

URZĄD PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## DOKUMENT PATENTOWY

Na podstawie przepisów ustawy z dnia 30 czerwca 2000 r. Prawo własności przemysłowej (Dz. U. z 2023 r. poz. 1170) został udzielony na rzecz:

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

**PATENT**

**NR 245132**

**NA WYNALAZEK PT.**

Sposób separacji cieczy albo gazu w instalacji rektyfikacyjnej, wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej półkowej oraz zastosowanie materiałów nadprzewodnikowych

*przedstawiony w opisie patentowym  
włączonym do niniejszego dokumentu*

Patent trwa od dnia: **2021-11-15**

Warszawa, dnia 2024-05-14

Z upoważnienia Prezesa  
Urzędu Patentowego  
Starszy Specjalista  
*Monika Russek*  
mgr Monika Russek

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 245132 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439502**

(22) Data zgłoszenia: **2021.11.15**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.22 BUP 21/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.05.20 WUP 21/2024**

(51) MKP:

**B01J 19/30** (2006.01)

**F25J 3/02** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**WOJCIECH KEMPIŃSKI,  
Ostrów Wielkopolski, PL  
JAKUB NIECHCIAŁ, Wrocław, PL  
ZBIGNIEW TRYBUŁA, Odolanów, PL  
MACIEJ CHOROWSKI, Wrocław, PL  
KATARZYNA CHOŁAST, Topola Mała, PL  
PIOTR BANAT, Kalisz, PL  
MARIAN RACHWAŁ, Odolanów, PL  
MATEUSZ KEMPIŃSKI, Poznań, PL  
JAROSŁAW POLIŃSKI, Wrocław, PL  
ANDRZEJ KOCIEMBA, Ostrów Wielkopolski, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Tomasz Szelwiga, Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób separacji cieczy albo gazu w instalacji rektyfikacyjnej, wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej półkowej oraz zastosowanie materiałów nadprzewodnikowych**

**PL 245132 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób separacji cieczy albo gazu w instalacji rektyfikacyjnej przeznaczony zwłaszcza do przemysłowej separacji izotopów helu He4 i He3 realizowanej celem wzbogacania koncentracji izotopu helu He3 w helu He4, wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej półkowej do realizacji powyższego sposobu oraz zastosowanie materiałów nadprzewodnikowych w powyższym sposobie.

Kolumna rektyfikacyjna półkowa to urządzenie, w którym zachodzi wielokrotny (kaskadowy) proces destylacji zwany rektyfikacją. Kaskadowość procesu zapewniają umieszczone wewnątrz kolumny elementy umożliwiające wielokrotny kontakt cieczy z jej parami. Elementy te umownie nazywane są półkami, dla których stosowane są różnorodne rozwiązania kształtu, powierzchni oraz materiału konstrukcyjnego stabilizującego termicznie warunki pracy kolumny.

Znane i powszechnie stosowane niskotemperaturowe metody rozdziału mieszaniny He4/He3 opierają się przede wszystkim na wykorzystaniu dwóch zjawisk: separacji izotopu He3 przy użyciu filtrów entropowych lub/i z wykorzystaniem kolumny rektyfikacyjnej. Metody te mogą być wykorzystywane rozdzielnie lub łącznie. Powyższe sposoby rozdziału helu zostały szeroko opisane w opracowaniach W.P. Pieszkow, Opyty po Obogaszczaniu Gielia Izotopom He3, *Żurnal Eksperymentalnoj i Teoreticzeskij Fyzyki* 30 (1956) 850 i B.N. Eselson, W.N. Grigoriew, W.G. Iwancow, E. Ya. Rudawskij, D.G. Sanikidze, I.A. Sierbin „*Rastwory Kwntowych Židkostiej He3-He4*” Moskwa, Nauka, 1973.

Separacja helu w warunkach kriogenicznych opisana jest natomiast w pracach W. Kempieński, S. Łoś, Z. Trybuła, M. Chorowski, J. Poliński, J. Niechciał, T. Jaskólski, K. Chołast, A. Kociemba, Helium3 isotope separation and lambda front observation, *Sep. Purif. Technol.* 2019, 276–280; M. Chorowski, J. Poliński, W. Kempieński, Z. Trybuła, S. Łoś, K. Chołast, A. Kociemba, Continuous Flow System for Controlling Phases Separation Near Lambda Transition, *AIP Conf. Proc.* 2014, 276–284; J. Niechciał, P. Banat, W. Kempieński, Z. Trybuła, M. Chorowski, J. Poliński, K. Chołast, A. Kociemba Operational costs of He3 separation using the superfluidity of He4, *Energies*, 13(22) 2020, 6134; oraz A. W. Hauser W. Schwerdfeger P. Nanoporous Graphene Membranes for Efficient He3/He4 Separation *J. Phys. Chem. Lett.* 20, 2012, 209–213.

Znanymi powszechnie konstrukcjami, które do separacji helu wykorzystują rektyfikację są również kolumna Abela, w której zamiast wypełnienia materiałem stałym użyto kilkudziesięciu miedzianych dysków zawieszonych wzdłuż kolumny oraz kolumna van Dycka, w której środku umiejscowiono stałą rurę. Obie konstrukcje są jednakże skomplikowane i trudne w eksploatacji. Poza tym, niska temperatura procesu separacji wymusza bardzo restrykcyjne ograniczenie dopływów ciepła, co generuje dodatkowe koszty. Szerzej o powyższych konstrukcjach rozważają publikacje: Eselson N.B. Lazarew B.G. *ZhETF* 20, 742, 1950 oraz J. Niechciał, P. Banat, W. Kempieński, Z. Trybuła, M. Chorowski, J. Poliński, K. Chołast, A. Kociemba, Operational costs of He3 separation using the superfluidity of He4, *Energies*, 13, 2020, 6134.

