

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246817 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438552**

(22) Data zgłoszenia: **2021.07.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.01.23 BUP 04/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.17 WUP 11/2025**

(51) MKP:

B01D 59/02 (2006.01)

B01D 39/00 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

F25J 1/02 (2006.01)

B01D 17/00 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL
INSTYTUT FIZYKI MOLEKULARNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Poznań, PL
POLSKIE GÓRNICTWO NAFTOWE
I GAZOWNICTWO SPÓŁKA AKCYJNA,
Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

WOJCIECH KEMPIŃSKI,
Ostrów Wielkopolski, PL
ZBIGNIEW TRYBUŁA, Odolanów, PL
MACIEJ CHOROWSKI, Wrocław, PL
KATARZYNA CHOŁAST, Topola Mała, PL
JAROSŁAW POLIŃSKI, Wrocław, PL
JAKUB NIECHCIAŁ, Wrocław, PL
LESZEK STOBIŃSKI, Warszawa, PL
ANDRZEJ KOZIEMBA, Ostrów Wielkopolski, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Pawłowska-Bajerska,
Gdynia, PL

(54) Tytuł:

Filtry entropowe do pozyskiwania izotopu ^3He w procesie kriogenicznej separacji

PL 246817 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są filtry entropowe do wykorzystania w separacji izotopu ^3He w znanej metodzie kriogenicznej separacji z mieszaniny ^3He - ^4He z wykorzystaniem zjawiska nadciekłości.

Do znanych metod pozyskiwania ^3He można zaliczyć: a) metodę rozpadu promieniotwórczego trytu w głowicach termojądrowych, b) metodę opartą na bombardowaniu litu, c) metodę wykorzystującą zjawisko termodyfuzji, d) metodę syntezy termojądrowej, e) metodę kriogenicznej separacji z wykorzystaniem zjawiska nadciekłości.

Współcześnie z wyżej wymienionych metod, tylko separacja kriogeniczna jest opłacalna ekonomicznie, co wynika z danych literaturowych, m.in. Niechciał, J.; Banat, P.; Kempieński, W.; Trybuła, Z.; Chorowski, M.; Poliński, J.; Chołast, K.; Kociemba, A., *Operational Costs of He3 Separation Using the Superfluidity of He4*, *Energies* 2020, 13 (22), 6134–6145.

W tej metodzie głównym elementem separującym są filtry entropowe. Od ich budowy i materiału, z którego są wykonane, zależy skuteczność procesu separacji. Filtracja kriogeniczna z wykorzystaniem zjawiska nadciekłości stosowana w celu pozyskiwania izotopu ^3He jest metodą znaną i obecnie najbardziej opłacalną. Głównymi prawami fizycznymi wykorzystywanymi podczas separacji mieszaniny ^3He - ^4He tą metodą są: równanie ciągłości (które jest podstawą w modelu Tiszy), pierwsza zasada termodynamiki (równanie Londona), oddziaływania pomiędzy materiałem filtra a atomami ^3He , różnice gęstości pomiędzy ^3He a ^4He .

Opisano to w W.P. Pieszkow, *Opyty po Obogaszczeniu Gielia Izotopom He3*, *Żurnał Eksperymentalnoj i Teoreticzeskij Fizyki* 30 (1956) 850. Temperatura procesu rozdziału mieszaniny $^3\text{He}/^4\text{He}$ w tej metodzie jest stabilizowana poniżej temperatury 2,18 K, gdzie wykorzystuje się właściwości nadciekłego helu pozwalające na generowanie dwóch podstawowych efektów działających przy użyciu filtrów entropowych: efektu termomechanicznego (*fontannowego*) i mechanokalorycznego.

Większość obecnie produkowanych filtrów entropowych posiada strukturę porowatą, której cechą charakterystyczną jest wielkość porów na poziomie kilku mikrometrów.

Znane przykłady materiałów używanych w filtrach entropowych zostały przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Znane filtry entropowe wykorzystywane w separacji kriogenicznej z mieszaniny ^3He - ^4He

Publikacja	Materiał filtra Entropowego	Średnica porów
Bauday B., Juster F.P., Allain H., Prouzet E., Larbot A., Maekawa R., <i>Heat Transfer Through Porous Media in Static Superfluid Helium</i> , Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, vol 51, 409- 416, 2006	Al_2O_3	1-2 μm
Bauday B., Juster F.P., Allain H., Prouzet E., Larbot A., Maekawa R., <i>Heat Transfer Through Porous Media in Static Superfluid Helium</i> , Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the	CSi	10,8-20 μm

Cryogenic Engineering Conference, vol 51, 409-416, 2006		
Dalban-Canassy M., Van Sciver S.W., <i>Steady counter flow He II heat transfer through porous media</i> , Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic, Engineering Conference, vol 55, 1327-1333, 2010	Al_2O_3	0,4-1 μm
W.P. Pieszkow, Opyty po Obogaszczeniu Gielia Izotopom He3 <i>Żurnal Eksperymentalnoj i Teorietycznej Fizyki</i> 30 (1956) 850,	Al_2O_3	2 μm
B.N. Eselson, W.N. Grigoriew, W.G. Iwancow, E. Ya. Rudawskij, D.G. Sanikidze, I.A. Sierbin „Rastwory Kwntowych Zhidkostiej He3-He4” Moskwa, Nauka, 1973,	CSi	10,8-20 μm

Znane są również filtry wykorzystujące warstwy włókien ceramicznych nakładanych jedna na drugą, jednakże ich zastosowanie w przemyśle jest niewielkie ze względu na opisane w literaturze problemy. Wykorzystywane są też membrany porowate rozdzielające atomy (cząsteczki) o różnej wielkości, stosowane jednakże tylko w stanie gazowym i w temperaturach powyżej 5K. W mikroporach wyżej wymienionych materiałów zachodzi wiele zjawisk, takich jak: dyfuzja molekularna, dyfuzja Knudsena, dyfuzja powierzchniowa, kondensacja kapilarna, oddziaływania między dyfundującymi molekułami. Zjawiska te obniżają sprawność filtrów. W przypadku ^3He oraz ^4He użycie takich materiałów nie ma praktycznie zastosowania ze względu na identyczną wielkość atomów ^3He oraz ^4He . Znane są też teoretyczne podejścia do zastosowania grafenu w separacji różnych gazów, jednakże odnoszą się one do wychwytywania pojedynczych atomów a badania często odnoszą się do temperatur powyżej 10 K co opisano w Hauser W.A., Schwerdfeger P., *Nanoporous Graphene Membranes for Efficient He3/He4 Separation*, The Journal of Physical Chemistry Letters., 2284–2287, 2012.

Znane filtry entropowe opisano w tabeli 1.

Filtry entropowe wykonywane są z materiałów zdolnych do zatrzymywania składowej normalnej w nadciekłym helu. Nadciekłość to kwantowy stan możliwy do uzyskania przy obniżeniu temperatury ciekłego helu do poziomu poniżej temperatury $T_\lambda = 2,18$ K. Tak niski zakres temperaturowy wymaga bardzo restrykcyjnych ograniczeń dopływów ciepła pogarszających stabilności układu. Zachodząca w T_λ przemiana fazowa generuje pojawienie się układu dwufazowego – mieszaniny składowej normalnej i nadciekłej opisanych wzorem:

$$\rho = \rho_s + \rho_n$$

gdzie:

ρ – całkowita gęstość mieszaniny

ρ_s – gęstość składowej nadciekłej (*s – ang. superfluid*)

ρ_n – gęstość składowej normalnej (*n – ang. normal*)

Składowa nadciekła, w odróżnieniu od składowej normalnej, charakteryzuje się zerową entropią co implikuje zerowy współczynnik lepkości. Umożliwia to tej składowej pokonywanie nawet bardzo wąskich kanałków, tzw. kanałków perkolacji (przeziąkania). Filtry entropowe to zatem elementy umożliwiające separację składowej posiadającą entropię (ρ_n) od składowej tej entropii pozbawionej (ρ_s). Aby ciecz mogła przejawiać lepkość muszą występować wewnętrzne straty energii. W niskich temperaturach, kiedy ruchy termiczne są nieznaczne, wszystkie atomy starają się zachowywać w ten sam sposób. Taki ruch ma swego rodzaju sztywność i trudno go rozbić na nieregularne turbulencje obserwowane w wyższych temperaturach (powyżej T_λ). W nadciekłym helu płyn pozbawiony tarcia, pod wpływem skończonej różnicy ciśnień osiągałby nieskończoną prędkość przepływu, gdyby nie lokalne wzbudzenia energetyczne wyhamowujące ten ruch. W cieczy nadciekłej wzbudzenia energetyczne nazywamy fononami (drzaniem sieci) lub rotonami (wirami kwantowymi). Pojawianie się wzbudzeń energetycznych istotnie zmniejsza wydajność strumienia objętościowego nadciekłego helu przepływającego przez filtr entropowy, szczególnie przy dostarczeniu znacznych ilości energii cieplnej (np. na poziomie 1). Powstanie wirów kwantowych zależy od rozmiarów porów elementu porowatego. Średnica porów na poziomie 2 μm jest uważana za krytyczną średnicę powyżej, której następuje szybki rozwój wirów kwantowych tzn. istotnie zwiększa się prawdopodobieństwo powstania linii wirowych przy ściankach kanałków perkolacyjnych.

