

УДК 66.023.2

ОЦЕНКА ЧИСЛА ТАРЕЛОК И ВРЕМЕНИ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ (СТАЦИОНАРНЫХ) СОСТОЯНИЙ В АМАЛЬГАМНО-ОБМЕННОМ КАСКАДЕ

И.А. Тихомиров, Д.Г. Видяев, А.А. Гринюк

Томский политехнический университет

E-mail: orlov@phtd.tpu.edu.ru

Приведена методика оценки числа теоретических тарелок в амальгамно-обменном каскаде с учетом разложения амальгамы. Показано, что для полного разложения амальгамы каскад должен состоять из 200 теоретических тарелок при доле разложения амальгамы на одной тарелке, равной 0,8 %. Выведена формула для оценки времени установления равновесного состояния в амальгамно-обменном каскаде, учитывающая величину переноса изотопа вдоль по колонне.

1. Оценка числа теоретических тарелок в каскаде

Можно оценить время разложения амальгамы для каскада с известным числом теоретических тарелок (т.т.), т.к. между n – числом т.т. и временем разложения амальгамы в каскаде существует прямая пропорциональная зависимость [1], которая позволяет для n предложить следующее выражение:

$$n = A(\sqrt{N_0} - \sqrt{N}). \quad (1)$$

Здесь N_0 – концентрация элемента в амальгаме до разложения, N – текущая концентрация элемента в амальгаме с учетом разложения, A – величина, постоянная по длине каскада.

Применительно к одной Т.Т. будем иметь:

$$A = \frac{1}{\sqrt{N_0} - \sqrt{N'}} = \frac{1}{\sqrt{N_0}(1 - \sqrt{N'/N_0})},$$

где изменение концентрации элемента от N_0 до N' характерно для одной Т.Т. Известно, что:

$$\frac{N'}{N_0} = 1 - r_0, \quad (2)$$

где r_0 – доля разложения амальгамы на одной Т.Т., таким образом, для A получаем с учетом (2):

$$A = \frac{1}{\sqrt{N_0}(1 - \sqrt{1 - r_0})}. \quad (3)$$

Подставляя выражение (3) в выражение (1) находим:

$$n = \frac{\sqrt{N_0}(1 - \sqrt{N/N_0})}{\sqrt{N_0}(1 - \sqrt{1 - r_0})} = \frac{(1 - \sqrt{m_n})}{(1 - \sqrt{1 - r_0})},$$

где $m_n = N/N_0$.

При $N_0=0$ и $m_n=0$ полное разложение амальгамы наступает на определенной ступени (Т.Т.) каскада:

$$\frac{n}{N_0} = 0 = \frac{n}{m_n} = 0 = n_{\text{полн}} = \frac{1}{1 - \sqrt{1 - r_0}}.$$

Если взять r_0 порядка 0,8 % (оптимальное значение), тогда $n_{\text{полн}}$ будет:

$$n_{\text{полн}} \cong 200 \text{ Т.Т.}$$

Полное разложение амальгамы наступает обычно при 200 Т.Т.

2. Оценка времени установления равновесного (стационарного) состояния в каскаде

Представляет интерес [1] установить, как изменится изотопная концентрация c со временем (до момента наступления стационарного состояния) в каскаде длиной l . Для этого существует следующее соотношение:

$$K_0 t = \int_{c_0}^c (c - c_0) N_k d\vartheta, \quad (4)$$

где K_0 – величина переноса изотопа вдоль по колонне; N_k – средняя концентрация элемента в колонне ($N_k = \text{const}$); $d\vartheta$ – элементарный объем для участка колонны dx ($d\vartheta = 1 \cdot dx$); t – текущее время; c_0 и c – начальная и текущая изотопные концентрации.

Берем известные соотношения в каскаде:

$$d\vartheta = dx = \frac{dn}{S} = Hdn,$$

где H – величина эквивалентной Т.Т.; $1/S = H$.

$$\frac{dc}{dn} = \varepsilon c(1 - c)$$

– изменение c вдоль по каскаду.

Ур. (4) преобразуется к виду:

$$K_0 t = \int_{c_0}^c \frac{(c - c_0) N_k dc}{S \varepsilon c(1 - c)} = \frac{N_k}{S \varepsilon} \int_{c_0}^c \frac{(c - c_0) dc}{c(1 - c)}. \quad (5)$$

После интегрирования ур. (5) от c_0 до c , получаем:

$$K_0 t = \frac{N_k}{S \varepsilon} \left[(1 - c_0) \ln \frac{1 - c_0}{1 - c} - c_0 \ln \frac{c}{c_0} \right]. \quad (6)$$

Ур. (6) еще не учитывает роли промежуточных емкостей. С учетом их ур. (6) приобретает вид:

$$(1 - c_0) \ln \frac{(1 - c_0)}{(1 - c)} - c_0 \ln \frac{c}{c_0} = \frac{\varepsilon}{HN_k} K_0 (t - t_0). \quad (7)$$

Здесь: $t_0 = \frac{\Delta P_u^\delta}{K_0}$, где $\Delta P_u^\delta = \sum_{i=1}^{N^\delta} \vartheta_i (c_i^\delta - c_0^\delta)$ – сум-

марное накопление изотопа в буферных емкостях; t_0 – время заполнения буферных емкостей.

