

**127. Trennung und Konzentrationsverlauf  
der Sauerstoffisotopen  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  bei der Destillation von Wasser  
in einer Präzisionsdestillationsanlage**

von M. Thürkauf, A. Narten und Werner Kuhn

(5. IV. 60)

**1. Einleitung**

Vom Jahre 1945 an wurden am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel Untersuchungen für den Bau einer Destillationsanlage zur Trennung der Wasserisotopen durch Destillation von Wasser unternommen. Das Hauptziel hierbei war der Bau einer Apparatur mit einer möglichst hohen Zahl von Trennstufen pro Längeneinheit, um die Bauhöhe, den «Holdup» und damit auch die Einstellzeit der Anlage klein zu halten.

Als Grundlagen dienten theoretische und experimentelle Arbeiten von W. KUHN, welche auf das Jahr 1940 zurückgehen<sup>1)</sup><sup>2)</sup>. In der Folge entstand unter der Mitarbeit von P. BAERTSCHI, P. MASSINI und M. THÜRKAUF eine zweistufige Pilotanlage zur Gewinnung von schwerem Wasser, welche im Jahre 1953 in Betrieb genommen wurde und mit welcher im Verlauf von ca.  $1\frac{1}{2}$  Jahren und ausgehend von einem 0,1-1-proz. Vorkonzentrat etwa 120 kg 99,8-proz. D<sub>2</sub>O gewonnen werden konnte. Die erste Stufe dieser Anlage, welche bereits in anderen Arbeiten beschrieben ist<sup>3)</sup>, besteht aus einer Vielzahl von parallel geschalteten, relativ engen Füllkörperrohren mit in jedem Rohr individuell erfolgender Rücklauferzeugung und mit individuell und global genauer Entnahmedosierung. Die Verwendung von relativ engen Rohren ergibt eine hohe Trennstufenzahl (bis 75 pro Meter), und ihre Parallelschaltung erlaubt die Planung von Grossanlagen unter Zugrundelegung der an einem einzelnen Rohr gewonnenen Versuchsergebnisse<sup>4)</sup>.

Die zweite Stufe der D<sub>2</sub>O-Pilotanlage bestand zunächst aus einem einzelnen Füllkörperrohr von 4 cm Durchmesser, wurde aber später durch ein solches von 6 cm Durchmesser ersetzt. Das 4-cm-Rohr wurde nach Abschluss der D<sub>2</sub>O-Versuche als dritte Stufe der in dieser Arbeit beschriebenen Sauerstoffisotopen-Trennanlage eingesetzt.

Die Testversuche zur Gewinnung von D<sub>2</sub>O konnten im Jahr 1955 soweit abgeschlossen werden, dass der Bau von industriellen Anlagen in Angriff genommen werden konnte<sup>5)</sup>. Die vorhandene Apparatur wurde von diesem Zeitpunkt an für die Gewinnung der schweren Sauerstoff-Isotopen  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  durch Destillation von

<sup>1)</sup> W. KUHN, Helv. 25, 252 (1942); W. KUHN & K. RYFFEL, Helv. 26, 1693 (1943).

<sup>2)</sup> W. KUHN, Helv. 35, 1684 (1952).

<sup>3)</sup> P. BAERTSCHI & W. KUHN, Techn. Rundschau 1955, Nr. 52; *idem*, Proceedings Internat. Conference Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva 1955, vol. VIII, p. 411.

<sup>4)</sup> W. KUHN, Chemie-Ing.-Techn. 25, 12 (1953); 29, 6 (1957).

<sup>5)</sup> Industrielle Destillationsanlagen, welche mit parallel geschalteten Rohren arbeiten (KUHN-Kolonnen), werden von der Firma GEBRÜDER SULZER Aktiengesellschaft Winterthur (Schweiz) fabriziert.

Wasser benützt, bzw. um- und ausgebaut. Es entstand dabei die im nachstehenden beschriebene kontinuierlich und automatisch arbeitende fünfstufige Anlage. Da die ersten drei Stufen dieser Apparatur ursprünglich als Pilotanlage zur Gewinnung von D<sub>2</sub>O gebaut wurden, weicht die Anlage in einigen Punkten etwas von der für die Darstellung der Sauerstoffisotopen günstigsten Anordnung ab. Das heisst, es würden die verschiedenen Stufen bezüglich Querschnitt, Länge, Feed- und Entnahmestellen bei einer speziell und von Anfang an für die Produktion von Sauerstoffisotopen gebauten Anlage teilweise anders dimensioniert worden sein<sup>6)</sup>.

## 2. Beschreibung und Betrieb der Präzisions-Destillationsanlage

In Fig. 1 ist die 5stufige Präzisions-Destillationsanlage zur Gewinnung der Sauerstoffisotopen <sup>17</sup>O und <sup>18</sup>O durch Destillation von Wasser schematisch dargestellt. Das Konstruktionsmaterial der 1., 2., 3. und 4. Stufe ist Kupfer, während die 5. Stufe im wesentlichen aus Glas gebaut ist.

a) 1. Stufe. Die 1. Stufe verfügt über 103 parallel geschaltete Rohre (1) von 2 cm Durchmesser (in der Fig. 1 sind nur 3 Rohre eingezeichnet), welche auf einer Länge von 530 cm mit Maschendrahtringen 3 × 3 mm aus Phosphorbronze gefüllt sind. Die Füllkörper sind am oberen und unteren Ende der Rohre mit Drahtsieben festgehalten. Durch Oxydation der Oberfläche wurde die Benetzbarkeit der Füllkörper erhöht, was für die Erreichung von hohen Trennstufenzahlen von Bedeutung ist. Zwischen dem Wasserreservoir (2) und dem Raum (3), in welch letzterem ein Druck von ca. 120 Torr aufrecht erhalten wird, wird mit Hilfe des Manostaten (4) eine bestimmte Druckdifferenz aufrecht erhalten, so dass durch die abgeglichenen Kapillaren (5) jedes Rohr mit einer dosierten und pro Zeiteinheit gleichen Wassermenge versorgt wird. Das durch die Füllkörperschicht in den Rohren (1) herunterfliessende Wasser wird in den ungefüllten und beheizten Rohrteilen (6) vollständig verdampft, so dass der aufsteigende Dampf mit dem herunterfliessenden Wasser einen Haarnadelgegenstrom bildet, an dessen unterem Ende sich die schwerer flüchtigen Wasserisotopen anreichern. Die für diese Verdampfung notwendige Wärme liefert der im Kessel (7) unter Atmosphärendruck erzeugte Dampf, welcher durch die Leitung (8) in den Raum (9) gelangen kann. Überschüssiger Heizdampf wird im Kühler (10) kondensiert. Das Kondensat wird durch die Leitung (11) dem Dampfkessel wieder zugeführt. Der im Raum (3) aus den Kolonnenrohren tretende Dampf wird im Kühler (12) kondensiert, aus welchem das Kondensat durch die Messspipette (13) in das Gefäß (14) fliest. Durch auf eine bestimmte Zeit beschränktes Schliessen des Ventils (15) kann in der Messspipette der Kolonnendurchsatz gemessen werden. Mit Hilfe der durch das Flüssigkeitsniveau im Gefäß (14) gesteuerten Pumpe (16) wird das Kondensat via Vorwärmer (17) wieder dem Gefäß (2) zugeführt. Damit ist der Kreislauf des Wassers, das in den Destillationsrohren (1) einen Haarnadelgegenstrom durchläuft, geschlossen. An der Leitung (18) wird mit Hilfe eines Manostaten der Arbeitsdruck der Kolonne von ca. 120 Torr aufrecht erhalten. Aus der elektrisch geheizten und niveaugesteuerten Siedeblase (19) wird die Kolonne entweder durch die Leitung (20) mit natürlichem Wasser, oder via Verteiler (21) mit bezüglich <sup>17</sup>O und <sup>18</sup>O angereichertem Wasser gespiesen. Die abgeglichenen Kapillaren (22) sorgen für eine gleichmässige Verteilung des Speisewasserdampfes auf alle 103 Rohre. Die Speisung der Kolonne wird in beiden Fällen so betrieben, dass aus dem Gefäß (2) immer Wasser von natürlicher Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung durch den barometrischen Überlauf (23) wegfliesst. Die unteren Enden der Destillationsrohre sind mit den Ventilen (24) versehen, welche gleichzeitig mit Hilfe der pneumatisch heb- und senkbaren Platte (25) geöffnet und geschlossen werden können. Die Bewegung der Platte wird durch den Faltenbalg (26) zustande gebracht, indem das Innere von (26) mittels der Elektroventile (27) und (28) entweder unter Atmosphärendruck oder unter Vakuum gesetzt wird. Bei der Betätigung einer Entnahme wird durch eine automatische Programmsteuerung das Luftventil (27) geschlossen und das Vakuumventil (28) sowie das elektrische Entnahmeverteil (29) geöffnet. Dabei senkt sich die Platte (25) und öffnet die mit Ventilen versehenen Drosselstellen (24), wobei eine zwischen (6) und (30) aufrecht erhaltene

<sup>6)</sup> I. DOSTROVSKY, Proceedings of the 2nd United Nations Internat. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. IV, p. 605; I. DOSTROVSKY & A. RAVIV, Proceedings Symposium Isotope Separation, Amsterdam 1957, p. 336.