Innym problemem technicznym koniecznym do pokonania jest stabilny, na określonym poziomie, gradient temperatury generowany w nadciekłym helu. Jego stabilizacja wywołuje określoną wewnętrzną konwekcję uruchamiającą działanie tzw. pompy termomechanicznej (*efekt fontanny*) odpowiedzialnej za przepływ składowej nadciekłej przez filtr entropowy. Wykorzystanie filtra entropowego zatrzymującego składową nadciekłą, w tym atomy izotopu ^3He (który w tym obszarze temperatur nie wykazuje nadciekłości) pozwala skutecznie zwiększać koncentrację ^3He w nadciekłym ^4He w obszarze przed filtrem entropowym. Jednakże w przypadku dostarczenia zbyt dużej ilości energii cieplnej wydajność filtrów, rozumiana jako strumień objętościowy składowej nadciekłej przepływającej przez filtr w zależności od mocy doprowadzonej do układu, jest niestabilna a sam przepływ staje się przepływem turbulentnym (nadkrytycznym) redukującym znacząco działanie filtra entropowego.

Zatem głównymi problemami technicznymi, które należy rozwiązać są: zmniejszenie rozmiarów kanałków perkolacyjnych dla składowej normalnej zawierającej izotop ^3He ; generowanie na określonym poziomie wzbudzeń energetycznych w nadciekłym helu w celu kontrolowanego lokalnego zwiększenia

ilości składowej normalnej. Kontrola tego procesu pozwala stabilizować działanie pompy termomechanicznej (*efektu fontannowego*); identyczne rozmiary atomów ^3He i ^4He nie pozwalają na zastosowanie m.in. membran kwantowych.

Dodatkowo, warto zaznaczyć, że zasoby ^3He na Ziemi są niewielkie. Skutkiem tego jest istotny w ostatnim czasie wzrost ceny izotopu ^3He – z 200 dolarów za 1 litr w warunkach normalnych do ponad 2750 dolarów. W kolejnych latach spodziewany jest dalszy wzrost ceny ^3He wskutek wciąż nieopłacalnej eksploatacji ^3He z zasobów księżycowych.

Z tego względu poszukuje się nowych rozwiązań w zakresie filtrów entropowych do uzyskiwania tego izotopu. Filtry takie powinny charakteryzować się lepszą skutecznością separacji izotopu ^3He . Powyższe problemy rozwiązano w wynalazku poprzez zastosowanie filtrów zbudowanych z wybranych materiałów tj. kompozytów o strukturze grafenowej lub grafeno-podobnej zwłaszcza nanorurek węglowych, z których wykonane są filtry entropowe, gdzie struktury takie w korzystnym wariantcie wynalazku dekorowane są wybranymi nanomateriałami – poprzez obecność osadzonych nanocząsteczek ZrO_2 lub Fe_3O_4 co pomaga zwiększyć skuteczność generowania wzbudzeń energetycznych. Dodatkowo wynalazek umożliwia rozdzielenie tych dwóch izotopów pomimo identycznych rozmiarów atomów. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu zjawiska nadciekłości i efektu termomechanicznego opartego o działanie filtra entropowego wykonanego z materiałów wybranych.

Przedmiotem wynalazku jest filtr entropowy do pozyskiwania izotopu ^3He w procesie kriogenicznej separacji który wykonany jest z wielościennych splątanych nanorurek węglowych i ma postać sprasowanej tabletki. Korzystnie nanorurki dekorowane są tlenkiem cyrkonu ZrO_2 lub tlenkiem żelaza Fe_3O_4 . Wynalazek dotyczy też filtra entropowego do pozyskiwania izotopu ^3He w procesie kriogenicznej separacji, który wykonany jest z grafenu płatkowego w postaci zredukowanego tlenku grafenu (rGO) i ma postać sprasowanej tabletki.

Filtry według wynalazku w pierwszym typie zbudowane są z nanorurek węglowych, a w korzystnej odmianie z nanorurek węglowych o różnym stopniu uporządkowania – tekstura, które korzystnie dekorowane są tlenkiem cyrkonu ZrO_2 , opisano w przykładzie 1A, lub tlenkiem żelaza Fe_3O_4 , opisanego w przykładzie 1B. Filtry wykonane z czystych nanorurek węglowych opisano w przykładzie 1C. Filtr w postaci grafenu płatkowego w postaci zredukowanego tlenku grafenu (rGO) opisano w przykładzie 1D.

Cechą wspólną wszystkich odmian jest forma sprasowanej tabletki.

Filtry entropowe według wynalazku wykonane są z wybranych znanych materiałów takich jak nanorurki węglowe zarówno czyste jak i dekorowane.

Według wynalazku filtr entropowy wykonany jest z materiałów nanowęglowych mających w stosunku do już istniejących mniejsze kanały perkolacyjne, tj. od 10 do 80 nm (średnio – możliwe są odchylenia wynikające z niedoskonałości procesu produkcji) oraz lepsze parametry mechaniczne, dzięki czemu – możliwe jest wytworzenie filtrów w postaci sprasowanej tabletki o określonych rozmiarach dopasowanych do potrzeb procesu separacji. Dzięki zastosowaniu tego rodzaju materiałów uzyskuje się odporność na działanie wysokich i niskich temperatur, jak również na działanie niektórych silnie działających środków chemicznych.

Filtry według wynalazku pozwalają uzyskać znaczące wzbogacenie mieszaniny $^4\text{He}/^3\text{He}$ w izotop ^3He na stanowisku zaprezentowanym w opisie metody otrzymywania izotopu ^3He . Wykorzystywana metoda działa tak aby możliwe było usunięcie składowej nadciekłej zawierającej czysty ^4He gromadzący się za filtrem entropowym i pozostawienie w układzie (przed filtrem entropowym) wzbogacanej w ^3He mieszaniny $^4\text{He}/^3\text{He}$. Zasada działania nazywana jest pompą termomechaniczną, a sam efekt tu wykorzystywany *efektem fontannowym*. Im niższa temperatura pracy układu tym więcej atomów ^4He ma szansę w stanie nadciekłym pokonać filtr entropowy i tym wydajniejszy będzie proces filtracji. Wydajność tego procesu zależy również od użytych materiałów do konstrukcji filtra entropowego.

Do rozdzielenia ^3He i ^4He potrzeba zatem balansu pomiędzy temperaturą pracy układu, wartością oporu filtra i kształtem kanałów porowatych z uwzględnieniem wielkości porów (kanałów perkolacji). Wszystkie te elementy wpływają zarówno na wydajność jak i skuteczność procesu separacji prowadzonego w niskich temperaturach. Filtry entropowe wykonano według procedury przedstawionej w niżej przedstawionych przykładach: Przykład 1 (1A, 1B, 1C oraz 1D) oraz Przykład 2. Przykład 1 zilustrowano rysunkiem, na którym:

Na Fig. 1

pokazano zdjęcie wielościennych nanorurek węglowych dekorowanych ZrO_2 , wyzyskanych do otrzymania filtra entropowego, uzyskane techniką mikroskopii elektronowej (SEM).