Innymi popularnymi metodami pozyskiwania izotopu He3 są:

- rozpad promieniotwórczy trytu w głowicach termojądrowych opisany w Johnson R.; Abrams R.; Cummings M.; Muons T. Production and Collection of He-3 and Other Valuable Isotopes using Mu\*STAR. In *Proceedings of the 9th International Particle Accelerator Conference*, Vancouver, BC, Canada, 29 April-4 May 2018, 527–529;
- rozpad litu bombardowanego neutronami opisany w Mahdavi M., Kaleji B., Deuterium/helium-3 fusion reactors with lithium seeding, *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2009, 1–11;
- wykorzystanie zjawiska termodyfuzji opisanego w 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* 1947, 510–511;
- filtry entropowe, których zastosowanie opisane jest między innymi w Hamaguchi S., Mae-kawa 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*, vol. 51, April 2006, 105–112.

Wymienione powyżej procesy nie są w stanie efektywnie pozyskiwać izotopu He3 bądź dostęp do tych metod jest mocno utrudniony, o ile technicznie możliwy.

Znana jest z polskiego zgłoszenia patentowego PL233586 głowica niskotemperaturowa do stabilizacji temperatur poniżej 4,2 K w układach wykorzystujących ciekły hel, która ma postać zanurzanego

w zamkniętym zbiorniku helowym wymiennika ciepła, który składa się z parownika utworzonego ze spiralnie zwiniętej węzownicy, której wlot poprzez powierzchnię stożkową zespolony jest z kapilarą, w której prześwicie umiejscowiony jest element dławiący przepływ, a wylot zespolony jest z kolektorem przyłączanym do pompy próżniowej, oraz zespolonej z parownikiem stycznie do płytkowej powierzchni wymiany ciepła na całej długości węzownicy. Zastosowanie przedmiotowego wymiennika ciepła z kapilarą ze zwiększonym oporem przepływu pozwala na chłodzenie i stabilizację dużej objętości ciekłego helu z optymalnym, niskim zużyciem tej cieczy, oraz zachowanie lub zwiększenie wyjściowej koncentracji izotopu helu He3 w helu He4 do najniższej temperatury. Przy użyciu przedmiotowego wynalazku ze zbiornika ciekłego helu wypełnionego mieszaniną He4/He3 (o niskiej koncentracji He3) można usuwać nadmiar helu He4.

Z wyżej wymienionych prac Pieszkowa i Eselsona wynika, iż sposób separacji izotopów helu można prowadzić w ten sposób, iż temperaturę dolnej oraz górnej części kolumny rektyfikacyjnej półkowej stabilizuje się wymiennikami ciepła, przy czym wymiennik ciepła stabilizujący dolną część kolumny rektyfikacyjnej zanurzony jest w mieszaninie wyjściowej, ciśnienie w instalacji reguluje się przy użyciu układu pomp i zaworów a kontroluje przy użyciu spektrometru, a nadmiar mieszaniny o różnym składzie odprowadza się do zbiorników odzysku, przy czym do jednego z nich odprowadza się mieszaninę z kolumny rektyfikacyjnej o jednym składzie a do drugiego z nich mieszaninę ze zbiornika z mieszaniną wyjściową, o drugim składzie. Drugi z wymienników chłodzi górną część kolumny rektyfikacyjnej. W rozwiązaniach Pieszkowa i Eselsona jako wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej zastosowano zwijane druciki z konstantanu o stosunkowo niskim przewodnictwie cieplnym  $21.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Celem według wynalazku jest rozwiązanie dotyczące wypełnienia kolumny rektyfikacyjnej, które gwarantuje wysoką stabilność termiczną półek rektyfikacyjnych.

Z uwagi na szerokie przemysłowe zastosowanie helu czy wodom w przemyśle, w pierwszej kolejności celem według wynalazku jest rozwiązanie przeznaczone do zastosowania przy separacji izotopów tych pierwiastków. Niemniej z uwagi, iż przedmiotowe rozwiązanie może być bez jakichkolwiek dodatkowych nakładów twórczych stosowane do niskotemperaturowej separacji innych mieszanin, oczywiście przy zachowaniu ich innych, niemniej powszechnie znanych termodynamicznych właściwości, należy przyjąć, iż rozwiązanie według wynalazku ma zastosowanie również do innych nie wymienionych w opisie mieszanin.

Wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej półkowej, **według wynalazku charakteryzuje się tym**, iż stanowi je nadprzewodnik, którego mikrokryształity pełnią rolę półek rektyfikacyjnych.

Sposób separacji cieczy albo gazu w instalacji rektyfikacyjnej, w której temperaturę dolnej oraz górnej części kolumny rektyfikacyjnej półkowej stabilizuje się wymiennikami ciepła, przy czym wymiennik ciepła stabilizujący dolną część kolumny rektyfikacyjnej zanurzony jest w mieszaninie wyjściowej, ciśnienie w instalacji reguluje się przy użyciu układu pomp i zaworów, a nadmiar mieszaniny o różnym składzie odprowadza się do zbiorników odzysku, przy czym do jednego z nich odprowadza się mieszaninę z kolumny rektyfikacyjnej, o jednym składzie, a do drugiego z nich mieszaninę ze zbiornika z mieszaniną wyjściową, o drugim składzie. Jako wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej półkowej stosuje się nadprzewodnik, którego temperatura przemiany do fazy nadprzewodzącej jest poniżej charakterystycznej dla danego materiału wartości wskazanej w tabeli – fig. 5 – a proces separacji prowadzi się w temperaturze poniżej temperatury przemiany nadprzewodnika do fazy nadprzewodzącej. Nadprzewodnik może być stosowany w postaci sypkiej albo spieku.

