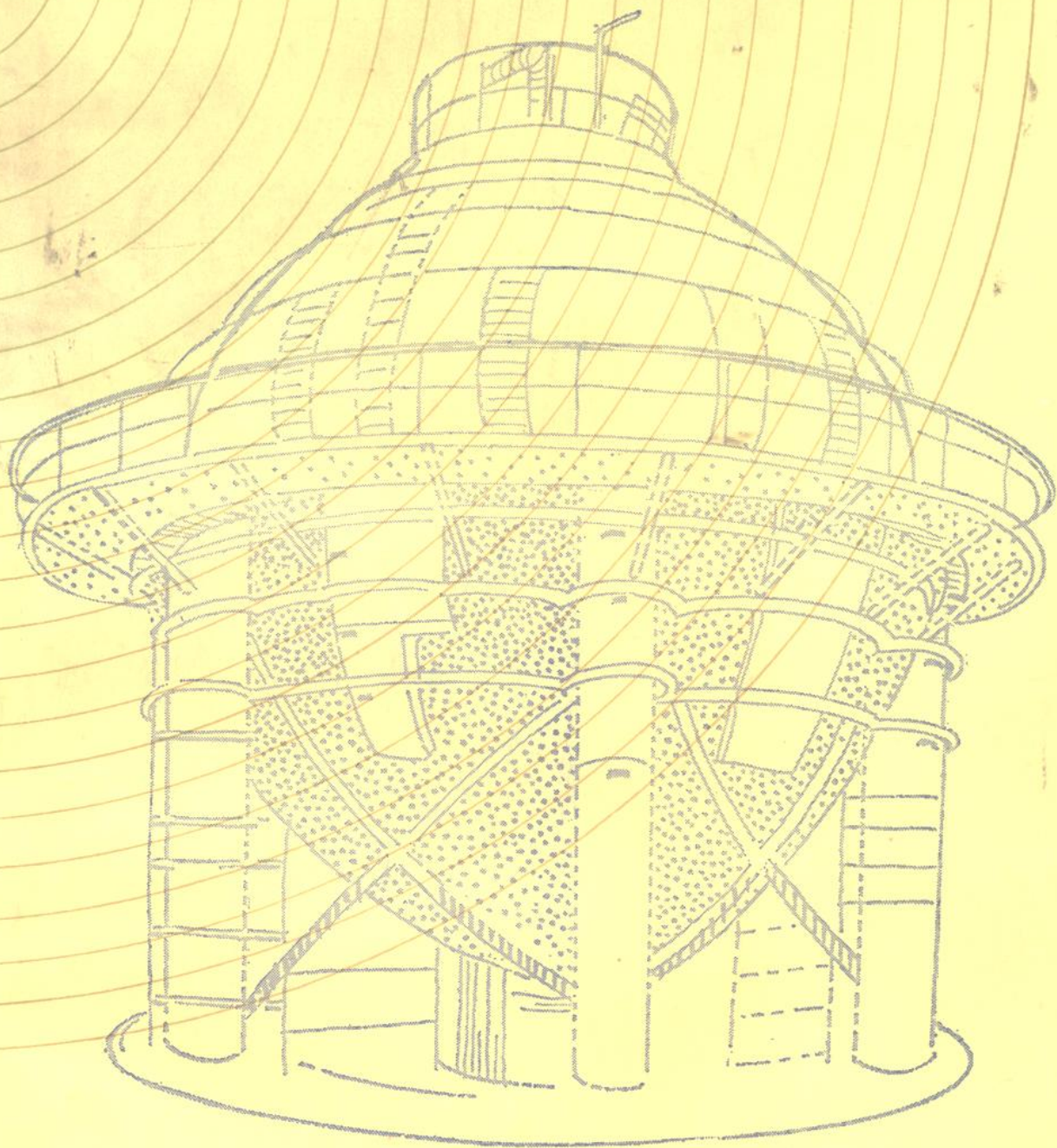




法国 气体扩散法 分离铀同位素

原子能出版社

72.3246
752

法国气体扩散法分离铀同位素

诸葛福 等译

郭 臻 审校

原子能出版社

前 言

铀同位素分离技术和获得天然铀的可能性是有关轻水堆核燃料循环的两个关键问题。

在过去的十年里，法国原子能委员会对于获得天然铀已有可靠的保证。迄今为止，我们的目的是在浓缩铀方面达到与获得天然铀方面相当的地位，以保证用最安全和最经济的方式为法国核能计划提供核燃料。

在能量平衡中，核能的重要性是众所周知的。在上述两个关键方面所作的长期努力，促进了最近核计划的加速实现。从技术观点看，法国在浓缩领域的地位是有利的，因为发展气体扩散的商业应用的决定是建筑在皮埃尔拉特厂的极好的性能的基础上的。

现在，看来我们所作的技术选择是正确的。其原因有二：第一、对一个新的浓缩方法的发展所需要的时间永远是估计过低的。第二、最近的实践经验指出：在象能源这样一个重要领域中，从保证获得必要的材料和服务工作的重要性来看，经济性只是相对的。如果实现核能计划所必不可少的服务性工作的可靠性有问题，在浓缩服务上节约20%又有什么意义呢，更何况这一数据往往是假设的，而且是可争议的，加之浓缩服务的费用本身在核能成本中只占7%。欧洲扩散联营的经验告诉我们：顾客和资金提供者对于一个大的浓缩计划的考虑在这一点上是不错的。

1973年12月关于在特里卡斯坦 (Tricastin) 建立欧洲联营扩散厂的决定是在七十年代初所确定的方针的具体化。建设正在按计划进行，可以认为第一个目标将会达到。正在研究的新计划看来有很好的发展前景。

在伦敦和巴黎会议后发表的这一期科学和技术资料公报 (Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques, No. 206, 1975) 报道了法国气体扩散方法提供的展望。

佩凯 (M. Pecquer)