- Na Fig. 2 pokazano zdjęcie filtrów entropowych (w formie pastylek) wykonanych z nanorurek węglowych Wielościenne Nanorurki Węglowe – MWCNT_s+ZrO₂ metodą opisaną w przykładzie 1A.
- Na Fig. 3 pokazano schemat stanowiska do badania efektu termomechanicznego (fontannowego).
- Na Fig. 4. pokazano efekty wynalazku w postaci porównania wydajności filtrów entropowych z publikacji H. Nakai i współpracowników dla ceramicznego proszku Al₂O₃ o różnej gradacji, reprezentowanymi linią przerywaną z filtrem entropowym według wynalazku zbudowanym ze sprasowanych nanorurek MWCNT_s+ZrO₂ oraz czystych MWCNT_s.
- Na Fig. 5. pokazano efekty wynalazku w postaci wzrostu stężenia ³He przy użyciu instalacji przedstawionej w przykładzie 2 wykorzystującej filtr MWCNT_s+ZrO₂.
- Na Fig. 6. pokazano wstępne wewnętrzne badania dotyczące wydajności objętościowej (przepływu) filtra MWCNT_s+ Fe₃O₄.
- Na Fig. 7. pokazano zdjęcie SEM nie dekorowanych, oczyszczonych MWCNT_s.
- Na Fig. 8. pokazano wzrost koncentracji ³He uzyskany przy zastosowaniu filtra wykonanego z czystych MWCNT_s. Strzałkami zaznaczono różne poziomy mocy stosowane w eksperymencie na stanowisku opisanym Fig. 3.
- Na Fig. 9. pokazano obraz SEM: płatek zredukowanego tlenku grafenu (rGO).
- Na Fig. 10. pokazano pastylkę ze sproszkowanego rGO – rGO-Fe₃O₄ nanocząstki czyli filtr entropowy do pozyskiwania izotopu ³He z mieszaniny ³He-⁴He.
- Na Fig. 11. pokazano zdjęcie efektu mechanokalorycznego z użyciem zredukowanego tlenku grafenu rGO, opisanego w przykładzie 1D.
- Na Fig. 12. pokazano efekt wynalazku w postaci zależności wydajności (przepływu) od mocy dla zredukowanego tlenku grafenu (rGO).

Dokładny opis wybranych figur:

- Fig. 3. Schemat stanowiska do badania efektu termomechanicznego: 1 – mieszanina ³He+⁴He, 2 – filtr entropowy, 3 – zbiornik do zbierania ⁴He, 4 – grzałka, 5 – odprowadzenie ⁴He, 6 – przestrzeń próżniowa, 7 – przestrzeń ciekłego azotu.
- Fig. 4 Porównanie wydajności poszczególnych filtrów entropowych
- Fig. 5 Wyniki badań wzrostu stężenia izotopu ³He w mieszaninie ⁴He/³He w funkcji czasu w procesie filtracji z użyciem filtra entropowego MWCNT_s+ZrO₂
- Fig. 6. Badania wydajności objętościowej filtrów entropowych wykonanych dla trzech typów MWCNT_s: czystych MWCNT_s, MWCNT_s+ZrO₂ oraz MWCNT_s+Fe₃O₄
- Fig. 8 Wzrost koncentracji ³He uzyskany przy zastosowaniu filtra wykonanego z czystych MWCNT_s. Strzałkami zaznaczono różne poziomy mocy stosowane w eksperymencie – całkowite zużycie He (lambda+filtracja) – 15 L, filtracja – 8 L
- Fig. 11 Efekt mechanokaloryczny z użyciem zredukowanego tlenku grafenu rGO:
 a) T nieznacznie poniżej 2,18 K – słaby przepływ przez filtr entropowy,
 b) T ~ 1,8K – silny przepływ przez filtr entropowy: (7) szklana rurka zamknięta filtrem entropowym (9), (8) – nadciekły hel (He⁴+He³), (10) – krople nadciekłego ⁴He, (11) – przefiltrowany przez filtr entropowy ⁴He
- Fig. 12 Efekt termomechaniczny (fontannowy) uzyskany z użyciem zredukowanego tlenku grafenu (rGO)
- Fig. 13. Przykład instalacji separującej ³He z wykorzystaniem filtra entropowego
 Przykładowy opis pozyskiwania izotopu ³He z użyciem wynalazku został przedstawiony w Przykładzie 2, który zilustrowano rysunkiem Fig. 13:
 Na Fig. 13 pokazano schemat instalacji separującej ³He z wykorzystaniem filtra entropowego uzyskanego metodą opisaną w przykładzie 1A, 1B,1C, 1D.

Przykład 1

Przykład 1A

Otrzymanie filtra entropowego wykonanego z materiału wielościennych nanorurek węglowych, o średnicach 10–30 nm modyfikowanych (dekorowanych) nanocząsteczkami ZrO₂ metodą hydrotermalną, opisaną poniżej.

W wynalazku zastosowano do filtrów entropowych materiał w postaci nanorurek dekorowanych ZrO_2 . Obrazy nanomateriałów węglowych w postaci wielościennych splecionych nanorurek węglowych dalej jako MWCNTs – Wielościenne Nanorurki Węglowe, ang. *Multiwall Carbon Nanotubes*), dekorowanych do stanu pastylki, przedstawiono przykładowo na Fig. 1. Obrazy uzyskano techniką mikroskopii elektronowej (SEM).

Sposób przygotowania filtra entropowego wykonanego ze sprasowanych do pastylki wielościennych nanorurek węglowych dekorowanych nanocząsteczkami ZrO_2 przebiega w sposób następujący:

Wodną zawiesinę MWCNTs-COO⁻ + NH₄⁺ poddaje się działaniu ultradźwięków, a następnie dodaje wodny roztwór $ZrOCl_2$ (SIGMA – ALDRICH®). Po 15 min. mieszania do otrzymanej zawiesiny dodaje się kroplami 1 M roztwór NaOH do uzyskania pH równego 10–11. Po 15 min. mieszania otrzymaną zawiesinę umieszcza się w ciśnieniowym reaktorze mikrofalowym i prowadzi reakcję pod ciśnieniem 55 bar w temperaturze do 250°C. Po 20 min. otrzymana zawiesina jest przefiltrowana, a osadzony na membranie kompozyt ZrO_2 /MWCNTs przemywa się wielokrotnie wodą destylowaną i 2-krotnie alkoholem, a następnie suszy przez 12 h w temp. 80°C. Uzyskane metodą hydrotermalną nanocząsteczki ZrO_2 , osadzone na powierzchni sfunkcjonalizowanych MWCNTs, cechowały się wielkością od 5 do 10 nm. W zależności od wyjściowych wzajemnych stężeń $ZrOCl_2$ i MWCNTs-COOH uzyskiwano od 0,01 do 99,5% wag. nanocząstek ZrO_2 osadzonych na nanorurkach węglowych.

W celu otrzymania pastylki suchy proszek ZrO_2 /MWCNTs w ilości 10–100 g (w zależności od rozmiarów prasowanej pastylki) wsypuje się do stalowego ciśnieniowego pierścienia gdzie proszek zostaje wstępnie ubity stalowym tłoczkiem. Tak przygotowany proszek poddaje się działaniu ciśnienia z przedziału 4,5–7,5 kbar w czasie ok. 15 minut. Po sprasowaniu bardzo powoli zmniejsza się nacisk tłoczka w pierścieniu stalowym do wyrównania go z ciśnieniem atmosferycznym. Gotową pastylkę należy bardzo delikatnie wypchnąć z matrycy. Średnice uzyskiwanych pastylek zawierały się w przedziale 1–2,5 cm, a ich wysokości 1 do 3 cm. Przykłady tak uformowanych filtrów entropowych przedstawiono to na Fig. 2.

Procedura ta umożliwia efektywniejsze wykorzystanie procesu filtracji kwantowej umożliwiając, ze względu na synergię, wzajemne wzmocnienie kwantowych efektów występujących na granicy nadkietkiej cieczy i ścianek materiału w kanałach perkolacyjnych elementów porowatych.

Badania skuteczności opisanego wyżej filtra entropowego według wynalazku w stosunku do znanych filtrów przeprowadzono na stanowisku przedstawionym na Fig. 3. Stanowisko to służy do badania wydajności filtrów entropowych z użyciem efektu termomechanicznego (*fontannowego*).

