



Metody pozyskiwania ^3He

Jakub Niechciał^{a*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: *prof. dr hab. inż. Maciej Chorowski*

^a *Katedra Inżynierii Kriogenicznej, Lotniczej i Procesowej*

* *jakub.niechcial@pwr.edu.pl, tel. 45 28*

STRESZCZENIE

W pracy przedstawione zostały zagadnienia związane ze sposobami pozyskiwania ^3He , w szczególności została wyróżniona metoda związana z filtrami entropowymi używanymi do kriogenicznej separacji mieszaniny helowej. Omówione zostały także zjawiska fizyczne, na jakich opiera się filtracja kriogeniczna, ze szczególnym uwzględnieniem modelu Tiszy, równania Londona oraz prawa Darcy'ego. Separacja ^3He z ^4He zachodzi poniżej temperatury 2,18 K (tzw. temperatury przejścia fazowego λ) i wymaga zastosowania specjalnych materiałów o dużym współczynniku porowatości. Artykuł powstał dzięki uprzejmości i gościnności Zakładu Fizyki Niskich Temperatur w oddziale w Odolanowie pod kierownictwem prof. Wojciecha Kempnińskiego oraz dr Szymona Łosia i prof. Zbigniewa Trybuły przy wsparciu mgr Małgorzaty Trybuły.

SŁOWA KLUCZOWE: *separacja mieszaniny helowej, ^3He , filtry entropowe*

1. WPROWADZENIE

Hel ma osiem izotopów, z których dwa są trwałe i znajdują się w mieszaninie helowej ^4He oraz ^3He . Zawartość każdego z nich w mieszaninie jest różna, jednakże stosunek molowy izotopu ^3He do ^4He jest niewielki i wynosi w zależności od źródła od $5 \cdot 10^{-8}$ do $1,2 \cdot 10^{-5}$ [1]. Poniżej temperatury 2,18 K następuje przemiana λ powodująca zmianę właściwości fizycznych ^4He . Powstała ciecz jest cieczą nadciekłą z pomijalnie małym współczynnikiem lepkości. Zgodnie z matematycznym zapisem modelu Tiszy (1), ^4He wyraża się dwiema składowymi: tzw. składową normalną (n) oraz nadciekłą (s – od superfluid):

$$\rho = \rho_n + \rho_s. \quad (1)$$

Obie formy współlistnieją w danej objętości, zmieniając proporcje względem siebie wraz ze spadkiem temperatury, co można wyrazić wzorem empirycznym (2):

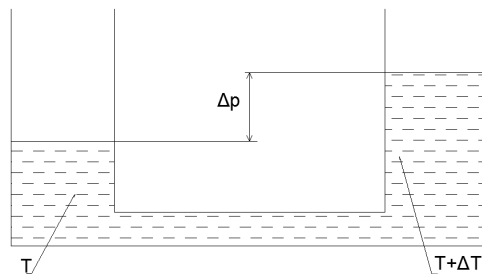
$$\frac{\rho_n}{\rho} = \left(\frac{T}{T_\lambda} \right)^{5,6}, \quad (2)$$

gdzie: T – to temperatura mieszaniny w danym momencie, a T_λ – temperatura przejścia fazowego. W procesie filtracji kluczowy jest fakt, że składowa nadpłynna może swobodnie przepływać przez kanały porowate.

