

# Zur Kaskadentheorie der Trennung polynärer Isotopengemische

ALFRED NARTEN

Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory \*, Oak Ridge, Tennessee

(Z. Naturforsch. **20 a**, 663—666 [1965]; eingegangen am 14. Februar 1965)

The theory of isotope separation in cascades is extended to polynary mixtures. Conditions for minimum reflux (maximum production) are derived. For square cascades, the general solution of the differential equations is indicated; a special solution is given for the important case of large reflux ratio. The enrichment of middle components in ternary mixtures is discussed, it is shown to be impractical in a single square cascade.

## Einzeltrenneffekt und Trennelement

In einem Gemisch aus  $n$  Komponenten ist der Einzeltrenneffekt einer hervorgehobenen Spezies  $k$  gegenüber einer beliebigen Bezugskomponente  $j$  definiert durch den Trennfaktor

$$\alpha_k = \frac{N_k/N_j}{N'_k/N'_j} > 1. \quad (1)$$

$N$  und  $N'$  sind die relativen Konzentrationen zweier Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Begriffe Phase und Gleichgewicht seien so umfassend definiert, daß verschiedenartige Trenneffekte, wie Dampfdruckunterschiede, Unterschiede in der Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen, Diffusionseffekte etc., in die Betrachtung einbezogen sind<sup>1</sup>. In Gemischen isotoner Verbindungen ist der Trennfaktor  $\alpha_k$  in den meisten Fällen von 1 nur wenig verschieden, so daß es vorteilhaft ist, mit dem Trennparameter  $\varepsilon_k$  zu rechnen,

$$\alpha_k - 1 = \varepsilon_k \ll 1. \quad (2)$$

Es ist für das Folgende zweckmäßig, ein Trennelement (Abb. 1) zu definieren; die Phasenströme  $L$  und  $l$  seien nach Durchströmen dieses Trenn-

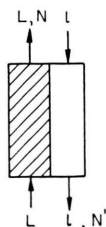


Abb. 1. Trennelement.

elementes im Gleichgewicht (1). Ein solches Trennelement kann eine diskrete Einheit sein, wie z. B. eine konvektionslose Zentrifuge; es kann auch eine fiktive Einheit sein, wie die Trennstufenhöhe (HETP) einer Gegenstromkolonne.

## Trennkaskaden

Zur effektiven Trennung von Isotopengemischen ist es notwendig, einzelne Trennelemente so zu kombinieren, daß der Einzeleffekt vervielfältigt wird<sup>2</sup>. Eine beliebige Anordnung von Trennelementen zu einer Trennkaskade ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

Die Verteilung der  $n$  Gemischkomponenten entlang der  $z$ -Koordinate einer Trennkaskade wird in üblicher Weise<sup>3</sup> aus Stoffbilanz- und Gleichgewichtsbetrachtungen abgeleitet. Für den stationären Zustand erhält man ein System von  $(n-1)$  Differentialgleichungen von der Form

$$\frac{dN_k}{d\varepsilon_k s} = N_k \left(1 - \sum_i K_i N_i\right) - \psi_k (N_p^P - N_k). \quad (3)$$

Bei der Ableitung von (3) wurden die Werte für den Durchsatz  $L$  und die Entnahme  $P$  so gewählt, daß die hervorgehobene Komponente  $k$  hinsichtlich der Bezugsspezies  $j$  in der positiven  $z$ -Richtung angereichert wird (Abb. 2).  $s$  ist die Anzahl Trennelemente (Trennstufen) entlang der  $z$ -Koordinate der Kaskade;  $\psi_k = P/L \varepsilon_k$  ist der Entnahmeparameter, welcher die Verteilung der  $k$ -ten Komponente entlang der Kaskade bestimmt;  $K_i = \varepsilon_i/\varepsilon_k$  sind die auf das betrachtete Komponentenpaar  $k$  und  $j$  nor-

\* Research sponsored by the U.S. Atomic Energy Commission under contract with the Union Carbide Corporation.

<sup>1</sup> H. LONDON, Separation of Isotopes, George Newnes Ltd., London 1961, p. 9.

<sup>2</sup> W. KUHN, Dechema-Monographien, Bd. 21 [1952], p. 238 bis 257.