W nadkietkim helu wzajemny udział składowych normalnej i nadkietkiej jest funkcją temperatury – składowa nadkietka pojawia się po przekroczeniu temperatury przemiany helu do stanu nadkietkiego, tzw. *temperatury lambda* ($T_\lambda = 2,18$ K), i jej udział rośnie wraz z obniżaniem temperatury. Aby separacja izotopu ³He była możliwa należy do układu dostarczyć porcję energii w taki sposób, aby zmienić lokalnie stosunek gęstości ρ_n/ρ – tzn. lokalne podgrzanie helu prowadzi do wzrostu wartości ρ_n/ρ . Tym samym obniżona zostaje wartość stosunku ρ_s/ρ w punkcie o podwyższonej temperaturze. Ciecz będzie starała się przywrócić równowagę stężeń przez dopływ składowej nadpłynnej do miejsca o podwyższonej temperaturze. Jeśli na tej drodze zostanie umieszczony filtr entropowy, składowa nadpłynna będzie zdolna do przepływu do miejsca o podwyższonej temperaturze a jednocześnie składowa normalna, posiadająca lepkość, zostanie zatrzymana przez filtr entropowy wraz z ³He. Zgodnie z powyższym, w wyniku podgrzania przez grzałkę (4) obszaru znajdującego się za filtrem entropowym (2) wystąpi tam niedobór składowej nadkietkiej spowodowany lokalnym wzrostem temperatury. Powstająca w ten sposób różnica stężeń składowych nadkietkiego helu wymusza przepływ nadkietkiego helu w kierunku mniejszego stężenia tej składowej zgodnie ze wzorem Londona:

$$\Delta p = \rho S \Delta T$$

gdzie:

Δp – różnica ciśnień [Pa]

ΔT – różnica temperatur [K]

ρ – gęstość składowej normalnej [kg/m³]

S – entropia składowej normalnej [J/kgK]

Różnica temperatur pomiędzy obszarami implikuje różnicę ciśnień, która jest siłą napędową procesu. Izotop ³He w temperaturze poniżej 2,18 K jest częścią składowej normalnej, która pozostaje w na-

czyniu (1). Składowa nadciekła (niemal czysty ^4He) o zerowej entropii, w wyniku efektu termomechanicznego (*fontannowego*) transportowana jest do odzysku linią (5). Obszary próżni (6) oraz ciekłego azotu (7) zostały stworzone, aby utrzymać temperaturę ciekłego helu na zadanym, niskim poziomie.

Potwierdzenie skuteczności uzyskane w badaniach wydajności filtrów entropowych zostały przedstawione na Fig. 4 – wynik stanowi porównanie skuteczności filtrów znanych tj. wykonanych z Al_2O_3 i skonstruowanych według wynalazku z MWCNTs czystych i dekorowanych ZrO_2 .

Na rysunku tym trójkąty oznaczają wydajność filtra wykonanego z czystych MWCNTs a kółka wydajność dla filtra z MWCNT+ ZrO_2 . Wyniki te zestawiono tu z uśrednionymi danymi z pracy H. Nakai i współpracowników dla ceramicznego proszku Al_2O_3 o różnej gradacji, reprezentowanymi linią przerywaną. Większe nachylenie do osi „Moc” układu punktów uzyskanych dla obu wersji nanorurek węglowych (linie regresji 1 i 2) w stosunku do linii przerywanej reprezentującej filtry entropowe wykonane z Al_2O_3 , świadczy o większej wydajności filtrów wykonanych z nanomateriałów węglowych.

Na Fig. 5 przedstawiono uzyskane przez nas wyniki wzbogacania mieszaniny $^4\text{He}/^3\text{He}$ w izotop ^3He w funkcji czasu dla dwóch poziomów mocy stosowanej do wygenerowania i stabilizacji przepływu termomechanicznego.

Wynik przedstawiony na powyższym rysunku potwierdza, że podczas procesu termomechanicznego występuje filtracja kwantowa co oznacza, że możliwa jest separacja atomów o identycznych rozmiarach przy wykorzystaniu filtrów entropowych wykonanych z materiałów nanowęglowych pracujących w niskotemperaturowych warunkach, w których hel wykazuje właściwości kwantowe przechodząc w stan nadciekłości.

Przykład 1B

Otrzymanie filtra entropowego wykonanego z materiału wielościennych nanorurek węglowych, o średnicach 10–30 nm, dekorowanych nanocząsteczkami Fe_3O_4 , wytworzonymi techniką ko-precypitacji (współstrącania), opisaną poniżej.

Nasze rozwiązanie zastosowane do wytwarzania filtrów entropowych wykorzystuje materiał nanorurek węglowych (MWCNTs – Wielościenne Nanorurki Węglowe, ang. *Multiwall Carbon Nanotubes*) dekorowanych nanocząsteczkami Fe_3O_4 . Kompozyt $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ sprasowano do postaci pastylki. Taka pastylka jest w pełni działającym filtrem entropowym.

Dekoracja MWCNTs nanocząsteczkami Fe_3O_4 :

2,0 g oczyszczonych wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) zdyspergowano w 500 mL wody destylowanej przy zastosowaniu łaźni ultradźwiękowej w czasie 1 h. Następnie do zawiesiny dodano 10 mL 0,1 molowego roztworu $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ oraz 10 mL 0,2 molowego roztworu $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ i mieszano całość ok. 1 h. Do zawiesiny dodawano kroplami 3% roztworu amoniaku (NH_4OH) aż do uzyskania $\text{pH} = 11$. Mieszaninę mieszano ok. 3 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie silnym magnesem przyciągnięto powstały osad do dolnej ścinki naczynia i zlano ciecz z osadu. Osad przełożono na filtr i przemywano go wodą destylowaną do uzyskania pH przesączu równego ok. 7. Osad w postaci proszku suszono w temperaturze pokojowej przez 12 h. Kompozyt $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ zawiera ok. 10% wag. nanocząsteczek magnetytu Fe_3O_4 . Na podstawie analizy rentgenowskiego dyfraktogramu (XRD) kompozytu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ wyznaczono średnią wartość wielkości średnicy nanocząsteczek Fe_3O_4 osadzonych na powierzchni MWCNTs. Wynosi ona 35 nm. Poprzez zmianę ilości dodawanych roztworów FeCl_3 i Fe_3O_4 można zmieniać zawartość (% wag.) nanocząsteczek Fe_3O_4 osadzonych na powierzchni MWCNTs od 0,1% wag. do 99% wag.

Wydajności filtrów entropowych wykonanych z MWCNTs zostały przetestowane na stanowisku zaprezentowanym na Fig. 3. Wyniki testu przedstawiono na Fig. 6, na którym wyraźnie widać, że wszystkie typy filtrów wykonanych z MWCNTs: czyste MWCNTs, MWCNTs+ ZrO_2 oraz MWCNTs+ Fe_3O_4 cechują się podobnymi wartościami wydajności objętościowego przepływu. Wynik stanowi porównanie skuteczności filtrów według wynalazku tj.: MWCNTs czystych i dekorowanych ZrO_2 lub Fe_2O_3 .

Przedstawione na Fig. 6 wyniki zależności przepływu objętościowego od mocy sugerują, że osadzenie nanocząsteczek Fe_3O_4 na powierzchni nanorurek pozwala na uzyskanie wartości przepływu w zakresie pokrywającym się z innymi (przedstawionymi na Fig. 6) kandydatami na filtry entropowe. Wartości te, w przedziale od 0 do 1,2 ml/s są zbliżone z wartościami obserwowanymi dla badanych przez nas innych filtrów entropowych, których bazą są MWCNTs. Sądzymy, że oprócz widocznych na Fig. 6 efektów wydajnościowych, dekorowanie nanorurek magnetycznymi nanocząsteczkami Fe_3O_4 może wzmocnić efekty filtracji poprzez wpływ oddziaływania magnetycznego z atomami ^3He o spinie jądrowym $\frac{1}{2}$.

Przykład 1C

Otrzymanie filtra wykonanego z materiału czystych (bez dekoracji) wielościennych nanorurek węglowych MWCNTs o średnicach od 10 do 30 nm.

Kolejne nasze rozwiązanie zastosowane do filtrów entropowych wykorzystuje nanomateriał węglowy w postaci wielościennych splecionych nanorurek węglowych (MWCNTs – Wielościenne Nanorurki Węglowe (ang. *Multiwall Carbon Nanotubes*) o czystości 96%. Materiał ten pokazano w postaci obrazu SEM na Fig. 7.

Znana jest metoda uzyskiwania nanorurek węglowych, co wykorzystano dla uzyskania nanorurek z których następnie wykonano filtry entropowe według wynalazku. Sposób przygotowania filtra entropowego wykonanego z wielościennych nanorurek węglowych (czystych, bez dekoracji MWCNTs) przebiega w sposób następujący: wielościenne, surowe, nanorurki węglowe CTUBE100 (MWCNTs) dostępne i znane np. z firmy CNT Co., LTD, które wyprodukowano metodą CVD (Chemical Vapour Deposition) z wykorzystaniem żelazowego (Fe) katalizatora i etylenu. Średnica pojedynczych MWCNTs wynosiła od 20 do 40 nm. Zanieczyszczeniami MWCNTs, są głównie węgiel amorficzny i cząsteczki Fe_3C . Surowe MWCNTs zawierają powyżej 90% wagowo czystych nanorurek węglowych. Pozostałą część surowych nanorurek (ok. 10% wag.) usuwa się w czasie 6 godzin metodą trawienia w stężonym, wrzącym kwasie azotowym 65% w temp. ok. 120°C. Po zakończonej reakcji nanorurki przemywane są intensywnie wodą destylowaną do pH przesącza równego ok. 6, a następnie wodą amoniakalną. W wyniku reakcji utleniania stężonym kwasem azotowym surowe nanorurki węglowe ulegają oczyszczeniu i sfunkcjonalizowaniu grupami tlenowymi, takimi jak -OH, C-O-C, C=O, -COOH. W obecności wody amoniakalnej grupy karboksylowe -COOH przekształcają się w grupy -COONH₄, które w środowisku wodnym łatwo dysocjują na aniony i kationy -COO⁻ + NH₄⁺. Powierzchnia właściwa surowych MWCNTs wynosi ok. 180 m²/g, a po ich oczyszczeniu i funkcjonalizacji ok. 260 m²/g co opisano w L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, „*Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods*”, J. Alloys and Compounds, Vol. 501 (2010) pp. 77–8412.