Zastosowanie w rozwiązaniu według wynalazku materiałów nadprzewodnikowych wynika z poniższych ich właściwości, a mianowicie nadprzewodniki to materiały, które w odpowiednich warunkach temperaturowo-ciśnieniowych wykazują właściwości umożliwiające bezstratny transport prądu elektrycznego. Oznacza to, że opór elektryczny tych materiałów, po uzyskaniu odpowiednich wartości temperatury i ciśnienia, spada do zera. Nadprzewodnictwo to zjawisko, w którym decydującą rolę odgrywa oddziaływanie elektron-fonon, czyli oddziaływanie elektronów z siecią krystaliczną, które jest odpowiedzialne za wartość oporu elektrycznego charakteryzującego dany materiał. W przypadku nadprzewodników oddziaływanie to prowadzi do tworzenia się tak zwanych par Coopera – elektronów oddziałujących/powiązanych ze sobą poprzez sieć krystaliczną. Stan nadprzewodnictwa to stan kwantowy, w którym pary Coopera charakteryzują się brakiem entropii. Oznacza to, że nie mogą one przenosić energii, w tym również energii cieplnej. Tak więc, nadprzewodniki są doskonałymi izolatorami cieplnymi, zwłaszcza w obszarach temperatur znacznie poniżej temperatury przemiany do fazy nadprzewodzącej w danym materiale. Ich przewodnictwo cieplne silnie maleje wraz z obniżaniem temperatury, kiedy to wzrasta ilość par Coopera, a więc ilość elektronów nie transportujących ciepła (zgodnie z prawem Wiedemanna-

-Franza). Na podstawie przeprowadzonych badań zostało stwierdzone, iż materiały nadprzewodzące z uwagi na wyżej wskazany brak przenoszenia energii cieplnej w stanie nadprzewodzenia z powodzeniem mogą być stosowane w układach separujących mieszaniny gazów i cieczy w rektyfikacyjnych kolumnach półkowych z uwagi, iż gwarantują w nich dużą stabilność termiczną półek rektyfikacyjnych, co jest jednym z podstawowych warunków stabilnej pracy kolumny rektyfikacyjnej. Jest to zwłaszcza istotne w obszarach niskotemperaturowych, gdzie wiele czynników może destabilizować równowagę termiczną. Szersze omówienie samego zagadnienia przewodnictwa cieplnego szerokiej klasy nadprzewodników można znaleźć w opracowaniu C. Uher, Review – Thermal Conductivity of High- $T_c$  Superconductors, *Journal of Superconductivity*, 3(4) (1990) 337–338.

W rozwiązaniu według wynalazku wykorzystanie nadprzewodników jako wypełnienia kolumny rektyfikacyjnej obowiązuje dla wszystkich materiałów tej klasy, ponieważ wszystkie te materiały w swoich obszarach temperaturowych, w których występują w stanie nadprzewodzącym, charakteryzują się niskim przewodnictwem cieplnym.

Rozwiązanie według wynalazku ma szczególne zastosowanie w przypadku separacji takich materiałów jak izotopy helu  $He4$  i  $He3$ , dla których temperatury wrzenia przy ciśnieniu atmosferycznym wynoszą odpowiednio 4.21 K oraz 3.19 K. Wyjątkowe, niskotemperaturowe właściwości mają także izotopy wodoru, których odpowiednie temperatury wrzenia wynoszą: prot  $H$   $t_w = 20,38$  K; deuter  $D$   $t_w = 23,57$  K i tryt  $T$   $t_w = 25,04$  K. Powyższe temperatury wskazują na możliwość niskotemperaturowej separacji tych izotopów w kolumnach rektyfikacyjnych z wykorzystaniem nadprzewodników, dla których przemiany fazowe do stanu normalnego zachodzą powyżej temperatur wskazanych dla tych izotopów. Dotychczas w kolumnach rektyfikacyjnych do separacji powyższych izotopów jako wypełnienie wykorzystywano na przykład spiralno-pryzmatyczne elementy wykonane z drucików ze stali nierdzewnej o średnicy 0.2 mm [I. Alekseev, Ev. Arkhipov, S. Bondarenko, O. Fedorchenko, V. Ganzha, K. Ivshin, P. Kammel, P. Kravtsov, C. Petitjean, V. Trofimov, A. Vasilyev, T. Vasyanina, A. Vorobyov, and M. Vznuzdaev, Cryogenic distillation facility for isotopic purification of protium and deuterium, *Review of Scientific Instruments* 86, 125102 (2015) 86–96]. Materiał ten charakteryzuje się również niskim przewodnictwem cieplnym ( $17 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