<sup>3</sup> K. COHEN, The Theory of Isotope Separation, National Nuclear Energy Series, III-1B, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York 1951.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

malisierten Trennparameter der übrigen Gemischkomponenten. Im Falle von Isotopengemischen sind die  $K_i$  kleine ganze Zahlen.

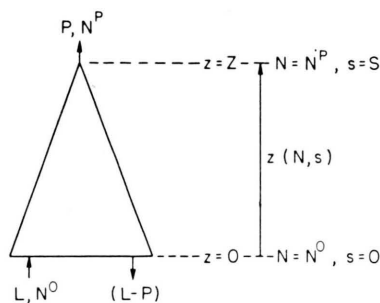


Abb. 2. Trennkaskade.

Die rechte Seite von (3) und somit  $dN_k/d\varepsilon_k s$  nimmt mit wachsendem  $N_k$  zu.  $dN_k/d\varepsilon_k s$  nimmt den kleinsten Wert an der Basis der Kaskade an ( $z=0$  in Abb. 2). Der maximal mögliche Transport wird realisiert, wenn

$$\left. \frac{dN_k}{d\varepsilon_k s} \right|_{z=0} = 0. \quad (4)$$

Aus (3) und (4) ergibt sich für die maximale Entnahme an Komponente  $k$  am Kopf der Kaskade ( $z=Z, s=S$  in Abb. 2)

$$P < \frac{L^0 N_k^0 \varepsilon_k (1 - \sum_i K_i N_i^0)}{(N_k^P - N_k^0)}. \quad (5)$$

Gl. (5) gibt die maximale Entnahme  $P$  für eine beliebige Kaskade als Funktion der Trennparameter, des Durchsatzes  $L^0$  an der Basis der Kaskade, der Entnahmekonzentration  $N_k^P$  der  $k$ -ten Komponente am Kopf der Kaskade und der Ausgangskonzentrationen  $N^0$  aller Komponenten an.

Zur Kenntnis der Verteilung der  $n$  Komponenten eines Isotopengemisches entlang der  $z$ -Achse (Abb. 2) einer Trennkaskade ist es notwendig, das System (3) zu integrieren. Dies ist in allgemeiner Form nicht möglich, da der Durchsatz  $L$  als Funktion der  $z$ -Koordinate von der Form der jeweiligen Kaskade in empfindlicher Weise abhängt.

Lösungsmethoden des Systems (3) für verschiedene, praktisch interessante, gestaffelte Kaskaden sind für den polynären Fall beschrieben worden<sup>4</sup>.

### Kaskaden mit konstantem Durchsatz (Gegenstromkolonnen)

Das Problem der polynären Isotopentrennung in Kaskaden mit konstantem Durchsatz (square cascades) ist bislang nur für die Sonderfälle  $P=0$ <sup>5</sup> und  $n=2$ <sup>3</sup> gelöst worden. Eine solche Kaskade, als deren praktisch wichtigster Fall sämtliche Gegenstromkolonnen zu nennen sind, ist in Abb. 3 schematisch dargestellt.

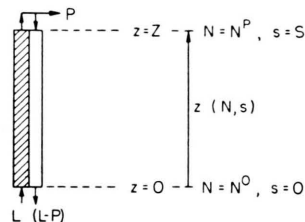


Abb. 3. Trennkaskade mit konstantem Durchsatz  $L$  (square cascade).

Ein einfacher, praktisch wichtiger Weg zur Integration des Systems (3) liegt in der Einführung eines mittleren Trennparameters  $\bar{\varepsilon}$

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{\varepsilon_k - \sum_i \varepsilon_i N_i}{(1 - N_k)}. \quad (6)$$