Nadciekłość jest interesującą cechą, objawiającą się podczas pomiaru lepkości cieczy tradycyjnymi metodami. Dla klasycznie zachowującego się płynu (np. wody) wszystkie trzy podstawowe metody pomiaru lepkości (Poiselle’a, Kapicy oraz metoda cylindra) dają takie same wartości. Dla helu nadciekłego (oznaczanego w literaturze także jako He II) otrzymywane wyniki są jednak odmienne. W metodzie Kapicy stwierdzono, że Hel II przepływa z łatwością przez kapilary (o średnicy $0,1\mu\text{m}$) pod wpływem niewielkiej różnicy ciśnień. Co więcej, uznano, że w tak cienkich przewodach szybkość przepływu nie zależy od różnicy ciśnień. Metoda Poiselle’a wykazała, że lepkość He II jest znikomo mała, a właściwie może być nawet równa 0. W ostatniej metodzie (cylindra) można wykazać, że lepkość He II jest skończona, jednakże bardzo niewielka. Wynika to z następującego faktu: składowa nadciekła przepływa swobodnie przez cienkie kapilary, wskutek czego zmierzone wartości są bardzo małe, wahnięcia krążka lub obrót walca są jednak tłumione przez składnik normalny cieczy. Zjawisko przepływu przez obiekt porowaty ma oczywiście ograniczenia. Wydajność procesu określana jest przez równanie Londona (3):

$$\Delta p = \rho \cdot s \cdot \Delta T. \quad (3)$$

Zakłada się, że entropia części nadciekłej jest zerowa ($S_s=0$), stąd s w równaniu odnosi się do entropii części normalnej. Stąd też wzięła się nazwa – filtry entropowe, ponieważ przepuszczana zostaje jedynie składowa, dla której wartość entropii wynosi 0. W pracy [2] prowadzący badania naukowcy wykorzystywali filtry entropowe zbudowane z Al_2O_3 . W kolejnych eksperymentach postanowiono sprawdzić także filtry entropowe oparte na CSi, uzyskano jednak wyniki bardzo zbliżone do poprzednich.



Rys. 1: Graficzna prezentacja równania Londona

Na rysunku 1 zauważyć można pewną anomalię względem klasycznej cieczy. Taka ciecz po ustaleniu się równowagi w naczyniach połączonych wykazywała identyczny poziom zwierciadła cieczy, nawet mimo różnic w kształcie naczyń. W przypadku cieczy nadciekłej powstaje dysproporcja poziomów opisana przez Londona. Podstawowe

metody ekstrakcji ${}^3\text{He}$ można podsumować następująco:

- Reakcja termojądrowa:



Występuje w gwiazdach typu słonecznego. Jest to typowa reakcja syntezy polegająca na zderzeniu ze sobą dwóch atomów izotopu wodoru (deuteru), w wyniku której powstaje izotop helu, a także wyrzut neutronu.

- Rozpad trytu:



Większość trytu (izotopu wodoru) znajduje się w powierzchniowych warstwach oceanów, gdzie na jeden atom trytu przypada około 10^{18} atomów wodoru. Istnieje on ponadto w wodach śródlądowych, a także w górnych warstwach atmosfery, gdzie jest produktem zderzenia atomów azotu z neutronami pochodzenia kosmicznego (6):



- W laboratorium:

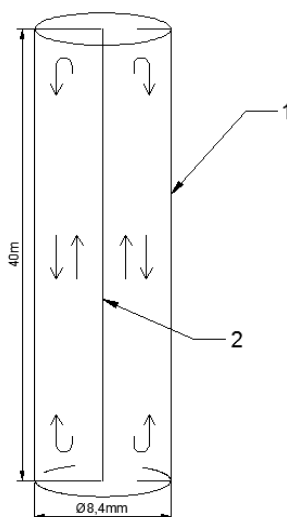


Ze względu na trudności z otrzymywaniem trytu z wody morskiej oraz w celu szybkiego uzyskiwania ${}^3\text{He}$ przeprowadza się rozszczepienie litu w laboratorium, z którego w późniejszym etapie pozyskuje się ${}^3\text{He}$. Proces przebiega dwuetapowo: najpierw jądro litu bombardowane neutronami doprowadzane jest do stanu wzbudzonego (niestabilnego), zgodnie ze wzorem 7, w wyniku czego powstaje tryt oraz ${}^4\text{He}$. Następnie jądro ${}^3\text{H}$ rozpoczyna proces naturalnego rozpadu, dzieląc się na ${}^3\text{He}$, elektron oraz neutrino (8) (cząstkę słabo oddziałującą z materią). W metodzie tej ${}^3\text{He}$ zanieczyszczony jest trytem w ilości od 10^{-4} do $10^{-6}\%$.

