

Die physikalischen Grundlagen der Uran²³⁵-Anreicherung nach dem Trenndüsenverfahren

Die Wirkung des leichten Zusatzgases

E. W. BECKER, W. BIER, W. EHRFELD und G. EISENBEISS

Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 26 a, 1377—1384 [1971]; eingegangen am 14. Juli 1971)

The separation nozzle process for enrichment of U²³⁵ is based on the mass-dependent centrifugal force generated in a curved flow of a UF₆/He or UF₆/H₂ mixture. It is shown that the experimentally determined separation effects can exceed those calculated for equilibrium separation in a stream flowing with an infinite velocity. A numerical analysis of the ternary diffusion process indicates that the separation of the UF₆ isotopes is improved by the fact that the added light gas prevents the UF₆ from concentrating rapidly at the boundary of the centrifugal field.

1. Einleitung

Für die Anreicherung des als Kernbrennstoff verwendeten leichten Uranisotops U²³⁵ kommt, neben dem Diffusions- und dem Zentrifugenverfahren, das im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelte Trenndüsenverfahren¹ in Frage. Das Prinzip der heute verwendeten Trenndüsenanordnung geht aus Abb. 1 hervor: Ein Gemisch aus Uranhexafluorid und einem leichten Zusatzgas strömt auf Grund eines Druckgefälles durch eine schlitzförmige Düse mit gekrümmten Wänden. Am Ende der Umlenkung wird der Gasstrahl durch einen Abschäler in zwei Fraktionen zerlegt, die getrennt abgesaugt werden. In der nahe der Umlenkung strömenden Fraktion findet man das schwere Uran-Isotop, in der anderen das leichte angereichert. Der elementare Trenneffekt ist unter den für die Praxis optimalen Betriebsbedingungen etwa 4-mal größer als beim Diffusionsverfahren.

Als Hauptursache der Trennung kann die massenabhängige Zentrifugalkraft, d. h. die Druckdiffusion in dem durch die Zentrifugalkraft aufgebauten Druckgefälle angesehen werden. Eine positive Wirkung des leichten Zusatzgases ist dabei auf Grund der höheren Strömungsgeschwindigkeit zu erwarten, die das Gemisch im Vergleich zum reinen UF₆ erreicht.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. W. BECKER, Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe, Postfach 3640.

¹ E. W. BECKER, K. BIER, W. BIER, R. SCHÜTTE u. D. SEIDEL, Angew. Chemie, Intern. Edition 6, 507 [1967]. Diese Arbeit enthält eine Zusammenstellung der früheren Veröffentlichungen über das Trenndüsenverfahren.

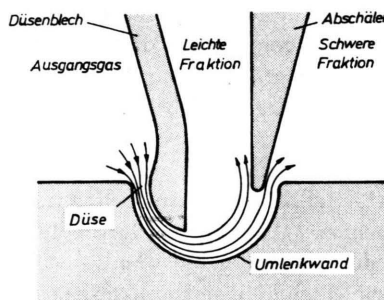


Abb. 1. Schnitt durch eine schlitzförmige Trenndüse mit schematischer Darstellung der Stromlinien.

Für die technische Anwendung muß der Elementareffekt, wie bei den anderen Verfahren zur Uran²³⁵-Anreicherung, durch Hintereinanderschalten von Trennstufen in einer Trennkaskade vervielfacht werden. Der Materialdurchsatz einer Stufe läßt sich dabei durch Parallelschalten von Trenndüsenelementen auf jeden gewünschten Wert einstellen.

Mit einer 10-stufigen Pilot-Anlage konnte nachgewiesen werden, daß Trenndüsenkaskaden inhärent stabil arbeiten². Die mit dem Bau größerer Trenndüsenanlagen zusammenhängenden Fragen werden z. Zt. an einer technischen Trenndüsenstufe studiert, die bei Vollast etwa 1/3 der Trennarbeitsleistung der größten amerikanischen Diffusionsstufen haben wird³. Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen haben gezeigt, daß beim Trenndüsenverfahren mit verhältnis-

² E. W. BECKER, G. FREY, R. SCHÜTTE u. D. SEIDEL, Atomwirtschaft 13, 359 [1968].

³ E. W. BECKER, W. BIER, W. EHRFELD, G. EISENBEISS, G. FREY, H. GEPPERT, P. HAPPE, G. HEESCHEN, R. LÜCKE, D. PLESCH, K. SCHUBERT, R. SCHÜTTE, D. SEIDEL, U. SIEBER, H. VÖLCKER u. F. WEIS, Vortrag auf der 4. Internat. Konferenz der UN über die friedliche Nutzung der Kernenergie, Genf 1971, paper 383.



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.

mäßig niedrigen Investierungs- und Wartungskosten gerechnet werden kann, während der spezifische Energieverbrauch im jetzigen Entwicklungsstadium noch um etwa den Faktor 1,7 über dem des Diffusionsverfahrens liegt.