Einsetzen von (6) in (3) führt das System von  $(n-1)$  Differentialgleichungen über in  $(n-1)$  unabhängige Gleichungen formal binären Types:

$$\frac{dN_k}{d\varepsilon_k s} = N_k (1 - N_k) - \bar{\psi}_k (N_k^P - N_k) \quad (7)$$

mit  $\bar{\psi}_k = P/L \bar{\varepsilon}_k$ . In vielen praktisch interessierenden Fällen ( $\varepsilon s$  nicht zu groß) können die Komponenten  $k$  und  $j$  so gewählt werden, daß der mittlere Trennparameter längs der Kaskade konstant ist. Integration ergibt dann<sup>3</sup>:

$$s \bar{\varepsilon} = 2/\Delta(\bar{\psi}_k) \cdot \tanh^{-1} \frac{(N_k - N_k^0) \Delta(\bar{\psi}_k)}{(N_k + N_k^0)(1 + \bar{\psi}_k) - 2 N_k N_k^0 - 2 N_k^P \bar{\psi}_k} \quad (8)$$

mit  $\Delta(\bar{\psi}_k) = [1 + 2 \bar{\psi}_k (1 - 2 N_k^P) + \bar{\psi}_k^2]^{1/2}$ .

Das System (3) ist nichtlinear und nichthomogen; Substitution von  $N_i = x_i/x_v$  mit  $x_v' = \sum_i K_i x_i$  führt zu dem linearen System

$$x_k' = (1 + \psi_k) x_k - \psi_k N_k^P x_v, \quad x_v' = \sum_i K_i x_i, \quad (3a)$$

dessen allgemeine Lösung nach Rücksubstitution ist:

$$\frac{N_k^P}{N_k} = \frac{\sum_i (1 + \psi_k + \lambda_i) C_{ki} \exp(\lambda_i \varepsilon_k s)}{\psi_k \sum_i C_{ki} \exp(\lambda_i \varepsilon_k s)} \quad (9)$$

<sup>4</sup> A. DE LA GARZA, G. A. GARRET u. J. E. MURPHY, Chem. Eng. Sci. **15**, 188 [1961].

<sup>5</sup> W. KUHN, Helv. Chim. Acta **29**, 329 [1946].

Die Konstanten  $C_{ki}$  sind durch das System (3 a) und die Randbedingung  $s=0$ ,  $N=N^0$  bestimmt;  $\lambda_i$  sind die Wurzeln des charakteristischen Polynoms

$$\begin{vmatrix} [(1+\psi_1)-\lambda] & 0 & \cdots & 0 & -\psi_1 N_1^P \\ 0 & [(1+\psi_2)-\lambda] & \cdots & 0 & -\psi_2 N_2^P \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & [(1+\psi_n)-\lambda] & -\psi_n N_n^P \\ K_1 & K_2 & \cdots & K_n & -\lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Die numerische Auswertung der allgemeinen Lösung (9) des Problems (3) ist so umständlich, daß es in den meisten praktischen Fällen zweckmäßiger sein dürfte, das Differentialgleichungssystem (3) direkt mit Hilfe elektronischer Rechenanlagen iterativ zu lösen. Das System (9) von  $(n-1)$  transen-

denten Gleichungen ist jedoch von Bedeutung zur Gewinnung handlicherer Ausdrücke mit beschränkter Geltung.

Für den Fall  $\psi_i \ll 1$  sind z. B. alle  $\lambda_i$  reell, und (9) nimmt die einfache Form

$$\varepsilon_k s [1 + \psi_k (N_j^P - N_k^P)] = \ln \frac{N_k/N_j}{N_k^0/N_j^0}, \quad \psi_k \ll 1 \quad (10)$$

an. Die Verteilung der  $n$  Komponenten entlang der Kolonne läßt sich explizit als Funktion der Entnahmeparameter, der Ausgangs- und Endkonzentrationen angeben:

$$N_k = N_k^0 \left\{ \sum_i N_i^0 \exp[s \varepsilon_k (K_i - 1 + \psi_k (N_k^P - N_i^P))] \right\}^{-1}, \quad \psi_k \ll 1. \quad (10 a)$$

Für  $\psi=0$  und  $N=N^P$  gehen (10) und (10 a) in die bekannten einfachen Beziehungen<sup>6</sup> über.

### Anreicherung von Mittelkomponenten

Die Anreicherung mittlerer Komponenten polynärer Isotopengemische zählt zu den schwierigsten Trennproblemen überhaupt. Als Beispiele seien  $^{17}\text{O}$ ,  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{33}\text{S}$  in den natürlich vorkommenden Gemischen, sowie  $^{236}\text{U}$  in technisch anfallenden Reaktorbrandelementen genannt.