W rozwiązaniu według wynalazku znajdują zastosowanie wszystkie nadprzewodniki. I tak, wśród nadprzewodników można wyróżnić niskotemperaturowe nadprzewodniki, gdzie nadprzewodnictwo występuje w temperaturach poniżej 30K i nadprzewodniki o temperaturach krytycznych ( $T_c$ ) powyżej 30K, tak zwane nadprzewodniki wysokotemperaturowe. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe charakteryzują się złożonym składem chemicznym. Ich głównymi składnikami są tlen i miedź, w mniejszych ilościach zawierają bizmut, ołów, tal, rtęć i lantanowce. Związek  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , zwany także jako Y-123 (lub YBCO-123, lub YBCO) ze względu na swój skład stechiometryczny jest jednym z najważniejszych i najpopularniejszych materiałów nadprzewodzących. Jego zaletą jest dość wysoka temperatura fazy przejścia w stan nadprzewodzący (około 91 K), co umożliwi stosowanie go w temperaturach ciekłego azotu. Materiał ten jest wyjątkowym izolatorem cieplnym w temperaturach poniżej 50 K. W związku z powyższym korzystnym, acz nie koniecznym, jest stosowanie go w przedmiotowym wynalazku. Lista nadprzewodników możliwa do zastosowania w przedmiotowym rozwiązaniu ujęta jest w tabeli na fig. 5.

Przedmiot wynalazku został bliżej objaśniony w oparciu o rysunek, na którym fig. 1 przedstawia instalację do separacji mieszaniny, fig. 2 przedstawia porównanie widm spektrometrii mas mieszaniny wyjściowej  $He4/He3$  (koncentracja  $He3$  wynosi 0.1 ppm) z widmem po przejściu przez kolumnę rektyfikacyjną wypełnioną nadprzewodnikiem YBCO-123 (koncentracja  $He3$  wynosi 0.7 ppm), fig. 3 prezentuje obraz nadprzewodnika YBCO-123 w powiększeniu, fig. 4 histogram definiujący uziarnienie nadprzewodnika YBCO-123 w stanie sypkim z uwzględnieniem rozkładu rozmiarów ziaren nadprzewodnika zebranych z elektrody i tych, które tworzą agregaty w przestrzeni czynnej reaktora, a fig. 5 w tabeli zebrane nadprzewodniki możliwe do zastosowania w rozwiązaniu według wynalazku.

Wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej półkowej w pierwszym przykładzie wykonania stanowi nadprzewodnik o nazwie Yttrium barium copper oxide (YBCO-123) i składzie chemicznym  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$  w postaci sypkiej o uziarnieniu w zakresie od 1 do 10  $\mu\text{m}$  i gęstości nasypowej 5.8  $\text{g/cm}^3$  w temperaturze pokojowej (fig. 4 przedstawia histogram uziarnienia nadprzewodnika). Mikrokrystaliny nadprzewodnika pełnią rolę półek rektyfikacyjnych.

Wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej półkowej w drugim przykładzie wykonania różni się od pierwszego tym, iż nadprzewodnik ma postać spieku utworzonego w postaci krążków o wymiarach: średnica 50 mm, wysokość 15 mm. Właściwości nadprzewodnika YBCO-123 wynikają z jego składu chemicznego, rodzaju zanieczyszczeń i zawartości tlenu. Spiek wytworzony został w ten sposób, iż proszki

o wyjściowym składzie  $Y_2O_3$  (99,99%),  $BaCO_3$  (>99%) i  $CuO$  (98%) zostały zmieszane w stosunku stechiometrycznym 1: 2: 3 metodą mielenia na mokro w młynie kulowym przez 24 godziny. W nawiasach podane zostały stopnie czystości materiałów wyjściowych. Uzyskaną mieszaninę o wielkości ziarna do  $10\ \mu m$  kalcynowano w otwartym tyglu z tlenku glinu w temperaturze  $850^\circ C$  przez 12 godzin. Na koniec proszek sprasowano w pastylki w kształcie krążka i spieczono w temperaturze  $980^\circ C$  przez 12 godzin w atmosferze powietrza. Korzystnie spiekanie może być prowadzone w temperaturach w zakresie od  $930^\circ C$  do  $1050^\circ C$ . Szybkość ogrzewania i chłodzenia wynosiła  $5^\circ C/min$ . W procesie produkcji spadek porowatości spieku koreluje ze wzrostem temperatury procesu. Powyżej temperatury  $930^\circ C$  spiek ulega zmniejszeniu na skutek odparowania cieczy. Przy produkcji spieku rezystywność elektryczna zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości tlenu. Warunki temperaturowo-ciśnieniowe realizacji procesu pozwalają zminimalizować niepożądaną fazę  $BaCuO_2$  w YBCO. Proces produkcji prowadzony był przy ciśnieniu poniżej  $68,6\ MPa$ . Odporność spieków wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia formowania. Gęstość objętościową spieku uzyskano na poziomie  $4\ g/cm^3$ .