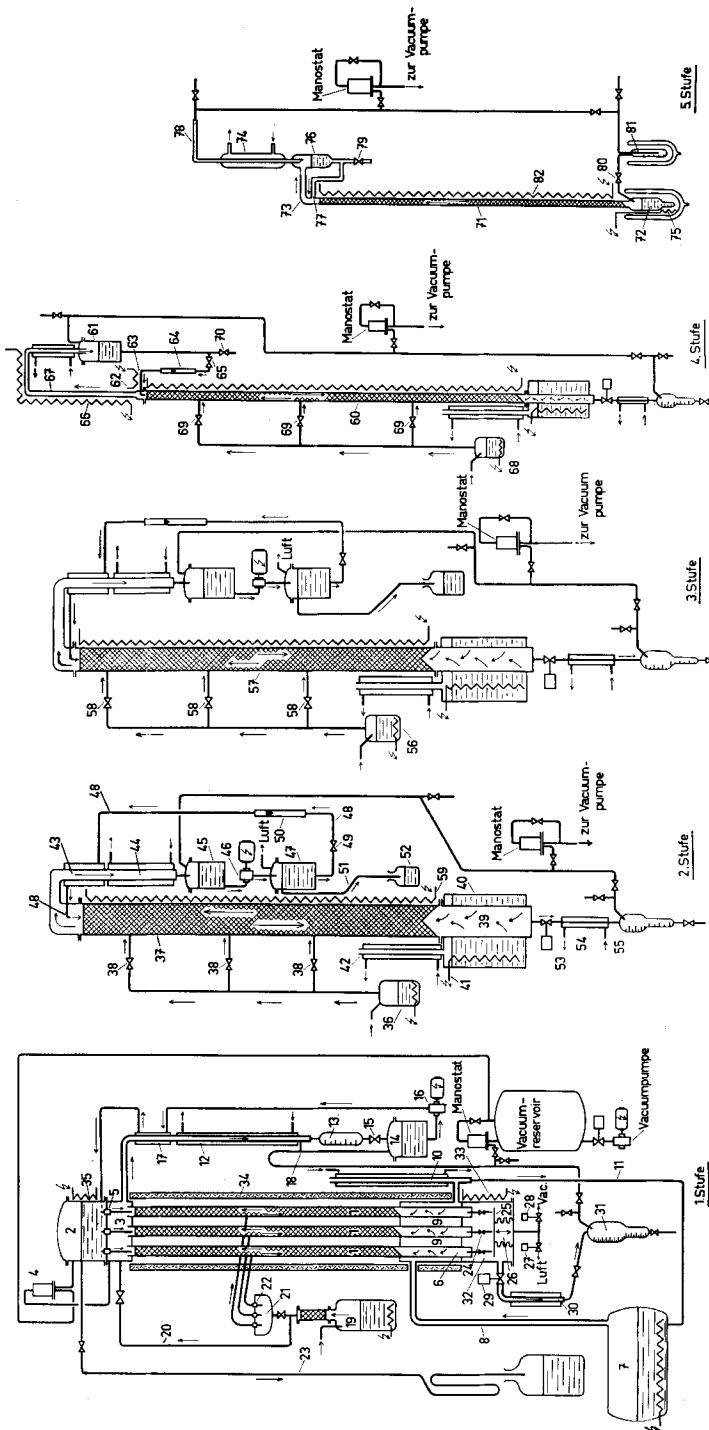


Fig. 1. Schematische Darstellung der 5stufigen Präzisions-Destillationsanlage zur Gewinnung der Sauerstoffisotope  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  durch Destillation von Wasser.

Druckdifferenz den an  $H_2^{17}O$  und  $H_2^{18}O$  angereicherten Dampf in den Entnahmekühler (30) strömen lässt. Das Entnahmekondensat sammelt sich in der Bürette (31). Nach Ablauf der Entnahmeezeit (ca. 30 Sek.) schliessen sich die Ventile (28) und (29) bei gleichzeitigem Öffnen des Luftventils (27) wieder. Dabei ist der Lufteinlass gedrosselt, so dass sich die Platte (25) nur langsam hebt und die Ventile (24) erst in einem späteren Zeitpunkt schliesst. Dadurch kann der während der Entnahme zwischen den Rohrenden (6) und dem Raum (32) herrschende Druckunterschied durch die offenen Ventile (24) ausgeglichen werden. Bei sofortigem Schliessen würde der Druckunterschied auf Kosten derjenigen Rohre ausgeglichen werden, deren Ventile nicht ganz dicht sind, was eine ungleichmässige Entnahmeverteilung der Destillationsrohre und demzufolge eine Verschlechterung der Trennwirkung der ganzen Kolonne zur Folge haben würde. Diese Notwendigkeit einer gleichmässigen Entnahmeverteilung der Rohre ist auch der Grund, warum jede Drosselstelle mit einem Ventil (24) versehen ist.

Der Druckabfall über den einzelnen Füllkörperrohren wird nämlich von Rohr zu Rohr etwas verschieden sein. Dies würde bei offenen Drosselstellen (24) während der Zeit, da keine Entnahme getätigert wird, das heisst bei geschlossenem Ventil (29), zur Folge haben, dass Dampf aus den Rohren mit dem höheren Druckabfall in diejenigen mit dem niedrigeren Druckabfall strömt, was einer stetigen Entnahme aus den Rohren mit dem höheren Druckabfall entsprechen würde. Bei den hohen Rücklaufverhältnissen, z. B.  $R = 2000$ , die bei der  $^{18}O$ -Gewinnung notwendig sind, kann eine solche, wenn auch kleine, aber unkontrollierbare Entnahme eine merkliche Verschlechterung der Trennwirkung der betroffenen Rohre und somit der ganzen Kolonne zur Folge haben.

Mit Hilfe der elektrischen Heizung (33) wird der Entnahmeraum (32) überhitzt, damit daselbst durch Kondensation keine unkontrollierbare Entnahme zustande kommt. Der Röhrenkörper ist mit der Wärmeisolation (34) umgeben. Die elektrische Heizung (35) hält das Rücklaufgefäß (2) auf der im Raum (3) herrschenden Dampftemperatur.

Bei einem Druck von ca. 120 Torr im Raum (3) beträgt der Durchsatz der Kolonne, der mit Hilfe des Manostaten (4) einreguliert werden kann, 500–600 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit pro Minute, was einer spezifischen Belastung von 1,55 bis 1,85 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> Kolonnenquerschnitt und Minute entspricht. Der Druckabfall über der Kolonne beträgt dabei ca. 100 Torr. Aus der Siedeblase (19) werden der Kolonne pro Tag durch die Leitung (20) 30–40 Kilogramm natürliches Wasser als Dampf zugeführt. Bei dieser Zufuhr von Frischwasser wird der natürliche Sauerstoff-Isotopengehalt (0,2%  $^{18}O$ , 0,034%  $^{17}O$ ) in den Gefässen (2) und (14) aufrecht erhalten. Die tägliche Entnahme am unteren Ende der Kolonne, welche mit Hilfe der beschriebenen Vorrichtung intermittierend durchgeführt wird, beträgt 450 cm<sup>3</sup> Wasser mit einem Gehalt von ca. 1,2%  $^{18}O$  und 0,1%  $^{17}O$ . Unter dieser Entnahmeverteilung, Rücklaufverhältnis  $R = 1600$  bis 1900, weist die Kolonne eine effektive Trennstufenzahl  $n_{eff}$  von 350 auf, entsprechend der Anreicherung des  $^{18}O$  von 0,2 auf 1,2% unter Zugrundelegung eines Trennparameters<sup>7)</sup>  $\delta_{H_2^{18}O/H_2^{16}O}$  von  $-5,2 \cdot 10^{-3}$ . Bei unendlichem Rücklaufverhältnis  $R$  (fehlende Entnahme,  $R = \infty$ ) erreicht die Kolonne bis zu 420 Trennstufen, so dass die Trennstufenhöhe (*H.E.T.P.*) 1,26 cm beträgt. Die Abhängigkeit der effektiven Trennstufenzahl  $n_{eff}$  vom Rücklaufverhältnis  $R$  entspricht den von KUHN 1952 durchgeföhrten Berechnungen<sup>2), 8)</sup>.

Diese hohen Trennstufenzahlen werden nur erreicht, wenn die Kolonne bei der Inbetriebsetzung geflutet wird. Zur Flutung werden die unteren Rohrteile (6) mit Wasser gefüllt, welches unter Atmosphärendruck mittels des Dampfkessels (7) auf nahezu 100°C erwärmt wird. Dann wird die Kolonne unter voller Leistung (36 kW) des Dampfkessels (7) möglichst rasch auf den Betriebsdruck von ca. 120 Torr evakuiert, wobei das Wasser in den Rohrteilen (6) stark aufsiedet und die Füllkörper überflutet. Gleichzeitig wird dafür gesorgt, dass die Kolonnenrohre (1) durch die Kapillaren (5) mit Rücklauf versehen werden. Nach dieser Flutung wird die Kolonne, ohne den Durchsatz in den Rohren (1) zu unterbrechen, mit den normalen Betriebsdaten gefahren.

Bei einer Anreicherung von 0,2 auf 1,2%  $^{18}O$  beträgt die Einstellzeit der Kolonne ca. 8 Tage.