Skuteczność filtracyjna materiału MWCNTs została przetestowana na stanowisku opisanym w Fig. 13 w przykładzie 2. Wyniki tych testów wykonanych z użyciem filtra entropowego składającego się z czystych MWCNTs są zaprezentowane na Fig. 8. Wynik przedstawiony na Fig. 8 potwierdza, że materiał MWCNTs zatrzymuje skutecznie izotop ³He, co objawia się wzrostem jego koncentracji w mieszaninie ⁴He/³He. Jak można zauważyć proces jest stabilny oraz możliwa jest kontrola procesu separacji przez odpowiednie ustalanie poziomów energii cieplnej dostarczanej do układu. Zapewnia to stabilizację temperatury na poziomie ok. 1,7–1,8 K.

Fig. 6 przedstawia wzrost koncentracji ³He uzyskany przy wykorzystaniu filtra entropowego wykonanego z czystych nanorurek węglowych – jest to dowód na to, że filtr wykonany z tego materiału działa efektywnie.

Przykład 1D

Wytworzenie filtra entropowego wykonanego z proszku grafenu płatkowego, tj. ze zredukowanego tlenku grafenu (rGO) o parametrach: rozpiętość płatków od kilku do 100 nm, liczba warstw grafenu w płatku od 1 do 10 warstw, skład chemiczny: ok. 90% wag. C i ok. 10% wag. O.

W tym przypadku nasze rozwiązanie zastosowane do wytworzenia filtra entropowego wykorzystuje nanomateriał węglowy w postaci sproszkowanego zredukowanego tlenku grafenu (rGO) otrzymanego zmodyfikowaną metodą Hummersa. Synteza oraz pełna charakterystyka otrzymanego przez nas rGO jest przedstawiona w publikacji L. Stobinski, B. Lesiak, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, „*Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods*”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol.195 (2014) pp. 145–154.

Fig. 9 przedstawia przykładowy płatek rGO.

Dekorowanie płatków rGO nanocząstkami Fe₃O₄ opisano poniżej:

2,0 g sproszkowanego rGO zdyspergowano w 500 mL wody destylowanej przy zastosowaniu łaźni ultradźwiękowej w czasie 1 h. Następnie do wodnej zawiesiny dodano 10 mL 0,1 molowego roztworu FeCl₃ · x 6H₂O oraz 10 mL 0,2 molowego roztworu FeSO₄ · x 7H₂O i mieszano całość ok. 1 h. Do zawiesiny dodawano kroplami 3% roztworu amoniaku (NH₄OH) aż do uzyskania pH = 11. Mieszaninę nadal mieszano ok. 3 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie silnym magnesem przyciągnięto powstały osad do dolnej ścianki naczynia i zlano ciecz z nad osadu. Osad przelożono na filtr i przemywano wodą destylowaną do uzyskania pH przesącza równego ok. 7. Osad w postaci proszku suszono

w temperaturze pokojowej przez 12 h. Kompozyt $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ zawierał od 0,1 do 99% wag. nanocząstek magnetytu Fe_3O_4 w zależności od ilości wziętych do reakcji reagentów. Na podstawie analizy rentgenowskiego dyfraktogramu (XRD) kompozytu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ wyznaczono średnią wartość średnicy nanocząstek Fe_3O_4 osadzonych na powierzchni płatków rGO, która wyniosła 35 nm.

Ustaloną masę proszku kompozytu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ sprasowano w stalowej matrycy. Uzyskaną pastylkę rGO przedstawiono na Fig. 10.

Skuteczność eksperymentu sprawdzono na stanowisku badawczym zaprezentowanym na Fig. 3. Eksperyment wykonano wykorzystując zjawisko odwrotne do efektu termomechanicznego – efekt mechanokaloryczny – z użyciem zredukowanego tlenku grafenu rGO. Efekt ten polega na przesiąkaniu składowej nadciekłej przez filtr entropowy pod wpływem grawitacji. Składowa normalna (bogatsza w ^3He), tak jak w poprzednim eksperymencie, zatrzymywana jest przez filtr entropowy. Układ demonstrujący tę sytuację przedstawiono na Fig. 11. Widoczny na tym rysunku filtr entropowy (9) zamyka szklaną rurkę (7) wypełnioną nadciekłym helem (8) (mieszanina $^4\text{He}/^3\text{He}$) o temperaturze $< 2,18$ K. Krople (10) przesiąkające przez filtr (9) to składowa nadciekła – niemal czysty ^4He . Widoczne są one poniżej filtra entropowego (9), z którego skapują do mieszaniny $^4\text{He}/^3\text{He}$ (11) uboższej w izotop ^3He zatrzymywany przez filtr entropowy w obszarze nadciekłego helu – (8). Pierwsze krople w układzie pojawiają się po przemianie lambda – Fig. 11a, zachodzącej w temperaturze 2,18 K. Wyraźniejszy efekt widoczny na Fig. 11b to stosunkowo silne przesiąkanie obserwowane w temperaturze $\sim 1,8$ K.

Skuteczność omawianego materiału zaprezentowano na Fig. 12. Nasze badania sugerują, że zredukowany tlenek grafenu może zostać wykorzystany jako filtr entropowy.

Przykład 2

Opis metody otrzymywania izotopu ^3He przy użyciu filtrów entropowych według wynalazku przedstawionych w przykładach 1A, 1B, 1C, 1D.

Schemat zbudowanej przez nas instalacji wykorzystującej układ z filtrem entropowym, przedstawiono na Fig. 13.

Oznaczenia na fig. 13 są następujące:

- 12 – zbiornik z ciekłą mieszaniną $^4\text{He}/^3\text{He}$ o wyjściowym składzie na poziomie 0,2 ppm ^3He w ^4He ,
- 13 – grzałka,
- 14 – filtr entropowy,
- 15 – wymiennik ciepła dla mieszaniny $^4\text{He}/^3\text{He}$ (zakończony kapilarą) pozwalający utrzymać temperaturę układu na poziomie 1,8 K,
- 16 – waga,
- 17 – zawory regulacyjne,
- 18 – zbiorniki odzysku helu,
- 19 – spektrometr mas,
- 20 – układ pomp,
- 21 – zasilacz sterujący grzałką.

Proces separacji z użyciem filtra entropowego (14) zamontowanego w układzie przedstawionym na Fig. 13 polega na uruchomieniu termomechanicznej pompy (*efektu fontannowego*) przy pomocy grzałki (13) (sterowanej zasilaczem (21)) i transferze składowej nadciekłej (niemal czystego ^4He) do zbiornika odzysku helu (18₁) z użyciem zaworu (17₁) i pompy (20₁). Wzbogacana mieszanina $^4\text{He}/^3\text{He}$ w izotop ^3He , jako składowa normalna zatrzymywana jest przez filtr entropowy (14) i pozostaje w zbiorniku (12) a jej skład jest testowany w spektrometrze mas (19), w którym, niezbędny do pomiaru niski poziom ciśnienia ($\sim 10^{-6}$ hPa), uzyskiwany jest przy pomocy zaworu (17₃) i pompy (20₃). Niska temperatura (poziom $\sim 1,8$ K) w układzie uzyskiwana jest przy pomocy wymiennika ciepła (15), z którego odpompowywany hel pompą (20₂), kierowany jest do zbiornika odzysku (18₂). Przepływy w układzie sterowane są przy pomocy układu zaworów (17) i pomp (20).

