

20 мин, ~20 ч при  $E = 37,5 \text{ кВ/см}$  и около 2 суток при  $E = 50 \text{ кВ/см}$ . Измененная методика проведения процесса разделения позволила практически достичь равновесное состояние при  $E = 25 \text{ кВ/см}$ . В этом случае изменение электрического поля приводит к увеличению объема разделения в равновесном состоянии примерно в 1,2 раза. Равновесное состояние при  $E = 37,5 \text{ кВ/см}$  достигнуто не было, но общий характер временных зависимостей показывает дальнейший рост  $\Delta c_{\text{рав}}$  с увеличением напряженности электрического поля.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что использование электрического поля в термодиффузионной колонне приводит к подавлению конвективных вихрей. Однако несомненно, что наряду с влиянием на процесс разделения неполярных

смесей в термодиффузионной колонне влияют и другие явления (электроконвекция, изменение коэффициентов переноса и т. д.).

Поступило в Редакцию 16/VI 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Schwind. Chem. Proc. Eng., 50, 75 (1969).
2. К. Александр. «Успехи физ. наук», 76, 714 (1962).
3. Б. И. Николаев, А. А. Тубин. «Теор. основы хим. технологии», 4, 432 (1970).
4. Р. Я. Гуревич, Г. Д. Рабинович. Инж.-физ. ж., 19, 809 (1970).

## Разделение изотопов азота и водорода при фотодиссоциации аммиака

Б. П. УТЯРОВ, Г. М. ПАНЧЕНКОВ, В. К. КОРОВКИН, Ю. Г. БАСОВ

УДК 621.039.335

Фотодиссоциативный метод разделения изотопов представляет большой интерес благодаря возможности включения в разделительной ячейке значительного объема. Это может произойти при условии, если цилиндрический сосуд облучать монохроматическим светом, возбуждающим молекулы с одним изотопом данного элемента, которые затем реагируют с каким-либо веществом, в то время как молекулы, содержащие остальные изотопы данного элемента, с этим веществом не взаимодействуют. Чтобы обеспечить такую схему разделения, необходимо иметь селективный источник излучения. Поскольку с точки зрения светотехники эта задача представляет значительные технические трудности, то для разделения изотопов азота и водорода при фотодиссоциации  $\text{NH}_3$  была использована ртутная лампа РРБ-2, имеющая в интересующем нас участке спектра стандартный спектр излучения. В этом случае можно достигнуть значительных разделительных эффектов по сравнению даже с электрогазовыми процессами, осуществляемыми высокими коэффициентами разделения изотопов (КРИ) [1]. Это возможно в том случае, если процесс, характеризующая энергетический спектр излучения источника, будет иметь в области энергий возбуждения изотопов крутой вид [2].

Фотодиссоциация аммиака проводилась на циркуляционной установке из молибденового стекла, принципальная схема которой применительно к опытам по фотодиссоциации озона описана в работе [3]. Перед началом опыта включался термостат, а система откачивалась до давления  $10^{-2} \text{ торр}$ . После перекрытия вакуумного вала напускался очищенный аммиак. Затем включался циркуляционный насос, и после установления перемешивания зажигалась лампа РРБ-2. В ходе проведения опыта измерялось увеличение объема газа за счет диссоциации аммиака (при постоянной температуре стенок реактора во время проведения опыта). За кинетикой разложения аммиака проводилось исследование зависимости давления в системе. Кинетические данные процесса проводилось при температурах стенок реактора от  $-20$  до  $30^\circ \text{C}$  и давлениях  $18$ —

личением начального давления: от  $92,4\%$  при  $25 \text{ торр}$  до  $9,14\%$  при  $400 \text{ торр}$ . При давлении  $600 \text{ торр}$  реакция практически не протекала.

Для выяснения характера активации процесса разложения  $\text{NH}_3$  был проведен кинетический анализ [2]. На рис. 2 представлена зависимость константы скорости диссоциации аммиака от давления при температуре стенок реактора  $20^\circ \text{C}$  (экспериментальные результаты). При больших давлениях число столкновений, приводящих к ассоциации молекул  $\text{NH}_3$ , велико и скорость обратной реакции — скорость образования аммиака — намного превышает скорость разложения  $\text{NH}_3$ , как это видно из рис. 2.

Пробы аммиака для масс-спектрометрического изотопного анализа азота отбирались в специальные ампулы, содержащие  $2 \text{ мл}$  вымороженной  $2 \text{ н. НСл}$ . Для изучения изотопных эффектов, обусловленных наличием водорода, предварительно приготавливались образцы аммиака, обогащенного дейтерием. Для этой цели в откачанную систему в определенных пропорциях напускались очищенный аммиак и обогащенный дейтерием до  $12,5 \text{ ат.}\%$  водород, полученный электролизом

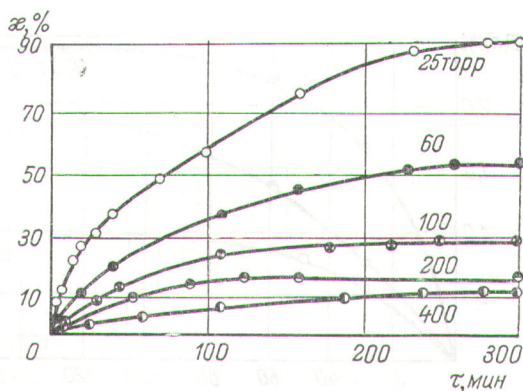


Рис. 1. Зависимость степени разложения аммиака от времени циркуляции: сплошные линии — расчет; точки — эксперимент.

На рис. 1 представлена зависимость степени разложения аммиака от времени циркуляции газа  $\tau$ . Степень разложения  $\text{NH}_3$  при  $\tau = 300 \text{ мин}$  уменьшается с уве-



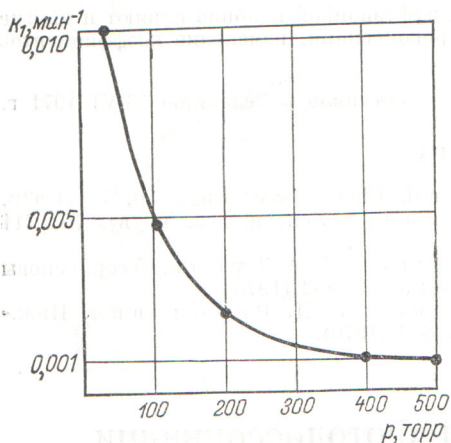


Рис. 2. Зависимость константы скорости диссоциации аммиака от давления при температуре стенок реактора 20° С.

тяжеловодородной воды. Под действием света ртутной лампы происходила обменная реакция, по окончании которой обогащенный дейтерием аммиак вымораживался. Этот аммиак служил исходным газом в опытах по изучению перераспределения изотопов водорода при диссоциации аммиака. На рис. 3 представлена временная зависимость концентрации дейтерия в аммиаке от времени циркуляции водород-аммиачной смеси. Уже за 2 ч практически устанавливалось равновесие процесса изотопного обмена. Используя этот метод, можно получать образцы аммиака, обогащенные дейтерием. Масс-спектрометрическому изотопному анализу подвергался водород, полученный при термическом разложении аммиака на никелевом катализаторе при 500—600° С. В этом случае сравнивался водород аммиака исходного состава с водородом аммиака, оставшегося после прекращения диссоциации NH<sub>3</sub> под действием света.

Изотопный состав азота определялся на масс-спектрометре МИ-1305 по молекулярным пикам, соответствующим массам 28 и 29, после перевода N<sub>2</sub> из аммиака в свободное состояние гипобромидным способом [4].

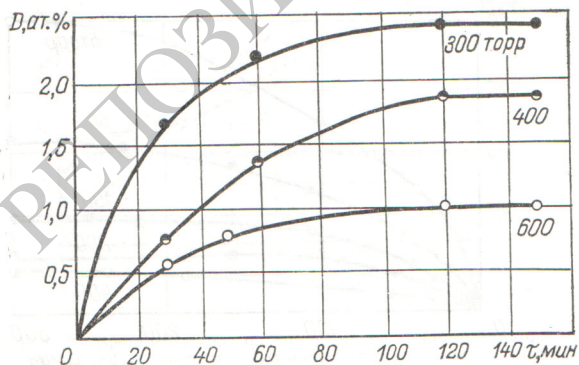


Рис. 3. Зависимость содержания дейтерия в аммиаке от времени циркуляции водород-аммиачной смеси в процессе изотопного обмена под действием света (температура стенки 20° С).

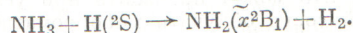
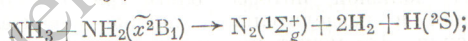
КРИ при диссоциации аммиака можно рассчитать по формуле

$$\alpha = \frac{X_1}{1 - X_1} / \frac{X_2}{1 - X_2},$$

где X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> — атомарные доли редкого изотопа в оставшемся аммиаке и продуктах его разложения. Изотопный анализ водорода усложняется образованием в ионном источнике масс-спектрометра трехатомных ионов водорода. Для определения истинного отношения концентраций HD и H<sub>2</sub> прямолинейная зависимость между отношением ионных пиков этих масс и давлением в источнике должна в этом случае экстраполироваться до нулевого давления. При малых концентрациях дейтерия, например до 5 ат.%, эта погрешность несущественна.

Проведенные эксперименты показали, что при фотодиссоциации аммиака происходит перераспределение изотопов азота, причем редкий изотоп азота N<sup>15</sup> концентрируется в неразложившемся аммиаке с КРИ равным 1,014 ± 0,01, величина которого в пределах ошибок опыта не зависит ни от давления, ни от температуры стенок реакционного сосуда.

Механизм фотодиссоциации аммиака под действием света ртутной лампы можно представить в виде [2]:



Нами были рассчитаны КРИ для этих стадий по формулам, приведенным в работе [5]. Величины КРИ для реакций вида (2), (3) и (4) составляют 1,0001, 1,01 и 1,0015 соответственно. Из вычислений видно, что основной вклад в общий изотопный эффект вносит стадия (3).

В результате проведения опытов по изучению изотопных эффектов в водороде было установлено, что КРИ, так же как и для азота, концентрируется в оставшемся аммиаке, не зависит от давления, температуры и равен 1,50 ± 0,04. Аналогичные расчеты для этого случая показали, что основной вклад в изотопный эффект по водороду вносит стадия (2).

При диссоциации NH<sub>3</sub> в электрическом разряде значения КРИ составляют для водорода 1,43 и для азота 1,006 [6]. Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают преимущества фотохимического метода разделения даже при использовании источника света со сплошным спектром излучения. Наличие селективных излучателей позволит получать продукты с высокой концентрацией редкого изотопа сравнительно просто и дешево.

Поступило в Редакцию 25/III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Семиохин. Докторская диссертация. М. 1970.
- Б. У. Утиров. Кандидатская диссертация. М. 1970.
- Б. У. Утиров, Г. М. Панченко, В. К. Коровкин. «Ж. физ. химии», 43, 19 (1969).
- В сб. «Получение и применение меченых атомов», Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 48.
- Ю. Г. Басов. «Ж. физ. химии», 43, 2149 (1969).
- К. М. Салимова. Кандидатская диссертация. М. 1969.