Da, wie bereits im Abschnitt 1 erwähnt wurde, die 1. und die 2. Stufe als Pilotanlage zur Herstellung von  $D_2O$  gebaut wurden und somit bezüglich der  $^{18}O$ -Produktion nicht aufeinander ab-

<sup>7)</sup> Siehe Abschnitt 3.

<sup>8)</sup> W. KUHN, M. THÜRKAUF & A. NARTEN, Proceedings 2nd United Nations Internat. Conference Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. IV, p. 371.

gestimmt sind, vermag die 2. Stufe bei der Gewinnung von  $^{18}\text{O}$  nicht die gesamte Produktion der 1. Stufe zu verarbeiten. Die in bezug auf die 2. Stufe überschüssige Produktion der 1. Stufe wird gesammelt, bis zusammen mit dem am oberen Ende der 2. Stufe anfallenden Produkt das Volumen des in den Gefäßen (2) und (14) vorliegenden Wassers erreicht ist. Dann wird das Wasser dieser Gefäße, welches bei normalem Betrieb natürliche  $^{17}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Konzentration (0,034%  $^{17}\text{O}$  und 0,2%  $^{18}\text{O}$ ) besitzt, ohne den Betrieb zu unterbrechen durch dieses Produkt ersetzt. Die 1. Stufe wird dann ohne Zufuhr von natürlichem Wasser aus der Siedeblase (19) solange betrieben, bis durch die am unteren Ende der Kolonne getätigte Entnahme die  $^{17}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Konzentration in den Gefäßen (2) und (14) wieder den natürlichen Gehalt erreicht hat. Während dieser Zeit ist die  $^{17}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Konzentration der Entnahme höher (im Mittel etwa 0,2%  $^{17}\text{O}$  und 3%  $^{18}\text{O}$ ) als beim normalen Betrieb. Dann wird die Kolonne wieder in der oben beschriebenen Weise unter Zufuhr von natürlichem Wasser aus der Siedeblase (19) betrieben.

*b) 2. Stufe.* Die 2. Stufe verfügt über ein einziges Kolonnenrohr von 6,2 cm Durchmesser, welches auf einer Länge von 685 cm mit Füllkörpern bepackt ist. Die Packung ist dieselbe wie bei der 1. Stufe. Beim gleichen spezifischen Durchsatz wie bei der 1. Stufe (1,55–1,85 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit/cm<sup>2</sup> Kolonnenquerschnitt und Minute) und einem Druck von 120 Torr am oberen Ende der Kolonne konnten bei totalem Rücklauf und nach gründlicher Flutung (siehe 1. Stufe) bis zu 500 Trennstufen erreicht werden, was einer Trennstufenhöhe von 1,4 cm entspricht. Der Druckabfall über der Kolonne beträgt ca. 140 Torr.

Durch die elektrisch geheizte und niveaugesteuerte Siedeblase (36) wird entweder das Erzeugnis der 1. Stufe oder das am oberen Ende der 3. Stufe anfallende Produkt dem Kolonnenrohr (37) durch eine der Feedstellen (38) zugeführt. Die elektrische Heizung (59), welche das Kolonnenrohr (37) umgibt, ist so geregelt, dass am Rohr (37) insgesamt kein Wärmeverlust auftritt.

Der im Rohr (37) nach unten fliessende Rücklauf wird im Verdampfer (39) ähnlich wie bei der 1. Stufe vollständig verdampft. Der Verdampfer ist mit einem Mantel (40) umgeben, in welchem die elektrische Heizung (41) Wasser unter Atmosphärendruck zum Sieden erhitzt. Überschüssiger Heizdampf wird vom Kühler (42) aufgefangen. Der im Verdampfer (39) erzeugte Dampf strömt im Füllkörperrohr (37) gegen den Rücklauf und tritt an dessen oberem Ende zuerst in den Rücklaufvorwärmer (43) und dann in den Kühler (44). Das Kondensat wird im Gefäß (45), welches unter einem manostatisierten Druck von ca. 120 Torr steht, aufgefangen und von der niveaugesteuerten Pumpe (46) in das unter Atmosphärendruck stehende Gefäß (47) gefördert. Aus diesem Gefäß strömt der Rücklauf durch die Leitung (48) und den Vorwärmer (43) in die Kolonne zurück. Mit Hilfe des Ventiles (49) und des Rotameters (50) kann der Rücklauf dosiert und gemessen werden. Das am oberen Ende der Kolonne anfallende leichte Produkt fliesst durch die Überlaufleitung (51) in die Flasche (52). Das am unteren Ende der Kolonne anfallende schwere Produkt wird dampfförmig durch das programmgesteuerte Elektroventil (53) intermittierend entnommen, im Kühler (54) kondensiert und in der Bürette (55) aufgefangen.

Die Produktion der 2. Stufe beträgt bei einer Konzentration von ca. 1,2%  $^{18}\text{O}$  und 0,1%  $^{17}\text{O}$  am oberen Ende der Kolonne 25 cm<sup>3</sup> Wasser pro Tag mit ca. 10%  $^{18}\text{O}$  und 0,4%  $^{17}\text{O}$ . Die erzielte Anreicherung entspricht 430 effektiven Trennstufen.

Unter den beschriebenen Betriebsbedingungen beträgt die Einstellzeit der Kolonne ca. 14 Tage.

*c) 3. Stufe.* Die 3. Stufe ist, wie aus Fig. 1 hervorgeht, analog zur 2. Stufe gebaut. Das Kolonnenrohr (57) ist ebenfalls auf einer Länge von 685 cm mit Füllkörpern bepackt, jedoch beträgt der Durchmesser nur 3,8 cm. Die Packung ist dieselbe wie bei der 1. und 2. Stufe. Bei einem spezifischen Durchsatz von 1,55–1,85 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit/cm<sup>2</sup> Kolonnenquerschnitt und Minute und einem Druck von 120 Torr am oberen Ende der Kolonne konnten bei totalem Rücklauf, also ohne Belastung der Kolonne durch eine Entnahme, 550 Trennstufen erreicht werden, was einer Trennstufenhöhe (H.E.T.P.) von 1,25 cm entspricht. Der Druckabfall über der Kolonne beträgt ca. 150 Torr.

Durch die elektrisch geheizte und niveaugesteuerte Siedeblase (56) wird entweder das Erzeugnis der 2. Stufe oder das am oberen Ende der 4. Stufe anfallende Produkt dem Kolonnenrohr (57) durch eine der Konzentration des verwendeten «Feedes» entsprechende Feedstelle (58) zugeführt.

Die Produktion der 3. Stufe beträgt bei einer Konzentration von ca. 3%  $^{18}\text{O}$  und 0,22%  $^{17}\text{O}$  am oberen Ende der Kolonne ungefähr 7 cm<sup>3</sup> Wasser pro Tag mit ca. 30%  $^{18}\text{O}$  und 0,75%  $^{17}\text{O}$ . Die erzielte Anreicherung entspricht 500 effektiven Trennstufen.

Unter den beschriebenen Betriebsbedingungen beträgt die Einstellzeit der Kolonne ca. 14 Tage.

*d) 4. Stufe.* Die 4. Stufe verfügt über ein Kolonnenrohr (60) von 2 cm Durchmesser, welches auf einer Länge von 10 Metern mit Füllkörpern bepackt ist. Die Packung besteht wie bei der 1., 2. und 3. Stufe aus gebeizten Phosphorbronze-Maschendrahtringen 3 × 3 mm. Ausser der Vorrichtung zur Erzeugung des Rückflusses sind die einzelnen Teile der 4. Stufe analog denen der 2. und 3. Stufe gebaut. Da bei der Erstellung der 4. Stufe genügend Bauhöhe zur Verfügung stand, konnte die Erzeugung und Regulierung des Rückflusses unter Zuhilfenahme der zwischen (61) und (63) bestehenden hydrostatischen Druckdifferenz bewerkstelligt werden. Es steht dabei das Gefäss (61) unter einem manostatisierten Druck von ca. 120 Torr, das Ende (63) der Rücklaufleitung wird mit Hilfe der elektrischen Heizung (62) auf die Temperatur der Kolonne erwärmt. Das Rotameter (64) misst den mit Hilfe des Ventils (65) regulierten Rückfluss. Die elektrische Heizung (66) sorgt dafür, dass in der Dampfleitung (67) keine Kondensation und somit kein unkontrollierbarer Rückfluss entsteht.

Durch die elektrisch geheizte Siedeblase (68) wird entweder das Erzeugnis der 3. Stufe oder das am oberen Ende der 5. Stufe anfallende Produkt dem Kolonnenrohr (60) durch eine der Konzentration des verwendeten «Feedes» entsprechende Feedstelle (69) zugeführt. Das im Gefäss (61) sich anhäufende Produkt wird von Zeit zu Zeit durch das Ventil (70) ausgeschleust.

Bei einem spezifischen Durchsatz von 1,55–1,85 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit/cm<sup>2</sup> Kolonnenquerschnitt und Minute und einem Druck von 120 Torr am oberen Ende der Kolonne konnten bei totalem Rücklauf bis zu 650 Trennstufen gemessen werden (H.E.T.P. = 1,54 cm). Der Druckabfall über der Kolonne beträgt etwa 200 Torr.

