

Methode zur Bestimmung des Anfangstransportes bei Trennrohren mit Entnahme

E. TRÖTSCH, G. DICKEL UND H. FRITZSCHE

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 23 a, 888–891 [1968]; eingegangen am 14. März 1968)

Es wurde das Verhalten einer Trennrohrstaffel theoretisch und experimentell untersucht, bei der an einer Stelle die Breitenfunktion gegen das Entnahmeende hin zunimmt. Dieser Sachverhalt hängt eng mit dem Effekt zusammen, daß bei großen Entnahmen unter Umständen der Konzentrationsgradient in der Längsrichtung in Teilen der Anlage seine Richtung umkehren kann. Es zeigt sich, daß man daraus eine exakte Methode zur Bestimmung des Anfangstransportes herleiten kann.

Zu den wichtigsten Trennrohrparametern zählt der Anfangstransport. Während für die experimentelle Bestimmung des Anfangstransportes ohne Entnahme schon eine exakte Methode besteht, waren derartige Messungen mit Entnahme noch mit großen Fehlern behaftet. Dieser Mangel wird mit der vorliegenden Arbeit behoben.

Es ist aufgefallen¹, daß der Konzentrationsgradient in Trennrohren einer Staffel unter Umständen umgekehrt gerichtet ist, als wenn das Trennrohr allein betrieben würde. Dies soll nun näher untersucht und darauf ein Verfahren zur Bestimmung des Anfangstransportes begründet werden.

Theorie

Die Phänomenologie und die exakte Theorie des Transportes wurden schon in anderen Veröffentlichungen beschrieben². Für unsere Betrachtungen genügt die Transportgleichung:

$$\tau_{Ak}^* \gamma (1 - \gamma) - K_k \frac{d\gamma}{dz} + \sigma (\gamma - \gamma_{Nt}) = 0. \quad (1)$$

τ_{Ak}^* und K_k sind Trennrohrkonstanten, die noch von Druck und Temperatur abhängen (s. dazu Anm.^{3–5}). Es bedeuten:

γ : Molenbruch der betrachteten Komponente, für die τ_{Ak}^* positiv ist. k : Nummer des Trennrohres, N : Nummer des letzten Rohres, σ : Entnahmestrom, z : Längsordinate in Richtung zum Entnahmeende, γ_{kt} : γ am Anfang und γ_{kt} : γ am Ende des k -ten Rohres.

Allgemein gelten für Trennkaskaden folgende drei Sätze: Löst man Gl. (1) nach dem Konzentrations-

gradienten $d\gamma/dz$ auf, so ist, da τ_{Ak}^* und K_k Konstanten sind, $d\gamma/dz$ eine eindeutige Funktion von γ . Daraus folgern wir:

1. Besteht die Anlage aus rechteckigen Teilkaskaden, so ist der Konzentrationsverlauf innerhalb einer jeden Teilkaskade monoton.

Die Differentialgleichung (1) hat für den Fall, daß $d\gamma/dz$ an irgendeiner Stelle verschwindet, nur die Lösung $\gamma = \text{const}$, womit gilt:

2. Ist an einer Stelle einer rechteckigen Teilkaskade $d\gamma/dz = 0$, so ist das überall in der Teilkaskade der Fall.

Ferner gilt:

3. Die Konzentration an einer beliebigen Stelle der Trennanlage, ausgenommen am Ende, ist stets kleiner als die Endkonzentration γ_{Nt} .

Dies läßt sich leicht beweisen, wenn man beachtet, daß für $\gamma \geq \gamma_{Nt}$ der Konzentrationsgradient in (1) stets positiv sein würde und γ daher nicht mehr bis auf γ_{Nt} abnehmen könnte.

Aus Satz 3 folgern wir noch:

In der Anlage als Ganzes wird stets angereichert. Im letzten Rohr einer Staffel wird stets angereichert.