- W wyniku termodyfuzji:

Schemat działania urządzenia do termodyfuzji przedstawiono na rys. 2. W uproszczeniu jest to długi na około 40 metrów walec o średnicy podstawy rzędu kilku milimetrów (zazwyczaj 8–10mm). W jego osi zamontowany jest drut, który podgrzewa czynnik znajdujący się w środku. Wykorzystując zjawisko termodyfuzji, ${}^3\text{He}$ można otrzymywać z atmosfery. Wzdłuż rozżarzonego drucika powstaje nadwyżka lżejszego izotopu, która konwekcyjnie zostaje uniesiona ku gorze. Analogicznie cięższy pierwiastek gromadzi się w dolnej części cylindra. Pierwsza próba rozdziału [3] przez termodyfuzję odbyła się w 1947 r. Ówczesni badacze otrzymali 52 cm^3 helu gazowego wzbogaconego ${}^3\text{He}$ 300 razy przy początkowej koncentracji tego izotopu na poziomie $1,6 \cdot 10^{-7} \%$.

- Filtracja kriogeniczna z wykorzystaniem zjawiska nadciekłości:



Rys. 2: Schemat działania urządzenia do termodyfuzji: 1 – rura, 2 – drut żarzony prądem

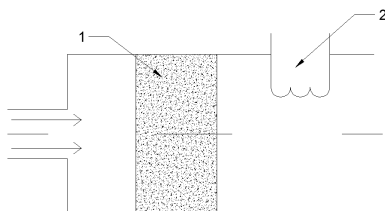
Ten sposób wzbogacenia wydaje się obecnie najbardziej ekonomiczną formą pozyskiwania ^3He w warunkach ziemskich. Wykorzystanie różnic pomiędzy właściwościami fizycznymi izotopów helu już przy użyciu starszych filtrów entropowych prowadziło do wzbogacenia ^3He do 6%. Warto jednak wspomnieć, że próg opłacalności stanowi właśnie 6%, jako że jest to stężenie, od którego ^3He można wykorzystać do chłodziarek rozcieńczalnikowych.

2. PRZYKŁADOWA BUDOWA FILTRA ENTROPEWEGO I ZASADA DZIAŁANIA

Głównymi prawami fizycznymi wykorzystywanymi podczas separacji mieszaniny helowej są:

- równanie ciągłości (które jest podstawą w modelu Tiszy),
- pierwsza zasada termodynamiki (umożliwiający wyprowadzenie wzoru Londona),
- prawo Darcy'ego (ze względu na małe prędkości filtracji).

Na rysunku 3 przedstawiono przykładową budowę filtra entropowego służącego do separacji mieszaniny helowej. Badania przeprowadzone przez zespoły naukowców



Rys. 3: Schemat umieszczenia filtra entropowego: 1-filtr entropowy, 2- grzałka

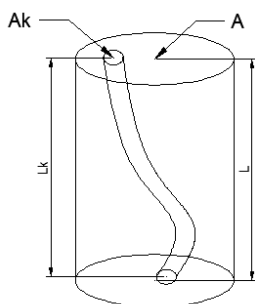
z użyciem różnych wielkości filtrów entropowych dowodzą kilku kluczowych kwestii. Analizowano między innymi średnią średnicę porów, grubość filtra i czas trwania filtracji. Większość przeprowadzonych testów skupiała się na przepływie części nadciekłej