Die Produktion der 4. Stufe beträgt bei einer Konzentration von ca. 10%  $^{18}\text{O}$  und 0,4%  $^{17}\text{O}$  am oberen Ende der Kolonne ungefähr 3 cm<sup>3</sup> Wasser pro Tag mit ca. 70%  $^{18}\text{O}$  und 0,75%  $^{17}\text{O}$ . Die erzielte Anreicherung entspricht 570 effektiven Trennstufen. Unter den beschriebenen Betriebsbedingungen beträgt die Einstellzeit der Kolonne ca. 45 Tage. Um zu vermeiden, dass die in der Apparatur vorhandene Konzentrationsverteilung durch Stromunterbruch verloren gehen sollte, wurde diese Stufe mit einer bei Stromausfall sich automatisch einschaltenden Notstromgruppe von ca. 2 kW Leistung ausgerüstet.

*e) 5. Stufe.* Die 5. Stufe ist im wesentlichen aus Glas gebaut, wobei die einzelnen Bauelemente zur Vermeidung von Undichtigkeiten miteinander verschmolzen sind. Das Kolonnenrohr (71) hat einen Durchmesser von 1 cm und ist auf einer Länge von 5,1 m mit gebeizten Maschendrahtringen 2 × 2 mm aus Phosphorbronze gefüllt. Aus der elektrisch geheizten und mit einem DEWAR-Gefäss isolierten Siedeblase (72) von ca. 100 ml Inhalt gelangt der Dampf durch das Kolonnenrohr (71) und die Leitung (73) in den Rückflusskühler (74). Der Durchsatz der Kolonne wird mit der Siedeblasenheizung (75) reguliert. Vom Rückflusskühler fliesst das Kondensat in das Rücklaufgefäß (76), aus welchem der Rückfluss durch die Leitung (77) in die Kolonne fliesst. Die Leitung (78) des Rückflusskühlers ist an einen manostatisierten Druck von ca. 120 Torr angeschlossen.

Beim Start der Kolonne wird die Siedeblase (72) und das Rücklaufgefäß (76) mit dem Erzeugnis der 4. Stufe gefüllt. Während des Betriebes reichert sich der Siedeblaseninhalt bezüglich  $^{18}\text{O}$  an, während der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des Wassers im Rücklaufgefäß abnimmt. Nach Erreichung des stationären Zustandes, das heisst, wenn sich der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt im Gefäß (76) nicht mehr ändert, wird dessen Inhalt durch das Ventil (79) ausgeschleust und durch frisches Erzeugnis aus der 4. Stufe ersetzt. Durch das Ventil (80) kann das Erzeugnis der 5. Stufe in die Kühlfaße (81) ausgeschleust werden. Das Kolonnenrohr (71) ist mit der elektrischen Heizung (82) umgeben, welche so reguliert ist, dass am Kolonnenrohr insgesamt kein Wärmeverlust auftritt.

Bei einem spezifischen Durchsatz von 1,2 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit/cm<sup>2</sup> Kolonnenquerschnitt und Minute und einem Druck von 120 Torr am oberen Ende der Kolonne konnten bei totalem Rücklauf bis zu 450 Trennstufen gemessen werden. Dies entspricht einer Trennstufenhöhe (H.E.T.P.) von 1,13 cm. Wegen der kleineren Füllkörper muss diese Kolonne mit einem kleineren spezifischen Durchsatz als die vorhergehenden Stufen betrieben werden. Der Druckabfall der Kolonne beträgt 90 Torr, ihre Einstellzeit ca. 20 Tage.

Bei einer Konzentration von ca. 50%  $^{18}\text{O}$  und 0,9%  $^{17}\text{O}$  im Gefäß (76) am oberen Ende der Kolonne fällt am unteren Ende in der Siedeblase (72) ein Wasser mit ca. 92%  $^{18}\text{O}$  und 0,55%  $^{17}\text{O}$  an. Die Produktion der 5. Stufe beträgt ca. 1,5 cm<sup>3</sup> Wasser mit 92%  $^{18}\text{O}$  pro Tag.

Die Zeit, welche die vorliegende fünfstufige Anlage bei störungsfreiem Betrieb benötigt, um ausgehend von natürlichem Wasser einen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von ca. 90% zu erreichen, beträgt ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Jahre. In der Praxis erwies es sich, dass zur Herstellung von Wasser mit etwa 90%  $^{18}\text{O}$ -Gehalt ein Zeitraum von ca. 3 Jahren nötig war, da bei einer allfälligen Störung neben den notwendigen Revisionsarbeiten jeweils die Einstellzeit der betroffenen Stufe verloren geht. Ein Betriebsunterbruch von nur wenigen Minuten hat tatsächlich zur Folge, dass die Einstellzeit von neuem abgewartet werden muss, indem, sobald der Betriebsinhalt (Hold up) der Kolonne nach unten fliesst, das über der Kolonne vorhandene Konzentrationsgefälle verloren geht.

Durch weitgehende Automatisierung und durch den Einbau von Überwachungs-, Sicherungs- und Alarmvorrichtungen konnte die Betriebssicherheit der Anlage soweit erhöht werden, dass im Mittel eine Stufe während eines halben Jahres störungsfrei arbeitet.

Im gegenwärtigen Zeitpunkt sind die Konzentrationen an  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  der Betriebsinhalte der 2., 3., 4. und 5. Stufe noch nicht stationär. Das heisst, dass der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt in den Rücklaufgefassen und in den oberen Teilen der Kolonnenrohre während des Betriebes der Anlage noch immer ansteigt. Dies hat zur Folge, dass auch die Mengenleistung jeder einzelnen Stufe ebenfalls noch zunimmt, da entsprechend den grösser werdenden Konzentrationen an den oberen Kolonnenenden mit immer kleineren Rücklaufverhältnissen gefahren werden kann.

### 3. Konzentrationsverlauf der Sauerstoffisotopen $^{16}\text{O}$ , $^{17}\text{O}$ und $^{18}\text{O}$ sowie des Deuteriums in der Destillationsanlage

a) *Experimentell festgestellter Konzentrationsverlauf der Sauerstoffisotopen.* In Fig. 2 sind die Konzentrationen der Sauerstoffisotopen  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  auf der Ordinate als Funktion der jeweils erreichten effektiven Trennstufenzahl  $n_{eff}$  (Abszisse) dargestellt. Die Konzentrationen, die in der 1., 2., 3., 4. und 5. Stufe erreicht wurden, sind im Falle des  $^{16}\text{O}$  durch Punkte, im Falle des  $^{17}\text{O}$  durch Kreuze und beim  $^{18}\text{O}$  durch Kreise angedeutet. Es handelt sich dabei um Konzentrationen, welche gemessen wurden, als sich die Anlage in einem solchen Zustand befand, bei welchem jeweils die Sauerstoff-Isotopenkonzentrationen am *unteren Ende* einer bestimmten Stufe ungefähr *gleich* den Konzentrationen am *oberen Ende* der nächstfolgenden Stufe war. Dieser spezielle Zustand, welcher in der fünfstufigen Destillationsanlage nicht immer vorzuliegen braucht, wird in Fig. 3 dargestellt, indem dort angedeutet ist, dass sowohl am unteren Ende der 1. wie auch am oberen Ende der 2. Stufe die Konzentration  $c_2$  herrscht. Dasselbe gilt am unteren und oberen Ende der 2. und 3., der 3. und 4. sowie auch der 4. und 5. Stufe, wo jeweils die Konzentrationen  $c_3$ ,  $c_4$  und  $c_5$  vorliegen.

Bei den auf der Ordinate in Fig. 2 in Mol% aufgetragenen Konzentrationen ist die Verschiedenheit der Maßstäbe zu beachten, indem die Konzentrationsskala für den  $^{17}\text{O}$  von 0 bis 1%, für den  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  dagegen von 0 bis 100% läuft. Auf der Abszisse ist, wie bemerkt, die vom Beginn der 1. Stufe an gerechnete Trennstufenzahl  $n_{eff}$ , das heisst, die bis zum jeweiligen Punkte genommene Summe

$$n_{eff} = \sum_{i=1}^k n_{eff,i} = n_1 + n_2 + \cdots + n_k$$

aufgetragen.

Die in Fig. 2 eingetragenen Kurven geben den theoretisch zu erwartenden Konzentrationsverlauf der Sauerstoffisotopen wieder. Es ist dies der Verlauf, welcher

sich durch Anwendung von Formeln ergibt, welche vor einigen Jahren von KUHN<sup>9)</sup> hergeleitet wurden und mit welchen die Trenneffekte bei einer Destillation von Gemischen mit beliebig vielen Komponenten quantitativ behandelt werden können. Die dünn ausgezogene Kurve gibt den berechneten Konzentrationsverlauf für  $^{16}\text{O}$ , die gestrichelte und die stark ausgezogene Kurve den für  $^{17}\text{O}$  und für  $^{18}\text{O}$  an.