Es soll nun gezeigt werden, daß auch Fälle auftreten können, wo $d\gamma/dz < 0$ ist. Dazu suchen wir den Grenzfall $d\gamma/dz = 0$ auf. Diese Bedingung in Gl. (1) eingesetzt ergibt:

$$\tau_{Ak}^* \gamma (1 - \gamma) = \sigma (\gamma_{Nt} - \gamma) \quad \text{oder} \quad \tau_A = \tau. \quad (2)$$

Den Anfangstransport τ_A teilt man aus thermodynamischen Gründen in den konzentrationsunabhängi-

¹ E. TRÖTSCH u. G. DICKEL, Nukleonik 8 (Heft 2), 79 [1966].

² G. DICKEL, K. H. BUSEN u. W. STEINER, Z. Phys. Chem. N. F. 17, 1/2 [1958].

³ G. DICKEL, Nukleonik 5, 311 [1963].

⁴ G. DICKEL, Nukleonik 5, 316 [1963].

⁵ W. H. FURRY, R. C. JONES u. L. ONSAGER, Phys. Rev. 55, 1083 [1939].



gen Faktor τ_{Ak}^* und den Faktor $\gamma(1-\gamma)$. τ ist wegen der Kontinuitätsbedingung (s. Gl. (7)) gleich $\sigma(\gamma_{Nt} - \gamma)$.

Um γ_{Nt} als Funktion von σ zu berechnen, integrieren wir die Transportgleichung (1) unter der vereinfachenden Bedingung $\gamma(1-\gamma) = \text{const}$ (d. h. man verwendet einen passenden Mittelwert) über die Länge des Endteils und erhalten:

$$\sigma(\gamma_{Nt} - \gamma_b) = \tau_{AN} \left(1 - \exp \left(- \sigma \frac{\Delta z_N}{K_N} \right) \right), \quad (3)$$

γ_b Molenbruch am Anfang des Endteils.

Wir nehmen nun an, die Anlage bestehe nur aus zwei Rohren. Wenn $d\gamma/dz$ im ersten Rohr gleich null sein soll, ist somit die Konzentration im ersten Rohr überall gleich der Ausgangskonzentration γ_{1b} , also $\gamma = \gamma_{1b}$. Setzen wir diese Bedingung und dann Gl. (3) in Gl. (2) ein, so erhalten wir:

$$\tau_{A1}^* = \tau_{A2}^* (1 - \exp \{ - \sigma \Delta z_2 / K_2 \}) \quad (4)$$

Geben wir uns σ , τ_{A2}^* , K_2 und Δz_2 vor, so muß τ_{A1}^* den in (4) angegebenen Wert haben, um Konzentrationskonstanz im ersten Rohr zu erzielen. Das ist durch Parallelschalten entsprechend vieler Rohre oder durch entsprechende Heizung zu erreichen. Besser ist es, Gl. (4) nach σ aufzulösen. Dann ist ersichtlich:

Bei vorgegebenem τ_{A1}^* , τ_{A2}^* , K_2 und Δz_2 kann σ solange variiert werden, bis der Konzentrationsgradient im ersten Rohr verschwindet.

Es fällt auf, daß K_1 und Δz_1 nicht in Gl. (4) eingehen. Dies läßt sich daraus erklären, daß bei $d\gamma/dz = 0$ keine Rückdiffusion stattfindet und nach Satz 2 der Gradient überall in der betreffenden Teilkaskade verschwindet, unabhängig von der Länge der Teilkaskade.

Gl. (4) kann nur für $\tau_{A2}^* > \tau_{A1}^*$ erfüllt werden. Ferner sieht man, daß die Konzentration im ersten Rohr für $\tau_{A1}^* = \tau_{A2}^*$ nur bei $\sigma \rightarrow \infty$ konstant werden kann.

Anschauliche Deutung

Für große Entnahmen, d. h. für $\sigma \rightarrow \infty$, konvergiert, wegen $d\gamma/dz \rightarrow 0$, der Transport eines jeden Rohres gegen den Anfangstransport. Ist nun $\tau_{A2}^* > \tau_{A1}^*$, so wird für ein gewisses σ der Transport von Rohr 2 ebenfalls größer als der Anfangstransport von Rohr 1. Da dieser somit nicht mehr ausreicht, die benötigte Menge der betrachteten Komponente aus dem Vorratsbehälter in das erste Rohr und durch das erste Rohr nachzuliefern, muß

er unterstützt werden durch den normalerweise entgegengesetzten Rücktransport $-K(d\gamma/dz)$, indem $d\gamma/dz$ das Vorzeichen umkehrt.