Die Sauerstoff-17-Anreicherung als typisches Mittelkomponentenproblem ist für den Fall der Wasserddestillation<sup>7</sup> und der Thermodiffusion<sup>8</sup> von Sauerstoffgas diskutiert worden. Gl. (5) zeigt, daß zur Erzielung nennenswerter  $^{17}\text{O}$ -Anreicherungen die Bedingung  $\psi(^{17}\text{O}) = P/L \varepsilon(^{17}\text{O}) \ll 1$  notwendig ist. In Abb. 4 ist  $N^P(^{17}\text{O})$ , die Sauerstoff-17-Konzentration am Kopf einer beliebigen Gegenstromkolonne (Abb. 3) als Funktion des Entnahmeparameters  $\psi(^{17}\text{O})$  für verschiedene Kolonnenlängen  $S \varepsilon(^{17}\text{O})$  nach Gl. (10) aufgetragen ( $N=N^P$ ). Die Konzentrationen an der Basis der Kaskade sind die des natürlichen Isotopengemisches:

$$99,759\% \text{ } ^{16}\text{O}, \quad 0,037\% \text{ } ^{17}\text{O}, \quad 0,204\% \text{ } ^{18}\text{O}.$$

Wie Abb. 4 zeigt, ist die Anreicherung von  $^{17}\text{O}$  in einer Gegenstromkolonne mit Entnahme am Kopf der Kaskade praktisch auf Konzentrationen von weniger als 1% beschränkt. Grundsätzlich sind höhere  $^{17}\text{O}$ -Konzentrationen auch bei dieser Betriebsweise erzielbar, aber für Kolonnenlängen  $\varepsilon S > 4$  ist ent-

weder die Menge an erzeugtem  $^{17}\text{O}$  praktisch Null oder die Einstellzeit der Kolonne ist für praktische Zwecke zu groß.

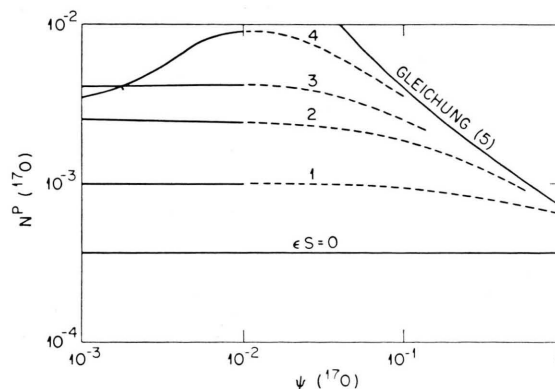


Abb. 4. Anreicherung von Sauerstoff-17 aus dem natürlichen Isotopengemisch in einer Gegenstromkolonne (square cascade) als Funktion des Entnahmeparameters  $\psi(^{17}\text{O}) = P/L \varepsilon(^{17}\text{O})$  für verschiedene Kolonnenlängen  $\varepsilon(^{17}\text{O})S$ . (Die gestrichelten Kurventeile wurden von der Operations Analysis Division, ORGDP, durch numerische Integration des Systems (3) gewonnen.)

Um höhere Konzentrationen an Sauerstoff-17 in Millimolmengen zu erzielen, ist es notwendig, Kaskaden aus mehr als einer Kolonne heranzuziehen. Zur Produktion von hochangereichertem  $^{17}\text{O}$  ist es sogar erforderlich, Kaskaden aus verschiedenen Trennelementen zu kombinieren. Zur Voranreiche-

<sup>6</sup> Vgl. W. KUHN<sup>5</sup>.

<sup>7</sup> M. THUERKAUF, A. NARTEN u. W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* **43**, 989 [1960].

<sup>8</sup> K. CLUSIUS u. K. SCHLEICH, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1702[1962].

nung auf 2–4%  $^{17}\text{O}$  kann eine gestaffelte Wasserddestillationskaskade dienen, deren Produkt elektrolysiert und als Sauerstoffgas einer Thermoeffusionskaskade zur Hochanreicherung zugeföhrt wird.

Eine solche kombinierte Trennkaskade zur Produktion von Millimolmengen an 50-proz. Sauer-

stoff-17 ist seit 1961 im Oak Ridge National Laboratory in Betrieb <sup>9</sup>.