Zalety wynalazku

Filtry entropowe wykonane z omawianych materiałów nanowęglowych mają kilka zalet w porównaniu do standardowo wykorzystywanych materiałów:

1. Po sprasowaniu w układzie nanorurek węglowych pojawia się stabilna ilość punktów styku pomiędzy nanorurkami, zapewniając regularność ścieżek perkolacji dla transportu składowej nadciekłej ^4He . Filtr entropowy według wynalazku uzyskany z naszych materiałów jest bardziej wytrzymały na zmiany temperatury w układzie separującym.
2. Generowanie nawet bardzo słabych wzbudzeń energetycznych w nadciekłym helu może zwiększyć ilość składowej normalnej. Przekłada się to na skuteczność filtracji prowadzonej

przy pomocy nanowęglowych filtrów entropowych – dobry współczynnik przewodzenia ciepła materiałów węglowych nie zaburza korzystnych zmian termicznych w układzie.

3. Dekoracja tlenkiem cyrkonu, w porównaniu do innych tego typu materiałów, posiada wyższą przewodność cieplną oraz wysoką odporność mechaniczną na pęknięcia związane z dużymi zmianami temperatury.
4. Dekorowanie nanorurek węglowych magnetycznymi nanocząstkami Fe_3O_4 może wzmocnić efekty filtracji poprzez wpływ oddziaływania magnetycznego z magnetycznymi atomami ^3He (o spinie jądrowym $\frac{1}{2}$).
5. Współczynnik przewodzenia ciepła jest znacząco wyższy niż w innych tego typu materiałach, dzięki czemu możliwa jest lepsza wymiana ciepła między nadciekłymi częściami helu po obu końcach filtra entropowego. Stabilizuje to skutecznie strumień nadciełego helu przepływającego przez filtry entropowe.
6. Kanały perkolacji o rozmiarach nanometrycznych skutecznie zatrzymują składową normalną ze względu na większy udział lepkości pomiędzy ściankami materiału a atomami ^3He , co prowadzi do zwiększenia stężenia ^3He w zbiorniku filtracyjnym zawierającym mieszaninę ^3He - ^4He .
7. Możliwe jest takie zaprojektowanie rozmiarów filtra z nanorurek węglowych, aby dopasować go do wydajności układu separacyjnego.
8. Wydajność przepływu nadciełego ^4He przez materiał nanowęglowy jest wyższa nawet o 50% w porównaniu do innych materiałów – Fig. 4.
9. Większa wytrzymałość mechaniczna pozwala na wielokrotne chłodzenie i wygrzewanie układu separacyjnego, co ułatwia eksploatację stanowiska filtracyjnego.
10. Aby uzyskać szczelność między ściankami pastylki a ściankami uchwyty, w którym znajduje się filtr entropowy wystarczy użyć kleju epoksydowego. Zapewnia to szczelność układu i nie wymaga dodatkowych zabiegów przeprojektowywania stanowiska filtracyjnego.
11. Dzięki filtrom z nanorurek węglowych możliwe jest uzyskanie większej wydajności (w porównaniu do filtrów starszej technologii zaprezentowanych m.in. w publikacji H. Nakai, N. Kimura, M. Murakami, T. Haruyama, A. Yamamoto, Superfluid helium flow through porous media, *Cryogenic* 36 (1996) 667) przepływu ^4He przy tych samych a nawet mniejszych mocach cieplnych, co korzystnie wpływa na wydajność procesu filtracji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Filtr entropowy do pozyskiwania izotopu ^3He w procesie kriogenicznej separacji **znamienny tym**, że wykonany jest z wielościennych splecionych nanorurek węglowych i ma postać sprasowanej tabletki.
2. Filtr według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanorurki dekorowane są tlenkiem cyrkonu ZrO_2 lub tlenkiem żelaza Fe_3O_4 .
3. Filtr entropowy do pozyskiwania izotopu ^3He w procesie kriogenicznej separacji, **znamienny tym**, że wykonany jest z grafenu płatkowego w postaci zredukowanego tlenku grafenu (rGO) i ma postać sprasowanej tabletki.