^4He przez ośrodek porowaty. Naukowcy [4], przeprowadzając badania empiryczne, zauważyli, że dla takiego samego strumienia masy przepływu, wraz ze zwiększeniem grubości filtra entropowego (analizowano przedział od 2 do 10 mm), zwiększa się różnica temperatury przed i za filtrem entropowym (o ok. 0,1–0,3K). Oznacza to, że stosowane modele są odpowiednie dla stosunkowo małych przepływów, przede wszystkim tych opisanych prawem Darcy’ego. Obserwacje przeprowadzone przez zespół amerykańskich [5], a wcześniej japońskich specjalistów [6] wskazują, że możliwe jest zastosowanie prawa Darcy’ego do badań nad filtrami entropowymi w małym zakresie przepływów. Wprowadzając do obliczeń filtrów entropowych współczynnik krętości (9 i 10):

$$\omega = \frac{L}{L_k} > 1, \quad (9)$$

$$A_k = \frac{\varepsilon \cdot A}{\omega}, \quad (10)$$

definiowany jako stosunek rzeczywistej drogi pokonywanej przez nadciekły czynnik – L_k do grubości filtra entropowego – L (rys. 4) oraz zmodyfikowane prawo Darcy’ego, zespół badawczy [7] otrzymał bardzo dobrą zgodność wyników teoretycznych z pomiarami w zakresie małych przepływów strumieni ciepła - q od 0,1 do 0,6 kW/m² (dla temperatur przed filtrem entropowym 1,7 oraz 1,9 K). Z powyższych rozważań wynika, że modele empiryczne oparte na założeniu liniowego spadku ciśnienia na długości filtra pozwalają obliczać owe obiekty jedynie w zakresie małych przepływów strumienia masy, a tym samym niewielkiego przenieszonego strumienia mocy.



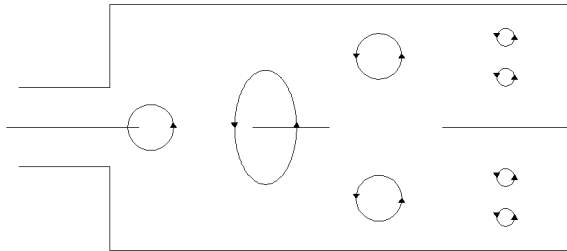
Rys. 4: Definicja współczynnika krętości

Materia składa się z cząstek elementarnych takich, jak: protony, neutrony, elektrony (zwane fermionami), oraz obiektów złożonych (atomów, molekuł). Fermiony podlegają zakazowi Pauliego, co oznacza, że tylko jeden fermion danego typu (o danej liczbie kwantowej) może obsadzać jednocząstkowy stan kwantowy. Ale atomy mogą być także bozonami, jeśli sumaryczny spin wszystkich fermionów, z których składa się atom (elektronów, protonów i neutronów) będzie całkowitą wielokrotnością stałej Plancka. W przypadku cieczy kriogenicznych zasada jest następująca: ^4He jest bozonem, zaś ^3He fermionem co skutkuje odmiennymi właściwościami fizycznymi w niskich temperaturach. Poniżej 2,17 K, pierwszy z wymienionych izotopów jest nadciekły (^3He uzyskuje nadpłynność w znacznie niższych temperaturach – 0,0025 K), dlatego też jego będą dotyczyć kolejne rozważania. Ograniczeniem filtracji jest prędkość przepływu czynnika. Zgodnie z równaniem Londona różnica ciśnień implikuje różnicę temperatury.

Jednakże płyn pozbawiony tarcia pod wpływem skończonej różnicy ciśnień osiągałby nieskończoną prędkość przepływu, gdyby nie został w jakiś sposób wyhamowany. W cieczy nadciekłej zachodzi to wskutek powstania kwantowych wirów, które mają dyskretne energie własne. Czerpią je z energii kinetycznej strumienia, powodując jego spowolnienie. Energia każdego wiru wyraża się wzorem (11):

$$E = \pi\rho\left(\frac{h}{m}\right)^2\ln\frac{d}{a}, \quad (11)$$

gdzie: ρ – gęstość cieczy, h – stała Plancka, d – szerokość szczeliny, a – promień jądra wiru. Występuje tu zjawisko prędkości krytycznej, która jest ograniczeniem fizycznym