Anmerkung

Wir haben hier den Sachverhalt der Abreicherung nur für den Spezialfall einer Anlage mit zwei Rohren und für $\gamma(1-\gamma) = \text{const}$ behandelt. Man kann aber ganz allgemein folgenden Satz beweisen:

Eine Abreicherung findet, jeweils in einer ganzen Teilkaskade, nur dann statt, und für genügend große Entnahmen immer dann, wenn die Breite der folgenden Teilkaskade größer als die der betrachteten ist.

Dieser Effekt ist um so ausgeprägter und tritt bei um so kleineren Werten von σ auf, je größer die Breitenzunahme ist.

Methode zur Überprüfung der Theorie

Aus dem Vorangegangenen ist ersichtlich, daß die Anlage die in Abb. 1 gezeigte Form haben muß.

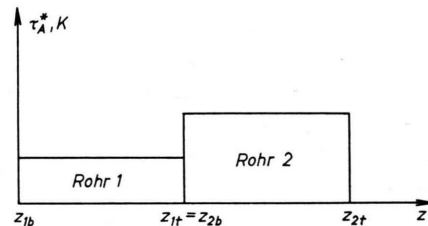


Abb. 1. Schematische Darstellung des Trennraumes.

Für diesen einfachen Fall teilen wir die Transportgleichung in zwei Gleichungen auf, die getrennt für Rohr 1 und Rohr 2 gelten ($k=1$ und $k=2$).

Dazu kommt die Stetigkeitsbedingung von γ :

$$\gamma_{1t} = \gamma_{2b}, \quad (5)$$

die durch den Konvektionskreis zu erzwingen ist. Ist nun im ersten Rohr $d\gamma/dz = 0$, so gilt:

$$\gamma_{1t} = \gamma_{1b}. \quad (6)$$

Die Kontinuitätsbedingung besagt, daß der Transport gleich ist der Differenz der am Ende entnommenen Menge $\sigma \cdot \gamma_{2t}$ und der bei z zugeführten Menge $\sigma \cdot \gamma(z)$

$$\tau = \sigma \cdot (\gamma_{2t} - \gamma(z)). \quad (7)$$

Somit haben wir für die Transportwerte an den oberen Enden der Rohre:

$$\tau_1 = \sigma \cdot (\gamma_{2t} - \gamma_{1b}), \quad (8)$$

$$\tau_2 = \sigma \cdot (\gamma_{2t} - \gamma_{2b}). \quad (9)$$

Zusammenfassend können wir unter Verwendung von (6), (8), (9) und der Transportgleichung (1) die Bedingung $d\gamma/dz=0$ folgendermaßen formulieren:

$$\tau_{A1} = \tau_1 = \tau_2. \quad (10)$$

Der erste Teil der Gleichung besagt, daß für $d\gamma/dz=0$ im ersten Rohr der Transport gleich dem Anfangstransport ist, und zwar über die ganze Länge des Rohres. Der zweite Teil sagt aus, daß in diesem Fall der Transport an den oberen Enden beider Rohre gleich ist.

Gl. (10) zeigt uns auch eine Methode zur Bestimmung des Anfangstransportes:

Man mißt γ_{1b} , γ_{1t} und γ_{2t} bei variablem σ und trägt τ_1 gemäß den Gln. (8) und (9) gegen σ auf. Am Schnittpunkt der beiden Funktionen $\tau_1(\sigma)$ und $\tau_2(\sigma)$ gilt dann Gl. (10), womit wir den Anfangstransport von Rohr 1 bzw. τ_{A1}^* aus den Meßergebnissen bestimmen können.