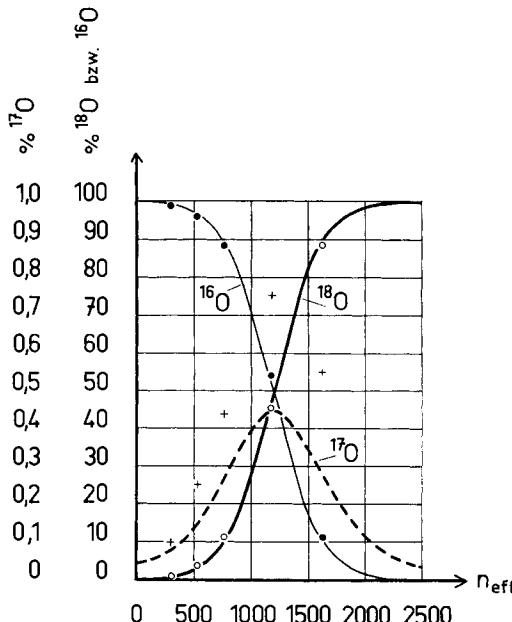


Fig. 2. Konzentrationsverlauf der Sauerstoffisotopen  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  in Abhängigkeit der jeweils in der Destillationsanlage erreichten effektiven Trennstufenzahl  $n_{\text{eff}}$ . Auf der Abszisse ist die effektive Trennstufenzahl und auf der Ordinate die Konzentration aufgetragen. Für die Isotopen  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  läuft die Konzentrationsskala von 0 bis 100%, für das Isotop  $^{17}\text{O}$  von 0 bis 1%. Die dünn ausgezogene Kurve entspricht der Berechnung des  $^{16}\text{O}$ -, die gestrichelte und die stark ausgezogene Kurve derjenigen des  $^{17}\text{O}$ -, bzw. des  $^{18}\text{O}$ -Konzentrationsverlaufes. Die Punkte beziehen sich auf Messungen des  $^{16}\text{O}$ -, die Kreuze auf solche des  $^{17}\text{O}$ - und die Kreise auf solche des  $^{18}\text{O}$ -Gehalts bei der entsprechenden Trennstufenzahl in der Destillationsanlage.

Eine strenge Gültigkeit dieser Formeln ist an die folgenden Voraussetzungen geknüpft: 1. Dass die Trennparameter  $\delta$  von den Konzentrationen der Gemischskomponenten unabhängig sind. 2. Dass die betrachtete Destillation in einer einzigen Kolonne und ohne Entnahme durchgeführt wird.

Die erste Bedingung ist bei der vorliegenden Destillation, bei welcher es sich um eine Isotopen-trennung handelt, erfüllt. Die zweite Bedingung ist zwar nicht streng, aber, wie anhand von Fig. 3 ersichtlich ist, mit guter Näherung erfüllt. Es kann nämlich den auf der linken Seite der Figur dargestellten fünf Stufen von immer kleiner werdendem Querschnitt eine einzige Kolonne von gleichbleibendem Querschnitt zugeordnet werden, deren Trennstufenzahl gleich der Summe der Trenn-

<sup>9)</sup> W. KUHN, Helv. 29, 329 (1946).

stufenzahlen der fünf Stufen ist und in welcher die Konzentrationen  $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5$  und  $c_6$  gleich verlaufen wie in der aus fünf einzelnen Stufen bestehenden Anlage.

b) *Theoretisch vorauszusehender Konzentrationsverlauf der Sauerstoffisotopen.* Wir wenden die von KUHN angegebene Überlegung<sup>9)</sup> für die destillative Trennung eines idealen, aus beliebig vielen Komponenten bestehenden Gemisches auf die in der An-

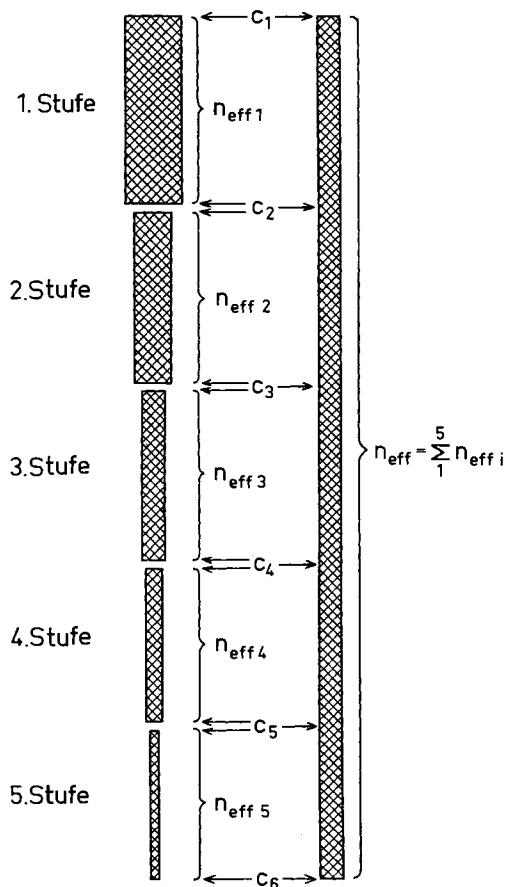


Fig. 3. *Schematischer Vergleich der aus fünf Kolonnenstufen bestehenden Destillationsanlage mit einer aus einer einzigen Kolonne von konstantem Querschnitt bestehenden Anlage, deren effektive Trennstufenzahl  $n_{eff}$  gleich der Summe der effektiven Trennstufenzahlen der fünf Kolonnenstufen ist.* Dabei wird angenommen, dass die Konzentration  $c$  einer ins Auge gefassten Komponente am unteren Ende einer bestimmten Stufe gleich der Konzentration am oberen Ende der nachfolgenden Stufe ist.

lage erfolgende Trennung von  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  zunächst unter der näherungsweise, aber doch nicht ganz zutreffenden Annahme an, dass es sich um eine Destillation ohne Entnahme handelt. (In Wirklichkeit liegt auch beim stationären Betrieb in jeder Stufe unserer Anlage eine Entnahme vor, indem eine fortlaufende Darstellung steigender Konzentrationen an  $^{18}\text{O}$  erfolgt.)

Wir spezialisieren die erwähnten Überlegungen auf den Fall eines ternären Gemisches, indem wir, wenn  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  die Konzentrationen in Mol/Liter für die erste, zweite und dritte Komponente dieses vorgelegten Gemisches bedeuten, die relativen Konzentrationen

$$\gamma_1 = c_1/(c_1 + c_2 + c_3) \quad (1,1)$$

$$\gamma_2 = c_2/(c_1 + c_2 + c_3) \quad (1,2)$$

$$\gamma_3 = c_3/(c_1 + c_2 + c_3) \quad (1,3)$$

einführen, wobei für die Summe der relativen Konzentrationen offensichtlich gilt:

$$\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = 1. \quad (2)$$

Auf Grund der für ein Gemisch von Isotopen gut erfüllten Annahme, dass es sich um *ideales athermisches Gemisch* handle, setzen wir, wenn  $p_{10}$ ,  $p_{20}$  und  $p_{30}$  die Sättigungsdrucke der ersten, zweiten und dritten Gemischkomponente bei der Versuchstemperatur bedeuten, für die Partialdrücke der Komponenten über dem Gemisch nach dem RAOULT'schen Gesetz:

$$p_1 = \gamma_{1fl} \cdot p_{10} \quad (3,1)$$

$$p_2 = \gamma_{2fl} \cdot p_{20} \quad (3,2)$$

$$p_3 = \gamma_{3fl} \cdot p_{30}. \quad (3,3)$$

Für die relative Konzentration  $\gamma_{1D}$ ,  $\gamma_{2D}$ ,  $\gamma_{3D}$  in dem mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Dampf erhalten wir daraus sofort

$$\gamma_{1D} = \frac{p_1}{p_1 + p_2 + p_3} = \frac{\gamma_{1fl} \cdot p_{10}}{\gamma_{1fl} p_{10} + \gamma_{2fl} p_{20} + \gamma_{3fl} p_{30}}, \text{ usw.,} \quad (4)$$

Daraus folgt unter anderem

$$\frac{\gamma_{1D}}{\gamma_{2D}} = \frac{\gamma_{1fl} \cdot p_{10}}{\gamma_{2fl} \cdot p_{20}}; \quad \frac{\gamma_{1D}}{\gamma_{3D}} = \frac{\gamma_{1fl} \cdot p_{10}}{\gamma_{3fl} \cdot p_{30}} \text{ usw.,} \quad (5)$$

oder mit den Abkürzungen

$$\delta_{12} = \ln(p_{10}/p_{20}); \quad \delta_{13} = \ln(p_{10}/p_{30}); \quad \delta_{23} = \ln(p_{20}/p_{30}) \quad (6)$$

$$\frac{\gamma_{1D}}{\gamma_{2D}} = \frac{\gamma_{1fl}}{\gamma_{2fl}} e^{\delta_{12}}; \quad \frac{\gamma_{1D}}{\gamma_{3D}} = \frac{\gamma_{1fl}}{\gamma_{3fl}} e^{\delta_{13}} \text{ usw.} \quad (5a)$$