I am indebted to GORDON CZJZEK of Metals and Ceramics Division, ORNL, for stimulating discussions, and to EDWARD VON HALLE of Operations Analysis Division, ORGDP, for his constructive criticism.

<sup>9</sup> A. NARTEN u. J. S. DRURY, in Vorbereitung.

## Messungen der Argon-Diffusion in KCl und KBr

(Edelgasdiffusion in Festkörnern 22)

A. H. K. RICHTER und K. E. ZIMEN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin

(Z. Naturforsch. **20 a**, 666–672 [1965]; eingegangen am 2. Februar 1965)

Die Diffusion von radioaktivem Argon wurde in reinen und dotierten Einkristallen von KCl und KBr sowie in gepreßten Tabletten von KCl im Temperaturbereich von 300–700 °C gemessen. Als Aktivierungsenergien wurden gefunden:

unterhalb 400 °C	2,4 eV (55 kcal/mol) für KCl und 1,5 eV (36 kcal/mol) für KBr,
oberhalb 400 °C	0,6 eV (14 kcal/mol) für KCl und 0,4 eV (8 kcal/mol) für KBr.

Die Gasabgabe erfolgt unterhalb 400 °C in den ersten 40–80 Minuten verzögert. Mit  $\text{SrCl}_2$  bzw.  $\text{K}_2\text{S}$  dotierte KCl-Kristalle unterscheiden sich im Diffusionsverhalten nicht von KCl-Einkristallen. In den KCl-Tabletten beeinflussen geschlossene Poren die Edelgasabgabe.

Untersuchungen der Edelgasabgabe aus Festkörpern haben praktische Bedeutung für Kernbrennstoffe und allgemeines Interesse für die Erfassung der Struktur und Reaktivität von Festkörpern (ZIMEN <sup>1</sup>). Das Diffusionsverhalten von Argon in K-Salzen interessiert einmal als Modellverhalten für Kernbrennstoffe ähnlicher Struktur (FELIX, SCHMELING und ZIMEN <sup>2</sup>) sowie im Zusammenhang mit geologischen Altersbestimmungen zwecks Berücksichtigung der Diffusionsverluste (GENTNER et al. <sup>3, 4</sup>). Die vorliegende Arbeit schließt sich an die Untersuchung des Systems KF (MUNDT, RICHTER <sup>5</sup>) an.

### 1. Experimentelles

Die meisten Messungen wurden mit einer kontinuierlich arbeitenden Zirkulationsapparatur nach Abb. 1 durchgeführt. Das Durchflußzählrohr hatte eine Massenbelegung von 25–35 mg/cm<sup>2</sup> und ein empfindliches Volumen von 70 ml (Volumen des ganzen Gaskreis-

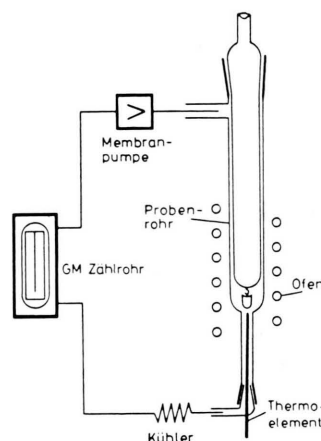


Abb. 1. Schema der kontinuierlich arbeitenden Apparatur mit zirkulierendem Gasstrom.

laufs ca. 300 ml). Die Membranpumpe (55 Watt) verteilte eine plötzlich eingebrachte Aktivität im Kreislaufsystem in etwa 2 min. Eingebrachte KCl-Einkristalle

<sup>1</sup> K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technol. Göteborg, No. 175 [1956].

<sup>2</sup> F. FELIX, P. SCHMELING u. K. E. ZIMEN, EUR. 259.d, 1963, p. 13.

<sup>3</sup> W. GENTNER u. W. KLEY, Z. Naturforsch. **10 a**, 832 [1955].

<sup>4</sup> H. FECHTIG, W. GENTNER u. S. KALBITZER, Geochim. Cosmochim. Acta **25**, 297 [1961].

<sup>5</sup> H. P. MUNDT u. A. H. K. RICHTER, Z. Naturforsch. **20 a**, 267 [1965].