной поверхности $\chi = y_0/h$ от безразмерной координаты вдоль струи $x' = xD/(V_0 h^2)$ при $R = 5$ см для ширины щелевидного сопла $h_0 = 0,05$ см

3. Выбор оптимального режима разделения. Заключение

Как показано выше, с ростом координаты вдоль струи x коэффициент разделения α проходит через максимум. Физическая причина состоит в том, что более тяжёлые молекулы HfCl_4 раньше подходят к внешней стенке, чем ZrCl_4 . При дальнейшем увеличении x к стенке приближаются уже газ более лёгких молекул. Происходит «разбавление» в нём более тяжёлых, что ведёт к уменьшению коэффициента разделения.

Пользуясь рис. 3 и 4, несложно установить приемлемые для практики параметры установки. При выборе учитываем кажущееся естественным конструктивное ограничение на длину дуги: $x < 2\pi R$.

Струя малой плотности $n_{Ar}^0 \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При этом давление в камере-источнике струи составляет $p \sim 0,3$ атм, $h_0 = 0,05$ см, $h = 0,5$ см, $n_{Ar} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $x' = 0,03$, $x = 17$ см, $R = 6$ см, $T \sim 100$ К, $T_0 = 500$ К, $\chi \approx 0,8$. Коэффициент разделения порядка $\alpha \approx 2$. Чтобы не усложнять изложение, мы не будем здесь употреблять строгое выражение Дирака для производительности Q установки по разделению. Вместо этого определим её не строго, но наглядно, а именно, как число молей $ZrCl_4$, освобождённых от примесей $HfCl_4$ за одну секунду на одном сантиметре длины вдоль щелевидного сопла: $Q \approx h_0 V_0 n_{Zr}^0 / A \sim 10^{-3}$ моль/см \cdot с, где $n_{Zr}^0 \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ — плотность молекул $ZrCl_4$ в насыщенном паре в резервуаре, $A = 6 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ — число Авогадро. Это не строгое, но наглядное определение годится при представляющих практический интерес достаточно больших значениях коэффициента разделения $\alpha > 1,5$.

Струя высокой плотности $n_{Ar}^0 \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При этом давление в камере-источнике струи составляет $p \sim 1,5$ атм, $h_0 = 0,05$ см, $h = 0,5$ см, $n_{Ar} \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $x' = 0,03$, $x = 80$ см, $R = 20$ см, $T \sim 100$ К, $T_0 = 500$ К, $\chi \approx 0,65$. Коэффициент разделения порядка $\alpha \approx 1,2$, то есть при высокой плотности струи он мал.

Из приведённого анализа следует, что центробежное разделение смеси газов намного выгоднее производить в неустановившемся режиме течения струи. Полученные оценки указывают на перспективность и возможность практического применения изложенного метода.

Приложение

Решение уравнений (2) для молекул каждого вида находится по методу Фурье и имеет вид

$$n(x, y) = \sum_{s=1}^{\infty} b_s \Phi_s(y) \exp\left(-\Lambda_s \frac{D}{Vh^2} x\right),$$

$$b_0 = \frac{\beta}{\exp \beta - 1}, \beta = \frac{Fh}{T}, \Phi_0(y) = \exp\left(\frac{Fy}{T}\right), \Phi_s(y) = \exp\left(\frac{Fy}{2T}\right) \sin\left(k_s \frac{y}{h} + \varphi_s\right),$$

$$k_s = \pi s, \varphi_s = \text{arctg}\left(\frac{2k_s}{\beta}\right), \Lambda_s = k_s^2 + \frac{\beta^2}{4}, b_{s \neq 1} = \frac{2k_s \beta [1 - (-1)^s \exp(-\beta/2)]}{\Lambda_s^{3/2}}.$$

Отсюда, а также из (8), (9), получаем уравнения для нахождения величин χ и X :

$$\frac{1}{2} = \frac{e^{\bar{\beta}\chi} - 1}{e^{\bar{\beta}} - 1} + 2\bar{\beta} e^{\bar{\beta}\chi/2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{k_s [1 - e^{-\bar{\beta}/2} (-1)^s] e^{-\bar{\Lambda}_s x'}}{(\bar{\Lambda}_s)^2} \sin(k_s \chi),$$

$$X = \frac{e^{\beta\chi} - 1}{e^{\beta} - 1} + 2\beta e^{\beta\chi/2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{k_s [1 - e^{-\beta/2} (-1)^s] e^{-\Lambda_s x'}}{(\Lambda_s)^2} \sin(k_s \chi).$$

Литература

1. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.

References

1. Lifshitz E.M., Pitayevsky L.P. Physical Kinetics. M.: Nauka, 1979. (In Russian).
2. Landau L.D., Lifshitz E.M. Hydrodynamics. M.: Nauka, 1986. (In Russian).