Offenbar erfolgt eine Verschiebung der relativen Konzentration des ersten usw. Bestandteils von  $\gamma_{1fl}$  auf  $\gamma_{1D}$ , wenn aus einer grossen Menge des vorgelegten Flüssigkeitsgemisches eine kleine Menge Substanz in den Dampf übergeführt und wenn dieser Dampf weggeleitet und vollständig zur Kondensation gebracht wird. Wenn die Ausgangskonzentration (anstatt durch  $\gamma_{fl}$ ) durch  $\gamma_0$  bezeichnet und der Vorgang des Verdampfens eines kleinen Teils des Flüssigkeitsgemisches, des Wegführens des Dampfes und der Kondensation des jeweils erhaltenen Dampfgemisches  $n_{eff}$ -fach wiederholt wird, ergibt sich für die relative Konzentration  $\gamma_{1e}$ ,  $\gamma_{2e}$ ,  $\gamma_{3e}$  im Endprodukt:

$$\frac{\gamma_{1e}}{\gamma_{2e}} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{20}} e^{n_{eff}\delta_{12}} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{20}} \left( \frac{p_{10}}{p_{20}} \right)^{n_{eff}}; \quad (7a)$$

$$\frac{\gamma_{1e}}{\gamma_{3e}} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{30}} e^{n_{eff}\delta_{13}} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{30}} \left( \frac{p_{10}}{p_{30}} \right)^{n_{eff}}; \quad (7b)$$

$$\frac{\gamma_{2e}}{\gamma_{3e}} = \frac{\gamma_{20}}{\gamma_{30}} e^{n_{eff}\delta_{23}} = \frac{\gamma_{20}}{\gamma_{30}} \left( \frac{p_{20}}{p_{30}} \right)^{n_{eff}}. \quad (7c)$$

Man bemerkt, dass die Beziehung (7a) *formell* identisch ist mit den Beziehungen, welche sich ergeben für die durch  $n_{eff}$  Trennstufen bewirkte Konzentrationsverschiebung bei einem aus den Komponenten 1 und 2 *allein* bestehenden binären Gemisch, wobei allerdings die Definition der  $\gamma$ -Werte für das binäre Gemisch nicht mehr durch (1,1 bis 1,3), sondern durch einfachere Ausdrücke<sup>1)</sup><sup>10)</sup> gegeben ist. Entsprechendes gilt für (7b) und (7c).

Durch Bildung der reziproken Werte von (7a) und (7b) und deren Addition entsteht

$$\frac{\gamma_{2e} + \gamma_{3e}}{\gamma_{1e}} = \frac{\gamma_{20} p_{20}^{n_{eff}} + \gamma_{30} p_{30}^{n_{eff}}}{\gamma_{10} p_{10}^{n_{eff}}} \quad (8)$$

Indem man hierzu die Identität

$$\frac{\gamma_{1e}}{\gamma_{1e}} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{10}} \cdot \frac{p_{10}^{n_{eff}}}{p_{10}^{n_{eff}}} \quad (9)$$

addiert und vom Ergebnis wiederum das Reziproke nimmt, entsteht unter Berücksichtigung von (2) :

$$\gamma_{1e} = \frac{\gamma_{10} p_{10}^{n_{eff}}}{\gamma_{10} p_{10}^{n_{eff}} + \gamma_{20} p_{20}^{n_{eff}} + \gamma_{30} p_{30}^{n_{eff}}} \quad (10)$$

Dividiert man Zähler und Nenner dieser Gleichung je durch  $p_{10}^{n_{eff}}$ , so erhält man unter Berücksichtigung der Definitionsgleichungen (6) sowie unter Benützung der sinngemäßen zusätzlichen Definitionen

$$\ln(p_{20}/p_{10}) = e^{\delta_{21}} = e^{-\delta_{12}}, \quad (11)$$

$$\ln(p_{30}/p_{10}) = e^{\delta_{31}} = e^{-\delta_{13}}, \quad (12)$$

die Beziehungen

$$\gamma_{1e} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{10} + \gamma_{20} e^{-n_{eff} \delta_{21}} + \gamma_{30} e^{-n_{eff} \delta_{31}}} \quad (13)$$

bzw.

$$\gamma_{1e} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{10} + \gamma_{20} e^{-n_{eff} \delta_{12}} + \gamma_{30} e^{-n_{eff} \delta_{13}}} \quad (14,1)$$

Analog ergeben sich die Ausdrücke für die 2. und 3. Komponente zu

$$\gamma_{2e} = \frac{\gamma_{20}}{\gamma_{10} e^{-n_{eff} \delta_{12}} + \gamma_{20} + \gamma_{30} e^{-n_{eff} \delta_{23}}}, \quad (14,2)$$

$$\gamma_{3e} = \frac{\gamma_{30}}{\gamma_{10} e^{-n_{eff} \delta_{13}} + \gamma_{20} e^{-n_{eff} \delta_{23}} + \gamma_{30}}. \quad (14,3)$$

Durch die wegen ihrer Symmetrie ausgezeichneten Formeln (14,1), (14,2) und (14,3) werden die Konzentrationen  $\gamma_{1e}$ ,  $\gamma_{2e}$  und  $\gamma_{3e}$  der Komponenten eines ternären Gemisches beschrieben, welches ausgehend von den Konzentrationen  $\gamma_{10}$ ,  $\gamma_{20}$  und  $\gamma_{30}$  einer Destillation mit  $n_{eff}$  effektiven Trennstufen unterworfen wurde, wobei zwischen der 1. und 2. Komponente der Trennpараметer  $\delta_{12}$ , zwischen der 2. und 3. Komponente  $\delta_{23}$  und zwischen der 1. und 3. Komponente  $\delta_{13}$  wirksam ist.

Mit Hilfe dieser Beziehungen (14,1; 14,2 und 14,3) sind die in Fig. 2 als «berechnete Kurven» eingetragenen relativen Konzentrationen von  $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{17}O$  und  $H_2^{18}O$

<sup>10)</sup> M. R. FENSKE, Ind. Eng. Chemistry 21, 482 (1932).

als Funktion des beim Fortschreiten entlang der Kolonne wachsenden Wertes von  $n_{eff}$  ermittelt worden. Für die in diesen Gleichungen vorkommenden  $\delta$ -Werte wurden die für das Gemisch bei einer Destillationstemperatur von 70° geltenden Werte eingesetzt<sup>11)</sup><sup>12)</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \delta_{12} &= \delta_{H_2^{16}O/H_2^{18}O} = 2,6 \cdot 10^{-3}, \\ \delta_{23} &= \delta_{H_2^{17}O/H_2^{18}O} = 2,6 \cdot 10^{-3}, \\ \delta_{13} &= \delta_{H_2^{16}O/H_2^{17}O} = 5,2 \cdot 10^{-3}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Eine aus den theoretischen Kurven und den experimentell gefundenen Punkten in Fig. 2 zu entnehmende Besonderheit liegt darin, dass die Konzentration an  $^{17}O$  bei steigendem Werte von  $n_{eff}$  ein Maximum durchläuft (in Fig. 2 für  $n_{eff} = 1200$ ). Auf den Fall von Fig. 3 angewendet bedeutet dies, dass die relative Konzentration des  $^{17}O$  beim Fortschreiten vom oberen Ende der Kolonne her nach unten zunächst anwächst, dann (bei  $n_{eff} = 1200$ ) ein Maximum durchläuft, um gegen das untere Ende der Kolonne wieder abzunehmen. Diese Tatsache kann auf Grund der vorstehenden Formeln verstanden und weiter präzisiert werden:

Auf Grund der Beziehung (14,2) erhalten wir für die mit der Erhöhung von  $n_{eff}$  auf  $n_{eff} + dn_{eff}$  verbundene Änderung  $d\gamma_{2e}$  der relativen Konzentration  $\gamma_{2e}$ , indem wir für diese Zwischenbetrachtung  $\gamma_2$  anstatt  $\gamma_{2e}$  und  $n$  anstatt  $n_{eff}$  schreiben:

$$\frac{d\gamma_2}{dn} = \frac{-\gamma_{20}}{[\gamma_{10} e^{n\delta_{12}} + \gamma_{20} + \gamma_{30} e^{-n\delta_{23}}]^2} \{ \gamma_{10} \delta_{12} e^{n\delta_{12}} - \gamma_{30} \delta_{23} e^{-n\delta_{23}} \}. \quad (16)$$

Der Wert von  $n$ , an welchem  $\gamma_2$  ein Maximum besitzt und welchen wir mit  $\nu$  bezeichnen wollen, ist derjenige Wert von  $n$ , an welchem der Differentialquotient (16) gleich null wird. Wir erhalten also zur Bestimmung von  $\nu$  die Beziehung:

$$\gamma_{10} \delta_{12} e^{\nu\delta_{12}} = \gamma_{30} \delta_{23} e^{-\nu\delta_{23}} \quad (17)$$

oder

$$\frac{\gamma_{30}}{\gamma_{10}} = \frac{\delta_{12}}{\delta_{23}} e^{\nu(\delta_{12} + \delta_{23})}. \quad (17a)$$

Wir können hieraus  $\nu$ , also den  $n_{eff}$ -Wert, an welchem in Fig. 3 das Maximum hin-

<sup>11)</sup> Für Werte des Trennfaktors  $|\delta|$  im System  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  siehe: G. N. LEWIS & R. F. CORNISH, J. Amer. chem. Soc. 55, 2616 (1933); M. H. WAHL & H. C. UREY, J. chem. Physics 3, 411 (1935); E. H. RIESENFELD & T. L. CHANG, Z. physikal. Chem. B 33, 127 (1936); I. DOSTROVSKI, I. GILLIS, D. R. LLEWELLYN & B. H. VROMEN, J. chem. Soc. 1952, 673; ZHAVARONOV, UVAROV & SEVRYNGOVA, Primenenie Mechanik Atomov v Anal. Khim. Nauk SSSR 1955, 223; McWILLIAMS, PRATT, DELL & JONES, Trans. Instr. chem. Engrs. 34, 24 (1956). – Vgl. Zusammenfassung der Resultate bei I. DOSTROVSKI & A. RAVIV, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1957, North Holland Publ. Co. 1958, S. 336; P. BAERTSCHI & M. THÜRKauf, Helv. 43, 80 (1960). – Für Werte des Trennfaktors  $\delta$  im System  $H_2^{16}O/H_2^{17}O$  siehe: H. G. THODE, S. R. SMITH & F. O. WALKLING, Can. J. Research 22, 127 (1944).

