

浓缩同位素的高速离心方法

译文集

申 兴 路 人 等 编 译



中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编辑
中 国 工 业 出 版 社 出 版

72.38083
174

濃縮同位素的高速离心方法

译 文 集

申 兴 路 人 等 編 译

中国工业出版社



浓缩同位素的高速离心方法

译文集

申 兴 路 人 等 编 译

*

中国科学院原子核科学委员会编委会编辑

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ · 印张 $16^{1/8}$ · 字数 380,000

1963年5月北京第一版·1963年5月北京第一次印刷

印数 001—960 · 定价 (11-8) 2.50元

*

统一书号: 15165·1975(核-26)

序 言

早在二十世紀的二十年代，就有人設想用超离心法分离同位素了。但是，直至四十年代末，才在實驗室中實現了同位素之离心法分离，而至今离心法仍未能应用于工业生产。离心机研究工作的进展之所以比較迟緩，主要是由于高轉速技术的一系列困难，此外，离心法分离同位素的理論也还不成熟。尽管如此，由于离心力場对重元素同位素的一級分离系数比較大，因而特別适宜于濃縮 U^{235} ；所以，在一些資本主义国家中仍不断地对离心法进行研究。二次世界大战后的十多年来，在西德、美国和苏联，对超离心机的研究已有了很大的进展；一般认为，超离心法頗有希望用于濃縮 U^{235} 之工业生产。

在本文集中，詳尽地搜集了二次世界大战后有关超离心法的文献，其中包括超离心的技术和分离理論。为了使讀者能够了解超离心法的发展过程，文集中也搜集了一些二次大战前的代表性文献。本文集不仅对于从事超离心法的研究的同志，而且对于从事同位素分离塔的一般理論的研究的同志，都可能是有兴趣的。

由于編譯者水平有限，本文集中难免有錯誤和不确切之处，十分希望讀者指正。

申 兴 路 人

1962年5月11日

目 录

前 言

管状真空型离心机.....	1
---------------	---

作者: J. W. Beams.

译自: Rev. Sci. Inst. 9, (1938), 413.

用离心法分离溴同位素.....	4
-----------------	---

作者: F. Humphreys.

译自: Phys. Rev. 56, (1939), 684.

分离(特别是应用重力场分离)混合气体的多级化方法.....	14
-------------------------------	----

作者: H. Martin, W. Kuhn.

译自: Z. Physikal. Chem. Abt. A, Bd. 189,

Heft 4/5, (1941), 219.

同位素分离理论(离心机部分).....	68
---------------------	----

作者: K. Cohen.

摘译自: The Theory of Isotope Separation as
Applied to The Large-Scale Production
of U^{235} (1951).

气体离心机中的对流过程——强重力场中的热对流.....	91
-----------------------------	----

作者: H. Martin.

译自: Z. F. Elektrochemie, 54, (1950) 120.

用氢稳化的超离心机浓缩同位素.....	104
---------------------	-----

作者: W. Groth, P. Hardeck.

译自: Z. F. Elektrochemie und Angewandte Phy-
sikalische Chemie Bd. 54, Nr. 2, März
(1950) 129.

气体的离心分离——用离心分离方法浓缩氘、氦及铀的同位素.....	108
----------------------------------	-----

作者: K. Beyerle, W. Groth, P. Hardeck, H.
Jenson.

译自: Monographien Zu "Angewandte Chemie"
und "Chemie Ingenieur Technik" Nr. 59
(Verlag Chemie, G. m. b. H. Weinheim
Bergstrasse 1950).

以离心法浓缩铀同位素.....	150
-----------------	-----

作者: W. Groth, K. Beyerle等.

摘译自: Forschungsberichte des Wirtschafts und
verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen
Nr. 510, (1958).

离心法分离同位素理論的檢驗	176
作者: J. W. Beams.	
譯自: Proceedings of the Second United Nations International Conference on The Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 4, (1958), 428.	
热控制的逆流离心机之分离势	185
作者: W. Groth, K. H. Welge.	
摘譯自: Z. Phys. Chemie. Bd. 19, (1959), 1.	
热控制逆流气体离心机的分离势, (II) 非对称分离过程	193
作者: W. Bulang, W. Groth, I. Jordan等.	
譯自: Z. Physik. Chem. Neue Folge 24, (1960), 249.	
气体离心机内部温度分佈的影响	204
作者: J. Los, J. Kistemaker	
譯自: Proceedings of The International Sympo- sium on Isotope Separation, Amsterdam, (1957), 695.	
用离心机濃縮鈾同位素	208
作者: J. Kistemaker, J. Los, E. J. J. Veldk- uyzen.	
譯自: Proceedings of The Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 4, (1958), 435.	
在分离同位素的超高速长离心机中产生自串级的轴向气流	215
作者: M. Steenbeck.	
譯自: Kernenergie, 1, (1958), 921.	
短碗状离心机的研究	223
作者: G. Zippe, J. W. Beams, A. E. Kuhlthau.	
摘譯自: Progress Report of Contract AT-(40-1)- 2400(1958).	
短碗状离心机的研究 (总结报告)	230
作者: G. Zippe.	
摘譯自: Final Report on Contract AT (40-1)- 2400(1959).	
用逆流离心法分离同位素, (I) 逆流流型对分离本領的影响	246
作者: 金川昭, 大山义年	
譯自: 日本原子力学会志 Vol. 3, No. 11, (1961), 868.	

管 状 真 空 型 离 心 机

真空型空气驱动的离心机⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾是很有效的, 因为当它工作时, 不存在物质的扰动或再度混合。能达到的最大离心力仅受轉筒破坏强度的限制。由于轉筒的尺寸和形状, 单位時間能被分离物质的量受到了一定的限制。这一限制由两个原因造成: 第一, 由于力学原因, 轉筒长度不能比它的直徑大很多, 或者說, 轉筒繞轉动軸的慣性矩通常比繞垂直軸的慣性矩要大, 因而限制了离心机的有效容量; 第二, 物质并不連續地通过离心机, 因此为了抽空轉筒和再充气, 必須停止轉动和从真空套取出轉筒。为了克服这些缺点, 研究了管状真空型空气驱动离心机⁽⁵⁾。在这个装置里, 欲分离的物质从轉筒的頂上进入, 在底部分成两部分被收集。由于气垫座的改进, 使得它可能支撑很重的轉筒, 因此轉筒的长度可以較长, 离心分离的速度也就較大。气垫座和空气渦輪位于轉筒上面或下面的管状离心机都已有效地運轉, 但本文只詳述后者。已經对液体、气体和蒸汽中的物质进行了分离, 所用机器的設計基本相同, 所不同的仅仅是轉筒内部結構的細节。

图1为按比例縮小的用来分离气体及蒸汽的装置图, 图2及图3为这一装置的照片。轉动部分包括用空气支承并用空气驱动的透平 T 、轉筒 R 及柔性管軸 S_1 、 S_2 和 S_3 。 S_1 通过真空油密封 G_1 , S_2 和 S_3 通过真空油密封 G_2 和 G_3 , S_3 还通过真空油密封 G_4 。 G_1 和 G_2 封住真空室 V , 而 G_3 和 G_4 使得有可能把从 S_2 和从同心管軸 S_2 和 S_3 之間流出来的物质分开。 S_1 、 S_2 和 S_3 是外徑分别为0.109吋、0.075吋和0.125吋的不銹鋼皮下注射針管。图1之(b)为真空油密封的放大截面图, 各真空油密封的設計都是一样的, 只是尺寸有所不同。用一根黃銅或硬鋼棒加工成 Q 的形状, 沿它的軸綫钻一比軸 S 約大 $\frac{1}{8}$ 吋的孔, 把长为 $\frac{1}{4}$ 吋 $\sim \frac{3}{8}$ 吋的两个塞子 U 擰入孔的两端并焊住(見图1), 塞子用軸承材料如巴比特合金、青銅或 Oilite 做成, 先在塞子上打孔, 然后細心地扩孔, 直到磨光的軸 S 能剛好滑动通过而不受力。 Q 装在用柔軟的耐油物质(如氯丁胶)做成的环 W 上。真空泵油(Cenco 93050B)通过 O 打入每一油密封。如果做得好, 則每小时仅有1c.c.左右的油从 U 漏出。这些油經常被收集、过滤、再使用。軸承上产生的热由油傳导到支承油密封的大金屬板上去。为了更可靠地防止事故, 增加了出口 O'_1 、 O'_2 、 O'_3 和 O'_4 , 这样就能使油循环, 以保持軸有均匀的温度。为了这一目的, 也可以用水来冷却 U , 但用油循环更好。然而除了在用粗軸以极高的轉速運轉时和分离液体(液体分离得較慢)时需要油循环外, 实际是不需要使油循环的。在多数情况下 O'_1 、 O'_2 、 O'_3 及 O'_4 是塞住的。

“球匣”形的透平 T 用硬鋁制成, 其直徑大致由 R 的大小决定。在图1、2和3上, R 是4吋, 它是 $1\frac{1}{8}$ 吋。 T 被支撑在它的平的下表面和电木圈 F 之間的气垫上。 F 柔軟地支承在氯丁橡胶或橡皮环上。 F 、 T 之間的自由空气隙做得很小, 以保証重轉筒的稳定。 T 直接为空气流所驱动, 空气从环形空气室的柱形內壁的孔道进来, 冲击 T 的槽。孔

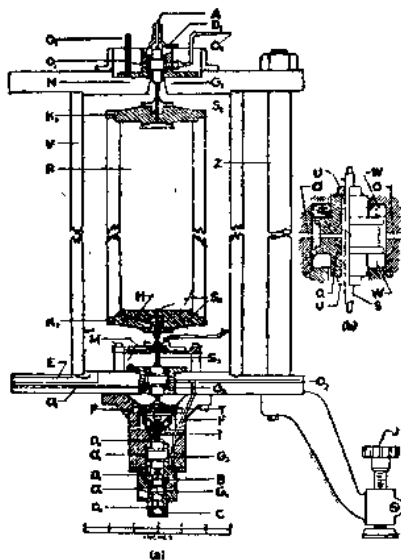


图 1 (a) 用于分离气体和蒸汽的
管状真空型离心机。(b) 真空油密
封的放大图

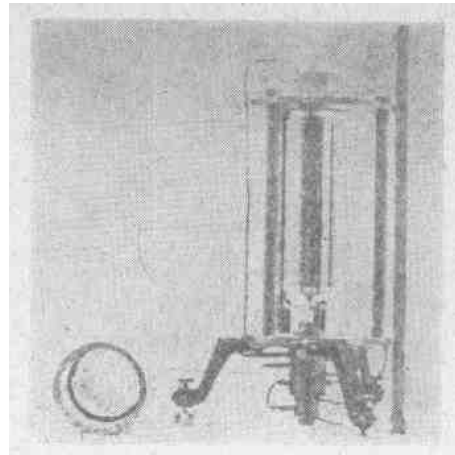


图 2 管状真空型离心机除去真空室后的照片。
其左边为真空室。其右边是一根以吋为刻度的尺

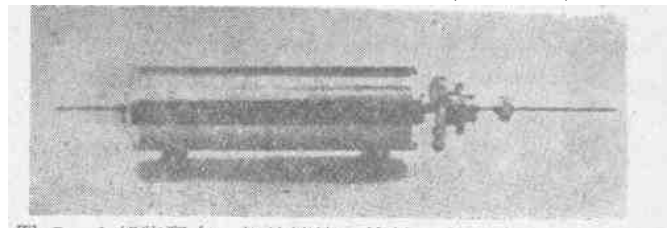


图 3 全部装配在一起的转筒、管轴、空气透平、滑
动轴承及密封真空室的可拆卸的下部油密封象片，此
装配件已可装入离心机

道的轴綫位于水平面內。若将其延长，将形成一直徑比 T 約小 $\frac{3}{16}$ 吋的一个圓的包綫。孔道的大小和数目的限制都不很严格，它取决于 T 的大小及空气的有效供給。在图 1 上空气室有 8 个用 53 号钻头打的孔道， T 有 23 个槽。轉筒 R 是中空的热处理过的鋼（鉻-鋁 SAE 4130X）管，在图 1、2 和 3 上其外徑为 4 吋，壁厚約 $\frac{1}{2}$ 吋。頂盖 K_1 、 K_2 是用合金鋼或硬鋁 ST-14 做的。它們用鋼螺釘联結，用橡皮、氯丁橡胶或軟金屬垫圈真空密封。軸 S_1 、 S_2 和 S_3 焊在 K_1 及 K_2 內。带有一个用皮革做的軸承的硬鋁板 M ，可以自由地在它的支承板的涂油的上表面上滑动。从 G_1 及 N 漏出来的油被收集在 V 的內壁上的阱內，被用来潤滑这个皮革做的軸承。該軸承在 R 加速到每秒几百轉的过程中是有用的。高轉速时，皮革軸承通常松到足以不接触軸。 M 对于机器的良好運轉不是絕對必須的，很多次曾省略掉它而无严重后果。在調整时，撤去真空室 V 而轉动 R ，此时用三根豎立的鋼柱 Z 来支撐上平板。鋼柱 Z 还能使裝置更坚固。真空室 V 的两端是平的、互相平行的，并且被磨得与上、下平板密合，这样，只要用普通的真空腊就能保持很好的真空。上面的油密封 G_1 装在活动的金屬板 N 上， N 的下表面是磨过的，与真空室頂盖的上表面密合。真空泵油在几磅的压力下由 O_2 打入，使 N 支持在一薄油膜上。每小时仅有几 c.c. 的油經過这个浮动軸承 N 漏入真空室。

开动离心机时，首先用三个調整水平的螺栓 J 和酒精水准仪来調整轉筒軸使之垂直。然后，支持用的空气在一定压力下通入 I ，以支持轉动部件。由設計可知，压力不是严格

限定的。只要調節一下 I 的空气压力，从 1 到 50 磅的轉筒都能用于同样的支承。在图 2 的装置中，支持压力为 30~35 磅/吋² 需要的空气流量（折合为标准情况）为 4.3 呎³/分。調節 D_2 使經過它漏出来的空气足以能把从 G_3 中漏出来的油吹走。支持压力也作用在所有的油密封上。对于很重的轉筒來說，唯有 G_3 受到必要的高支持压力的作用。在这种情况下要用較重的油。真空室通过 E 抽真空，使压强低于 10^{-3} mmHg，而驅動压力通过 P 供給。当轉筒被加速时， R 通过某些頻率，在这些頻率下可观察到 N 在它的油垫上自由地“晃动”，而低于或高于这些頻率时， N 保持稳定，趋向于使轉筒軸垂直的位置。根据作者的經驗，当 N 被紧紧地固定在上平板时，使 R 通过这些临界頻率很困难。軸肯定要断裂。而当 N 浮在油上时，这种现象决不会发生。当 R 通过这些頻率时，加速度实际上是均匀的。当然，机器工作时的轉速总是远离这些临界頻率的。若供給 P 以 60 磅/吋² 的压力，图 1、2 和 3 上所示装置中的轉筒 R 在 30 分钟內約可以达到 1200 轉/秒。所要求的空气流量折合成标准状态約为 28 呎³/分。而后在 P 处供給 30~40 磅/吋² 的压力，轉速就保持为常数。因为长柱体的慣性矩大，只要小心調節驅動压力，轉速就能保持常数。

当离心分离气体或蒸汽时，物质从 A 点进来，經過 S_1 在頂部进入 R 。在 R 內向下流时，就发生了分离。輕餾份通过 S_2 流下并在 C 处被收集，而重餾份在圓形凸緣和 R 的內壁間（間隙 0.002 吋）流动，而后經過通道 H （ H 的数目应尽可能多）进入同心管軸 S_3 和 S_3 之間的空間并在 B 处被收集。在 C 处和 B 处被收集的輕、重餾份的数量之比可用 C 和 B 处的調節閥来調整。在 D_1 、 D_3 和 D_4 处的油阱用来收集从油密封 G_1 、 G_3 和 G_4 中漏出来的油。特別須注意， G_1 、 G_3 和 G_4 的油压通常必須超过在 A 、 B 、 C 处相应的气体或蒸汽的压力。

参 考 文 献

- [1] Beams and Pickels, Rev. Sci. Inst. 6, 299(1935).
- [2] Bauer and Pickels, J. Exp. Med. 64, 503(1936); 65, 565(1937).
- [3] Wyckoff and Lagsdin, Rev. Sci. Inst. 8, 74(1937).
- [4] Beams, J. App. Phys. 8, 795(1937).
- Beams, Linke and Sommer, Rev. Sci. Inst. 9, 248(1938).
- [5] Beams, Linke and Skarstrom, Science 86, 293(1937).

用离心法分离溴同位素

本文研究 Beams 型离心机产生的强离心力场，此离心力场被用来部分分离较重同位素。提出了关于二元同位素混合物“蒸发离心分离”的近似理论。这一理论能够预言在给定条件下的组份变化。为了验证这种方法是否可行，以溴乙烷进行溴同位素分离。分离结果以光谱鉴定。相对于 Br^{81} 而言， Br^{79} 被加浓了 11%。这与预计的浓缩系数很好地符合。

若气体或液体混合物处于引力场中，较重的分子就会沿着场的方向浓集。若引力场是地球重力场，经过相当长的时间后这种分离仍是小得可以忽略不计。但借助于高速离心机，可将力场增加很多倍，因而使得这个方法能被应用。Lindemann 和 Aston⁽¹⁾ 首先提出了应用此法于同位素混合物的可能性，以后 Mulliken⁽²⁾ 又研究过其中某些细节。二元同位素混合物的分离系数 θ 可被定义为在最弱场处的丰度比和最强场处的丰度比（即离心机转筒的中心和边缘处）之比值。在离心力场中的分离系数 θ 为：

$$\theta = \exp\left[\frac{(M_2 - M_1)v^2}{2RT}\right],$$

v 是圆周速度， R 是气体常数， T 是绝对温度， M_1 和 M_2 是轻和重同位素的质量。因此，分离系数仅仅依赖于同位素的质量差，而与任一同位素的质量无关。由于这个特点，离心法对于轻、重同位素同样有效。此外，因为分子量大小并不是最重要的，所以我们研究的同位素的原子可以是任何一种分子的组成者。以后会看到，在选择所应用的分子时，虽然分子量的影响较小，但是不能完全忽视。然而这一限制并不苛刻。

如同许多其他浓缩同位素的方法一样，分离系数随着温度下降而加大；不幸，离心机的机械上的困难也随温度下降而增多，以致仅能在室温下工作。

在评论离心分离同位素的可能性时，Mulliken⁽²⁾ 提出了两种可用的方法：（1）在一个旋转的空（或大部分空）室的一端引进气体或液体，同时在另一端取出，连续进行操作；（2）通入少量具有高蒸汽压的液体，蒸汽充满转筒，而且被分离；液体的作用单纯是连续供给蒸汽，如同引入蒸汽那样地取出蒸汽，即穿过支承转筒的管轴取气。

每种方法都有优点。如果离心分离液体，则必须用连续流动法。然而，由于两个很大的困难而使我們不用液体——第一，液体达到平衡所需的时间为气体的几百倍或是几千倍；第二，即使离心机的振动很小，也将引起已被分离之组份的混合。Mulliken⁽²⁾ 曾试图离心分离水银，但这些困难使分离失败。但如果用蒸汽或气体，在生产大量加浓物质时，连续流动法是有效的。Skarstrom、Carr 和 Beams⁽³⁾ 用这种方法已经得到 16 c.c. 四氯化碳液体，其中的 Cl^{37} 被加浓了 5%。这方法的主要缺点在于机械上有一定的困难，虽然在 Beams 的管状离心机⁽⁴⁾ 中，很多困难已被解决。

第二种方法——蒸发离心分离——的产量受到限制，因为开始时只能将有限量的物质放入转筒内。但在转筒设计方面将有利于高转速，因而分离系数较大，并且机械系统较简单。因此，目前工作中采用此法。

以下所讨论的是蒸发离心法的简单理论、理论在特殊问题上的应用和得出的结果。

I. 理 论

1. 分 离 系 数

为了方便，现在仅考虑两种同位素。这是通常遇到的情形。而推广到 n 个同位素的情况并不会得到新的有意义的结果。令两种同位素气体的分压为 p_1 、 p_2 （以脚标“1”表示轻分子），并使其在足够长的时间（理论上为无限大）内经受恒定的离心加速度 $\frac{v^2}{r}$ ，以使混合物的成份达到稳定值；则

$$dp_1 = (v^2/r) \rho_1 dr = \rho_1 \omega^2 r dr,$$

其中 ρ 是气体密度， ω 是角速度。假定 M_1 是同位素 1 的分子量，

$$\rho_1 = \frac{M_1 p_1}{RT}; \quad \frac{1}{p_1} dp_1 = -\frac{M_1 \omega^2 r}{RT} dr; \quad (1)$$

$$\log [p_1(r)/p_1(r_0)] = -\frac{M_1 \omega^2 (r^2 - r_0^2)}{2RT}.$$

对同位素 2 写出同样的公式，而后相减：

$$\log \frac{p_1(r_0)/p_2(r_0)}{p_1(r)/p_2(r)} = -\frac{M_2 - M_1}{2RT} (v^2 - v_0^2).$$

克分子分数之定义为：

$$x_1 \equiv \frac{p_1}{p}; \quad x_2 \equiv \frac{p_2}{p}.$$

若转筒是完全中空的， $r_0 = 0$ ；则

$$\theta = \frac{x_1(0, t)/x_2(0, t)}{x_1(r, t)/x_2(r, t)} = \exp \left[\frac{(M_2 - M_1)v^2}{2RT} \right]; \quad t \rightarrow \infty \quad (2)$$

为避免在下面产生混乱，把距离和时间这两个变量都明显地标注出来，虽然在这里时间变量仅仅是作为极限条件被引入的。

2. 压 强 梯 度

除很轻的分子外，可以用平均分子量 M 近似地代替 M_1 或 M_2 ；所以

$$\frac{p(r)}{p(0)} = e^{\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (3)$$

转筒边缘与中心的压强之比依赖于 M ，而不依赖于 $M_2 - M_1$ 。因为蒸汽是由中心取出的，中心的压强低就意味着产量少，就这方面而言应当考虑分子量的大小。然而，可以借使用室温下具有高蒸汽压的化合物来补偿分子重量的影响，这样便可以增加 $p(r)$ ，也就增加了 $p(0)$ 。

3. 对 θ 的说明

式(2)仅仅给出了轉筒中心处与边缘处同位素丰度比之比值。若想知道轉筒中心或边缘处的蒸汽丰度的变化,还必须知道这两个丰度比中的任意一个数值。并且,如果以有限速度从轉筒中心取出蒸汽,混合物的成份就决不会达到稳定值,所以 x_1 和 x_2 既是距离的函数又是时间的函数。时间变量之引入对于 θ 的影响将在第四节中加以计算;而在这节中,为了方便,把 θ 当作(与时间有关的)克分子分数的函数(即取消式(2)中的限制: $t \rightarrow \infty$)。在第四节再来修正这些结果。

令 $N_1(t)$ 是在时刻 t 整个轉筒内的分子1总数, $N(t)$ 是轉筒内各种分子的总数, $N'_1(t)$ 是由轉筒中取出的分子1的数目。为了与前面的符号一致,令 $N_1(r,t)$ 为在时间 t 位于 r 和 $r+dr$ 之间的分子1数, $N(r,t)$ 为在时间 t 位于 r 和 $r+dr$ 之间各种分子的总数,等等。那么,

$$x_1(r,t) = \frac{N_1(r,t)}{N(r,t)}; \quad x_1(0,t) = \frac{N_1(0,t)}{N(0,t)}.$$

象某些其他濃縮方法一样,残余物成份的变化速率依赖于取出的分子数:

$$\frac{\partial N_1(t)}{\partial t} \sim N'_1(t) \quad \text{或} \quad \frac{\partial N_1(t)/\partial t}{\partial N_2(t)/\partial t} = \frac{N'_1(t)}{N'_2(t)}.$$

而所取出之蒸汽的成份必然与中心处的蒸汽的成份相同,所以

$$\frac{N'_1(t)}{N'_2(t)} = \frac{x_1(0,t)}{x_2(0,t)}.$$

除去有少量数量可以忽略的分子处于蒸汽状态外,几乎轉筒中的全部分子1都在边缘处的液态中。令 r_p 是由中心到边缘的距离, $r_p \gg r \geq 0$,则 $N_1(t) \approx N_1(r_p, t)$ 。所以,

$$\frac{\partial N_1(r_p, t)}{\partial N_2(r_p, t)} = \frac{x_1(0, t)}{x_2(0, t)} = \theta \quad \frac{x_1(r_p, t)}{x_2(r_p, t)} = \theta \quad \frac{N_1(r_p, t)}{N_2(r_p, t)},$$

或

$$\log \frac{N_1(r_p, t)}{[N_2(r_p, t)]^\theta} = \text{常数}.$$

在离心分离前——在时间 $t = t_0$,

$$N_1(r_p, t) = N_1(r_p, t_0) = N_1(t_0)$$

(在 $t = t_0$ 时,变量 r 没有意义),

$$\frac{N_1(r_p, t)}{[N_2(r_p, t)]^\theta} = \frac{N_1(t_0)}{[N_2(t_0)]^\theta},$$

或

$$\frac{N_1(r_p, t)}{N_2(r_p, t)} = \frac{N_1(t_0)}{N_2(t_0)} \left[\frac{N_2(r_p, t)}{N_2(t_0)} \right]^{\theta-1}. \quad (4)$$

为了解此方程,设 $\theta - 1 \ll 1$ (这假设是合理的——在实验中, θ 是1.0686),那么

$$\frac{N_1(r_p, t)}{N_2(r_p, t)} \approx \frac{N_1(t_0)}{N_2(t_0)},$$

或

$$\frac{N(r_p, t)}{N_2(r_p, t)} \approx \frac{N(t_0)}{N_2(t_0)},$$

所以
$$\frac{N_2(r_p, t)}{N_2(t_0)} = \frac{N(r_p, t)}{N(t_0)} = \frac{N(t_0) - N'(t)}{N(t_0)} = 1 - \frac{N'(t)}{N(t_0)}.$$

令 $\frac{N'(t)}{N(t_0)} \equiv F$ (所取出的物质之分数)。代入 (4) 式:

$$\frac{N_1(r_p, t)}{N_2(r_p, t)} = \frac{N_1(t_0)}{N_2(t_0)} [1 - F]^{\theta-1}.$$

以符号 K 表示丰度比:

$$K \equiv \frac{N_1}{N_2} = \frac{x_1}{x_2},$$

所以:

$$K(r_p, t) = \frac{K(0, t)}{\theta} = K(t_0) [1 - F]^{\theta-1}, \quad (5)$$

$K(t_0)$ 是已知的初始丰度比, θ 可按 (2) 式加以计算 [(2) 式必须按下节的说明加以修正]; 所以, 给定“馏份比” F 后, 就可以算出在中心处或在边缘处的改变后的丰度比。

4. 残余物的成份

在离心机转筒内有两种相反的梯度——浓度梯度和压强梯度。每种梯度都会引起分子的扩散, 前者使分子向边缘扩散, 后者使分子向中心扩散。如果不从转筒取出物质, 则由一种原因引起的每秒穿过给定截面积的扩散分子数等于另一种原因引起的扩散分子数。因而, 建立了平衡。然而, 若在中心处以泵抽气, 平衡就被破坏, 并且只要抽气继续不停, 平衡就不再恢复。抽气之作用在于增加向转筒中心运动的每秒分子数。

令 Q_c 是由于浓度梯度引起的每秒扩散量; Q_p 是由于压强梯度引起的每秒扩散量; Q 是每秒取出量。显然, 若扩散和抽气速率是不随时间而改变的, 则

$$\frac{\partial}{\partial t} (Q - Q_c + Q_p) = 0,$$

或
$$Q - Q_c + Q_p = Q_0, \quad (6)$$

在浓度梯度 $\frac{\partial c}{\partial r}$ 的作用下, 在垂直于截面 A 的方向上的每秒扩散量 Q_c 为:

$$Q_c = -DA \frac{\partial c}{\partial r},$$

其中 D 是扩散系数。若 h 是转筒室的高度, 对于分子 1 得到:

$$Q_c = -2\pi r h D \frac{\partial c_1(r, t)}{\partial r}.$$

但
$$c_1(r, t) = x_1(r, t) \frac{p(r)}{RT},$$

所以
$$Q_c = -\frac{2\pi r h D}{RT} \frac{\partial}{\partial r} (x_1 p),$$

为方便, 暂不明显写出 x_1 和 p 函数中的变量。倘若取气并未剧烈破坏平衡, 可以近似地认为:

$$Q_p \cong Q_c = -\frac{2\pi r h D}{RT} \frac{\partial}{\partial r} (x_1 p) = -\frac{2\pi r h D}{RT} \frac{\partial p_1}{\partial r}.$$

如果对同位素 1 写出式 (6), 必须用 $x_1 Q$ 来代替 Q , 因而式 (6) 变成:

$$x_1 Q + \frac{2\pi r h D}{RT} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} (x_1 p) - \frac{\partial p_1}{\partial r} \right\} = Q_0. \quad (7)$$

上式是在取出蒸汽时同位素 1 的质量运动方程式。因为 (7) 式包含近似关系式 $Q_c = Q_p$, 所以它仅是近似的。为了把方程 (7) 简化成只含一个因变量, 考虑下式:

$$\frac{\partial}{\partial r} (x_1 p) = p \frac{\partial x_1}{\partial r} + x_1 \frac{\partial p}{\partial r} = p \frac{\partial x_1}{\partial r} + x_1 \left(\frac{\partial p_1}{\partial r} + \frac{\partial p_2}{\partial r} \right),$$

根据 (1) 式和对于同位素 2 的类似关系式, 上式变成:

$$\frac{\partial}{\partial r} (x_1 p) = p \frac{\partial x_1}{\partial r} + x_1 \frac{\omega^2 r}{RT} (M_1 p_1 + M_2 p_2) = p \left[\frac{\partial x_1}{\partial r} + x_1 \frac{M \omega^2 r}{RT} \right],$$

同样:

$$\frac{\partial p_1}{\partial r} = p_1 \frac{M_1 \omega^2 r}{RT} = x_1 p \frac{M_1 \omega^2 r}{RT}.$$

联合以上各式, 式 (7) 可以写为:

$$x_1 Q + \frac{2\pi r h D p}{RT} \left[r \frac{\partial x_1}{\partial r} + \frac{\omega^2 r^2}{RT} (M - M_1) x_1 \right] = Q_0.$$

平均分子量 M 为:

$$M = M_1 x_1 + M_2 x_2,$$

所以

$$(M - M_1) x_1 = x_1 x_2 (M_2 - M_1).$$

令

$$\alpha \equiv \frac{2\pi r h D p}{RT},$$

因为

$$D = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\eta RT}{p M},$$

其中 η 是粘滞系数, 所以

$$\alpha = \frac{2\pi r h \eta}{M}.$$

因为 η 与压力无关, 所以 α 不依赖于 r (设 h 沿 r 是常数)。令

$$\beta \equiv x_1(r, t) x_2(r, t) \omega^2 (M_2 - M_1) / RT;$$

在一级近似的范围内, 可认为 β 是与 r 和 t 都无关的常数, 因为 $x_1(r, t)$ 和 $x_2(r, t)$ 之改变至多仅为一个小量, 其乘积之变化甚至更小。这一假设与 $\theta - 1 \ll 1$ 等同, 而且在以单个离心机产生小分离时是有效的。应当指出, 正是借这个假设从方程 (7) 得到特解。现在将 (7) 式写成

$$x_1 Q + \alpha \left(\beta r^2 + r \frac{\partial x_1}{\partial r} \right) = Q_0,$$

以 $r^{(\frac{Q}{\alpha}-1)}$ 乘之, 得:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^{\frac{Q}{\alpha}} x_1 \right) = \left(\frac{Q_0}{\alpha} \right) r^{(\frac{Q}{\alpha}-1)} - \beta r^{(\frac{Q}{\alpha}+1)},$$

或

$$x_1 = \frac{Q_0}{Q} - \frac{\beta r^2}{2} \cdot \frac{2\alpha}{Q+2\alpha}.$$

在 $r=0$ 处, $x_1(r,t)=x_1(0,t)=\frac{Q_0}{Q}$, 所以

$$\begin{aligned} x_1(r,t)-x_1(0,t) &= -\frac{1}{2}\beta r^2 \frac{2\alpha}{Q+2\alpha} \\ &= -\frac{x_1(r,t)x_2(r,t)v^2}{2RT} (M_2-M_1) \left(-\frac{2\alpha}{Q+2\alpha} \right), \end{aligned}$$

但是 $\frac{v^2}{2RT} (M_2-M_1) = \log \theta$,

令 $\Delta x_1 \equiv x_1(r,t) - x_1(0,t)$, 于是

$$\Delta x_1 = -x_1(r,t)x_2(r,t) \cdot \frac{2\alpha}{Q+2\alpha} \log \theta.$$

在平衡态, $Q=0$:

$$(\Delta x_1)_{Q=0} = (\Delta x_1)_{\max} = -x_1 x_2 \log \theta,$$

所以 $\frac{\Delta x_1}{(\Delta x_1)_{\max}} = \frac{2\alpha}{Q+2\alpha} \equiv \varepsilon$, (8)

ε 是对于在某一抽气速度 Q 下的平衡程度——或者更确切地说, 是接近于平衡状态的程度——的度量。扰乱平衡的后果相当于引入了一个小于 1 的 ε 值。正如预期那样, 抽气使所能达到的分离降低: 它使分离系数由 θ 减小到 θ' ,

$$\log \theta' = \varepsilon \log \theta.$$

欲求 $x_1(r,t)$ 和 $x_2(r,t)$:

$$K(r,t) = \frac{x_1(r,t)}{x_2(r,t)} = K_0(t) [1-F]^{\theta'-1},$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

(现在, 不平衡的影响已被修正); 所以

$$x_1(r,t)x_2(r,t) = \frac{K(r,t)}{[K(r,t)+1]^2}$$

并且 $\Delta x_1 = -\frac{K(r,t)}{[K(r,t)+1]^2} \log \theta'$, (9)

平均分子量是 $M = x_1 M_1 + x_2 M_2$,

所以 $\Delta M = M_1 \Delta x_1 + M_2 \Delta x_2 = (M_1 - M_2) \Delta x_1$

或 $\Delta M = \frac{(M_2 - M_1) K(r,t)}{[K(r,t)+1]^2} \log \theta'$, (10)

本式以可测定的量表示出了沿着转筒半径的分子量梯度。

5. 残余物成份随时间的变化

按有效分离系数进行修正后的 (5) 式变成:

$$\frac{x_1(r,t)}{x_2(r,t)} = \frac{x_1(t_0)}{x_2(t_0)} [1-F]^{\theta'-1},$$

取对数, 并对时间微分:

$$\frac{1}{x_1(r,t)} \frac{\partial x_1(r,t)}{\partial t} - \frac{1}{x_2(r,t)} \frac{\partial x_2(r,t)}{\partial t} = (\theta' - 1) \frac{\partial}{\partial t} \log(1-F),$$

或
$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = x_1 x_2 (\theta' - 1) \frac{\partial}{\partial t} \log(1 - F).$$

积分, 并注意到在一級近似的範圍內 $x_1 x_2$ 不随時間改变, 可得出:

$$x_1(r, t) - x_1(t_0) = x_1(r, t) x_2(r, t) (\theta' - 1) \log(1 - F).$$

令
$$\delta x_1(r) \equiv x_1(r, t) - x_1(t_0),$$

(符号 Δ 表示沿 r 的变化, 符号 δ 表示随 t 的变化) 当 $0 < \theta' < 2$ 时, 展开 $\log \theta'$:

$$\log \theta' = (\theta' - 1) - \frac{1}{2} (\theta' - 1)^2 + \frac{1}{3} (\theta' - 1)^3 - \dots \cong (\theta' - 1),$$

因此
$$\begin{aligned} \delta x_1(r) &= x_1(r, t) x_2(r, t) \log \theta' \log(1 - F) \\ &= -\Delta x_1 \log(1 - F). \end{aligned} \quad (11)$$

同样
$$\delta M(r) = -\Delta M \log(1 - F), \quad (12)$$

这两个式子给出了残余物中之变化与馏份比的关系。

6. 蒸发物成份的变化

所谓“蒸发物”就是用抽气方法(常用真空蒸馏法)取出的蒸汽。

$$x_1(0, t) = \frac{N_1(t_0) - N_1(r_p, t) - N'_1(t)}{N(t_0) - N(r_p, t) - N'(t)}$$