Nach Integration der Transportgleichungen für die beiden Rohre unter der Annahme $\gamma(1-\gamma)=\text{const}$ (es wird wieder ein passender Mittelwert verwendet, was in der Nähe von $d\gamma/dz=0$ und $\gamma \approx 0,5$ eine gute Näherung ist), können wir den Transport beider Rohre als Funktion von σ berechnen und auf Extrema untersuchen.

Die Kurven aus der Theorie sind in Abb. 3 mit eingezeichnet.

Die Experimente

Die Apparatur besteht aus Vorratsbehälter und zwei Rohren. Alles Wesentliche ist aus Abb. 2 ersichtlich.

Da die Probeentnahmen zur Bestimmung der Konzentration im stationären Zustand erfolgen müssen, wurde zunächst die Einstelldauer desselben bestimmt.

In einem weiteren Vorversuch wurde die Wirkungsweise der Konvektionskreise untersucht. Bei unserer Anlage hatten wir die Möglichkeit, im aufsteigenden und im absteigenden Teil der Konvektionskreise Proben zu entnehmen. Bei großen Entnahmen, d. h. bei großem Transport verhielten sich die Konzentrationsdifferenzen zwischen auf- und absteigendem Teil beider Konvektionskreise ungefähr wie die Transporte an den oberen Enden der Rohre.

Um nun den Abreicherungseffekt qualitativ und die Methode zur Bestimmung des Anfangstransportes quantitativ zu überprüfen, führen wir folgende Versuche aus:

Wir füllen die Apparatur mit einem Gemisch aus CO_2 und N_2 im Verhältnis 1 : 1 und bestimmen bei verschiedenen Entnahmestromen die Konzentrationen γ_{1b} , γ_{1t} und γ_{2t} mit dem Massenspektrometer.

Zur Entnahmemessung wurde die Zeit bestimmt, die eine Seifenblase im Gasstrom benötigt, um einen oder mehrere cm^3 zu durchlaufen.

Um die Druckabhängigkeit von τ_{A1}^* zu überprüfen, wurde bei 800, 900, 1000 und 1100 Torr der gesamte Kurvenverlauf aufgenommen.

Die Druckvariation wurde bei zweierlei Heizungen durchgeführt:

1. $T_1 = 346^\circ\text{K}$, $T_2 = 395^\circ\text{K}$,
 $\Delta T_1 = 202^\circ\text{K}$, $\Delta T_2 = 299^\circ\text{K}$;
2. $T_1 = 339^\circ\text{K}$, $T_2 = 373^\circ\text{K}$,
 $\Delta T_1 = 177^\circ\text{K}$, $\Delta T_2 = 238^\circ\text{K}$.