Für die weitere Verbesserung des Verfahrens ist eine möglichst genaue Kenntnis der physikalischen Vorgänge in der Trenndüse erwünscht. Für Trenndüsen-systeme, bei denen ein reines Isotopengemisch an einer gekrümmten Wand entlangströmt, wurde von ZIGAN⁴ der räumliche Verlauf der Entmischung im Fall einer idealen, isentrop verlaufenden Expansion unter Vernachlässigung der Konzentrationsdiffusion berechnet. Zur Erfassung der in der vorliegenden Arbeit interessierenden Effekte muß jedoch, neben der Konzentrationsdiffusion, der räumliche Verlauf der Entmischung von UF₆ und leichtem Zusatzgas berücksichtigt werden. Da eine geschlossene theoretische Darstellung der im Übergangsgebiet von gasdynamischer und molekularer Strömungsform verlaufenden Trennung mit den heute bekannten Mitteln nicht möglich ist, wurden Rechnungen unter vereinfachenden Annahmen durchgeführt. Durch Vergleich der Rechenergebnisse mit den Ergebnissen von Experimenten können charakteristische Züge des Trenneffekts gedeutet werden. Es zeigt sich, daß die günstige Wirkung des leichten Zusatzgases mit der Erhöhung der Strahlggeschwindigkeit allein nicht erklärt werden kann. Ein zusätzlicher positiver Effekt kommt dadurch zustande, daß das Zusatzgas die Einstellung der barometrischen Dichteverteilung des UF₆ verzögert.

2. Darstellung der Trennfaktoren durch die partiellen Abschälverhältnisse

Wie in früheren Arbeiten wird die Entmischung von UF₆ und leichtem Zusatzgas durch den Gemisch-trennfaktor

$$A_G = \frac{N_K(1-N_M)}{N_M(1-N_K)} \quad (1)$$

(N_M , N_K = Molenbruch des UF₆ in der leichten bzw. schweren Fraktion) und die Entmischung der Uranisotope durch den Isotopentrennfaktor

$$A_I = \frac{n_M(1-n_K)}{n_K(1-n_M)} \quad (2)$$

beschrieben (n_M , n_K = Molenbruch des U²³⁵F₆ im UF₆ der leichten bzw. schweren Fraktion). Da die Abweichungen der Trennfaktoren von 1 interessieren, wird im allgemeinen an Stelle von (1) $\ln A_G$ und an Stelle von (2)

$$\ln A_I \approx A_I - 1 \equiv \varepsilon_A \quad (3)$$

benutzt. ε_A wird als Elementareffekt der Isotopentrennung bezeichnet.

Zur Charakterisierung der Trennleistung benötigt man ferner, neben dem Gemischstrom L , das Uranabschälverhältnis

$$\vartheta_U = \frac{\text{Uranstrom in der leichten Fraktion}}{\text{Uranstrom im Ausgangsgas}} \quad (4)$$

ϑ_U läßt sich, z. B. durch Verschieben des Abschälers, in weiten Grenzen kontinuierlich verändern. Beim Betrieb des Trennelements in einer Kaskade muß das Uranabschälverhältnis jedoch auf einen bestimmten Wert eingestellt werden, der sich aus der Kaskadenschaltung auf Grund der „Nichtvermischungsbedingung“ ergibt⁵. In den früheren Arbeiten¹ wurde gezeigt, daß beim Trenndüsenverfahren voraussichtlich eine Schaltung mit $\vartheta_U = 1/3$ wirtschaftlich optimal sein wird. Daher ist in der vorliegenden Arbeit ein großer Teil der experimentellen und theoretischen Ergebnisse für diesen Wert von ϑ_U angegeben.

Neben dem Uranabschälverhältnis werden die analog zu (4) gebildeten Größen

ϑ_L und ϑ_S = Abschälverhältnisse des leichten bzw. schweren Uranisotops

und ϑ_Z und ϑ_G = Abschälverhältnisse des leichten Zusatzgases bzw. des Gemisches

benutzt. Mit den Abschälverhältnissen der Isotope läßt sich der Elementareffekt (3) auch in der Form schreiben

$$\varepsilon_A = (\vartheta_L - \vartheta_S) / \vartheta_S(1 - \vartheta_L), \quad (5)$$

während sich für den Gemischtrennfaktor (1) mit den Abschälverhältnissen der Gemischkomponenten ergibt:

$$A_G = \vartheta_Z(1 - \vartheta_U) / \vartheta_U(1 - \vartheta_Z). \quad (6)$$

Aus der Definition der Abschälverhältnisse folgt, daß sie durch radiale Integration aus den Teilchendichten ν und der azimuthalen Geschwindigkeit v gemäß

$$\vartheta = \frac{\int_0^r \nu v dr}{\int_0^R \nu v dr} \quad (7)$$

⁴ F. ZIGAN, Z. Naturforsch. **17 a**, 772 [1962].

⁵ K. COHEN, Theory of Isotope Separation as Applied to the Large Scale Production of U²³⁵, McGraw-Hill, New York 1951.

berechnet werden können. Dabei bezeichnet R den Krümmungsradius der Umlenk wand und r den Abstand der Abschälerschneide vom Krümmungsmittelpunkt der Wand.

3. Obere Grenze der Gleichgewichts-Entmischung

Zunächst soll gezeigt werden, daß Strömungen, in denen sich Druckdiffusion und Konzentrationsdiffusion kompensieren (Gleichgewichts-Entmischung), bei steigender Strömungsgeschwindigkeit endliche Grenzwerte der Entmischung erreichen, und daß diese Grenzwerte im Fall der Isotopentrennung von den experimentell gefundenen Trenneffekten unter bestimmten Bedingungen erheblich übertroffen werden.

Zur Vereinfachung der Rechnung wird zunächst eine ideale Zentrifugenströmung angenommen, bei der die Winkelgeschwindigkeit ω und die Gastemperatur T räumlich konstant sind. Im Gleichgewicht gilt dann für die Teilchendichte jeder Komponente die aus der Radialkomponente der Euler-Gleichung durch Integration folgende Beziehung

$$\nu = \text{const} \exp \left\{ \frac{m \omega^2 r^2}{2 k T} \right\} \quad (8)$$

(m = Molekelmasse, ω = Winkelgeschwindigkeit, k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur).