Rys. 5: Linie wirów przekształcające się w rotony

filtracji. Gdy prędkość płynu będzie większa od prędkości krytycznej, nastąpi zamiana ze stanu nadciekłego w stan normalny, co spowoduje zmianę właściwości fizycznych. Dla przykładu: prędkość krytyczna dla szerokości szczeliny równej $d = 0,1 \mu\text{m}$ wynosi $v_k = 0,1 \text{ m/s}$, przy założeniu, że promień jądra wiru $a = 3 \text{ \AA}$. Prędkość krytyczna zmniejsza się, gdy szerokość szczeliny wzrasta. Wynik ten jest większy od uzyskanego doświadczalnie przez [8] Atkinsa, jednak o wiele dokładniejszy niż wynika z teorii Londona (80 m/s). Linie wirów przekształcają się w rotony (rys. 5). Roton jest rodzajem kwazicząstek (przybliżają skomplikowany układ teoretyczną cząstką, której własności w pewnym zakresie opisują wyjściowy układ), określających stany wzbudzone w nadciekłym ^4He . Wzbudzenia te dotyczą stanów w okolicy minimum krzywej dyspersji, opisującej wzbudzenia mogące prowadzić do powstania rotonu.

3. OPŁACALNOŚĆ

Filtracja lub inaczej separacja ^3He z mieszaniny helowej w warunkach ziemskich jest opłacalna przede wszystkim z helu pozyskiwanego z gazu ziemnego, ponieważ właśnie tam można znaleźć największą procentową zawartość tego pierwiastka. Obecnie jest to prawdopodobnie jedyna opłacalna ekonomicznie metoda umożliwiająca uzyskiwanie tego izotopu. ^3He nie jest przedmiotem handlu na rynku jak miedź czy złoto. Dotychczasowa „produkcja ^3He ” polegała na oczyszczaniu głowic jądrowych, w których proces rozkładu trytu powodował powstanie ^3He . Przez kolejne redukcje arsenału nuklearnego, to jest programy rozbrojeniowe START (*ang. Strategic Arms Reduction Treaty*) i późniejsze, istotnie zmniejszyła się zdolność Stanów Zjednoczonych do produkcji ^3He z tego źródła. Złoty okres dużych zapasów, po kolejnych ograniczeniach, skończył się w latach 70. (aczkolwiek jeszcze w latach 60–70. poprzedniego wieku USA dysponowały dużą nadwyżką) [10]. Cena za jeden litr wynosiła w 2001 r. około 100 \$, by w 2011 wzrosnąć do 2 100 \$. Według prognoz, w najbliższej przyszłości

wartość ta przekroczyć może nawet 18 000 \$. Wzrost ceny spowodowany został przez ograniczenie rynku przez Federację Rosyjską oraz stopniowy proces rozbrojenia broni jądrowej (w okresie zimnej wojny stan ten wynosił od 35 do 45 tys. głowic tak ZSRR, jak USA [11]). Obecnie kształtuje się ona na poziomie 7–8 tys., najprawdopodobniej jednak po 2018 r. liczba głowic w samych tylko Stanach Zjednoczonych nie przekroczy 1500. Alternatywą uzyskiwania ^3He mogą być zasadniczo dwa źródła: ziemskie (w tym najbardziej opłacalne – źródła gazu ziemnego) oraz księżycowe. O ile w pierwszym przypadku technologia produkcji jest rokująca i opanowana w znacznym stopniu, o tyle druga możliwość mimo planów NASA i innych agencji kosmicznych (w tym przede wszystkim chińskiej, rosyjskiej oraz indyjskiej) wydaje się na tym tle dość skromna. W Polsce obecność helu stwierdzono praktycznie we wszystkich złożach gazu ziemnego. Jego zawartość waha się od 0,002 do 0,42%, średnio nie przekracza jednak 0,27% [12]. Mimo trwającego nieformalnie wyścigu o księżycowe złoża ^3He do pełnego technicznego pozyskiwania jeszcze daleka droga. Szacuje się, że 25 ton ^3He byłoby w stanie zaspokoić potrzeby energetyczne USA na cały rok. Warto zaznaczyć, że pod uwagę coraz częściej bierze się podróże kosmiczne na Księżyc jako potencjalne nowe źródło ^3He [13]. W 2014 r., w Moskwie odbyła się konferencja [14], na której zaprezentowano wyliczenia, zgodnie z którymi podróże po ^3He są raczej nieopłacalne, aczkolwiek trudno takie szacunki weryfikować. Według autorów zaspokojenie energetyczne z tego źródła na poziomie 1% w skali świata w 2040 r. będzie kosztowało od 45,6 do 140 miliardów euro rocznie. Natomiast poziom 0,1% będzie generował koszty od 7,7 do 20,5 miliarda euro. Jeśli zaś chodzi o potencjalne zyski to przy zaplanowanych przez autorów cenach energii elektrycznej, sięgających w 2040 r. poziomu 30,4 euro/MWh (przy 1% zaspokojeniu potrzeb światowych) wyniesie –78 (co jest stratą) do 23,1 miliardów euro. Przy mniejszej skali – 0,1% oczekiwane zyski (czy raczej według autorów straty) wyniosą pomiędzy -14,3 do -0,8 miliarda euro w ujęciu rocznym.