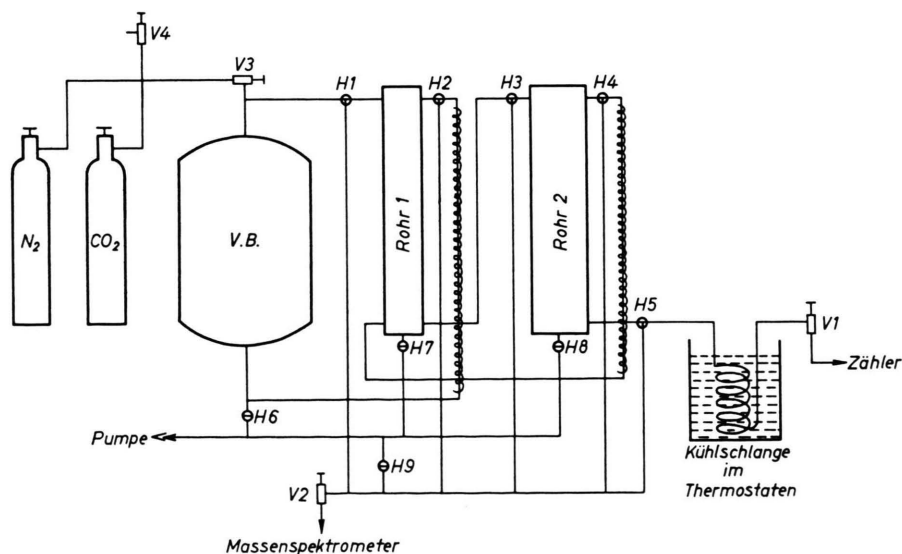


Abb. 2. Die Apparatur.
V1 – V4 Feinreguliertventile,
H1 – H5 Dreiweghähnen,
H6 – H8 Zweiweghähnen;
 $\Delta z_1 = \Delta z_2 = 149\text{ cm}$,
 $\Delta x_1 = \Delta x_2 = 0,5\text{ cm}$;
mittlere Radien:
 $\bar{r}_1 = 6,0\text{ cm}$,
 $\bar{r}_2 = 12,5\text{ cm}$.

Vergleich mit der Theorie

Wir berechnen die theoretischen Werte von τ_{A1}^* bis auf den parasitären Korrekturfaktor $^6 P_{\tau 1}$, wobei wir α_T und D nach folgenden Formeln berechnen 7 :

$$\alpha_T = 0,1143 - \frac{22,2372}{T},$$

$$Dp = 0,9936 \cdot T^{1,7156} \cdot 10^{-5} [\text{atm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}].$$

Die Dichten bei 0 °C und 760 Torr sind

$$\rho_{N_2} = 1,2506 \cdot 10^{-3};$$

$$\rho_{CO_2} = 1,9769 \cdot 10^{-3} [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}].$$

In der folgenden Tabelle finden wir die Gegenüberstellung der experimentellen und theoretischen Werte von τ_{A1} .

Heizung 1

p	$\frac{\tau_{A1}^*}{P_{\tau 1}}$ theor	τ_{A1}^* exp	$P_{\tau 1}$
800	113,7	112	0,985
900	143,6	150	1,044
1000	177,3	165	0,931
1100	214,5	200	0,933
Mittelwert von $P_{\tau 1}$:			0,973

Heizung 2

p	$\frac{\tau_{A1}^*}{P_{\tau 1}}$ theor	τ_{A1}^* exp	$P_{\tau 1}$
800	92,6	96	1,037
900	117,1	126	1,077
1000	144,7	144	0,995
1100	174,8	184	1,053
Mittelwert von $P_{\tau 1}$:			1,041

Abb. 3 zeigt an einem Beispiel, daß der qualitative Verlauf den Erwartungen aus der Theorie entspricht. Die P_{τ} -Werte sind in der Größenordnung wie in früheren Arbeiten erhaltene Werte $^6, ^8$.

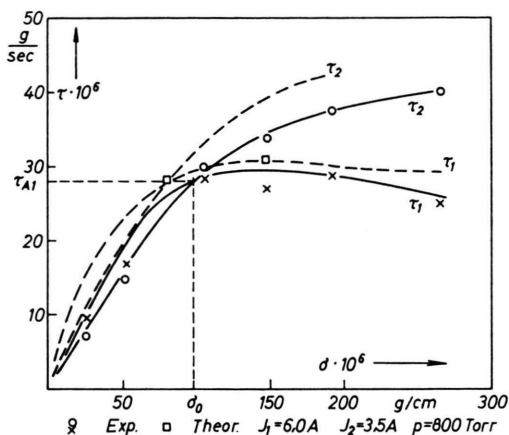


Abb. 3. τ_i als Funktion von σ .

Wir haben aus dem zunächst kurios erscheinenden Effekt der Abreicherung eine Methode zur Bestimmung des Anfangstransportes gewonnen, die wesentlich bessere Ergebnisse liefert als das alte Verfahren auf der Grundlage $\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \tau = \tau_A$.

⁶ G. DICKEL u. G. BÜRKHOLZ, Z. Naturforsch. **16a**, 8 [1961].

⁷ A. YOUSEF u. M. HANNA, Z. phys. Chem. **47** (Heft 1/2), 55 [1965].

⁸ G. DICKEL u. E. TRÖTSCH, Nukleonik **7** (Heft 2), 85 [1965].