Da hier nur die obere Grenze der Entmischung interessiert, kann bei der Kombination von (7) und (8) im gesamten Bereich der Strömung

$$m \omega^2 r^2 \gg 2 k T \quad (9)$$

gesetzt werden. Dadurch ergibt sich

$$\vartheta = \exp \left\{ - \frac{m \omega^2}{2 k T} (R^2 - r^2) \right\}. \quad (10)$$

Durch Einsetzen der Molekelmassen m_L und m_S des leichten bzw. schweren UF_6 -Isotops sowie der mittleren Molekelmasse m_U des UF_6 in Gl. (10) folgt:

$$\vartheta_L = \vartheta_U^{m_L/m_U}; \quad \vartheta_S = \vartheta_U^{m_S/m_U}$$

und damit nach (5)

$$\varepsilon_A = \frac{(\vartheta_U^{-(m_S - m_L)/m_U} - 1)}{(1 - \vartheta_U^{m_L/m_U})} \quad (11)$$

Wegen $(m_S - m_L) \ll m_U$ kann an Stelle von (11) auch geschrieben werden

$$\varepsilon_A \approx \frac{m_S - m_L}{m_U} \frac{|\ln \vartheta_U|}{1 - \vartheta_U} = 0,00852 \frac{|\ln \vartheta_U|}{1 - \vartheta_U}. \quad (12)$$

Man bemerkt, daß die unter der Voraussetzung (9) gewonnenen Beziehungen (11) bzw. (12) die Gas-

geschwindigkeit nicht enthalten. Das bedeutet, daß die Gleichgewichts-Entmischung der Isotope für vorgegebenes Uranabschälverhältnis ϑ_U bei Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit eine durch (11) gegebene obere Grenze erreicht.

Eine entsprechende Untersuchung für den isothermen Potentialwirbel ($v \sim 1/r$) führt ebenfalls zu Gl. (11). Durch numerische Rechnungen konnte nachgewiesen werden, daß auch für andere physikalisch sinnvolle radiale Geschwindigkeitsverteilungen Gl. (11) die obere Grenze der Gleichgewichts-Entmischung der Isotope angibt und daß diese Grenze auch bei Annahme plausibler räumlicher Temperaturvariationen gilt⁶. Außerdem läßt sich zeigen, daß der Anstieg von ε_A mit der Gasgeschwindigkeit monoton erfolgt, d. h. daß es keine Zwischenbereiche der Geschwindigkeit gibt, in denen die Grenze (11) von der Gleichgewichts-Entmischung überschritten wird.

Die Existenz einer oberen Grenze der Gleichgewichts-Entmischung für vorgegebenes ϑ_U kann mit der Tatsache erklärt werden, daß bei großer Zentrifugalbeschleunigung die Molenbruchgradienten der Isotope mit zunehmender Geschwindigkeit nur noch in dem Maße ansteigen, wie die Schicht, in der die Hauptmenge des UF_6 strömt, dünner wird. Zur Erzielung des vorgesehenen Uranabschälverhältnisses muß der Abstand des Abschälers von der Umlenk wand entsprechend vermindert werden, so daß die Differenz der Molenbrüche in den beiden Absaugfraktionen nicht weiter zunehmen kann.

In Abb. 2 a gibt die gestrichelte Kurve den Verlauf von Gl. (11) wieder, während die durchgezogene Kurve Meßpunkte für ε_A verbindet, die mit einem Gemisch aus 1,5 Mol-% UF_6 und 98,5 Mol-% H_2 bei einem Expansionsverhältnis $p_0/p_M = 8$ gewonnen wurden. Es zeigt sich, daß die experimentellen Werte des Elementareffektes der Isotopentrennung im gesamten untersuchten Bereich von ϑ_U erheblich über der theoretischen oberen Grenze der Gleichgewichts-Entmischung liegen.

Eine entsprechende für die Entmischung von UF_6 und leichtem Zusatzgas durchgeführte Rechnung zeigt, daß der durch (1) definierte Gemischtrennfaktor einer Gleichgewichtsströmung bei steigender Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls einem endlichen

⁶ Der mögliche Einfluß der bei einer räumlichen Temperaturvariation zu erwartenden Thermodiffusion wird im letzten Teil der Arbeit diskutiert.

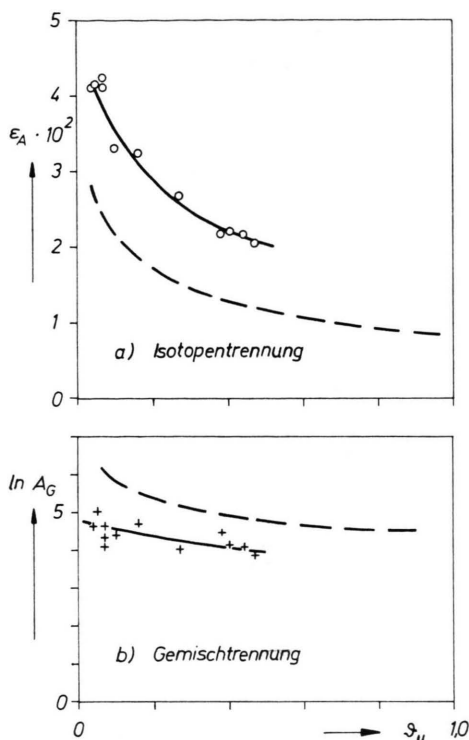


Abb. 2. Die obere Grenze der Gleichgewichtsentmischung (gestrichelt) für Isotopen- und Gemischtrennung verglichen mit experimentellen Werten, die bei Expansionsverhältnis 8 und optimalem Einlaßdruck mit 1,5% UF_6 und 98,5% Wasserstoff gewonnen wurden.

Grenzwert zustrebt. Für $\ln A_G$ gilt als Grenze

$$\ln A_G = \ln \frac{\vartheta_U^{m_Z/m_U} (1 - \vartheta_U)}{\vartheta_U (1 - \vartheta_U^{m_Z/m_U})}, \quad (13)$$

die Entwicklung nach Potenzen von m_Z/m_U liefert

$$\ln A_G \approx \ln \left[\frac{m_U}{m_Z} \frac{1 - \vartheta_U}{\vartheta_U \cdot |\ln \vartheta_U|} \right]. \quad (14)$$

Aus Abb. 2 b geht hervor, daß im Fall des Gemischtrennfaktors der theoretische Grenzwert (13) von den experimentellen Werten nicht erreicht wird.

4. Isotopentrennung bei veränderter Trennung von UF_6 und Zusatzgas

Aus der Erklärung der oberen Grenze der Gleichgewichtsentmischung folgt, daß der zu erwartende Elementareffekt der Isotopentrennung ansteigt, wenn es gelingt, die Sedimentation des UF_6 in einem vorgegebenen Zentrifugalfeld zu vermindern.

Nun stellt sich die nach Gl. (8) mit der Molekelmasse m_U des UF_6 zu berechnende Gleichgewichts-

verteilung des Urans mit einer gewissen Verzögerung ein, da das UF_6 unter der Wirkung des Zentrifugalfeldes erst durch das Zusatzgas hindurchdiffundieren muß. Es erhebt sich die Frage, ob diese Verzögerung als wesentliche Ursache für die Überschreitung von Gl. (11) angesehen werden kann.

Eine obere Grenze des Verzögerungseffektes ergibt sich durch Berechnung der Gleichgewichts-Entmischung der Uranisotope unter der Annahme, daß sich UF_6 und leichtes Zusatzgas im Zentrifugalfeld überhaupt nicht trennen, während die Entmischung der Isotope ungehindert stattfindet⁷. Da das Uranabschälverhältnis in diesem Fall gleich dem Gemischabschälverhältnis ist, hat man zur Berechnung von ϑ_U in Gl. (10) für m die mittlere Molekelmasse des Gemisches

$$m_G = N m_U + (1 - N) m_Z \quad (15)$$

einzusetzen (N = Molenbruch des Urans im Gemisch, m_Z = Molekelmasse des leichtes Zusatzgases). Für die Abschälverhältnisse der beiden Isotope ergibt sich, wenn man der Einfachheit halber $n \ll 1$ annimmt:

$$\vartheta_L = \vartheta_U^{(1 - (m_S - m_L)/m_G)}, \quad \vartheta_S = \vartheta_U. \quad (16)$$

Damit folgt als obere Grenze der Entmischung an Stelle von (11)

$$\varepsilon_A = (\vartheta_U^{(m_S - m_L)/m_G} - 1) / (1 - \vartheta_U^{(1 - (m_S - m_L)/m_G)}). \quad (17)$$

Die zu (12) analoge Entwicklung

$$\varepsilon_A = \frac{m_S - m_L}{m_G} \frac{|\ln \vartheta_U|}{1 - \vartheta_U} \quad (18)$$

ist wegen der Voraussetzung $(m_S - m_L) \ll m_G$ auf mäßige Verdünnung beschränkt.

Man bemerkt, daß die unter der neuen Voraussetzung berechnete obere Grenze der Isotopentrennung um mehr als den Faktor m_U/m_G über der alten liegt und damit die in Abb. 2 a gezeigten experimentellen Werte erheblich übersteigt.

Aus Abb. 3 geht hervor, daß die für die Zentrifugenströmung bei völlig veränderter Trennung von UF_6 und Zusatzgas (Wasserstoff) berechnete Gleichgewichts-Isotopentrennung auch dann noch wesentlich größer als die experimentell gefundene ist, wenn in der Theorie plausible endliche Werte der Strömungsgeschwindigkeit angenommen werden.

⁷ Eine grundsätzliche Möglichkeit, diesen Zustand anzunehmen, wird im letzten Teil der Arbeit besprochen.

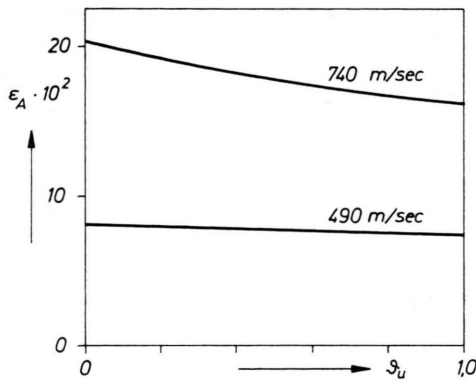


Abb. 3. Für die Zentrifugenströmung bei völlig verbotener Trennung von UF_6 und Zusatzgas (Wasserstoff) berechnete Gleichgewichts-Isotopenentmischung für zwei Werte der maximalen Strömungsgeschwindigkeit.

5. Isotopen-Entmischung bei noch nicht abgeschlossener Trennung von UF_6 und Zusatzgas

Aus dem vorigen Abschnitt geht hervor, daß die Verzögerung der Einstellung der Gleichgewichts-Verteilung des Urans durch das Zusatzgas als Ursache für die Überschreitung der Grenze (11) in Frage kommt. Der Beweis, daß der Verzögerungseffekt unter den für Abb. 2 a maßgeblichen Bedingungen tatsächlich von wesentlicher Bedeutung ist, läßt sich nur durch Berechnung des Einstellvorganges, d. h. der Abhängigkeit der Gemisch- und Isotopentrennung vom Umlenkwinkel φ unter Verwendung eines plausiblen Geschwindigkeitsprofils erbringen. Zur Vereinfachung der Rechnungen wird die Temperatur im gesamten Trenndüsen-System wieder als konstant angenommen.

Eine Abhängigkeit der für den Elementareffekt der Isotopentrennung nach Gl. (5) maßgeblichen Isotopenabschälverhältnisse vom Umlenkwinkel ergibt sich einmal durch die endliche Differenz von radialer Druck- und Konzentrationsdiffusion der Isotope, zum anderen durch die Sedimentation des UF_6 als Ganzem.

Die Differentialgleichung für die Ortsabhängigkeit des Abschälverhältnisses eines Isotops erhält man, wenn man die Stromdichte des Isotops durch

eine zur Umlenkwand konzentrische Koordinatenfläche bildet und diese auf den Strom des Isotops durch die Düse bezieht. Bei Vernachlässigung von Radialkomponenten der Massengeschwindigkeit ergibt sich für das leichte Isotop

$$\frac{\partial \vartheta_L}{\partial \varphi} = \frac{N}{N_0} \frac{\nu D_T}{L} \left[\frac{\partial (n/n_0)}{\partial \ln r} + \frac{n}{n_0} \frac{(m_U - m_L) v^2}{k T} \right] + \frac{n}{n_0} \frac{\partial \vartheta_U}{\partial \varphi} \quad (19)$$

Die in (19) vorkommende differentielle Änderung des Uranabschälverhältnisses $\partial \vartheta_U / \partial \varphi$ folgt aus der zu (19) analogen Gleichung für die Gemischtrennung

$$\frac{\partial \vartheta_U}{\partial \varphi} = \frac{\nu D_G}{L} \left[\frac{\partial (N/N_0)}{\partial \ln r} - \frac{N}{N_0} \frac{(m_U - m_G) v^2}{k T} \right] + \frac{N}{N_0} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial \varphi} \quad (20)$$

Der für die gegenseitige Diffusion der Isotope im Gemisch maßgebliche ternäre Diffusionskoeffizient D_T läßt sich aus dem binären Diffusionskoeffizienten D_G des Gemisches und dem binären Diffusionskoeffizienten D_U der Isotope berechnen gemäß⁸

$$D_T = \left[\frac{1-N}{D_G} + \frac{N}{D_U} \right]^{-1} \quad (21)$$

Das mit Gl. (7) zu berechnende Gemischabschälverhältnis ϑ_G ergibt sich aus der Radialkomponente der Euler-Gleichung mit der ortsabhängigen mittleren Molekelmasse m_G des Gemisches. Unter der Annahme, daß alle Komponenten gleich schnell strömen, gilt ferner

$$N/N_0 = \partial \vartheta_U / \partial \vartheta_G \quad \text{und} \quad n/n_0 = \partial \vartheta_L / \partial \vartheta_U \quad (22)$$

Die partiellen Differentialgleichungen (19) und (20) wurden durch Einführen azimuthaler Gitterlinien und Ersetzen der radialen Differentialquotienten durch entsprechende Differenzenquotienten in ein System gekoppelter einfacher Differentialgleichungen überführt und in dieser Form nach einem Runge-Kutta-Verfahren numerisch gelöst.

Als Berechnungsgrundlage diente das in Abb. 4 dargestellte, aus Sondenmessungen⁹ abgeleitete normierte Geschwindigkeitsprofil, das, zur Verminderung des Rechenaufwandes, als vom Umlenkwinkel unabhängig angenommen wurde. Als Maximalge-

⁸ Vgl. z. B. L. WALDMANN, in: S. FLÜGGE (Ed.), Handbuch der Physik, Bd. 12, S. 295 [1958], Springer-Verlag, Heidelberg. Die binären Diffusionskoeffizienten sind in der verwendeten gaskinetischen Näherung konzentrationsunabhängig; Zahlenwerte für die von der Dichte unabhängigen Produkte νD wurden entnommen: S. LJUNGGREN, Arkiv Kemi 24, 1 [1965] (für Wasserstoff bei 20 °C: $\nu D_G = 0,849$

$\cdot 10^{19}$ Teilchen/cm \cdot sec) und E. P. NEY u. F. C. ARMISTEAD, Phys. Rev. 71, 14 [1947] (bei 20 °C: $\nu D_U = 0,040 \cdot 10^{19}$ Teilchen/cm \cdot sec).

⁹ K. BIER, H. BRANDTSTÄDTER u. W. EHRENFELD, Z. Angew. Physik 29, 205 [1970]. — H. BRANDTSTÄDTER, Dissertation, Karlsruhe 1971.

schwindigkeit wurde auf Grund der Sondenmessungen für ein 5-proz. UF_6/H_2 -Gemisch bei einem Expansionsverhältnis 4 der Wert $v_{\max} = 450$ m/sec eingesetzt. Die Umrechnung auf andere Gemische erfolgte durch Multiplikation mit der Wurzel aus dem reziproken Verhältnis der mittleren Molekulargewichte. Die Gastemperatur wurde mit 293°K angenommen.

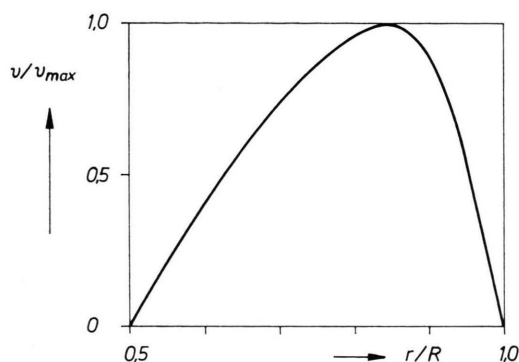


Abb. 4. Das aus Sondenmessungen abgeleitete normierte Geschwindigkeitsprofil.

In Abb. 5 a ist die so berechnete Winkelabhängigkeit des Elementareffektes der Isotopentrennung ϵ_A und des Logarithmus des Gemischtrennfaktors A_G bei konstantem Uranabschälverhältnis $\vartheta_U = 1/3$ für drei H_2/UF_6 -Gemische dargestellt. Man bemerkt, daß ϵ_A bei dem am stärksten verdünnten UF_6 -Gemisch im untersuchten Winkelbereich ein ausgeprägtes Maximum durchläuft. Es liegt mit 1,8% deutlich über dem aus Abb. 2 für $\vartheta_U = 1/3$ zu entnehmenden oberen Grenzwert der stationären Entmischung (1,4%).

Das Auftreten eines Maximums von ϵ_A ist in der Theorie eine Folge des Verzögerungseffektes, d. h. der Tatsache, daß das UF_6 während der Einstellung des Isotopengleichgewichtes durch das Zusatzgas hindurchdiffundieren muß. Im Einklang mit dieser Erklärung zeigen die theoretischen Kurven für $\ln A_G$ kein Maximum. Mit zunehmender UF_6 -Konzentration verläuft die Isotopentrennung nach Abb. 5 a im Vergleich zur Gemischtrennung immer langsamer, was auf den zunehmenden Einfluß des verhältnismäßig kleinen Isotopendiffusionskoeffizienten D_U gegenüber dem relativ großen Gemischdiffusions-

koeffizienten D_G in (21) zurückzuführen ist. In dem Maße, wie die Isotopentrennung im Vergleich zur Gemischtrennung langsamer wird, verschwindet auch die vorübergehende Überhöhung von ϵ_A ¹⁰.

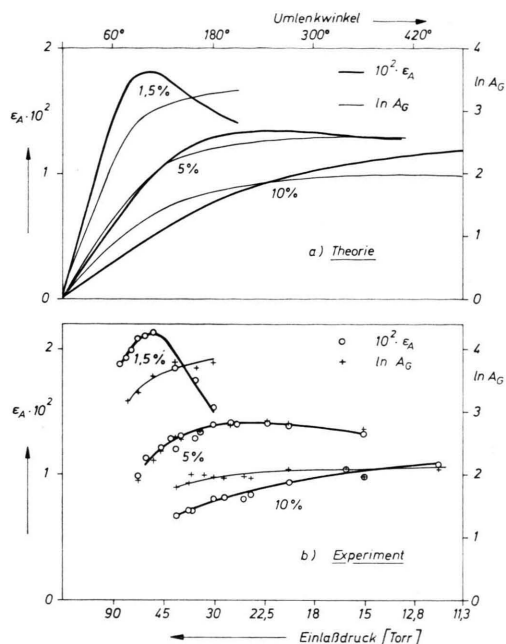


Abb. 5. Die berechnete Winkelabhängigkeit des Elementareffektes der Isotopentrennung und des Logarithmus des Gemischtrennfaktors bei konstantem Uranabschälverhältnis $\vartheta_U = 1/3$ für drei H_2/UF_6 -Gemische verglichen mit den bei konstantem Umlenkwinkel gewonnenen experimentellen Daten, die entsprechend der theoretischen Beziehung zwischen Winkel und Druck (23) gegen eine reziproke Druckskala aufgetragen sind. Die Druckangaben beziehen sich auf eine Trenndüse mit 1,5 mm Umlenkradius und 0,4 mm engster Düsenweite.

Die Lösungsfunktion der dimensionslosen Gln. (19) und (20) hängen unter den getroffenen Voraussetzungen vom Winkel nur über die Größenkombination

$$\varphi' = (\nu D_G/L) \varphi \quad (23)$$

ab. Der Winkelabhängigkeit von ϵ_A und $\ln A_G$ bei konstantem Gaseinstrom L entspricht also in der Theorie eine Abhängigkeit von $1/L$ bei konstantem Winkel. Die theoretischen Kurven der Abb. 5 a lassen sich daher mit den bei konstantem Umlenkwinkel gewonnenen experimentellen Daten vergleichen, wenn man die Experimente gegen eine reziproke Druckskala aufträgt. Abbildung 5 b zeigt, daß sich

¹⁰ Da der Umlenkwinkel in der Theorie eine laufende Koordinate ist, kann die Rechnung, ohne Rücksicht auf die experimentelle Realisierbarkeit, zu steigenden Umlenkwinkeln im Prinzip beliebig fortgesetzt werden. Wegen der

mit der Annäherung an den stationären Endzustand zunehmenden Gefahr numerischer Instabilitäten des Lösungsverfahrens und wegen des hohen Rechenaufwandes war der untersuchbare Winkelbereich jedoch begrenzt.

die charakteristischen Züge der Theorie im Experiment bestätigen¹¹.

In Abb. 6 ist ε_A für die drei Gemischkonzentrationen in Abhängigkeit vom Uranabschälverhältnis ϑ_U bei jeweils optimalem Einlaßdruck dargestellt. Auch bei dieser Auftragung geben die theoretischen Kurven den Verlauf der experimentellen Ergebnisse richtig wieder.

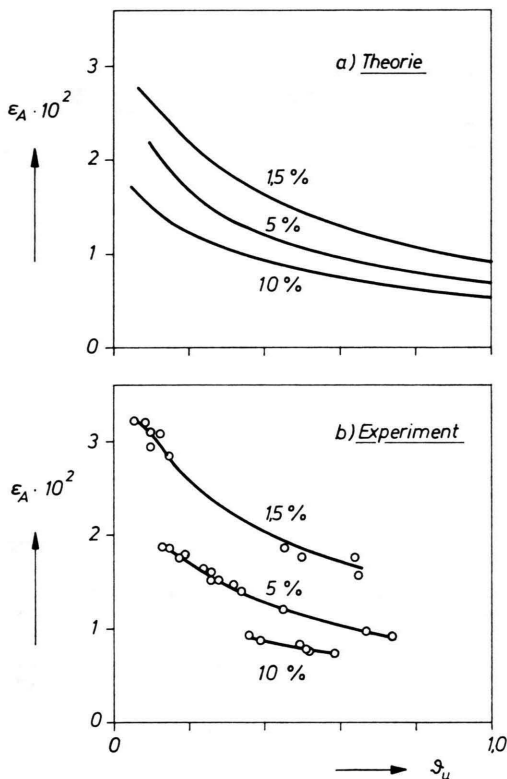


Abb. 6. Der Elementareffekt der Isotopentrennung ε_A bei drei UF_6 -Konzentrationen in Wasserstoff in Abhängigkeit vom Uranabschälverhältnis ϑ_U . Die experimentellen Werte wurden bei Expansionsverhältnis 4 und jeweils optimalem Einlaßdruck gemessen.

6. Diskussion der Ergebnisse

Die gute Übereinstimmung der aus den Gln. (19) und (20) folgenden theoretischen Ergebnisse mit den Experimenten zeigt, daß die klassische Druckdiffusion auch bei Verwendung eines leichten Zusatzgases als Hauptursache der Entmischung anzusehen ist. Das leichte Zusatzgas bewirkt eine Steigerung der Isotopentrennung nicht nur auf Grund der Erhöhung der Gasgeschwindigkeit, sondern auch auf Grund der Verzögerung der Einstellung der barometrischen Dichteverteilung des UF_6 .

Wesentlich für die zweite positive Wirkung des Zusatzgases ist, daß der Isotopieeffekt im binären Diffusionskoeffizienten D_G des Gemisches, der das Sinken des leichten Isotops im Schwerfeld im Prinzip begünstigt, vernachlässigt werden kann¹². Die Sedimentation des UF_6 im leichten Zusatzgas kann daher in erster Näherung wie das Sinken gleich großer, verschiedenschwerer Kugeln in einem zähen Medium behandelt werden, bei dem eine räumliche Massentrennung durch das Wechselspiel von massenabhängiger Schwerkraft und massenunabhängiger Reibungskraft zustande kommt.

Aus den Rechnungen geht hervor, daß die Entmischung wesentlich gesteigert werden kann, wenn es gelingt, die Sedimentation des UF_6 im Zentrifugalfeld ganz zu verhindern. Im Beispiel der fallenden Kugeln ist ein solcher Zustand dadurch zu erreichen, daß man das zähe Medium entgegen der Schwerkraft mit der mittleren Sinkgeschwindigkeit der Kugeln strömen läßt. Ob sich beim Trenndüsenverfahren ein solcher Zustand, etwa durch getrenntes Einspeisen von UF_6 und leichtem Zusatzgas, oder von verschiedenen UF_6 -haltigen Fraktionen mit wirtschaftlichem Erfolg annähern läßt, kann nur experimentell entschieden werden.

¹¹ Da die Druckabhängigkeiten von ε_A und $\ln A_G$ experimentell mit fester Einstellung des Abschälers bestimmt wurden, ergaben sich die Meßwerte nicht unmittelbar für konstantes ϑ_U . Sie wurden mit den aus Abb. 2 zu entnehmenden Abhängigkeiten der theoretischen Gleichgewichtsentmischung von ϑ_U auf $\vartheta_U=1/3$ umgerechnet. Bei den Messungen haben Herr Dipl.-Phys. G. HEESCHEN und Herr G. SCHÜLER mitgewirkt.

¹² Dieser „Massendiffusionseffekt“, der die Grundlage des 2. Hertzchen Diffusionsverfahrens ist (G. HERTZ, Z. Physik 91, 810 [1934]), kann im vorliegenden Fall vernachlässigt werden, da die für den Diffusionskoeffizienten maßgebliche mittlere Relativgeschwindigkeit der stoßenden Moleküle praktisch nur von der Masse des leichten Zusatzgases bestimmt wird. Für den Erfolg des 2. Hertzchen Verfahrens ist es wesentlich, daß das Zusatzgas schwer im Ver-

gleich zu dem zu trennenden Isotopengemisch ist, worauf schon Groth und Harteck hingewiesen haben (W. GROTH u. P. HARTECK, Z. Phys. Chem. 199, 114 [1952]). Aus diesem Grund kommt J. LOS in einer theoretischen Untersuchung über den Einfluß einer dritten Komponente auf die Uranisotopentrennung in der Zentrifuge auch zu dem Schluß, daß nur der Zusatz eines schweren Gases Vorteile bringen könnte, während durch ein leichtes Zusatzgas die Trennleistung einer Zentrifuge herabgesetzt werden sollte: (Symposium on the „Problems Bearing on the Isotope Separation of Uranium“, Turin 1968). Aus dem Ergebnis unserer Arbeit kann man jedoch ableiten, daß der Zusatz eines leichten Gases insbesondere im Fall der Gleichstrom-zentrifuge unter bestimmten Bedingungen Vorteile bringen könnte.