Sposób separacji cieczy albo gazu w pierwszym przykładzie realizacji według wynalazku polega na tym, iż temperaturę dolnej, osadzonej w zbiorniku 1 mieszaniny wyjściowej, części kolumny rektyfikacyjnej 4 stabilizuje się na poziomie temperatury  $T = 2,18\ K$  przy użyciu wymiennika ciepła 3 z kapilarą zanurzonego w mieszaninie wyjściowej izotopów helu o składzie początkowym na poziomie  $0.1\ ppm\ He^3$  w  $He^4$ . Temperaturę górnej części kolumny rektyfikacyjnej 4 stabilizuje się umiejscowionym nad jej wypełnieniem 4.1 wymiennikiem ciepła 2, którego obieg czynnika chłodzącego zasila się ciekłym helem o temperaturze  $1,5\ K$  schładzanym na zaworze Joule'a-Thomsona 6. Jako wypełnienie 4.1 kolumny rektyfikacyjnej 4 stosuje się nadprzewodnik YBCO-123 w postaci proszkowej. Na potrzeby przedmiotowej realizacji zastosowano kolumnę rektyfikacyjną 4 o średnicy  $35\ mm$  i wysokości  $202\ mm$ , zasypaną wyżej wymienionym nadprzewodnikiem 4.1 na  $85\%$  swojej wysokości. Przepływy reguluje się kontrolą poziomów ciśnień przy użyciu zaworów i pomp. Zawór pierwszy 7.1 wraz z, idąc zgodnie z kierunkiem przepływu, umiejscowioną za nim pompą pierwszą 8.1, wpięty jest w linię łączącą kolumnę rektyfikacyjną 4 ze zbiornikiem odzysku 9.1 helu wzbogaconego. Zawór drugi 7.2 wraz z, idąc zgodnie z kierunkiem przepływu, umiejscowioną za nim pompą 8.2 wpięty jest w linię łączącą zanurzony w mieszaninie wyjściowej wymiennik ciepła 3 z kapilarą i prowadzi do zbiornika odzysku 9.2 helu zubożonego. Kolumna rektyfikacyjna 4 jest chłodzona na górze przez wymiennik ciepła 2, który jest zasilany helem ze zbiornika 5 poprzez zawór Joule'a-Thomsona 6 regulujący jego temperaturę przy pomocy pompy próżniowej 8.4. Wylot pompy 8.4 podłączony jest do zbiornika 12, który służy do odzyskiwania helu z obiegu zaworu Joule'a-Thomsona 6. Pomiaru składu wyjściowej mieszaniny  $He^4/He^3$  oraz wzbogaconej w  $He^3$  na kolumnie rektyfikacyjnej 4 dokonuje się przy użyciu spektrometru masowego 10. W spektrometrze masowym 10 warunki ciśnieniowe ustala się przy użyciu przyłączonej do niego pompy 8.3. Komorę pomiarową spektrometru masowego 10 napęlnia się przy użyciu wbudowanego w instalację zaworu trzeciego 7.3 i zaworu czwartego 7.4. Zbiornik 1 mieszaniny wejściowej umieszcza się na wadze 11, przy użyciu której kontroluje się poziom jego napęlnienia. Proces separacji prowadzono przy ciśnieniu wynoszącym: na zaworze pierwszym 7.1 – poniżej  $50\ hPa$ , na zaworze drugim 7.2 – poniżej  $55\ hPa$ , oraz na spektrometrze masowym 10 oraz zaworach trzecim 7.3 i czwartym 7.4 – na poziomie  $10^{-6}\ hPa$ . Osadzony w zbiorniku 1 mieszaniny wejściowej wymiennik ciepła 3 działa na zasadzie obniżania ciśnienia w instalacji, a tym samym również temperatury, (zagadnienie to porusza wspomniane wyżej polskie zgłoszenie patentowe PL 233586).

W niniejszym przykładzie realizacji wzbogacenie mieszaniny  $He^4/He^3$  prowadzone było na poziomie początkowej koncentracji  $He^3$  w  $He^4$  –  $0.1\ ppm$  (około  $0.1\ ppm$ ). Przewodnictwo cieplne nadprzewodnika YBCO-123 było na poziomie  $0.2\ Wm^{-1}K^{-1}$  (dwa rzędy wielkości niższe od konstantanu). Pozwoliło to na początkowe wzbogacenie separowanej mieszaniny izotopów helu od bardzo niskiego wyjściowego poziomu koncentracji  $He^3$  w  $He^4$  – z obszaru dziesiątych części ppm ( $0.1$ – $0.2\ ppm$ ). Uzyskany wynik przedstawiono na fig. 2. Porównano na nim widmo spektrometrii mas mieszaniny wyjściowej  $He^4/He^3$  (koncentracja  $He^3$  wynosi  $0.1\ ppm$ ) z widmem po teście kolumny rektyfikacyjnej 4 wypełnionej nadprzewodnikiem YBCO-123 (koncentracja  $He^3$  wynosi  $0.7\ ppm$ ). Na potrzeby realizacji niniejszego przykładu nadprzewodnik YBCO został zakupiony w firmie CAN SUPERCONDUCTORS s.r.o. Czech Republic.

Sposób separacji cieczy albo gazu w drugim przykładzie realizacji według wynalazku różni się od sposobu realizacji pierwszego tym, iż nadprzewodnik stanowiący wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej ma postać spieku a parametry prowadzenia procesu separacji są identyczne jak w przykładzie pierwszym.

Zastosowanie nadprzewodnika w postaci spieku ma na celu sprawdzenie, czy usztywniona konfiguracja mikrocząstek YBCO-123 w spiekanych nadprzewodnikach może mieć wpływ na wynik separacji izotopów helu w kolumnie rektyfikacyjnej. Istotnej różnicy nie zaobserwowano.