郭 臻 译

目 录

法国气体扩散法浓缩铀方面的计划.....	(1)
分离理论：分离器和扩散膜.....	(4)
用氩气分离的方法检验气体扩散膜.....	(20)
气体扩散厂内部参数的选择 理论方面：解最佳化.....	(29)
气体扩散法分离同位素工厂增加产量的理论分析.....	(38)
气体扩散厂的大部件.....	(47)
工业验证试验.....	(63)
气体扩散厂的控制方法.....	(78)
鉴定气体扩散厂部件寿命特性的办法.....	(87)
气体扩散工程经济性的估算方法.....	(96)
特里卡斯坦气体扩散厂.....	(108)

法国气体扩散法浓缩铀方面的计划

贝诺¹⁾ (C. Bernaud) 贝塞²⁾ (G. Besse)

科茨³⁾ (J. H. Coates) 弗雷扎克⁴⁾ (C. Frejacques)

萨尔托里⁵⁾ (R. Sartorius)

本文简要地叙述了法国在用气体扩散法浓缩铀方面的计划。它说明了研究和发展方面的工作，如建造中和拟议中的浓缩工厂计划以及涉及到有关工业的支持等。

法国在铀同位素浓缩方面的计划出自两个动机，一个是法国核动力计划提出的需要，另一个是由采用法国发展的浓缩方法所引起的浓缩铀市场供应。这两个问题现在虽然是彼此无关的，但到一九七九年当欧洲气体扩散公司的特里卡斯坦扩散厂开始部分地满足法国对浓缩铀供应方面的需要时，这两个问题就会紧密地联系在一起了。

法国发展供应问题，不仅涉及气体扩散技术，而且还包括其它潜在的有希望的技术，但最多的工作无疑还是要花在气体扩散法上。我们现在要加以评论的正是这个方法。

我们可以把商业上的有效性和技术上的有效性区别开来，前者依赖于浓缩工厂计划的实现，且通过浓缩服务的销售情况来具体体现；后者取决于工艺方法的发展和改进，并由该项技术得到批准来具体体现。

I. 气体扩散工厂工程的准备和建造

正在筹备或建造中的三个气体扩散厂是：欧洲气体扩散公司的扩散厂 (Eurodif)、气体扩散法研究和设计公司的扩散厂 (Coredif) 和加拿大气体扩散公司的扩散厂 (Canadif)。

A. 欧洲气体扩散公司的扩散厂

由于早在一九七三年十二月就做出了建造特里卡斯坦气体扩散厂的决定，这是最早的一个计划。建厂工程已经开始并将延续到一九八二年，到那时工厂应当达到每年10800吨分离功的额定生产能力。

1) 法国原子能委员会浓缩铀部代理主任。

2) 欧洲扩散公司董事会主席、气体扩散法研究和设计公司董事长兼经理。

3) 法国原子能委员会代理总行政长官任命的使馆代表。

4) 法国原子能委员会化学部主任。

5) 催化剂制造公司董事长。

尽管这项工程是一个具有按法国法律组成的管理委员会的合股公司，但该公司的股份由下列一些单位分摊，这说明它具有广泛的国际基础。

这些单位是：

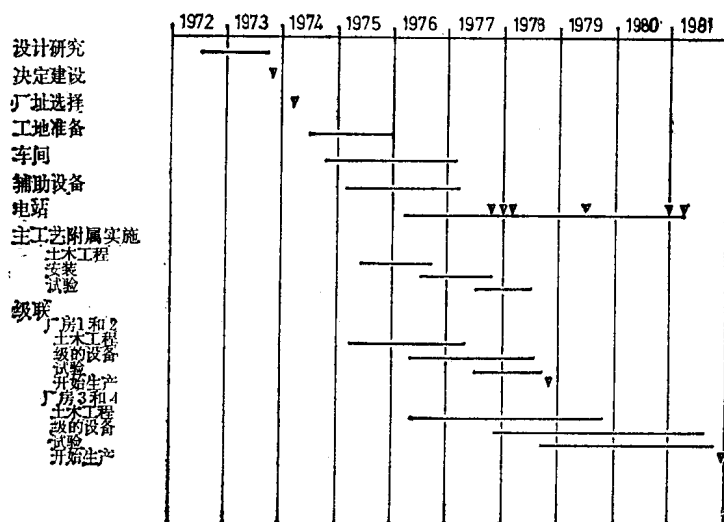
法国原子能委员会所属的

铀研究发展公司 (SERU)	27.78%
法国-伊朗气体扩散公司 (SOFIDIF)	25%
意大利核能委员会 (CNEN)	12.5%
ACIP NUCLEARE	12.5%
比利时核能公司 (SOBEN)	11.11%
西班牙国家铀事业公司 (ENUSA)	11.11%

投资是根据股份按比例分摊的，其主要意图就是满足股东们对浓缩铀供应的需要。

工业安装工作主要由欧洲气体扩散公司承担，它作为承包人与下列主要的合作者签订合同：法国原子能委员会——它对该项工艺方法具有所有权；同位素分离工厂建造公司 (USSI) ——负责监督工厂的建造；催化剂制造公司 (SFEC) ——负责生产分离膜和扩散分离器的安装。

特里卡斯坦扩散厂的建造应按下图所示的计划进度进行。



B. 气体扩散法研究和设计公司的气体扩散厂

这是一个新的气体扩散厂建造计划，该厂也将建在欧洲，并由下述成员参加投资：

欧洲气体扩散公司	51%
法国原子能委员会所属的铀研究发展公司	29%
伊朗原子能机构	20%

这个计划才开始研究，估计比特里卡斯坦工厂要落后4年。它的主要特征与特里卡斯坦完全一样，尤其是大部分技术特性相同，这就可以继续进行部件的制造并减少投资。

C. 加拿大气体扩散公司的气体扩散厂

这是一个与上述计划很不相同的一项计划，一则因为它建在加拿大，二则因为它有新的股东。在加拿大巴依·詹姆斯发展公司（SDBJ）和加拿大太平洋铁路公司（CPR）的合作下刚刚完成了一项探索性研究，得出的结论是这项计划在技术上是可行的。在这个初步研究之后，也许跟着要进行详细的设计研究，然后才能作出建厂的决定。