Ур. (7) решается графически как зависимость $c=f(t-t_0)$ т.е. имеем:

$$\operatorname{tg} \Theta = \frac{\varepsilon K_0}{HN_{\kappa}}.$$

Из этих данных получаем значение K_0 — величину переноса изотопа вдоль по колонне. Зная K_0 ,

легко найти время установления равновесного (стационарного) состояния в каскаде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. — М.: Атомиздат, 1960. — 436 с.

УДК 535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ AsD_3 В РАЙОНЕ 1350...1700 см^{-1}

Е.С. Бехтерева, Ю.Б. Юхник

Томский государственный университет
E-mail: yukhnik@phys.tsu.ru

Выполнен анализ впервые зарегистрированного с высоким разрешением ($0,0027 \text{ см}^{-1}$) спектра молекулы AsD_3 в районе поглощения однократно возбужденных валентных колебаний. В исследуемых полосах идентифицировано свыше 3300 переходов с максимальным значением квантового числа $J=28$. При анализе спектра использовалась модель гамильтониана, учитывающая резонансные взаимодействия между состояниями (1000) и (0010). Полученные 50 спектроскопических параметров (26 параметров диагональных и 24 — резонансных блоков), воспроизводят экспериментальные данные со средней точностью $\sim 0,00024 \text{ см}^{-1}$.

Введение

Тяжелые гомологи аммония, а именно PH_3 , AsD_3 и SbH_3 представляют большой интерес для спектроскопических исследований по нескольким причинам. С одной стороны, изучение спектров этих молекул важно с точки зрения астрофизики, поскольку они были обнаружены в атмосферах планет-гигантов Сатурна и Юпитера [1–4]. С другой стороны, такие объекты интересны чисто с теоретической точки зрения, поскольку все они легкие пирамидальные молекулы. Как следствие, в их колебательно-вращательных спектрах наиболее ярко проявляются все возможные эффекты и особенности, которые могут присутствовать в спектрах других молекул такого типа. Дополнительный интерес к исследованию спектров этих молекул вызван тем, что они удовлетворяют так называемому приближению локальных мод [5, 6]. Кроме того, изучение спектров изотопических модификаций молекул позволяет получить дополнительную спектроскопическую информацию о «материнской» молекуле. Чем больше видов изотопозамещенных молекул будут изучены, тем больше эффектов можно исследовать детально. Все вышеупомянутые причины позволяют говорить о важности и актуальности изучения спектров высокого разрешения валентных полос полностью дейтерированного арсина AsD_3 .

Ранее чисто вращательный спектр молекулы AsD_3 исследовался в основном в миллиметровом и субмиллиметровом диапазоне [7–9]. Что касается инфракрасного диапазона, то известны лишь две работы. Одна из них посвящена анализу полос ν_1 и ν_3 с низким разрешением ($\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$) [10]. Вторая — анализу спектра высокого разрешения полос ν_2 и ν_4 [11].

Эксперимент

Анализируемый спектр, рисунок, был впервые зарегистрирован нами в университете г. Вупперталь (Германия) на Фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 120 HR с разрешением $0,0027 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне 1350...1700 см^{-1} . Эксперимент проводился при температуре 293 К и давлении 60 Па. Образец дейтерированного арсина был приготовлен из AsCl_3 и LiAlD_4 , оптическая длина пути составляла 28 см, было произведено 400 сканов. Калибровка спектра проводилась по линиям воды H_2O .

Теоретический базис анализа спектра

Молекула AsD_3 — сплюснутый симметричный волчок с углом D-As-D между связями близким к 90° . Ее первые валентные обертоны ν_1 и ν_3 близко расположены друг к другу с центрами на частотах 1523,20 и 1533,76 см^{-1} . Эти полосы расположены в коротковолновой области относительно деформационных полос ν_2 и ν_4 (654,41 и 714,34 см^{-1} [11]). Таким образом, можно ожидать появления в спектре очень сильного взаимодействия типа Кориолиса между состояниями (1000) и (0010). В то же время, влияние первых деформационных обертонов и комбинационных полос на вращательные структуры полос ν_1 и ν_3 , вероятно, будут заметны, начиная лишь с высоких колебательно-вращательных состояний $J \geq 25$ –27.

В данной работе использовалась модель гамильтониана, предложенная ранее в [5, 12] на основе использования свойств симметрии молекулы. Она позволяет принимать во внимание любые виды эффектов и взаимодействий, проявляющихся в