如果馏份比很小, $N'_1(t)$ 就小于 $N_1(t_0)$ 或 $N_1(r_p, t)$; 那么

$$\begin{aligned} x_1(0, t) &= \frac{N_1(t_0) - N_1(r_p, t)}{N(t_0) - N(r_p, t)} \\ &= \frac{x_1(t_0)N(t_0) - x_1(r_p, t)N(r_p, t)}{N(t_0) - N(r_p, t)} \\ &= \frac{1}{F} [x_1(t_0) - (1 - F)x_1(r_p, t)]. \end{aligned}$$

因为 $N(t) \cong N(r_p, t)$, 而且按照 F 的定义:

$$1 - F = \frac{N(r_p, t)}{N(t_0)},$$

所以
$$\begin{aligned} \delta x_1(0) &\equiv x_1(0, t) - x_1(t_0) \\ &= -x_1(t_0) + \frac{1}{F} [x_1(t_0) - (1 - F)x_1(r_p, t)] \\ &= -\frac{(1 - F)}{F} \delta x_1(r_p) \textcircled{1}, \end{aligned}$$

因此
$$\delta \dot{x}_1(0) = \frac{(1 - F)}{F} \Delta x_1 \log(1 - F) \quad (13)$$

以及
$$\delta M(0) = \frac{(1 - F)}{F} \Delta M \log(1 - F). \quad (14)$$

这些式子仅在小馏份比的情况下适用。然而我们也仅对这种情况感兴趣, 因为仅当馏份比較小时蒸发物中的濃縮才是較大的。

① 譯者注: 原文为 $-\frac{(1 - F)}{F} \delta x_1(r)$ 。

7. 成份随丰度的变化

不論对残余物或蒸发物, 都有

$$\delta M = Cx_1x_2 = C(x_1 - x_1^2),$$

其中 C 包括一切与 x_1 或 x_2 无关的因子。当 $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$, δM 取最大值; 当 $x = \frac{1}{4}$ 或

$\frac{3}{4}$ 时, δM 仅下降 25%; 但是当 x_1 在这个范围以外, δM 就迅速减小, 如图 1 所示, 所以, 如 Mulliken⁽²⁾ 所指出的, 此法在用于丰度較低的同位素时只产生較小的分离。

Mulliken⁽²⁾ 假设在每一瞬间都处于平衡态, 并根据此假设首先研究了上面某些问题。只要在本文理論中令 $Q = 0$, 就能够得到他的全部結果。所以, 虽然处理的方法有些区别, 但化簡后的結果是同样的。

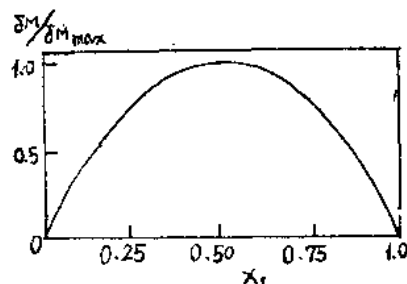


图 1 分子量 (或同位素丰度) 的改变量随一种同位素之初始丰度的变化

II. 实 驗 方 法

用来进行这一工作的离心机是 Beams 所发展的“真空”型空气驱动式高速离心机⁽⁴⁾。硬铝轉筒为双圓錐状, 外徑 4 吋, 內徑 3.5 吋, 平均高度 0.8 吋。以 1500 轉/秒的速度——約为破裂速度的 90%——运转时, 在內徑处产生 388,000 g 的离心力場, 圓周速度达 400 米/秒。在結構和运转的細节方面是大体仿照 Beams⁽⁴⁾ 的經驗。

为了說明离心机的优点, 最好是用重同位素。曾經提出过, 当同位素丰度比是 1:1 时, 将产生最大的分离。Br⁷⁹、Br⁸¹ 同位素具有这两个特点, 其丰度比是 50.4:49.6。质量差为 2。若圓周速度为 4×10^4 厘米/秒, 温度为室温, 則 $\theta = 1.0686$ 。这是平衡态的分离系数。其次, 必須規定許可的达到平衡的程度——即規定 ϵ 值 (式 (8)); ϵ 值是由抽气速率 Q 所决定的。假设 ϵ 是 0.9, 这就使分离系数减小到有效值 1.0615。为了計算 2α , 必須确定: 使用何种含溴同位素的分子? 这种分子之首要特性应是在室温下的高蒸汽压; 此外, 它应当不与离心机发生化学反应, 并且是容易获得的, 等等。溴乙烷正是这样的化合物, 在室温下它的蒸汽压是 386 毫米, 这种分子之其他成份的同位素丰度小于溴成份的同位素丰度。C₂H₅Br 的粘滯系数是 1.87×10^{-4} 泊。所以

$$2\alpha = 43.12 \times 10^{-6} \text{ 克分子/秒,}$$

$$Q = 4.78 \times 10^{-6} \text{ 克分子/秒。}$$

同 ϵ 一样, F 值是可以任意选择的。将根据对被分离物质的需要量和放入轉筒的初始数量选择 F 。在这一工作中, 以 10 c.c. (14 克) 的液体放入轉筒, 取出 1 c.c.。若在最初取出这 1 c.c., 則被濃縮的是輕同位素; 若最后取出这 1 c.c., 被濃縮的是重同位素。图 2 給出根据 (5) 式算出的丰度比 $K(0;t)$ 与餾份比 F 之关系, 对于开始的 $\frac{1}{10}$ 或 $\frac{2}{10}$, 丰度比之变