Rysunki

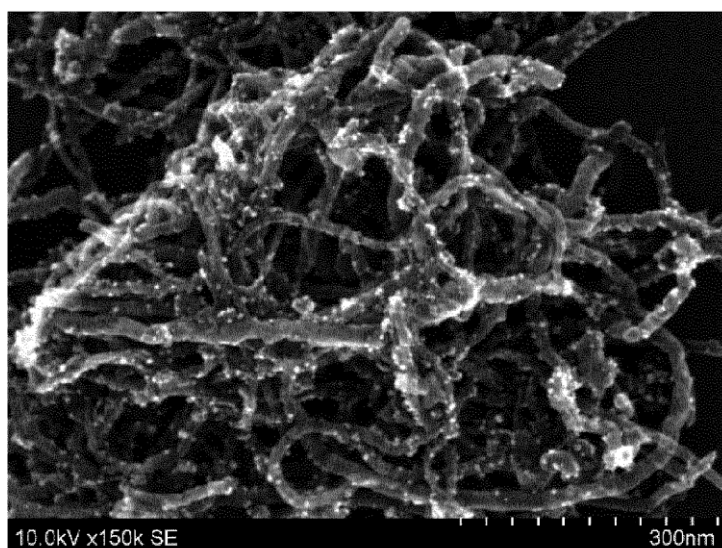


Fig. 1

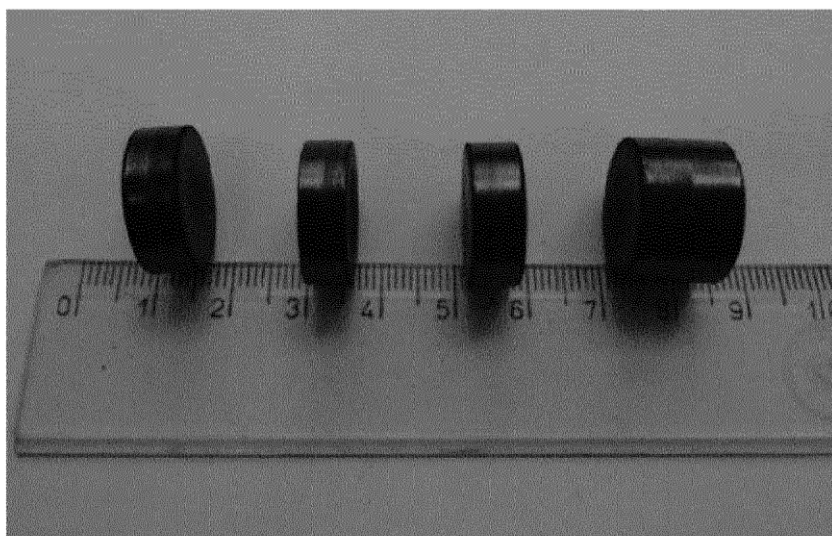


Fig. 2

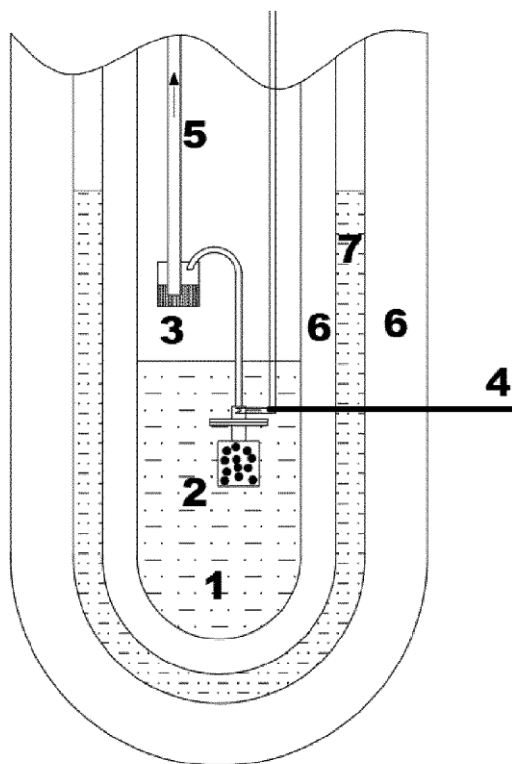


Fig. 3

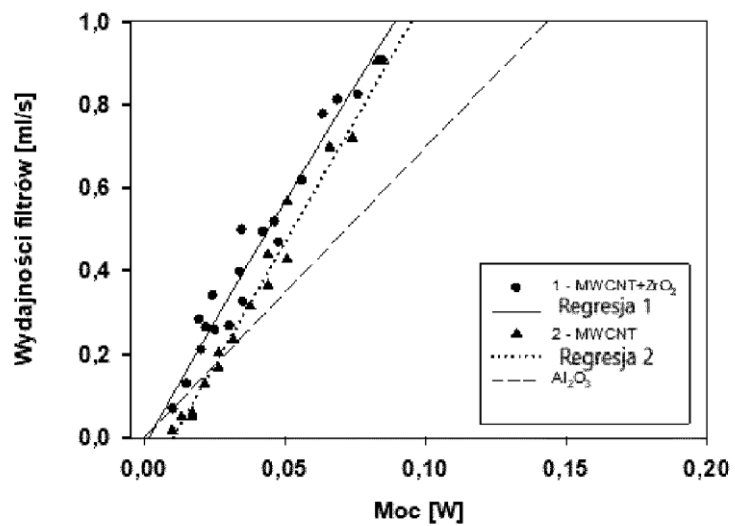


Fig. 4

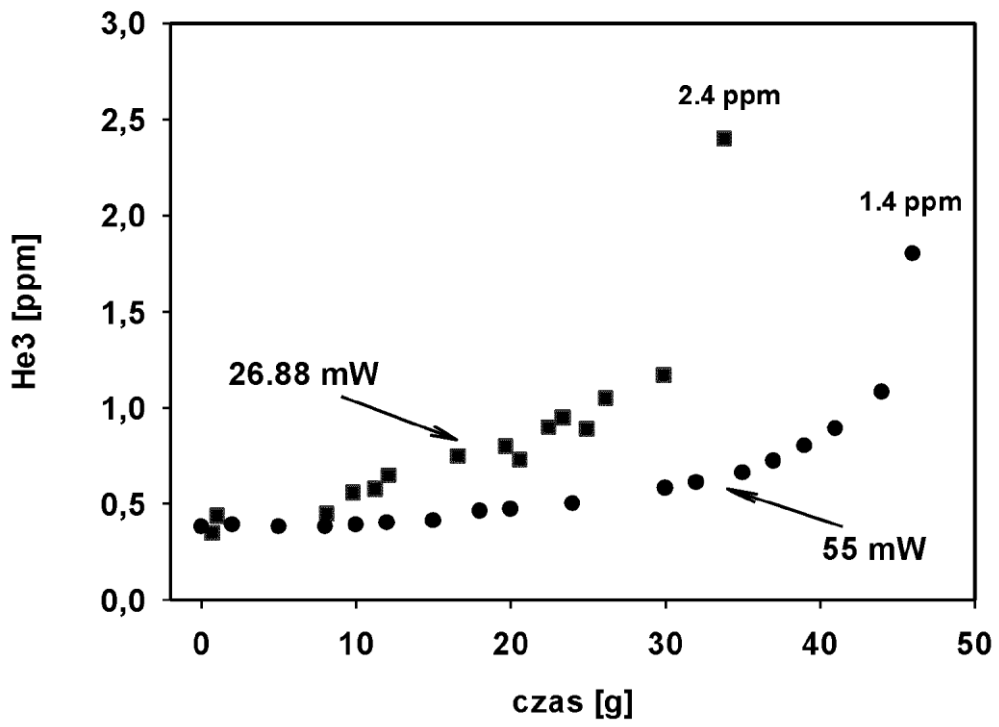


Fig. 5

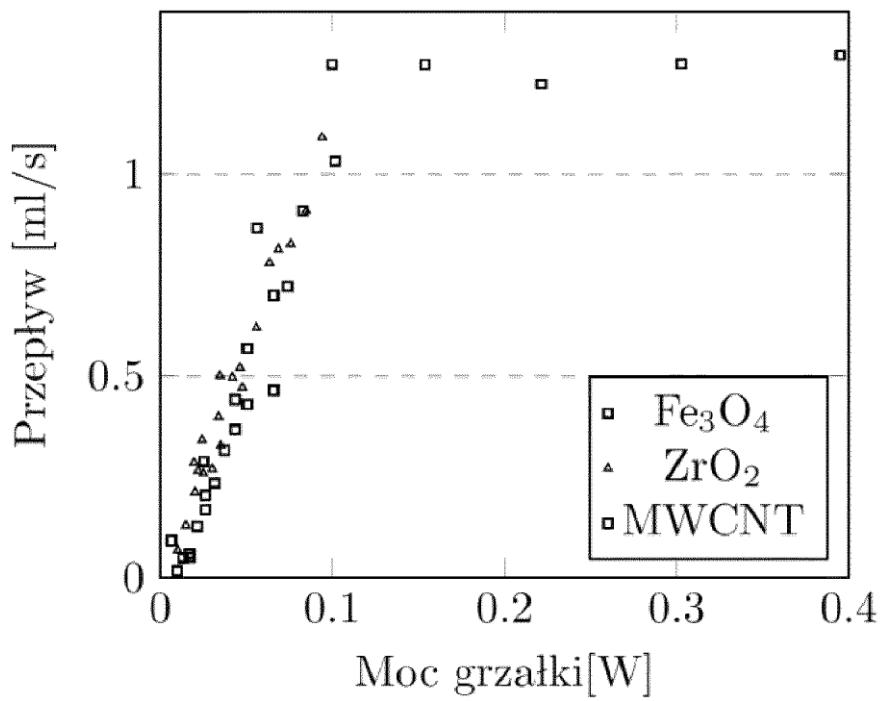


Fig. 6

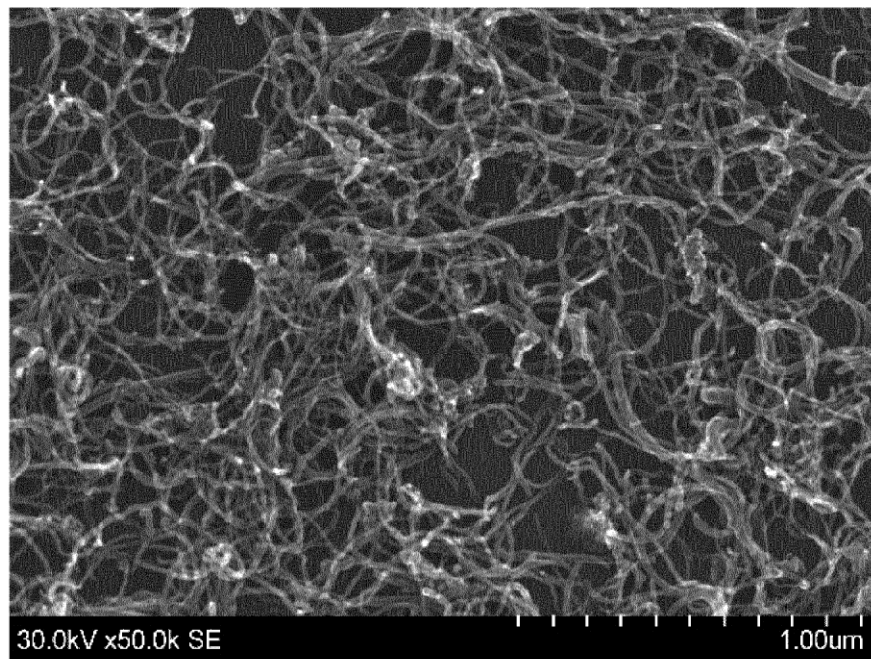