Sposób separacji cieczy albo gazu w trzecim przykładzie realizacji według wynalazku różni się od sposobu realizacji pierwszego tym, że separacji dokonywano po obniżeniu się poziomu ciekłego helu poniżej dolnej granicy kolumny rektyfikacyjnej co powoduje, że separacji ulega mieszanina He3/He4 w fazie gazowej. Uzyskiwane wyniki były zbliżone do tych przedstawionych na fig. 2.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej półkowej, **znamiennie tym**, że stanowi je nadprzewodnik, którego mikrokrystality pełnią rolę pólek rektyfikacyjnych.
2. Wypełnienie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że ma postać proszku.
3. Wypełnienie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że ma postać spieku.
4. Wypełnienie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że nadprzewodnik stanowi nadprzewodnik o składzie chemicznym  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ .
5. Sposób separacji cieczy albo gazu w instalacji rektyfikacyjnej, w którym temperaturę dolnej oraz górnej części kolumny rektyfikacyjnej półkowej stabilizuje się wymiennikami ciepła, przy czym wymiennik ciepła stabilizujący dolną część kolumny rektyfikacyjnej zanurzony jest w mieszaninie wyjściowej; ciśnienie w instalacji reguluje się przy użyciu układu pomp i zaworów a skład mieszaniny końcowej kontroluje się przy użyciu spektrometru; nadmiar mieszaniny o różnym składzie odprowadza się do zbiorników odzysku, przy czym do jednego z nich odprowadza się mieszaninę z kolumny rektyfikacyjnej o jednym składzie, a do drugiego z nich mieszaninę ze zbiornika z mieszaniną wyjściową, o drugim składzie; **znamiennie tym**, że jako wypełnienie (4.1) kolumny rektyfikacyjnej (4) półkowej stosuje się nadprzewodnik, a proces separacji prowadzi się w temperaturze poniżej temperatury przemiany nadprzewodnika do fazy nadprzewodzącej.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamiennie tym**, że stosuje się nadprzewodnik o składzie chemicznym  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ .
7. Zastosowanie nadprzewodnika w postaci sypkiej albo spieku jako wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej półkowej, w której w stanie nadprzewodzenia pełni rolę pólek rektyfikacyjnych dla separacji mieszanin, spełniających termodynamiczne warunki pracy kolumny rektyfikacyjnej.
8. Zastosowanie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że nadprzewodnik ma skład chemiczny o wzorze  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ .

Rysunki

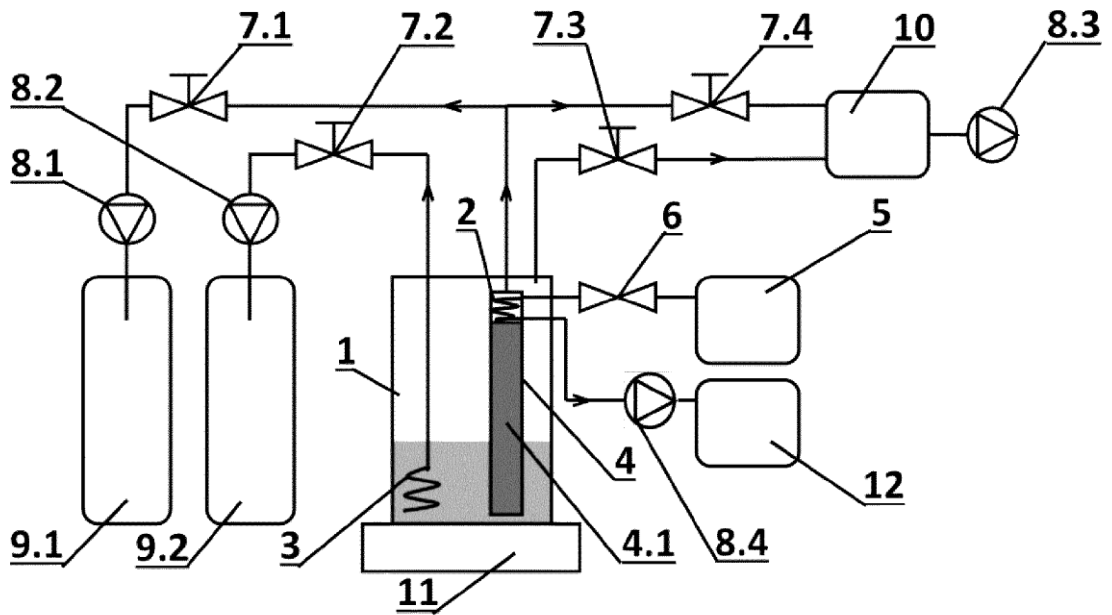


Fig. 1

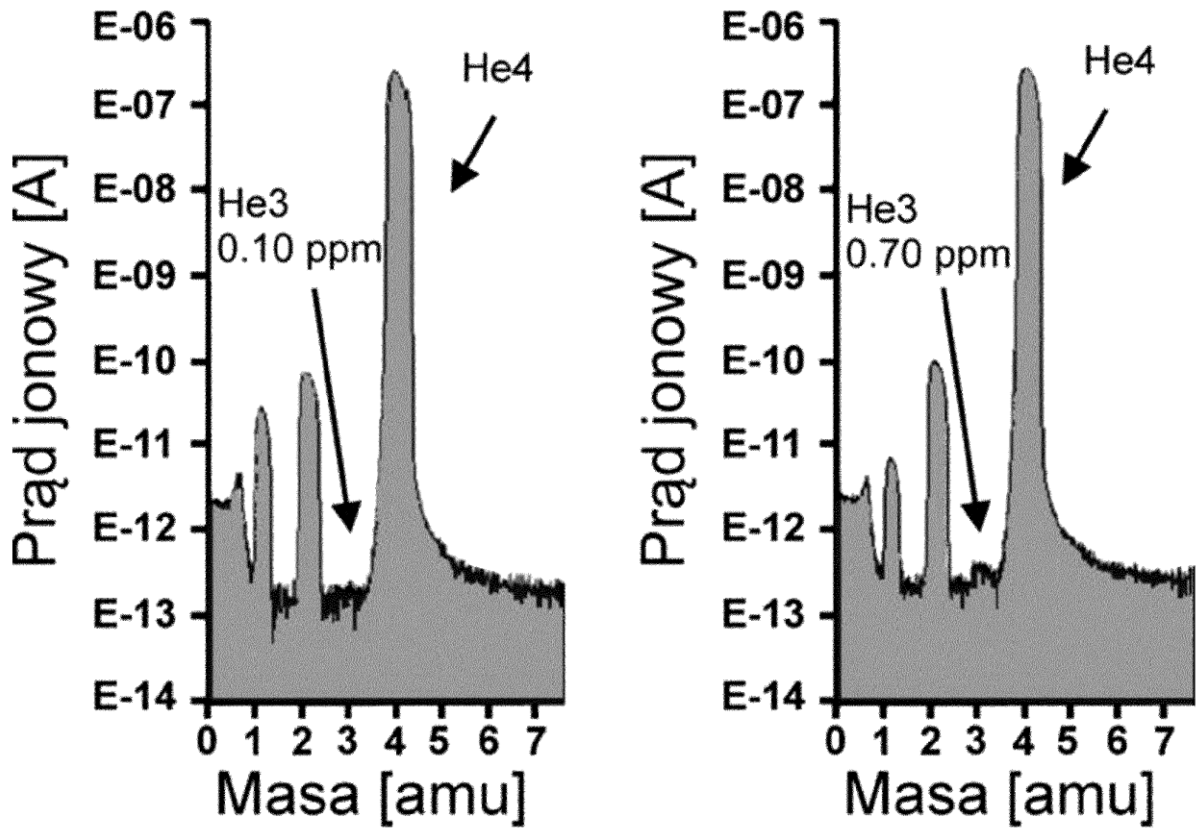
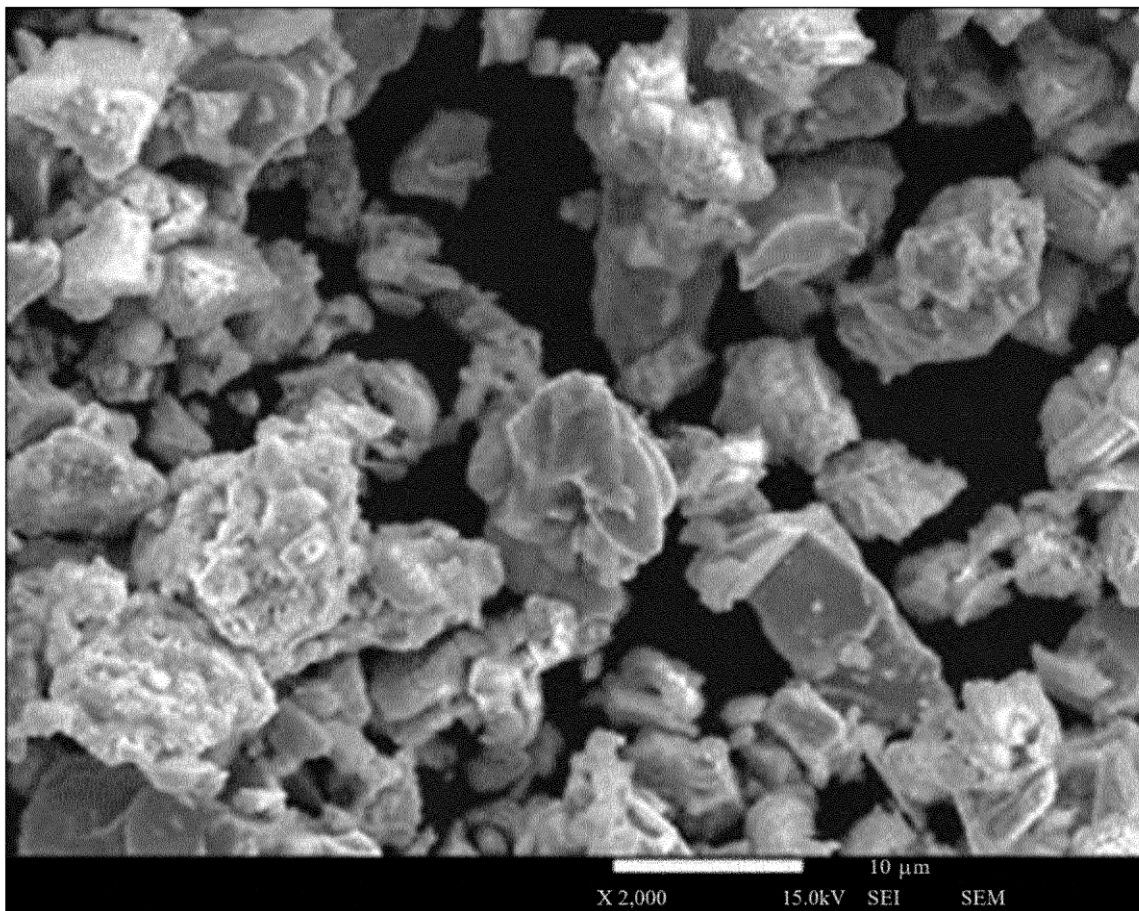