4. PODSUMOWANIE

Filtracja kriogeniczna jest według obecnego stanu wiedzy bardzo dobrym narzędziem do uzyskiwania ^3He w warunkach ziemskich. Jak wykazano wcześniej mimo ogromnych zasobów księżycowych, do pozyskiwania ^3He z tego źródła jeszcze daleka droga. Starsze filtry opierały się na kompozytowym materiale ceramicznym Al_2O_3 , dzięki któremu możliwe było uzyskiwanie wzbogacenia ^3He do poziomu poniżej 6%.

LITERATURA

- [1] Eselson N.B., *Raztwory kwantowych zidkosteí He³-He⁴*, Nauka, Moskwa, 21–25, 1973.
- [2] Baudouy B., Allain H., *Investigation of transient heat transfer in porous media in He II*, Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, 53, 207–214, 2008.
- [3] McInteer B.B., Aldrich L.T., Nier A.O., *The Thermal Diffusion Constant of Helium and the Separation of He³ by Thermal Diffusion*, Phys. Rev, 72, 510, 1947.
- [4] Hamaguchi S., Maekawa R., *Experimental and numerical studies on thermal hydraulic characteristic of He II through porous media*, Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, 51, 105–112, 2006.

-
- [5] Allain H., Quintard M., *Upscaling of superfluid helium flow in porous media*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 53, 4852–4864, 2010.
- [6] Nakai H., Kimura N., Murakami M., *Superfluid helium flow through porous media*, Cryogenics 36, 667–673, 1996.
- [7] Dalban-Canassy M., Van Sciver S.W., *Steady counter flow He II heat transfer through porous media*, Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, 55, 1327-1333, 2010.
- [8] Atkins K.R., *Liquid Helium*, Cambridge, 1959.
- [9] Niechciał J., *Izotop przyszłości*, Zeszyty energetyczne tom I, 239–257, 2014.
- [10] Niechciał J., *Kriogeniczna separacja mieszaniny helowej*, Nowa Energia, 77–80, 2015.
- [11] Pacuła P., *W kierunku Global Zero? Broń jądrowa - stan obecny i perspektywy*, Bezpieczeństwo Narodowe, 27, 49–79, 2013.
- [12] Chorowski M., *Kriogenika Podstawy i Zastosowania*, wyd. IPPU Masta, Gdańsk, 139–143, 2007.
- [13] Gajda E. M., *A Lunar Volatiles Miner*, Fusion Technology Institute, University of Wisconsin, 10–60, 2006.
- [14] Kleinschneider A., Van Overstraeten D., Van der Reijndt, *40th COSPAR Scientific Assembly*, 2-10.09.2010, Moscow, Russia, Abstrakt B0.1–58.14.