II. 气体扩散技术的发展和改进

气体扩散技术指的是我们的技术经验和专门部件，正是有了它们才使我们能够建造一座气体扩散厂。这个方法的发展和不断改进意味着主要是在法国原子能委员会内进行的研究和发展工作以及在委员会外进行的工业化的工作。这些工作，最初是原子能委员会发起的，而后使用这个方法的单位起越来越大的作用。

A. 研究和发展计划

由于皮埃尔拉特扩散厂的运行非常成功以及该厂投产以后所做的大量发展工作，使得这个方法所达到的水平已令人十分满意了。但是，许多部件，尤其是分离膜的改进，可能还有压缩机的改进工作，仍然是可以设想的。另一方面，增加一些投资以换取10%左右的能量回收可以证明在经济上是合算的，这项工作正在进行详细的研究。

此外，检验原型设备用的验证回路可以用来做给特里卡斯坦扩散厂用的标准设备的验收试验。

B. 工业方面

一旦克服了大规模生产开始以后所遇到的困难，那生产过程本身就会导致重大的改进，因为批生产本身常常要求改进设计和标准化。

法国原子能委员会已经同一些主要的专门设备制造厂商签订了一些合同，并与欧洲扩散公司一起制订了一项使用这种工艺方法的计划，这将使该公司从这些改进中获益。

总之，通过上面简要说明的气体扩散计划，法国原子能委员会期望确保法国核动力计划的浓缩铀供应，并促进建立一个基础牢靠的和可靠的国际浓缩工业。

【王 煜译 丁 冬校】

分离理论：分离器和扩散膜

马西格隆 (D. Massignon)

(法国塞克莱原子能研究中心物理化学部主任)

本文提出了任意质量或克分子分数的二元气体混合物通过均匀膜和多层膜的分离理论。

描述了 ^{235}U 气体扩散过程。

用六氟化铀通过多孔膜的气体扩散方法浓缩铀的轻同位素 ^{235}U 的浓缩工厂是由基本分离单元的级联系统所组成，这些分离单元就是分离器。

本文的目的是说明，怎样可以把扩散分离器得到的浓缩与扩散膜孔的浓缩联系起来，在简化中假定被分离的气体是由重气体和轻气体组成的二元混合物。我们给出的关系式将适用于 UF_6 以及 UF_6 与任何杂质的混合物。

I. 在扩散分离器中的浓缩

A. 扩散分离器

图 1 表示扩散分离器的工作原理：一个容器被多孔膜分割为两部分。克分子流率为 L (克分子/秒) 的被分离气体进入膜前部分 (划阴影的)，其中 N 是膜前轻气体的克分子分数。一部分气体 L' 通过膜扩散而且轻气体被浓缩：膜后的克分子分数 N' 大于 N 。未被扩散部分的流率 L'' 和克分子分数 N'' 由下述平衡方程确定：

$$L = L' + L'', \quad (1)$$

$$LN = L'N' + L''N''. \quad (2)$$

引入扩散分离器的分流比 θ 和分离器的分离系数 $\alpha_{\text{器}}$ ，

$$\theta = \frac{L'}{L}, \quad \alpha_{\text{器}} = \frac{N'/(1-N')}{N/(1-N)}. \quad (3)$$

我们看到：

$$N = \theta N' + (1-\theta)N'', \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{器}} = 1 + \varepsilon_{\text{器}} = 1 + \frac{N' - N}{N(1-N')}, \quad (5)$$

其中扩散分离器膜后和膜前的克分子分数之差 $N' - N$ 是经分离器得到的浓缩， $\varepsilon_{\text{器}}$ 是它的浓缩系数。

B. 孔的浓缩：分离的原理

图 2 描述通过一个小孔的分离原理。我们设 P_1 和 P_2 分别为孔的入口和出口附近

气体混合物的压力。

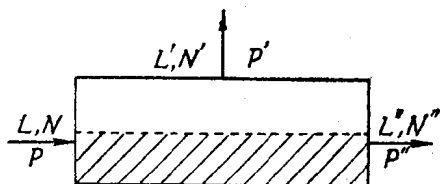


图1 扩散分离器

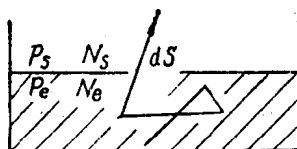


图2 小孔的分

处于平衡状态的气体在压力趋于零 ($P_s = 0$, $P_e \rightarrow 0$) 的极限情况下, 两种气体的分子独立地扩散, 如果 N_e^* 和 N_s 是在面积为 ds 的小孔附近混合物的克分子分数, 那么轻气体的克分子流率 J_1 和重气体的克分子流率 J_2 (克分子/秒) 是:

$$J_1 = \frac{1}{4} \bar{V}_1 N_e^* \frac{P_e}{RT} ds, \quad (6)$$

$$J_2 = \frac{1}{4} \bar{V}_2 (1 - N_e^*) \frac{P_e}{RT} ds,$$

其中 T 是扩散温度, R 是理想气体常数, $\bar{V}_1$ 和 $\bar{V}_2$ 是两种分子的麦克斯韦平均速度,

$$\bar{V}_1 = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_1}}, \quad \bar{V}_2 = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_2}}, \quad (7)$$