Fig. 2





*Fig. 3*

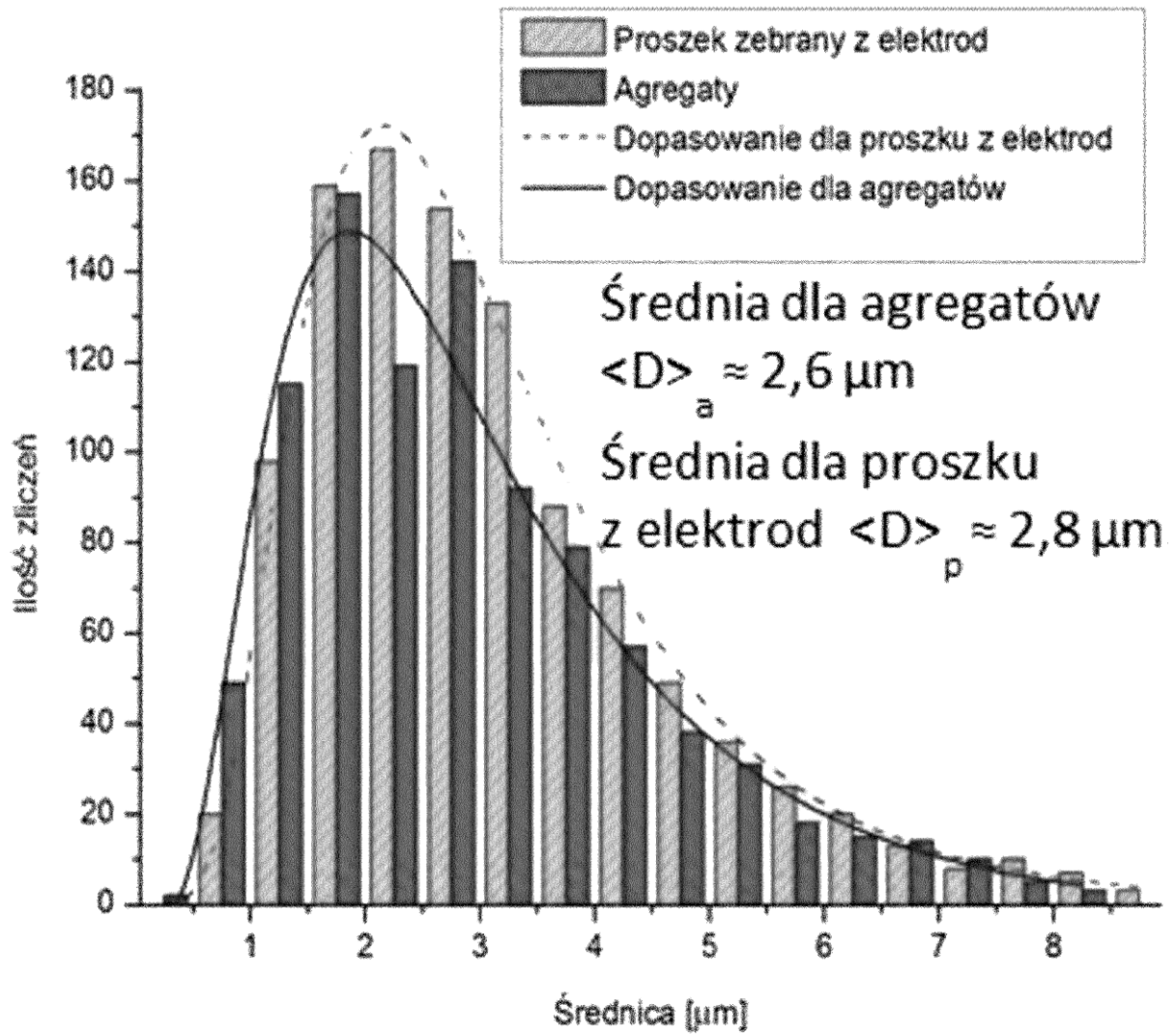


Fig. 4

Nr pozycji	Nazwa	Tc	Przewodność cieplna	
			[W/mK]	
			Do 4K	Do 30K
		[K]		
		[-]		
1	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	Poniżej 90	0,4-0,5	0,3-10
2	La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>	Max 40	0,1	1-3
3	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+4</sub>	85-110 (aczkolwiek niektóre odmiany 7-22K)	0,1-1	0,6
4	La <sub>2-x</sub> M <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> M=Ca, Sr, Ba	40	0,1-1	1-8
5	MBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> M=Y lub inny rzadki pierwiastek	92	0,4-0,5	0,3-10
6	Bi <sub>2</sub> (Ca,Sr) <sub>n+1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+4</sub>	115	0,1	0,55
7	Tl <sub>2</sub> (Ca,Ba) <sub>n+1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+4</sub>	106-125	0,1	1-1,2
8	Ba(Pb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	13	Brak danych	Brak danych
9	Ba <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> BiO <sub>3</sub>	Ok. 30 (odmiany 25,2- 27,5K)	0,01	1
10	GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	90	2 (W/cmK)	1,5 (W/mK)
11	SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Powyżej 90	0,01	Brak danych
12	HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ,	Prawdopodobnie powyżej 77K	Ok 1	Brak danych
13	EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	Prawdopodobnie powyżej 77K	5 (mW/cmK)	45 (mW/cmK)
14	EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9-δ</sub>	Prawdopodobnie powyżej 77K	Brak danych	Brak danych
15	Bi <sub>1,4</sub> Pb <sub>0,6</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub> ,	110	Brak danych	0,6-1
16	Bi <sub>2</sub> (Ca <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub> ,	75-115K	Brak danych	Brak danych
17	Tl <sub>m</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2(n+1)+m</sub>	125	0,1	1-1,2
18	NbIr <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	7,2	Brak danych	Brak danych
19	TaIr <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	5,2	Brak danych	Brak danych

Fig. 5