Eine theoretisch interessante Möglichkeit zur Beeinflussung der Gemischtrennung bietet auch die in Gl. (19) und (20) wegen der Annahme $T = \text{const}$ nicht berücksichtigte Thermodiffusion. Wegen des in weiten Bereichen der Trenndüse von der Umlenk wand nach innen gerichteten Temperaturgefälles¹³ dürfte sie im Prinzip zu einer Verminderung der UF_6 -Sedimentation führen. Da eine entsprechende, gegen den Zentrifugaleffekt gerichtete Thermodiffusion der Isotope wahrscheinlich zu vernachlässigen

ist¹⁴, könnte die Thermodiffusion über das leichte Zusatzgas auf indirektem Wege zur Entmischung der Uranisotope beitragen.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß in der Trenndüse wegen der Kombination von großer Mach-Zahl und großer Knudsen-Zahl ein merklicher Einfluß gaskinetischer Effekte höherer Ordnung zu erwarten ist. Rechnungen nach dem Momentenverfahren haben gezeigt, daß sich daraus meßbare Beiträge zur Isotopentrennung ergeben können.

¹³ U. EHRFELD, Interner Bericht des Instituts für Kernverfahrenstechnik KVT 55/25 [1970].

¹⁴ Nach Messungen von P. KIRCH und R. SCHÜTTE (Z. Naturforsch. **22a**, 1532 [1967]) liegt der Thermodiffusionsfaktor von gasförmigem UF_6 nur in der Größenordnung von

einigen 10^{-5} . Nach Untersuchungen von S. K. DEB und A. K. BARUA (Phys. Fluids **10**, 992 [1967]) ist mit keiner wesentlichen Veränderung des Thermodiffusionsfaktors durch das leichte Zusatzgas zu rechnen.

⁷³Ge Nuclear Magnetic Resonance Studies

J. KAUFMANN, W. SAHM, and A. SCHWENK

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **26a**, 1384–1389 [1971]; received 12 June 1971)

The ⁷³Ge spectra of some germanium-tetra-halides, germanium-tetra-alkyles, and of germanium-tetra-methoxide have been observed. The chemical shifts of these ⁷³Ge NMR-lines were measured as functions of the temperature in the range up to 50 °C. In CS_2 - and benzene-solutions of GeI_4 , two ⁷³Ge-lines were found. The ⁷³Ge NMR-spectrum of $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ caused by indirect spin-spin-coupling between the ⁷³Ge nucleus and the protons is well resolved. The spin-spin-coupling constants of $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ and of $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$, which shows an unresolved spectrum, were evaluated by an iterative least square fitting routine. The relaxation times T_2 (in the range 30...740 msec) measured by the Carr-Purcell spin-echo-technique and calculated from the line widths are in good agreement. Precision measurements of the ratios of the Larmor frequencies of ⁷³Ge in GeCl_4 , ⁴¹K in aqueous KF-solution and ²H in pure heavy water lead to a magnetic moment of ⁷³Ge: $\mu = -(0.87678 \pm 0.00001) \mu_N$ (uncorrected).

1. Introduction

The ⁷³Ge nucleus (natural abundance 7.6%, and Larmor frequency 2.7 MHz in a field $B_0 \approx 18$ kG) delivers a weak NMR-signal; it is about 6 orders of magnitude weaker than the NMR-signal of protons in H_2O in the same magnetic field B_0 , and with the same probe volume. There are only three ⁷³Ge NMR-studies^{1–3} on GeCl_4 , but no high resolution ones on other compounds.

⁷³Ge has a nuclear spin $I = 9/2$ and an electrical quadrupole moment $Q = -0.29$ barn⁵. Therefore

one expects broad resonance lines of molecules with unspherical symmetry, i. e. a rapid decay of the NMR-signals; e. g. the NMR-signal of methyl-germanium-trichloride decays so rapidly that we were not able to find it. This yields an upper limit for the relaxation time $T_2 < 100 \mu\text{sec}$.

On the other hand, narrow NMR-lines are expected from germanium compounds with spherical symmetry. As there exist some NMR-investigations of tetrahedral compounds of the Group IV-elements e. g. ¹³C, ²⁹Si, and ¹¹⁹Sn, we investigated such germanium compounds.

Reprints request to Dr. A. SCHWENK, Physikalisches Institut der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Gmelinstraße 6.

¹ C. D. JEFFRIES, Phys. Rev. **92**, 1262 [1953].

² S. I. AKSENOV and K. V. VLADIMIRSKII, Dokl. Akad. Nauk SSSR **96**, 37 [1954].

³ O. LUTZ, A. SCHWENK, and G. ZIMMERMANN, Phys. Letters **25A**, 653 [1967].

⁴ J. M. MAYS and C. H. TOWNES, Phys. Rev. **81**, 940 [1951].

⁵ W. J. CHILDS and L. S. GOODMAN, Phys. Rev. **141**, 15 [1966].