<sup>12)</sup> Nach Messungen von P. BAERTSCHI & M. THÜRKauf, Helv. 43, 80 (1960), ist der Trennparameter  $\delta$  für das System  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  um ca. 15% grösser als für das System  $D_2^{16}O/D_2^{18}O$ . Da in der betrachteten Anlage durch die Anreicherung des Deuteriums, vor allen Dingen in den letzten Stufen, recht hohe  $D_2O$ -Konzentrationen vorkommen, wurden zur Berechnung der Kurven in Fig. 2 um ca. 10% kleinere Werte angenommen als die von den unter <sup>11)</sup> zitierten Autoren für die Systeme  $H_2^{16}O/H_2^{17}O$  und  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  gemessenen Werte.

sichtlich  $\gamma_2 \equiv \gamma_{20}$  auftritt, entnehmen, wenn die Trennparameter sowie die Ausgangskonzentrationen  $\gamma_{30}$  und  $\gamma_{10}$  gegeben sind. Es wird

$$\nu = \frac{1}{\delta_{12} + \delta_{23}} \ln \frac{\gamma_{30} \delta_{23}}{\gamma_{10} \delta_{12}} . \quad (17b)$$

Interessant ist die zusätzliche Frage, wie gross der Absolutwert von  $\gamma_2$  an der Stelle, an welcher  $\gamma_2$  sein Maximum erreicht und den wir mit  $\gamma_{2\nu}$  bezeichnen werden, sein wird und wie gross an dieser Stelle die Konzentrationen  $\gamma_{1\nu}$  und  $\gamma_{3\nu}$  hinsichtlich der ersten und dritten Komponenten ( $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ ) sein werden.

Indem wir  $\nu$  aus (17b) anstelle von  $n_{eff}$  in (14,2) einsetzen, erhalten wir

$$\gamma_{2\nu} = \frac{\gamma_{20}}{\gamma_{20} + \gamma_{10} \left( \frac{\gamma_{30} \delta_{23}}{\gamma_{10} \delta_{12}} \right) e^{-\frac{\delta_{12}}{\delta_{12} + \delta_{23}}} + \gamma_{30} \left( \frac{\gamma_{10} \delta_{12}}{\gamma_{30} \delta_{23}} \right) e^{-\frac{\delta_{23}}{\delta_{12} + \delta_{23}}}} \quad (18)$$

Auf Grund dieser Beziehung lässt sich für den Fall fehlender Entnahme die Konzentration hinsichtlich der zweiten (mittleren) Komponente ( $^{17}\text{O}$ ) an der Stelle angeben, an der diese Konzentration ihr Maximum hat, sobald die Konzentrationen  $\gamma_{10}$ ,  $\gamma_{20}$  und  $\gamma_{30}$  im Ausgangsprodukt sowie die Trennparameter  $\delta_{12}$  und  $\delta_{23}$  gegeben sind. In entsprechender Weise lassen sich die Konzentrationen  $\gamma_{1\nu}$  und  $\gamma_{3\nu}$  an der Stelle der Kolonne, an welcher  $\gamma_2$  seinen Maximalwert erreicht, angeben. Interessant ist an der genannten Stelle (an welcher  $\gamma_2$  seinen Maximalwert erreicht) das Verhältnis  $\gamma_{1\nu}/\gamma_{3\nu}$ . Es ergibt sich hierfür, indem wir in (14,1) und (14,3)  $n_{eff}$  durch  $\nu$  ersetzen und berücksichtigen, dass *unter allen Umständen* zufolge der Definitionsgleichungen (6)

$$\delta_{13} = \delta_{12} + \delta_{23} \quad (19)$$

gilt, die (strenge) Beziehung:

$$\gamma_{1\nu}/\gamma_{3\nu} = \delta_{23}/\delta_{12} . \quad (20)$$

Nach dieser Beziehung ist das Verhältnis der relativen Konzentration der ersten zur relativen Konzentration der dritten Komponente (in unserem Fall das Verhältnis der relativen Konzentration von  $^{16}\text{O}$  zu der von  $^{18}\text{O}$ ) an der Stelle der Kolonne, an welcher die mittlere Komponente (in unserem Fall  $^{17}\text{O}$ ) die maximale Konzentration erreicht, gleich dem Verhältnis des Trennparameters für die Trennung der zweiten von der dritten, zum Trennparameter für die Trennung der ersten von der zweiten Gemischkomponente. Eine *gleichzeitige* Erhöhung der Trennparameter  $\delta_{12}$  und  $\delta_{23}$  um denselben Faktor lässt also den Quotienten  $\gamma_{1\nu}/\gamma_{3\nu}$  und übrigens [gemäss Gleichung (18)] auch den Wert von  $\gamma_{2\nu}$  *unverändert*. Da das Verhältnis  $\gamma_{1\nu}/\gamma_{3\nu}$  an der Stelle, an welcher  $\gamma_2$  den Maximalwert  $\gamma_{2\nu}$  erreicht, relativ leicht und genau festzustellen ist, *dürfte die Beziehung (20) ein geeignetes Mittel darstellen, um einen etwa vorhandenen Unterschied zwischen  $\delta_{12}$  und  $\delta_{23}$ , dessen unmittelbare Beobachtung mühsam ist, experimentell zu finden*.

*Qualitativ* ist das Auftreten eines Konzentrationsmaximums hinsichtlich der zweiten Komponente ( $^{17}\text{O}$ ) in einer genügend langen Kolonne, an deren einem Ende  $\gamma_{10}$ ,  $\gamma_{20}$  und  $\gamma_{30}$  konstant gehalten werden, daraus verständlich, dass in unserem Beispiel am oberen Ende der Kolonne praktisch genommen reines  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  vorliegt, so dass dort vorhandenes  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  als schwerer flüchtiger Bestandteil nach unten befördert

wird, während am unteren Ende der Kolonne praktisch genommen reines  $H_2^{18}O$  vorliegt, so dass dort vorhandenes  $H_2^{17}O$  als leichter flüchtiger Bestandteil nach oben befördert wird. Von Interesse ist aber das Auftreten eines wohl definierten und gemäss Gleichung (18) genau vorauszusagenden Maximalwertes der relativen Konzentration der mittleren Komponente.

Im speziellen Falle des Gemisches  $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{17}O$ ,  $H_2^{18}O$  wird man, wie schon in Gleichung (15) angedeutet wurde, im Sinne einer Vereinfachung der vorstehenden Beziehungen erwarten, dass nahezu

$$\delta_{12} = \delta_{23} \quad (21)$$

(Vereinfachung für  $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{17}O$ ,  $H_2^{18}O$ )

sein wird. In diesem Falle vereinfachen sich (18) zu (22):

$$\gamma_{2\nu} = \frac{\gamma_{20}}{\gamma_{20} + 2\sqrt{\gamma_{10}\gamma_{30}}} \quad (22)$$

und (20) zu (23):

$$\gamma_{1\nu} = \gamma_{3\nu} \quad (23)$$

(für  $\delta_{12} = \delta_{23}$ ).

In dem angenommenen einfachen Fall ( $\delta_{12} = \delta_{23}$ ) ist nach (23) an der Stelle, an welcher die Konzentration der mittleren Komponente ihr Maximum hat, *Gleichheit* der relativen Konzentrationen der ersten und dritten Komponente vorhanden. Aus Fig. 2 entnimmt man, dass diese Beziehung und damit auch die Voraussetzung  $\delta_{12} = \delta_{23}$  für das Sauerstoffisotopengemisch des Wassers experimentell gut bestätigt wird.

Interessant ist auch die Beziehung (22), nach welcher man die maximale Konzentration finden kann, welche die hinsichtlich der Flüchtigkeit mittlere Komponente des ternären Gemisches im mittleren Bereich der bei totalem Rücklauf betriebenen Kolonne erreicht, wenn an einem Kolonnenende die Konzentrationen  $\gamma_{10}$ ,  $\gamma_{20}$  und  $\gamma_{30}$  fest vorgegeben sind.