Fig. 7

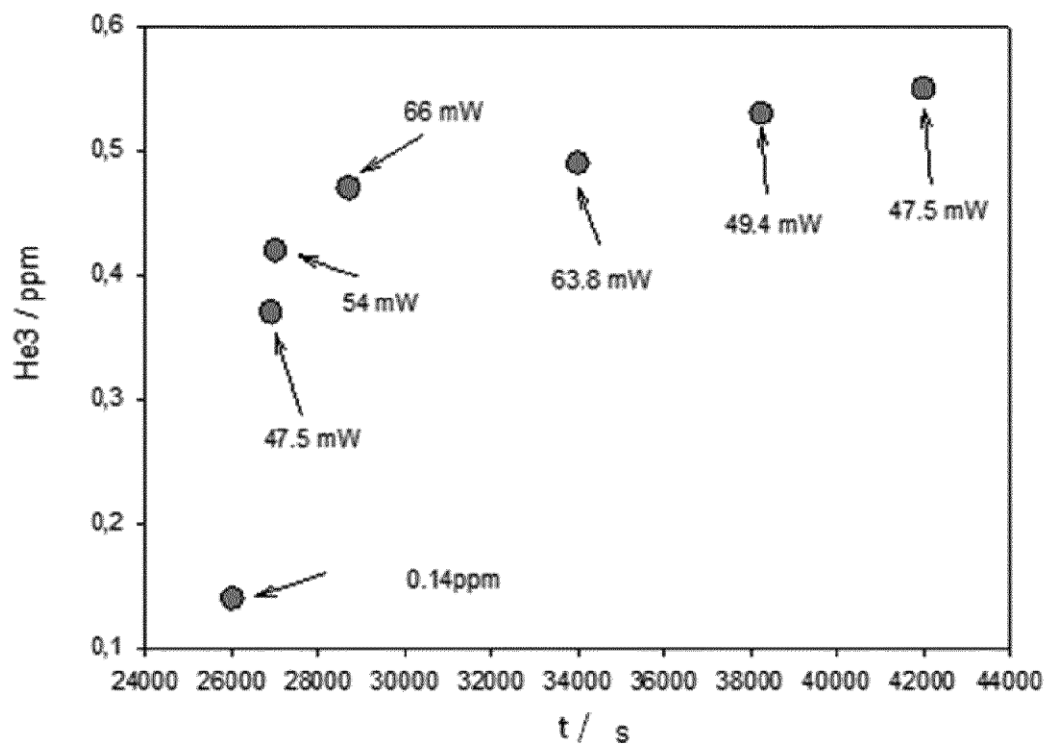


Fig. 8

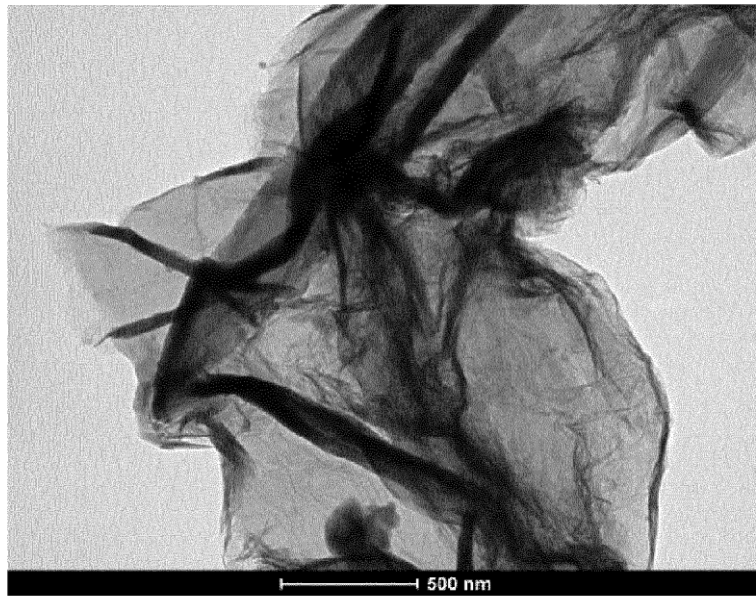


Fig. 9

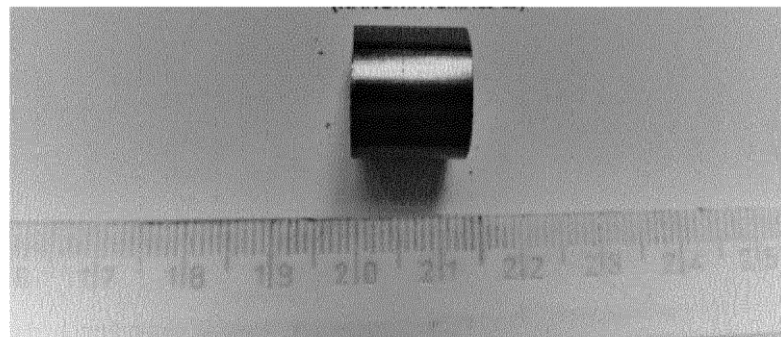


Fig. 10

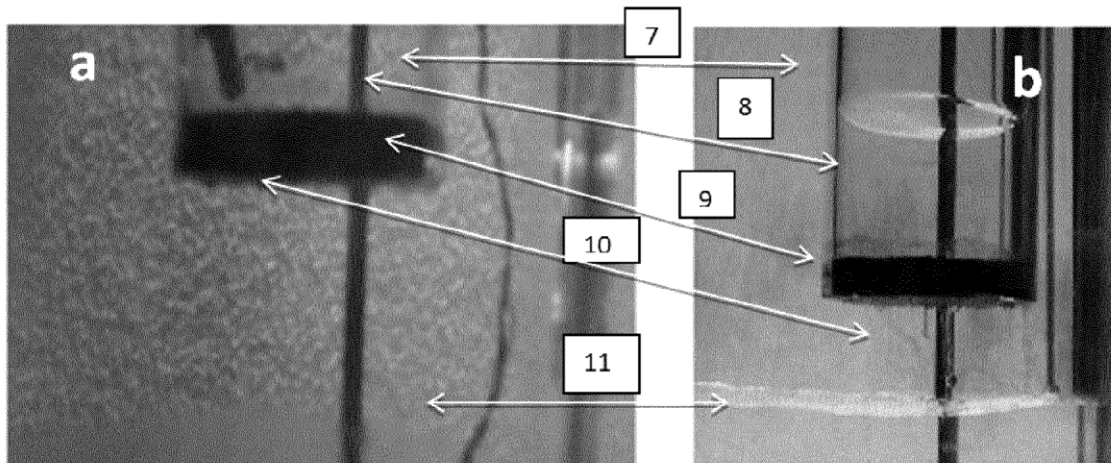


Fig. 11

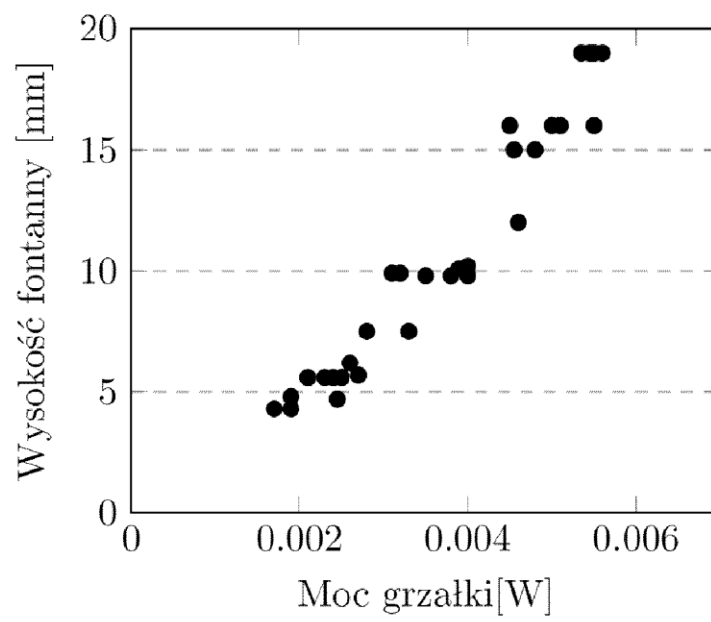


Fig. 12

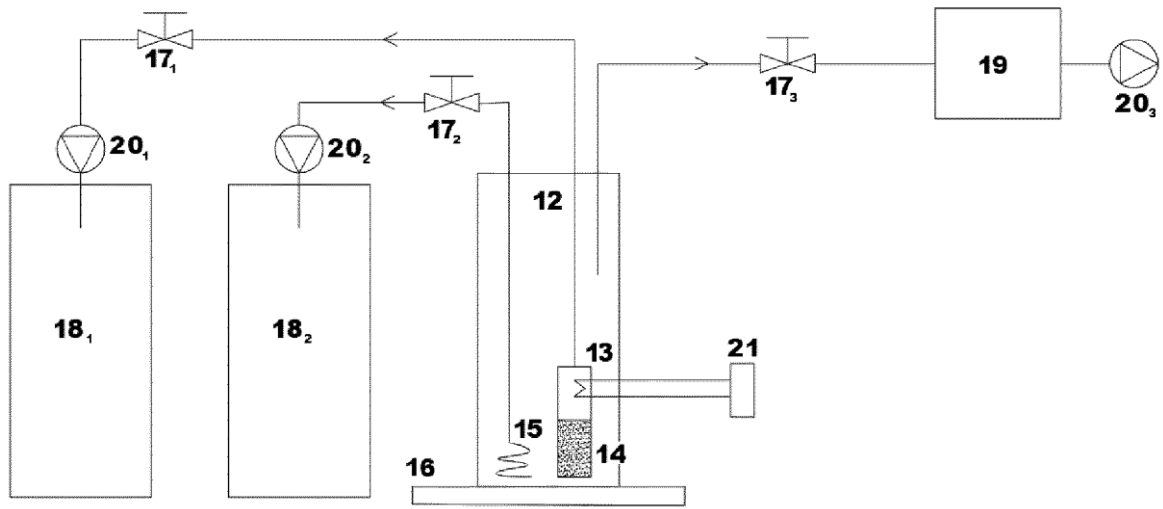


Fig. 13