其中 $M_1 < M_2$ 是轻气体和重气体的分子量。在小孔出口处克分子分数之比 $N_s/(1 - N_s)$ 等于流率之比 J_1/J_2 (6),

$$\frac{N_s}{1 - N_s} = \frac{J_1}{J_2}. \quad (8)$$

因此, 通过孔的理想分离系数, 也即在此极限情况下 α 的最大值为:

$$\alpha^*_{孔} = \frac{N_s}{1 - N_s} \bigg/ \frac{N_e^*}{1 - N_e^*} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = 1 + \epsilon^*. \quad (9)$$

通过孔的浓缩系数 ϵ^* 等于两种气体分子量之比的平方根减 1^①。例如, 对 UF_6 , $\epsilon^* = 43 \times 10^{-4}$, 对氩 36—40 同位素混合物 $\epsilon^* = 541 \times 10^{-4}$ 。

实际上, 压力 P_e 和 P_s 不可能是零, 分子之间的相互碰撞, 以及分子与孔壁的碰撞使它们的平均速度不同于 (7) 式而其差比 (7) 式的两值之差更小。因此, 对于同样的出口浓度 N_s , 得到的浓缩 ($N_s - N_e$) 低于在压力为零的极限情况下预期的浓缩 ($N_s - N_e^*$)。此浓缩的降低用膜的当地分离效率 S ($S < 1$) 来表示。

$$N_s - N_e = S(N_s - N_e^*). \quad (10)$$

以后我们将看到 (§ III 和 § IV), 膜的分离效率与工作状态和膜的结构有怎样的关系。

在 (9) 和 (10) 式中消去 N_e^* 得到通过孔的浓缩 ($N_s - N_e$) 的有用表示式,

$$N_s - N_e = \frac{\epsilon^* S N_s (1 - N_s)}{1 + \epsilon^* (1 - N_s)}. \quad (11)$$

如上所述, 此式对任何二元混合物都是正确的。

① 原文无减 1。——译者

C. 孔的浓缩与扩散分离器的浓缩之间的关系

此关系是通过列出沿着整个分离器的分离平衡来得到的。

假定 $0x$ 是膜前的气流流动方向，它平行于膜的表面， $P(x)$ 是膜前压力 ($P \geq P(x) \geq P''$)， $P'(x)$ 是膜后压力 (它的平均值是 P')， $0y$ 是垂直于膜的表面的方向 (图 3)。

1. 在分离器座标为 x 的截面上克分子分数的横向分布^[1,2] 在厚度为 d 的膜前部分，克分子分数是函数 $N(x, y)$ ，在横座标为 x 的截面中，沿着膜它有最小值 $N(x, d)$ ，在扩散边界层之外达到它的最大值 $N(x, 0)$ (图 4)。

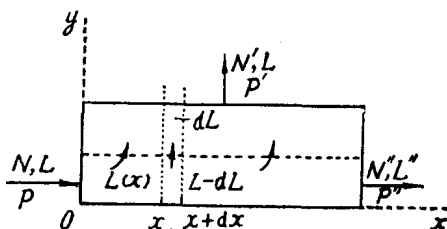


图3 在分离器内的扩散

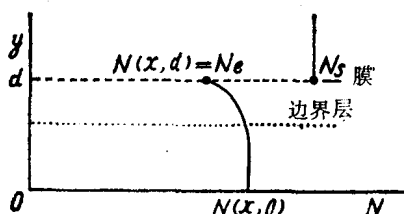


图4 克分子分数 N 的分布

因此，在 x 截面上 N 的平均值 $\bar{N}(x)$ 大于孔的入口处的值 $N(x, d) = N_e$ ，因而，在分离器 x 截面上的浓缩 $N_s - \bar{N}(x)$ 低于孔的浓缩，

$$N_s - \bar{N}(x) = Z(x) (N_s - N_e), \quad (12)$$

其中 $N_s - N_e$ 由 (11) 式给出，而 $Z < 1$ 是扩散边界层的混合效率，以后我们将讨论它 (§ I)。

2. 克分子分数的纵向分布 $\bar{N}(x)$ ^[2] 还存在膜前克分子分数平均值 $\bar{N}(x)$ 的纵向降低，它连续地从分离器入口的值 N 降到混合物在出口的浓度值，在出口处混合物中轻气体是被贫化了的。此浓度的降低由厚度为 dx 的一小段中的平衡来计算 (图 3)：如果 $L(x)$ 是在 x 截面处的膜前流率，并且忽略 $d\bar{N} dL$ 项，那么在一级近似中我们求得：

$$L(x) d\bar{N}(x) = (N_s - \bar{N}) dL. \quad (13)$$

在方程 (11)，(12) 和 (13) 中消去 N_s 和 $(N_s - N_e)$ ，我们就建立了扩散分离器中膜前浓度 $\bar{N}(x)$ 沿膜变化的方程式：

$$\begin{aligned} \varepsilon^* (1 - SZ) \left(L \frac{d\bar{N}}{dL} \right)^2 \\ = [1 + \varepsilon^* (1 - \bar{N} - SZ + 2\bar{N}SZ)] L \frac{d\bar{N}}{dL} - \varepsilon^* SZ \bar{N} (1 - \bar{N}). \end{aligned} \quad (14)$$

只有这个 $(L \frac{d\bar{N}}{dL})$ 的二次代数方程的较小的那个根有物理意义，并满足条件：

$$L \frac{d\bar{N}}{dL} \leq (1 - \bar{N}), \quad (15)$$

这个条件是由 (13) 式得到的，注意到 N_s 是克分子分数，所以它应当 ≤ 1 。因此，膜前浓度 $\bar{N}(x)$ 由下述一阶微分方程给出：

$$\frac{d\bar{N}}{dY} = \frac{1 + f(\bar{N}) - \sqrt{1 + 2f(\bar{N}) + \varepsilon^{*2}(\bar{N} - \xi)}}{2\varepsilon^*\xi(1 - Y)}, \quad (16)$$

其中我们设:

$$\begin{aligned} \xi &= 1 - SZ, \\ f(\bar{N}) &= \varepsilon^*(\xi - 2\xi\bar{N} + \bar{N}), \\ L(x) &= L(1 - Y(x)). \end{aligned} \quad (17)$$

把膜前平均浓度 $\bar{N}y$ 表示为下述新的无量纲变量的函数:

$$Y(x) = 1 - \frac{L(x)}{L}. \quad (18)$$

它是膜前部分的入口截面和 x 截面之间扩散流率 $L - L(x)$ 与进入分离器的入口流率 L 之比。然而, 局部而言, 扩散流量正比于膜的克分子渗透值 G 和当地膜前压力 P 与膜后压力 P_2 之差的乘积, 所以 $Y(x)$ 完全由膜渗透值的纵向分布和分离器的工作压力所确定。

在一对于气体扩散工厂的建设和运行特别重要的情况中, 微分方程 (16) 可以解析积分。

D. 质量很接近的二元同位素混合物的情形*

UF₆ 同位素混合物就是这种情形, 此时 $\varepsilon^* = 43 \times 10^{-4}$ 。我们可以写成:

$$\text{对任何 } \bar{N} \text{ 值, } \varepsilon^* \ll 1. \quad (19)$$

忽略方程 (16) 中的 ε^{*2} 项和更高次项, (16) 式变成:

$$\frac{d\bar{N}}{dY} = -\frac{\varepsilon^*SZ\bar{N}(1 - \bar{N})}{1 - Y}, \quad (20)$$

从 0 到 θ 对 Y 积分, 我们得到:

$$\ln \frac{N''(1 - N)}{N(1 - N'')} = -\varepsilon^* \int_0^\theta \frac{SZ dY}{1 - Y}. \quad (21)$$

在 (21), (4) 和 (5) 中间消去 N 和 N'' , 得到:

$$\alpha_{\text{器}} = 1 + \varepsilon^* \frac{1 - \theta}{\theta} \int_0^\theta SZ \frac{dY}{1 - Y}, \quad (22)$$

或者也可以写成:

$$\alpha_{\text{器}} = 1 + \varepsilon_{\text{器}} = 1 + \varepsilon^*SZ \frac{1 - \theta}{\theta} \ln \frac{1}{1 - \theta}. \quad (23)$$

这就是在计算扩散分离器的分离能力时所用的 $\alpha_{\text{器}}$ 的表示式^[3]。

在 (23) 式中, θ 的函数有时被称为膜前完全混合的薄层中的扩散效率, 此函数形式对应于图 3 所表示的流动方式。当然, 对于其他的流动方式可以求得其他的 θ 函数形式; 可以证明, 这里所选择的流动方式保证此扩散效率有最大值**。

E. 组份之一具有低丰度的二元混合物情形

实际上, 在 UF₆ 同位素混合物中的轻气体杂质 (空气, 氟化氢等) 就是这种情形, 对 UF₆ 同位素混合物, 在级联中跟踪它们的扩散是很重要的问题。

①按习惯, 原文中的自然对数 $\log$ 应为 $\ln$ 。——译者

天然氙同位素36和40的混合物也是这种情形 ($N \approx 0.003$), 天然氙同位素混合物被广泛用于测定膜的分离效率, 但它的理想浓缩系数太高, $\varepsilon^* = 541 \times 10^{-4}$, 以致对于它上述方程 (21) 不够准确。

对这种情况, 我们写成:

$$\text{对任何 } \varepsilon^*, \bar{N} \ll 1. \quad (24)$$

如果忽略微分方程 (16) 中的 $\bar{N}^2$ 项和更高次项, 方程 (16) 就简化为:

$$\frac{d\bar{N}}{dY} = -\frac{1}{1-Y} \bar{N} \frac{\varepsilon^* SZ}{1 + \varepsilon^* (1 - SZ)}, \quad (25)$$

它的解是:

$$\frac{N''}{N} = \exp \left\{ -\varepsilon^* \int_0^Y \frac{SZ}{1 + \varepsilon^* (1 - SZ)} \frac{dY}{1 - Y} \right\}, \quad (26)$$

其中混合物的当地分离效率 S 和 Z 是 Y 的函数。注意到 $N' \ll 1$, 结合 (4) 式我们得到扩散分离器浓缩系数 (5) 的表示式:

$$\varepsilon_{\text{器}} \approx \left(\frac{N'}{N} - 1 \right) = \frac{1 - \theta}{\theta} \left[1 - \exp \left\{ -\varepsilon^* \int_0^Y \frac{SZ}{1 + \varepsilon^* (1 - SZ)} \frac{dY}{1 - Y} \right\} \right]. \quad (27)$$

注: 表示式 (26) 和 (27) 是由 (11), (12) 和 (13) 中消去 N_s 和 $(N_s - N_e)$ 得到的。我们也可以合并这些方程^[2], 并考虑到变量变换 (18), 写成:

$$\frac{d\bar{N}(x)}{dY} = \frac{\varepsilon^* SZ}{1 - Y} \frac{N_s(1 - N_s)}{1 + \varepsilon^* (1 - N_s)}, \quad (28)$$

积分得:

$$N - N'' = - \int_0^Y SZ \frac{N_s(1 - N_s)}{1 + \varepsilon^* (1 - N_s)} \frac{dY}{1 - Y}, \quad (29)$$

其中 S , Z 和 N_s 是横坐标 x 的函数; 中值理论把 (29) 式变换成:

$$N - N'' = \varepsilon^* \frac{N'(1 - N')}{1 + \varepsilon^* (1 - N')} \bar{SZ} \ln \frac{1}{1 - \theta}. \quad (30)$$

这里 $\bar{SZ}$ 是对 Y 的一个合适的值 Y_0 , 分离效率 S 和混合效率 Z 的乘积, Y_0 只能由 (29) 式的完全积分来确定。由 (30) 式和 (4) 式, 我们得到扩散分离器的浓缩^[2]:

$$N - N' = \frac{\varepsilon^* N'(1 - N')}{1 + \varepsilon^* (1 - N')} \bar{SZ} \frac{1 - \theta}{\theta} \ln \frac{1}{1 - \theta}. \quad (31)$$

这里我们再一次求得 (23) 形式的薄层扩散效率。

在氙同位素36—40混合物的特殊情况下, 把 (31) 式与分离系数 $\alpha_{\text{器}}$ 的定义 (5) 相结合, 忽略接近于 1 的一个系数后 (当 $\theta \leq 0.2$ 时, 与 1 差 $2 \cdot 10^{-4}$), 可以证明:

$$\frac{\alpha_{\text{器}} - 1}{\alpha_{\text{器}}} \frac{1 + \varepsilon^*}{\varepsilon^*} = \bar{SZ} \frac{1 - \theta}{\theta} \ln \frac{1}{1 - \theta}, \quad (32)$$

再应用中值理论使我们可以用乘积 $\bar{S} \cdot \bar{Z}$ 代替 $\bar{SZ}$ 。公式 (32) 通常用来描写膜对氙同位素的分离^[4]。

* 原文误为:

$$N - N'' = \frac{\varepsilon^* N'(1 - N')}{1 + \varepsilon^* (1 - N')} \bar{SZ} \frac{1 - \theta}{\theta} \ln \frac{1}{1 - \theta}. \quad \text{——译者}$$

II. 当地混合效率

由 (12) 式引入的混合效率 $Z(x)$ 可以写为如下形式^[1, 2]：

$$Z(x) = 1 - \frac{V_s \delta}{D_{12}} \quad (33)$$

其中： $D_{12}(x)$ 是正比于孔的膜前压力 P_s 的分子互扩散系数。 $V_s(x)$ 是当地克分子吸入速度（克分子/厘米²·秒），

$$V_s(x) = G(P_s - P_s) \quad (34)$$

它是膜的当地渗透值 G （克分子/厘米²/秒/单位压力差）和孔的入口压力 P_s 与出口压力 P_s 之差的乘积。 $\delta(x)$ 是当地紊流扩散边界层的厚度，它可以写成如下形式：

$$\delta(x) = dA[R_s(x)]^{-B} \quad (35)$$

在表示式 (35) 中， d 是扩散分离器的线度（例如，当多孔膜是片状时^[2]，它是分离器膜前部分的厚度）， $R_s(x)$ 是在膜前部分 x 截面上的流动雷诺数；当分流比 θ 一定时，它正比于 $V_s(x)$ 。最后，在限定的雷诺数和吸入率（吸入速度与入口速度之比）的变化范围内， A 和 B 基本上是常数：它们可以作为紊流施米特 (Schmidt) 数的函数由数值计算得出^[6]，或者用与热迁移和动量迁移的相似性来计算。考虑到扩散分离器的具体特性， A 常常由实验来确定。

混合效率 Z 随 x 的变化是浓缩方程 (22) 和 (26) 的积分变量 $Y(x)$ (18) 的函数，于是也与膜的纵向渗透值的分布 $G(x)$ 及分离器的工作压力 $P'(x) = P_s$ 和 $P(x) = P_s$ 有关。

III. 均匀膜的当地分离效率

在此情况下，我们将把这样的多孔膜定义为均匀膜；在此多孔膜中，孔结构在整个厚度上都是一样的。在 § IV 中，我们将研究复合膜的情形。

A. 毛细管模型

我们已经研究了零压力的极限情形 (§ I.B)。在任意膜前压力 P_s 和膜后压力 P_s 的情况下，多孔膜的结构对分离效率是有影响的。描述分离理论的最简单的模型是由互不连接的具有相同孔径 r 的圆截面的平行长毛细管束组成的均匀膜。

普雷桑 (Présant) 和德贝体恩 (de-Bethune)^[6] 已证明，在毛细管中，两种气体的克分子流率 J_1 和 J_2 有如下形式：

$$J_1 = g \left[\frac{\varepsilon^*}{1+BP} \frac{d(NP)}{dx} + \frac{\sqrt{M_2}}{\langle \sqrt{M} \rangle} N \frac{BP}{1+BP} \frac{dP}{dx} + N A P \frac{dP}{dx} \right] \quad (36)$$

其中： $g = (16r/3\pi\sqrt{V_2}M_2)\pi r^2$,

$$A = \frac{3r^{\text{①}}}{16\eta V_2},$$

①原文误为： $A = \frac{3r}{16\eta V_1}$ 。——译者

$$B = \frac{16r}{3\pi V_2} \frac{\langle \sqrt{M} \rangle}{M_2 \sqrt{M_1}} \frac{RT}{PD_{12}} \quad (37)$$

$$\langle \sqrt{M} \rangle = N \sqrt{M_1} + (1-N) \sqrt{M_2}$$

其中 η 是混合物的粘性。在(36)式中以 1 代替 ε^+ ，以 $1-N$ 代替 N 就得到流率 J_2 ，因此，流率 J_1 和 J_2 各自都是三项之和，这三项中只有第一项与分压梯度有关，从而引起分离效应。

$J_1 + J_2$ 与膜的克分子渗透值 G 有关：如果 δ 是毛细管模型的膜孔隙度，那么，我们把 $J_1 + J_2$ 在整个厚度 E 上积分，然后把此结果除以 $P_e - P_s$ 就得到 G ：

$$G = g \left[\frac{\sqrt{M_2}}{\langle \sqrt{M} \rangle} + A \frac{P_e + P_s}{2} \right] \frac{\delta}{E} \quad (38)$$

使两种气体的流率之比 J_1/J_2 等于膜后浓度之比 $N_s/(1-N_s)$ (参阅方程 (8))，我们就建立了分离的微分方程，它的解是轻气体的浓缩 $(N_s - N_e)$ (参阅方程 (10))。

$$N_s - N_e = S(N_s - N_e^*), \quad (39)$$

其中分离效率的表示式如下：

$$S(P_e, P_s) = \frac{1}{P_e f(P_e)} \int_{P_e}^{P_s} f(P) dP, \quad (40)$$

这里我们假设：

$$f(P) = \exp \left\{ \frac{(A + B \sqrt{M_2} / \langle \sqrt{M} \rangle) P + AB P^2 / 2}{1 + \varepsilon^* (1 - N_s)} \right\} \quad (41)$$

$$\approx \exp \left\{ (A + B) P + AB P^2 / 2 \right\},$$

A 和 B 由(37)式给出，而其中第二个公式只有当 $\varepsilon^* \ll 1$ 时才成立。

对于这个复杂的分离效率 S 的表示式已经提出了各种近似^[1,2,7]。其中最简单的是博桑克 (Bosanquet) - Kronberger 半经验的双曲线近似^[1,8]，

$$S(P_e, P_s) = \frac{P_e - P_s}{P_e} \frac{1}{1 + (P_e - P_s)/P_{50}}, \quad (42)$$

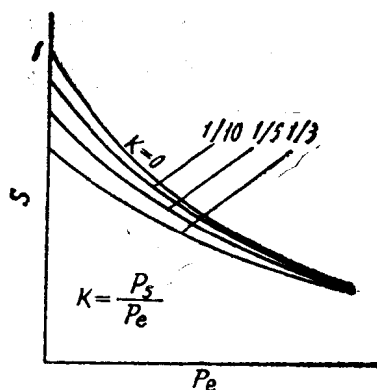


图5 分离效率 S 随压力的变化

其中 P_{60} 是由(40)式所确定的参考压力, $S(P_{60}, 0) = 0.50$; 以及在这里我们将要使用的指数近似^[2,9] (图5):

$$S(P_e, P_i) = \frac{P_e - P_i}{P_e} \exp \frac{-(P_e - P_i)}{P_e} \quad (43)$$

其中 P_e 是与膜孔结构、被分离气体混合物的性质及工作状态有关的特征压力。

$$P_e = \frac{2[1 + \varepsilon^*(1 - N_s)]}{A + B\sqrt{M_2}/\langle\sqrt{M}\rangle} \approx \frac{2}{A + B} \quad (44)$$

(43) 式是根据(40)式把 $f(P)$ 展开成泰勒级数推算出来的。指数近似在下述范围内适用, 误差千分之几:

$$SP_e/(P_e - P_i) \geq 0.70. \quad (45)$$

此适用范围比博桑克近似的适用范围稍大一点。适用范围(45)相当于实际应用的范围。

我们可以由(44)式所表示的特征压力 P_e , 定义折合压力 ϕ :

$$\phi = P/P_e. \quad (46)$$

从而把(40)和(41)写成如下形式:

$$S(\phi_e, \phi_i) = \frac{1}{\phi_e f(\phi_e)} \int_{\phi_i}^{\phi_e} f(\phi) d\phi \quad (47)$$

$$f(\phi) = \exp(2\phi + D\phi^2) \quad (48)$$

$$\text{其中 } D = \frac{2AB}{(A + B\sqrt{M_2}/\langle\sqrt{M}\rangle)^2} \left[1 + \varepsilon^*(1 - N_s) \right]^2 \quad (48)$$

$$\approx \frac{2AB}{(A + B)^2} = \frac{384\pi}{(3\pi + 64)^2} \approx 0.2237.$$

此外, 把指数近似简单地写成如下形式:

$$S(\phi_e, \phi_i) = \frac{\phi_e - \phi_i}{\phi_e} \exp[-(\phi_e - \phi_i)] \quad (49)$$

根据(49)式, 当 $P = P_e \ln 2 = 0.693P_e$ 时, 得 $S(\phi, 0) = 0.5$, 而根据(47)式, $S(\phi, 0) = 0.5$ 时的压力值为 $P = 0.713P_e$ ^⑤。这两个值的比较说明, 在适用范围(45)以外, (43)式的近似程度。(46)式所表示的折合压力与人们经常使用的普雷桑-德贝体恩的折合压力 P/P_0 不同, 那里 $P_0 = 1/A$ 。根据(37)和(49)式, 对同位素混合物, $P_e = 6\pi P_0/(3\pi + 64) = 0.256P_0$ 。

B. 特征压力的重要性

为了明确用以辨别扩散压力大小的特征压力的物理意义, 我们求得, 大多数气体混合物的施米特数是:

①原文误为: $S(P_e, P_s) = \frac{P_e - P_s}{P_e} \exp \frac{P_e - P_s}{P_e}$ 。——译者

②原文误为: $f(\phi) = 2\phi + D\phi^2$ 。——译者

③原文误为: $D = \frac{2AB}{(A + B\sqrt{M_2}/\langle\sqrt{M}\rangle)^2}$ 。——译者

④原文误为: $S(\phi_e, \phi_s) = \frac{\phi_e - \phi_s}{\phi_e} \exp(\phi_e - \phi_s)$ 。——译者

⑤原文误为: $S(\phi, 0) = 0.713P_e$ 。——译者

$$\frac{\eta}{D_{12}} \frac{RT}{\langle M \rangle P} \approx \frac{3}{4}. \quad (50)$$

由此, 把(50)和(37)代入(44): 我们就得到对分子量接近的气体混合物 P_c 的简单表示式:

$$P_c = \frac{32\pi}{3\pi + 64} \frac{\langle M \rangle}{\sqrt{M_1 M_2}} \frac{\eta \bar{V}}{r} \approx 1.37 \frac{\eta \bar{V}}{r}, \quad (51)$$

这里, $\bar{V}$ 由(7)式给出, 其中的质量平方根为 $\langle \sqrt{M} \rangle$ 。

(1) 因此, 特征压力 P_c 与膜的孔径成反比, 与气体混合物的粘性 η 成正比, 如果粘性与温度的关系服从气体动力基本理论得到的规律 $\eta \propto \sqrt{T}$, 那么, 它也与气流的温度 T 成正比 (虽然, 从实验上确定气体混合物在所研究范围内的 $\eta(T)$ 规律更为正确一些)。

因此, 为了提高工作压力, 必须减小孔径并提高气流的温度。

(2) 还有一个 P_c 的简单表示式, 它适用于分子量很接近的同位素混合物, 例如 UF_6 , 在这种情况下, 分子具有基本上相同的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 。

$$\bar{\lambda} = \frac{\eta}{P} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}} = \frac{\pi}{4} \frac{\eta \bar{V}}{P}, \quad (52)$$

此时, 可以把(44)式写成:

$$P_c \approx \frac{128}{3\pi + 64} \frac{\bar{\lambda} P}{r} = 1.74 \frac{\bar{\lambda} P}{r}. \quad (53)$$

当孔径近似为 $1.2\bar{\lambda}$ 时, (43) 式中 S 的指数简化为 0.5。

(3) 我们可以给出分离两种不同气体混合物的一个很普遍的相似法则: 当理想分离系数 [见公式(9)] 很小时, 对同一多孔膜, 只要比值

$$\phi = \frac{P}{P_c} = \text{常数} \cdot \frac{P \langle \sqrt{M} \rangle}{\eta \sqrt{T}} \quad (54)$$

相同, 那么这两种混合物具有相同的分离效率。

但是, 如果分子量差别很大, 例如, UF_6 与低含量 HF 的混合物, 其 $e^* = 3.2$, 我们就必须用特征压力的精确表示式(44); 实际上, 当 $\langle \sqrt{M} \rangle \approx \sqrt{M_2}$ 时, 我们得到 $[1 + e^*(1 - N_s)] \approx 4.2$ 。该多孔膜分离 UF_6 、 HF 混合物的特征压力比不加区别地应用相似法则(54)求得的值大 4.2 倍。

C. 其他的均匀膜模型

这里提出的简单的毛细管模型用来描述某些类型膜的多孔结构是很好的, 例如, 用铝的阳极氧化得到的膜^[10]。

为了描述其他类型膜产生的分离, 也可以利用更加精细的柱毛细管模型^[9]: 横截面为长方形的(缝)、椭圆形的、三角形的孔, 具有边界效应的短孔, 以及曲折的孔。

①原文误为: $\bar{\lambda} = \frac{\eta}{P} \frac{\pi RT}{2M}$ 。——译者

把孔大小的分布（例如用B. J. H吸附滞后现象求得的孔径分布来表示）考虑在内^[11]或把气体分子在壁上的反射规律（随着停留时间的加长由镜式反射变为扩散反射）考虑在内的毛细管模型，为过渡到吸附流的研究作了准备，吸附使分离效率降低^[2,12]。

这些新的流动类型（毛细管冷凝，吸附相的迁移）是作为对 J_1 和 J_2 的增加项而加以影响的。

毛细管模型的主要缺点是：它们不能很好地描述相邻孔的相互连接以及一系列的收缩和膨胀对扩散的影响。要正确的描述必须求助于球堆模型，在此模型中，特征线度不是平均孔径 r ，而是两球之间截距的平均长度 λ_c 以及这些截距的分布规律。

$$\lambda_c = 4\delta/S_0, \quad (55)$$

其中 δ 是膜的孔隙度， S_0 是它的比表面（厘米²/厘米³）。

已经提出了若干分离理论^[13]：当分离效率的值接近于1时， S 也能用特征压力 P_c 正比于 $1/\lambda_c$ 的近似指数规律（47）来表示，并且相似法则（54）依然适用。

IV. 复合膜的分离效率

对工业应用来说，重要的是，在分离效率 S 和压力水平（也即特征压力 P_c ）尽可能高时，多孔膜要有尽可能高的渗透值 G 。根据（38）式，当 P_c 给定时，增加 G 就意味着增加膜的孔隙度 δ 与厚度 E 的比值 δ/E ：其限度将是在工厂的实际安装和使用条件下膜的机械强度。

解决这个问题一个办法是用复合膜：它是由起保证机械强度作用的粗糙的多孔支撑层，和起分离作用的，厚度很薄， P_c 高的分离层所组成。

A. 双层毛细管模型***

这是最简单的复合膜模型：两层都是圆截面的，相同的互不连接的平行毛细管束组成的均匀多孔膜（图6）。

假设 r 、 E 和 $G(c)$ 分别是分离层的孔径、厚度和渗透值， ρr 、 λE 和 $G(s)$ 分别是支撑层的孔径、厚度和渗透值。分离层和支撑层之间的连接用穿透度 ξ 、连接点上的中间压力 P_i 和克分子分数 N_i 来表示，穿透度 ξ 是两层孔隙度之积 $\delta(c) \cdot \delta(s)$ （实际上因为孔的横向连通， ξ 将大于此值）。

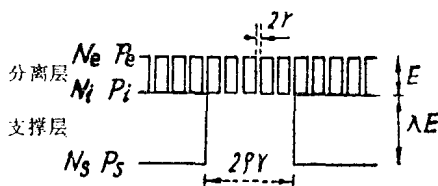


图6 复合膜

如果两种气体通过分离层和支撑层的流率是 $J_1(c)$ 、 $J_2(c)$ 和 $J_1(s)$ 、 $J_2(s)$ ，那么在稳态状态下显然有：

$$J_1(c) = J_1(s), \quad J_2(c) = J_2(s), \quad (56)$$

并得到分离层和支撑层的两个分离微分方程（8）。

$$\frac{J_1(c)}{J_2(c)} = \frac{J_1(s)}{J_2(s)} = \frac{N_i}{1-N_i}, \quad (57)$$

对于分离层，方程（57）的解与（39）类似，它与膜后出口处克分子分数 N_s 有关，