Wenn man in (22) die für das Sauerstoffisotopengemisch des *gewöhnlichen* Wassers gültigen Werte

$$\gamma_{10} = \gamma_{H_2^{16}O, \text{Ausgang}} = 0,9976; \quad (24)$$

$$\gamma_{20} = \gamma_{H_2^{17}O, \text{Ausgang}} = 0,0004; \quad \gamma_{30} = \gamma_{H_2^{18}O, \text{Ausgang}} = 0,0020$$

einsetzt, erhält man  $\gamma_{2\nu} = 4,45 \cdot 10^{-3}$ , entsprechend 0,445%  $^{17}O$ . In Wirklichkeit wurde nach Fig. 2 im Optimum eine deutlich höhere  $^{17}O$ -Konzentration, nämlich ungefähr 0,8% erreicht. Diese Abweichung (nach oben) erklärt sich, wie eine zusätzliche Überschlagsrechnung zeigt, daraus, dass, wie bereits bemerkt, beim Betrieb unserer Sauerstoffisotopen-Trennanlage in *jeder* Stufe eine *Entnahme* zwecks Gewinnung fortlaufend höherer  $^{18}O$ -Konzentrationen getätigten wurde. Berechnungen der Auswirkung einer Entnahme auf die im Verlauf einer Destillation in der Blase zurückbleibenden und im Endprodukt auftretenden Konzentrationen sind auf Grund einer von KUHN und BAERTSCHI vor einigen Jahren angestellten quantitativen Betrachtung möglich<sup>13)</sup>. Sie geben die Erklärung für die bei der Destillation *mit* Entnahme gegenüber

<sup>13)</sup> W. KUHN, Helv. 29, 26, 329 (1946); W. KUHN & P. BAERTSCHI, Helv. 29, 692 (1946).

der Destillation *ohne* Entnahme auftretenden Unterschiede im Konzentrationsverlauf der einzelnen Komponenten und damit für das beobachtete Auftreten höherer  $\gamma_{2v}$ -Werte.

c) *Deuterium*. Neben den Sauerstoffisotopen  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  wird bei der Destillation von Wasser auch das Deuterium angereichert, welches im natürlichen Wasser mit einer Konzentration von 0,015% vorkommt. Schon bei der durch die erste Stufe bewirkten Trennung stellt man fest, dass das Rücklaufverhältnis  $R = 1600$  bis 1900, welches nach den Angaben von § 2a für die Gewinnung von angereichertem  $^{18}\text{O}$  in dieser Stufe angewendet wurde, zu klein ist, als dass in dieser Stufe eine Anreicherung von  $\text{D}_2\text{O}$  von 0,015% auf 99,8% zustande gebracht würde, eine Anreicherung, welche an und für sich auf Grund der von der Kolonne geleisteten Trennstufenzahl von 350 durchaus möglich wäre. (Es müsste das Rücklaufverhältnis, wenn der Apparat hoch konzentriertes  $\text{D}_2\text{O}$  liefern sollte, etwa gleich  $2 \cdot 10^5$  gemacht werden.) Dem Umstand, dass das Rücklaufverhältnis  $R$  anstatt der Darstellung von  $\text{D}_2\text{O}$  der Darstellung von  $^{18}\text{O}$  angepasst wurde, entspricht es, dass eine dem kleinen Rücklaufverhältnis entsprechende schwache  $\text{D}_2\text{O}$ -Konzentrierung erfolgt, deren Grösse mit Hilfe einer einfachen Stoffbilanzbetrachtung wie folgt berechnet werden kann:

Für die Deuteriumkonzentration  $\gamma_D$  im Dampf, welcher mit flüssigem Wasser von der Deuteriumkonzentration  $\gamma_F$  im Gleichgewicht steht, gilt die bekannte Beziehung<sup>14)</sup>:

$$\frac{\gamma_D}{1 - \gamma_D} = \frac{\gamma_F}{1 - \gamma_F} e^{(-\delta)} . \quad (25)$$

Dabei ist  $\delta$  der für das System  $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$  wirksame Trennparameter, der wegen der schwereren Flüchtigkeit des  $\text{HDO}$ <sup>14)</sup> negativ ist. Bei kleinen Werten von  $\gamma$  und  $\delta$  geht die Beziehung (25) mit guter Näherung über in

$$\gamma_D = \gamma_F (1 - \delta) . \quad (26)$$

Ist  $m \cdot$  der Durchsatz der Kolonne in Mol pro Zeiteinheit und beträgt die Deuteriumkonzentration des Wassers am *oberen Kolonnenende*  $\gamma_{F_0}$ , so werden der Kolonne insgesamt

$$D^* = m \cdot (\gamma_{F_0} - \gamma_{D_0}) \quad (27)$$

Mole Deuterium pro Zeiteinheit zugeführt, da ja der am oberen Ende ausströmende Dampf mit der Konzentration  $\gamma_{D_0}$  wieder  $m \cdot \gamma_{D_0}$  Mole Deuterium pro Zeiteinheit aus der Kolonne wegführt. Unter Berücksichtigung von (26) ergibt sich aus (27) für die der Kolonne pro Zeiteinheit zugeführte Deuteriummenge

$$D^* = m \cdot \gamma_{F_0} \delta . \quad (28)$$

Die Konzentration  $\gamma_{F_0}$  ergibt sich aus der für das obere Kolonnenende geltenden Bilanzbetrachtung:

$$\left. \begin{aligned} s^* \gamma_{s_0} &= (s^* - e^*) \gamma_{F_0} + e^* \gamma_{F_0} + m^* \gamma_{F_0} \delta = s^* \gamma_{F_0} + m^* \gamma_{F_0} \delta \\ \text{zu } \gamma_{F_0} &= \frac{s^* \gamma_{s_0}}{s^* + m^* \delta} . \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

<sup>14)</sup> I. KIRSCHENBAUM, Physical Properties and Analysis of Heavy Water, New York 1951, p. 25; daselbst weitere Literatur. – Wegen des Gleichgewichtes  $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HDO}$ , welches sich in einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Gemisch sofort einstellt, ist für die Gewinnung von  $\text{D}_2\text{O}$  durch Destillation von Wasser der auf das System  $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{D}_2\text{O}/\text{HDO}$  bezogene Trennfaktor wirksam.

Dabei ist  $s^*$  das der Kolonne am oberen Ende pro Zeiteinheit zugeführte Speisewasser mit der Deuteriumskonzentration  $\gamma_{s_0}$ ,  $e^*$  ist das der Kolonne am unteren Ende pro Zeiteinheit entnommene Erzeugnis und  $s^* - e^*$  ist das am oberen Kolonnenende durch die Leitung (23) (Fig. 1) wieder wegfließende Wasser von der Deuteriumkonzentration  $\gamma_{F_0}$ . Somit ergibt sich aus (28) und (29) für die der Kolonne pro Zeiteinheit zugeführte Deuteriummenge:

$$D^* = \frac{m^* s^* \gamma_{s_0} \delta}{s^* + m^* \delta}.$$

Wird der Kolonne am unteren Ende pro Zeiteinheit die Erzeugnismenge  $e^*$  entnommen, so beträgt die Deuteriumkonzentration  $\gamma_{eD}$  des Erzeugnisses offenbar

$$\gamma_{eD} = \frac{D^*}{e^*} = \frac{m^* s^* \gamma_{s_0} \delta}{e^* (s^* + m^* \delta)}. \quad (30)$$

Mit den Betriebsdaten der Kolonne, nämlich  $m^* = 30,5$  Mol/Minute,  $s^* = 1,45$  Mol/Minute,  $e^* = 1,93 \cdot 10^{-2}$  Mol/Minute,  $\delta = 4,5 \cdot 10^{-2}$  (entsprechend einer Temperatur von  $60^\circ$ ) und  $\gamma_{s_0} = 1,4 \cdot 10^{-4}$  (Deuteriumkonzentration des natürlichen Wassers), ergibt sich aus (30) für die Produktion der 1. Stufe eine Deuteriumkonzentration von 0,50%, was mit dem gemessenen Wert von 0,49% gut übereinstimmt.

Dieselbe Stoffbilanzbetrachtung ergibt für die mittleren Deuteriumkonzentrationen in den Erzeugnissen der 2., 3. und 4. Stufe die folgenden Werte:

2. Stufe: 5% D<sub>2</sub>O; 3. Stufe: 10% D<sub>2</sub>O; 4. Stufe: 60% D<sub>2</sub>O.

Bei der 5. Stufe ist die effektive Trennstufenzahl ( $n_{eff} = 450$ ), das Rücklaufverhältnis sowie die Zufuhr von Frischsubstanz (Produktion der 4. Stufe) am oberen Kolonnenende so gross, dass das Erzeugnis dieser Stufe einen Deuteriumgehalt von praktisch 100% aufweist. Das heisst, das Produkt der 5. Stufe besteht im wesentlichen aus D<sub>2</sub><sup>18</sup>O.

Die Arbeit wurde im Rahmen eines von der KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (KAW) finanzierten Forschungsprogrammes durchgeführt.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine fünfstufige Präzisions-Destillationsanlage beschrieben, in welcher durch Destillation von Wasser, ausgehend von natürlichem Wasser, die Sauerstoffisotopen <sup>17</sup>O und <sup>18</sup>O, gegenwärtig mit Konzentrationen bis zu 0,9% <sup>17</sup>O und 93% <sup>18</sup>O, in grösseren Mengen gewonnen werden. Der Konzentrationsverlauf der Sauerstoffisotopen ist in Abhängigkeit von der effektiven Trennstufenzahl der Destillationsanlage dargestellt. Ein Vergleich der gemessenen Konzentrationsverläufe mit den für das ternäre Gemisch H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, H<sub>2</sub><sup>17</sup>O und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O berechneten Kurven zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte. Ebenfalls ist die mit der Konzentrierung der Sauerstoffisotopen parallel laufende Konzentrierung des Deuteriums beschrieben.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel