

На правах рукописи

ЗО ЙЕ НАИНГ

**Разделение изотопов азота методом
химобмена с термическим обращением
ПОТОКОВ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Хорошилов Алексей Владимирович,
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики

Официальные оппоненты:

доктор технических наук
Воротынцев Илья Владимирович,
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (НГТУ),
доцент кафедры нанотехнологии и биотехнологии

кандидат технических наук,
Алексеев Иван Александрович,
ФГБУ «ПИЯФ им. Б.П. Константинова»
НИЦ «Курчатовский институт»,
заведующий лабораторией разделения изотопов водорода

Ведущая организация:

открытое акционерное общество
«Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»
(ОАО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара»)

Защита диссертации состоится «__» июня 2014 г. на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 на базе РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу: 125190 г. Москва, Миусская пл., д. 9 в ауд. ____ в ____ час.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.05

к.х.н., доцент О.В. Яровая

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Перечень возможных направлений и способов применения соединений, меченых стабильным изотопом азота ^{15}N , довольно широк – агрохимия и медицина, экологические и гидрологические исследования, химия, биология, фармакология, техника. Перспективным может стать использование ^{15}N в составе нитридного топлива ядерных реакторов на быстрых нейтронах.

Способы, используемые в промышленности для выделения ^{15}N из природной смеси изотопов азота (99,634 % ат. ^{14}N и 0,366 % ат. ^{15}N), такие как азотнокислотный способ и низкотемпературная ректификация оксида азота NO , имеют недостатки, ограничивающие их возможности, прежде всего, из-за больших количеств веществ, необходимых на обращение потоков фаз: диоксида серы для восстановления HNO_3 (азотнокислотный способ); жидкого азота на конденсацию NO (низкотемпературная ректификация оксида азота).

Возможным вариантом снижения стоимости получения ^{15}N является разработка процесса химобменного разделения изотопов азота с термическим (безреагентным) способом обращения потоков. В таком процессе возможно использование термически диссоциирующих комплексных соединений азота. Техничко-экономические оценки указанного метода и его сравнение с уже действующими методами разделения изотопов азота возможны при наличии массивов данных по физико-химическим свойствам таких комплексных соединений (мольное отношение r , плотность $\rho_{\text{ж}}$ и вязкость $\eta_{\text{ж}}$ равновесной жидкой фазы), изотопному равновесию (однократный коэффициент разделения α), массообмену (высота, эквивалентная теоретической ступени, коэффициент массопередачи), а также данных о полноте обращения потоков, определяющей возможность практического применения процесса.

Настоящая работа посвящена исследованию образования молекулярных комплексных соединений аммиака и метиламина с органическими комплексообразователями, такими как алифатические (например, пентанол-1) и ароматические (фенол) спирты, эфиры неорганических кислот (диметилсульфоксид, триметилфосфат и иные эфиры) и другими соединениями, а также изучению их физико-химических свойств и поведения применительно к разделению изотопов азота.

Цель работы – поиск и исследование химобменных систем для разделения изотопов азота с термическим (безреагентным) обращением потоков фаз.

Научная новизна:

- 1) Исследовано образование молекулярных комплексов аммиака и метиламина с комплексообразователями (D) различной природы и определены характеристики фазового равновесия в соответствующих системах вида $\text{NH}_{3(\text{r})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{r})} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ при различной температуре;
- 2) Измерены значения физико-химических свойств таких систем: плотность, вязкость жидкой фазы, температура кристаллизации.
- 3) Определены значения однократного коэффициента разделения изотопов азота и определена эффективность массообмена в системе $\text{NH}_3 -$ комплексное соединение NH_3 с пентанолом-1;
- 4) Исследована термическая диссоциация комплекса $\text{NH}_{3(\text{r})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$ и определена область концентраций изотопа ^{15}N , достижимая при разделении изотопов азота в указанной системе.

Практическая ценность: определены температурные границы существования двухфазных систем газообразный аммиак – комплексные соединения аммиака с алифатическими спиртами, измерены гидродинамические характеристики системы $\text{NH}_3 -$ комплексное соединение NH_3 с пентанолом-1; определена полнота обращения потоков по целевому изотопу ^{15}N . Полученные результаты могут быть использованы для проектирования и эксплуатации установок, предназначенных для разделения стабильных изотопов ^{14}N и ^{15}N .

Апробация работы. Результаты работы представлены на XLVI Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии, секция химии (19 – 23 апреля 2010 г., Москва), XXIII, XXIV и XXVI Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии (октябрь-ноябрь 2009, 2010, 2012 г.г., Москва), XIII и XIV Международных научных конференциях «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» (5 – 9 октября 2009 г., Звенигород и 4 – 8 октября 2010 г., Звенигород).

Публикации. По теме работы опубликовано 10 научных работ, в том числе 2 статьи в реферируемых журналах из перечня ВАК.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованной литературы. Общий объем работы: 252 с.

Содержание работы

Глава 1. Литературный обзор

Глава 1 представляет собой аналитический обзор литературных источников по теме диссертации, который включает четыре раздела. В первом рассмотрены основные области практического использования стабильных (^{14}N , ^{15}N). Второй

раздел посвящен физическим методам разделения изотопов азота (молекулярно-кинетические и оптические методы), их особенностям и полученным результатам. Третий относится к физико-химическим методам разделения изотопов азота, таким как низкотемпературная ректификация NO, а также к методам химического изотопного обмена в целом, а в четвертом разделе подробно рассмотрены процессы химического обмена с термическим обращением потоков с использованием двухфазных систем общего вида $NX_{(г)} - NX \cdot D_{(ж)}$, где X – необменоспособная часть азотсодержащей молекулы; D – молекула комплексообразователя. Особое внимание уделено влиянию на основные характеристики способов таких параметров как температура и вид используемого комплексообразователя, а также методическим особенностям исследований, включая их достоинства и недостатки. Завершается литературный обзор выводами, определяющими цель работы и обосновывающими задачи исследования.

Глава 2. Изучение процесса образования молекулярных комплексов вида NX·D

В условиях химического равновесия фаз гравиметрическим методом измерены значения емкости растворов жидкой фазы по отношению к NH_3 или CH_2NH_3 для ряда потенциальных комплексообразователей, таких как диметилсульфоксид, триметилфосфат, трифенилфосфит, трибутилборат, бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1, фенол. В табл. 1 представлены результаты измерений в виде мольного отношения r , моль NX/моль D, (ошибка определения r составляет, как правило, 2 % - 9 %), откуда следует, что в вышеуказанных условиях значения мольного отношения в системе $NH_{3(г)} - NH_3 \cdot C_6H_5OH_{(ж)}$ в исследованном интервале температуры (263 ÷ 363) К изменяется в довольно широких пределах: от $r = (1,66 \pm 0,07)$ моль NH_3 /моль C_6H_5OH при $T = 263$ К до $r = (0,41 \pm 0,02)$ моль NH_3 /моль C_6H_5OH при $T = 363$ К, то есть, примерно в четыре раза. При этом относительно высокие значения r при $T \leq 293$ К позволяют рассматривать такую систему как перспективную (с точки зрения мольного отношения) для разделения изотопов азота. Соответствующая мольному отношению концентрация аммиака в исходном комплексе варьировалась в диапазоне (5 ÷ 20) М при температуре от 253 К до 363 К, а концентрация метиламина в исходном комплексе составляла (7 ÷ 19) М при изменении температуры от 293 К до 333 К (рис. 1 и 2 соответственно), то есть, с повышением температуры концентрация NH_3 или CH_3NH_2 в жидкой фазе существенно снижается, причем, по сравнению с NH_3 метиламин обладает значительно большей комплексообразующей способностью, а наиболее высокие значения концентрации NX присущи системам с такими комплексообразователями как фенол и пентанол-1 (рис. 1, 2).

Таблица 1. Значения мольного отношения r , моль NX/моль D, комплексных соединений аммиака и метиламина с различными комплексообразователями в зависимости от температуры при атмосферном давлении

Система	$\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{D}(\text{ж})$			$\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{D}(\text{ж})$		
	Фенол	Пентанол-1	ТМФ	Фенол	Пентанол-1	ДМСО
Температура T , К	Мольное отношение r , моль NX/моль D					
253	-	-	1,6 ₀	-	-	-
263	1,66 ₈	0,91 ₆	0,81 ₆	-	-	-
273	1,37 ₃	0,57 ₂	0,388 ₃	-	-	-
283	1,206 ₈	0,40 ₂	0,25 ₅	-	-	0,89 ₃
293	1,07 ₃	0,26 ₉	0,05 ₀	1,70 ₂	1,10 ₀	0,40 ₆
303	0,98 ₇	0,18 ₀	-	1,34 ₁	0,79 ₄	0,32 ₂
313	0,89 ₂	0,15 ₀	-	1,206 ₈	0,59 ₃	0,22 ₁
323	0,77 ₉	0,06 ₉	-	1,08 ₄	0,44 ₆	0,157 ₅
333	0,676 ₉	-	-	0,978 ₆	0,37 ₅	0,107 ₇
343	0,607 ₆	-	-	0,81 ₂	0,23 ₇	0,060 ₃
353	0,512 ₄	-	-	0,75 ₁	-	-
363	0,42 ₂	-	-	0,62 ₂	-	-

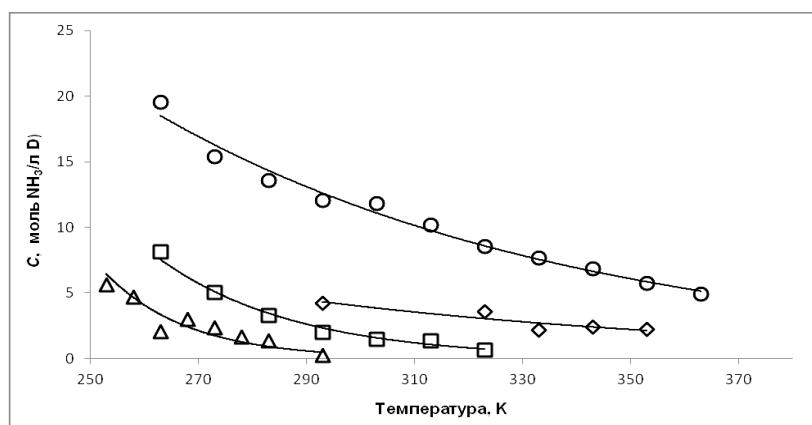


Рис. 1. Влияние температуры на концентрацию аммиака в жидкой фазе для таких комплексообразователей как: \circ - фенол; \square - пентанол-1; \diamond - триметилфосфат (ТМФ); \triangle - трифенилфосфит (ТФФ)

С использованием данных по величине мольного отношения определены значения наблюдаемой энтальпии образования исследуемых молекулярных комплексов. Например, в интервале температуры (273 ÷ 303) К наблюдаемая энтальпия образования комплексного соединения NH_3 ·пентанол-1 составляет $\Delta H_{\text{обр}} = -(43 \div 47)$ кДж/моль (рис. 3). При более высокой температуре $T = (303 \div 313)$ К $\Delta H_{\text{обр}}$ уменьшается до значения ≈ -15 кДж/моль. Значение наблюдаемой энтальпии образования комплексного соединения метиламина с пентанолом-1 в интервале

температуры (303 ÷ 343) К по результатам аналогичной обработки экспериментальных данных (рис. 4) составило $\Delta H_{\text{обр}} = -52$ кДж/моль.

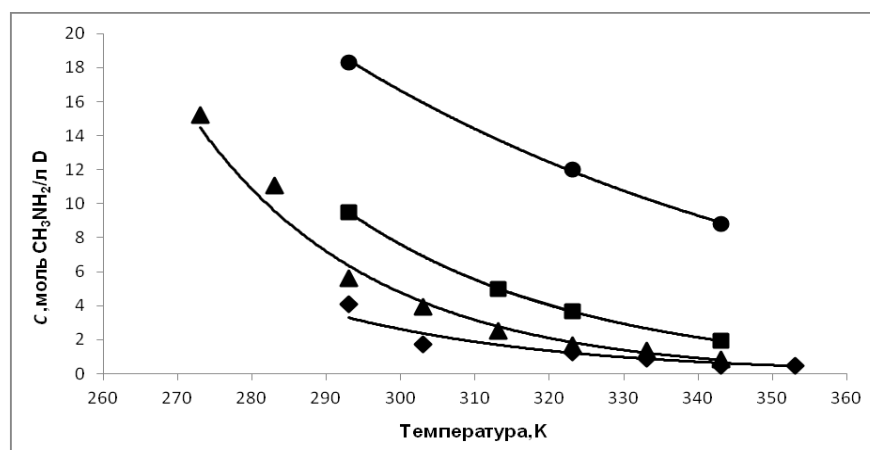


Рис. 2. Влияние температуры на концентрацию метиламина в жидкой фазе для таких комплексообразователей как: ● - фенол; ■ - пентанол-1; ▲ - диметилсульфоксид (ДМСО); ◆ - трибутилборат (ТББ)

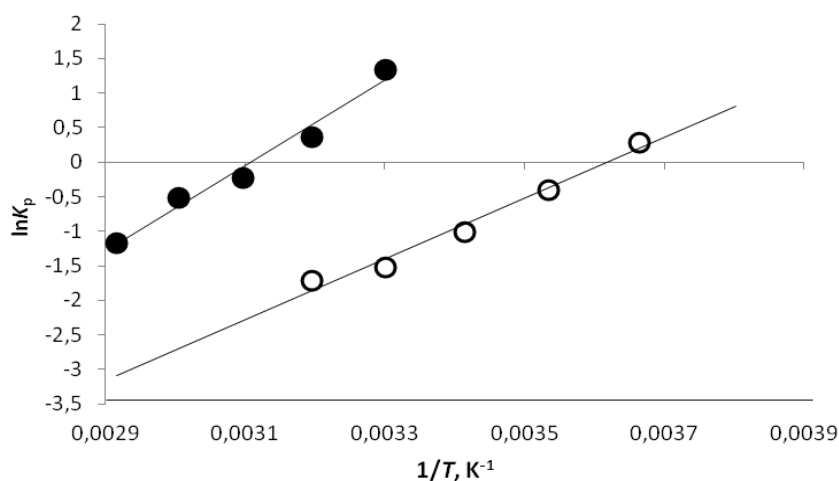


Рис. 3. К определению наблюдаемой энтальпии образования $\Delta H_{\text{обр}}$ комплексных соединений $NX \cdot D$ в интервале температуры (273 – 343) К: ○ – $NH_3 \cdot$ пентанол-1; ● – $CH_3NH_2 \cdot$ пентанол-1

В целом, из сравнения исследуемых систем на основе аммиака и метиламина следует, что концентрация азотсодержащего вещества в растворах молекулярных комплексов с метиламином примерно в (1,4 – 1,6) раза выше по сравнению с NH_3 , что является положительным фактором с точки зрения процесса концентрирования ^{15}N . Однако, наблюдаемая энтальпия образования комплексного соединения с метиламином более чем на 25 % выше по сравнению с аналогичной величиной для комплексного соединения с аммиаком, что должно привести к увеличению энергозатрат на обращение потоков фаз при концентрировании ^{15}N при прочих равных условиях. Кроме того, метиламин в 20 раз более токсичен, чем аммиак, что, несомненно, приведет к увеличению как капитальных, так и эксплуатационных

расходов, поэтому для дальнейших исследований были выбраны комплексные соединения на основе аммиака.

Глава 3. Исследование физико-химических свойств комплексных соединений аммиака

В условиях, аналогичных измерению r , определены значения плотности $\rho_{ж}$ (пикнометрический метод) и динамической вязкости $\eta_{ж}$ (капиллярная вискозиметрия), приготовленных молекулярных комплексов с NH_3 – табл. 2 и рис. 5 соответственно.

Таблица 2. Результаты определения плотности молекулярных комплексов $\text{NH}_3 \cdot D$ при различной температуре

Комплекс $\text{NH}_3 \cdot D$	Температура T , К	Масса жидкости $\Delta m_{ср}$, Г	Плотность $\rho_{ж}$, кг/м ³	Доверительный интервал $\pm \Delta\rho$, кг/м ³	Относительная ошибка, %
$\text{NH}_3 \cdot \text{фенол}$	263	1,8648	1017, ₆	38, ₈	3,8
	273	1,8559	1014, ₂	11, ₃	1,1
	283	1,8476	1009, ₉	7, ₅	0,7
	293	1,7960	989, ₁	8, ₁	0,8
	303	1,7777	982, ₀	94, ₈	9,7
	313	1,8159	999, ₅	35, ₈	3,6
	323	1,8331	1011, ₁	13, ₇	1,4
	333	1,8382	999, ₁	12, ₉	1,3
$\text{NH}_3 \cdot \text{бутанол-1}$	343	1,8319	990, ₁	7, ₉	0,8
	263	1,4874	811, ₇	3, ₄	0,4
	273	1,4846	811, ₃	3, ₂	0,4
	283	1,4401	787, ₁	4, ₉	0,6
	293	1,4730	811, ₂	7, ₃	0,9
	303	1,4658	809, ₈	3, ₈	0,5
	313	1,4584	802, ₇	6, ₆	0,8
$\text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}$	323	1,4418	795, ₃	4, ₃	0,5
	263	1,4993	818, ₁	10, ₈	1,3
	273	1,4908	814, ₇	7, ₇	1,0
	283	1,4869	812, ₇	2, ₀	0,3
	293	1,4583	803, ₁	7, ₆	0,9
	303	1,4644	808, ₉	9, ₇	1,2
	313	1,4578	802, ₄	10, ₉	1,4
$\text{NH}_3 \cdot \text{гексанол-1}$	323	1,4544	802, ₂	11, ₇	1,5
	263	1,5133	825, ₈	1, ₀	0,1
	273	1,5129	826, ₈	2, ₃	0,3
	283	1,5038	822, ₀	4, ₇	0,6
	293	1,4959	823, ₈	7, ₆	0,9
	303	1,4776	816, ₃	9, ₆	1,2
	313	1,4881	819, ₀	7, ₂	0,9
323	1,4774	814, ₉	8, ₀	1,0	

Из рис. 4а следует, что зависимость вязкости комплексов алифатических спиртов с аммиаком от температуры (показано на примере комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{пентано-1}$) может быть аппроксимирована линейной функцией, а зависимость вязкости фенольного комплекса (рис. 4б) имеет классический вид $\eta_{\text{ж}} = b \cdot \exp(a/T)$. При этом необходимо отметить, что вязкость полученных комплексных соединений оказывается существенно меньше вязкости исходных комплексообразователей (рис. 4). Результаты определения плотности и вязкости жидких комплексов с аммиаком представлены в виде зависимостей $\rho_{\text{ж}} = aT + b$ и $\ln \eta_{\text{ж}} = a/T + b$, значения коэффициентов которых сведены в табл. 3.

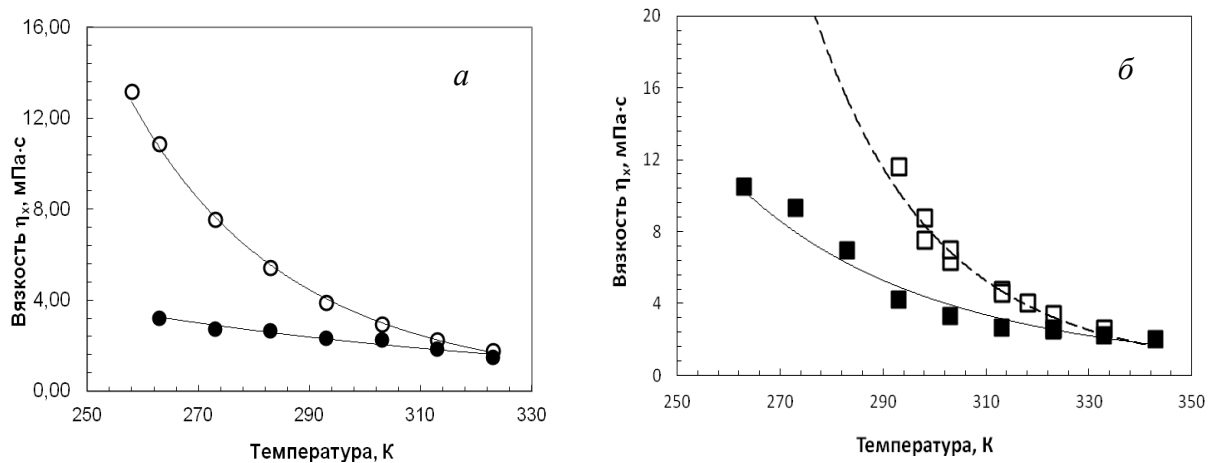


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости $\eta_{\text{ж}}$ от температуры: а - \circ - исходный пентанол-1, \bullet - комплексное соединение NH_3 с пентанолом-1; б - \square - исходный фенол (по литературным данным); \blacksquare - комплексное соединение NH_3 с фенолом

Анализ полученных значений, как мольного отношения в системах $\text{NH}_{3(\text{г})}$ – жидкий комплекс NH_3 с органическим растворителем, так и вязкости комплексообразователей совместно с данными о наблюдаемой энтальпии образования комплексов, показывает (рис. 5), что формально наилучшими показателями ($\eta_{\text{ж}}/r \sim V_{\text{уд}}$ – условный критерий удельного объема; $\Delta H_{\text{обр}}/r \sim E$ – критерий энергетических затрат) с точки зрения процесса разделения изотопов азота при $T = 293$ К характеризуются системы $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_{(\text{ж})}$ и $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$, то есть, с трифенилфосфитом или фенолом в качестве комплексообразователя.

Таблица 3. Коэффициенты уравнений $\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3 = aT + b$ и $\ln \eta_{\text{ж}}, \text{мПа} \cdot \text{с} = a/T + b$

Комплексное соединение $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$	a	b	R^2	Интервал температуры, К
К уравнению для плотности $\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3 = aT + b$				
$\text{NH}_3 \cdot \text{бутанол-1}$	-0,2373	876,92	0,6807	263-323К
$\text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}$	-0,2719	888,56	0,8152	263-323К

продолжение таблицы 3				
$\text{NH}_3 \cdot \text{гексанол-1}$	-0,1918	877,42	0,805	263-323К
$\text{NH}_3 \cdot \text{фенол}$	-0,9630	1275,1	0,9101	263-303К
К уравнению для вязкости $\ln \eta_{\text{ж}}, \text{ мПа} \cdot \text{с} = aT + b$				
$\text{NH}_3 \cdot \text{бутанол-1}$	-0,0136	5,6297	0,9548	263-323
$\text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}$	-0,0304	11,204	0,9233	263-323
$\text{NH}_3 \cdot \text{гексанол-1}$	-0,0435	15,953	0,9828	263-323
$\text{NH}_3 \cdot \text{фенол}$	-0,0298	12,157	0,9430	303-343
	-0,1786	57,66	0,9652	263-283

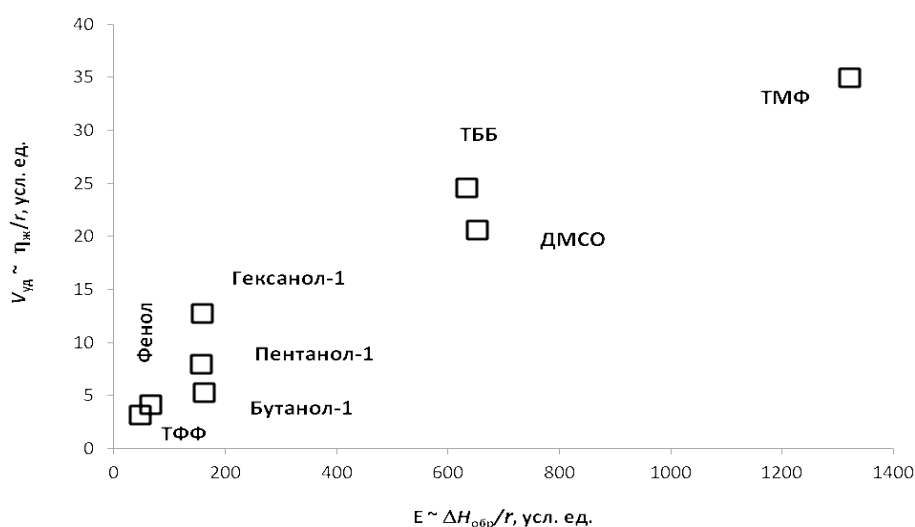


Рисунок 5. Сравнение эффективности систем $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ по условным критериям удельного объема ($V_{\text{уд}} \sim \eta_{\text{ж}}/r$) и затрат на обращение потоков ($E \sim \Delta H_{\text{обр}}/r$), где D – комплексообразователь (ТФФ; фенол; пентанол -1 и др.)

Второе по предпочтительности место занимает группа систем с алифатическими спиртами $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$, в том числе на основе пентанола-1. К сожалению, практическое применение двух первых систем – $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_{(\text{ж})}$ и $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ – вряд ли возможно из-за образования твердой фазы в системе с ТФФ при близкой к комнатной температуре и побочных химических реакций, имеющих место при термической диссоциации комплексного соединения NH_3 с фенолом. Поэтому, для дальнейших исследований выбрана система аммиак – молекулярный комплекс NH_3 с пентанолом-1 или система $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$.

Глава 4. Экспериментальное определение однократного коэффициента разделения изотопов азота и исследование термического обращения потоков в системе $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$

4.1 Измерение однократного коэффициента разделения в системе $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$

Однократный коэффициент разделения изотопов $^{14}\text{N} - ^{15}\text{N}$ в системе $\text{NH}_3(\text{г}) -$

$\text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(ж)}$ измерен методом однократного уравнивания. Объем пентанола-1 в равновесной ячейке составлял 20 мл, что соответствовало соотношению количеств рабочего вещества в газовой и жидкой фазах $\lambda = 0,08$. Опыты проведены при температуре (293 ± 1) К с временем уравнивания не менее 2 ч. Изотопный анализ проб газовой фазы выполнен после окисления азота NH_3 в молекулярный азот по интенсивности сигналов ионных токов $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ и $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^+$, соответствующих массовым числам 28, 29 и 30, во избежание возможного наложения на аналитические сигналы, соответствующие ионам $^{14}\text{NH}_3^+$, $^{15}\text{NH}_3^+$, сигналов посторонних ионов (OH^+ , H_2O^+ , CO^+ , C_2H_4^+). При этом методика окисления азота аммиака отработывалась до удовлетворительной сходимости концентрации ^{15}N в NH_3 природного изотопного состава с результатами измерения образцов IAEA и IUPAC (табл. 4).

Таблица 4. Сравнение результатов измерения природной концентрации ^{15}N на масс-спектрометре МИ-1309

Концентрация ^{15}N , % ат.			
в N_2 воздуха	в N_2 из NH_3	в стандарте IAEA	по данным IUPAC
$0,364 \pm 0,004$	$0,369 \pm 0,004$	0,368 (7)	0,3663 (4)

В целом выполнено две серии опытов с изотопным анализом газовой фазы на двух изотопных масс-спектрометрах – МИ-1309 и Delta^{plus} с программным обеспечением ISODAT 2.0, предназначенном для измерения изотопных отношений стабильных изотопов ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, и D/H). В последнем случае использован стандартный образец молекулярного азота с концентрацией 0,366016 % ат. ($\pm 4 \cdot 10^{-5}$ % ат.). Результаты указанных серий экспериментов представлены на рис. 6.

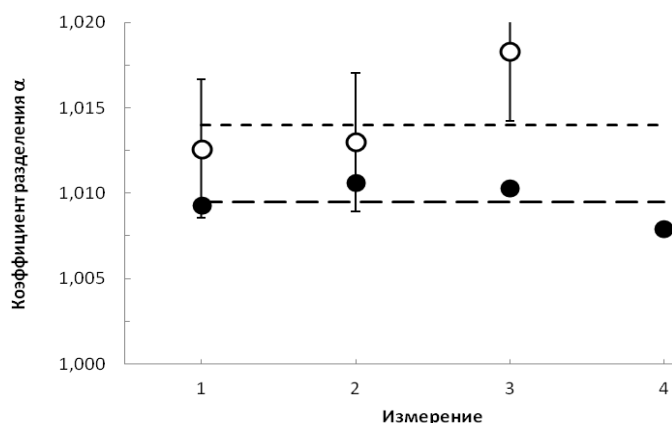


Рис. 6. Значения однократного коэффициента разделения изотопов азота в системе $\text{NH}_3(g) - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(ж)}$ при $T = (293 \pm 1)$ К, полученные в разных сериях опытов: \circ - при изотопном анализе на МИ-1309; \bullet - при изотопным анализом на Delta^{plus}; - - - и - - - – средние значения α соответствующих серий

Средние значения однократного коэффициента разделения в исследуемой системе при температуре (293 ± 1) К составили $\bar{\alpha} = 1,014 \pm 0,004$ и $\bar{\alpha} = 1,009_5 \pm 0,001$ по данным анализа на МИ-1309 и Delta^{plus} соответственно, причем в последнем случае измеренные значения коэффициента разделения определены с достаточно высокой точностью и лежат в интервале $\bar{\alpha} \approx 1,008 - 1,011$ при среднее значения α практически соответствующем $\bar{\alpha} = 1,01$.

4.2 Исследование термического обращения потоков – термической диссоциации комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$

Для исследования термической диссоциации комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ необходима методика определения микроконцентрации аммиака в комплексообразователе. Химическое взаимодействие пентанола-1 с реактивом Несслера потребовало иной методики анализа. Для определения микроконцентрации аммиака в пентаноле-1 разработана фотометрическая методика, основанная на получении окрашенных растворов NH_4^+ с помощью набора тест-реактивов «JBL TESTSET NH_4^+ ». Для выбора длины волны и наблюдения за изменением интенсивности развития окраски выполнены предварительные исследования на сканирующем двухлучевом УФ-ВИД спектрометре JBS Cintra 303 относительно дистиллированной воды в диапазоне длин волн $\lambda = (190 - 900)$ нм с шагом 0,43 нм (рис. 7). Как видно из рисунка в зависимости от времени (1 – 11) мин область длин волн с максимальной оптической плотностью смещается от $\lambda \approx 400$ нм к $\lambda \approx (670 - 750)$ нм, причем для последнего значения длины волны характерно существенное увеличение оптической плотности во времени, а для первого – наоборот. Аналогичные результаты, соответствующие времени выдержки раствора ≈ 11 мин, получены при использовании фотоколориметра КФК-2МП, который был использован в дальнейшем, как при разработке методики анализа, так и при определении концентрации NH_3 в пентаноле-1. Для отработки финальной стадии методики использован насыщенный при $T = 293$ К комплекс аммиака в пентаноле-1 (рис. 1), из которого приготовлены градуировочные растворы NH_3 в пентаноле-1. Аммиак из растворов экстрагировали бидистиллированной водой при объёмном соотношении 1:1 в течение 15 мин, добавляли тест-реактивы и после соответствующей выдержки анализировали водную фазу на КФК-2МП при $\lambda = 670$ нм и 750 нм. Анализ полученных результатов показал меньшее значение относительной ошибки определения оптической плотности $\pm \Delta D$ при $\lambda = 750$ нм и наличие двух линейных участков концентрации NH_3 пентаноле-1 – ($\approx 0,01 - 1$) мкг

$\text{NH}_3/\text{см}^3$ и $(1 - 2) \text{ мкг NH}_3/\text{см}^3$.

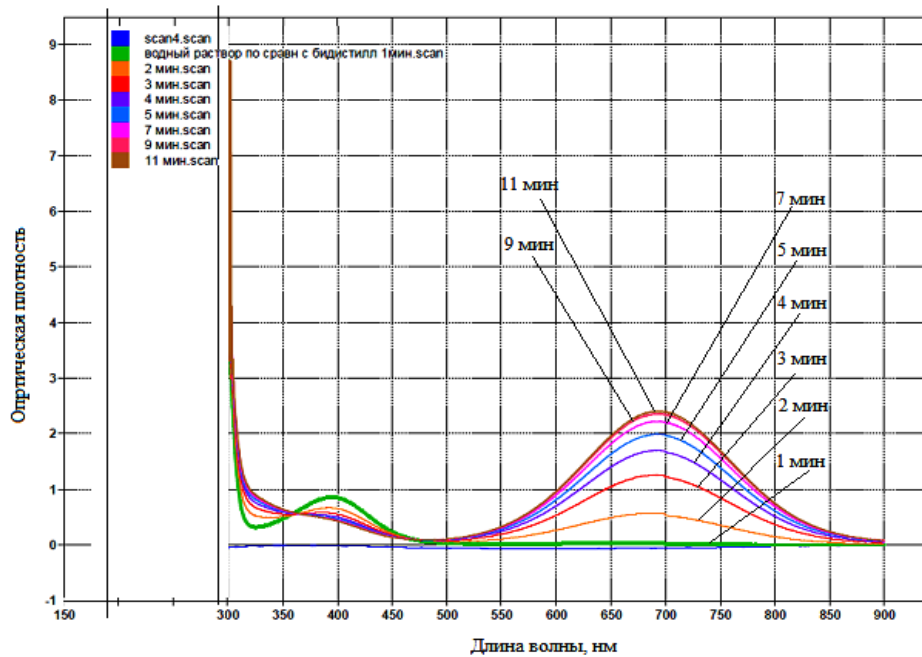


Рис. 7. Пример спектров раствора NH_4Cl в воде с концентрацией $10 \text{ мкг NH}_4^+/\text{см}^3$ в различные моменты времени от момента добавления тест-реактивов (спектрометр JBS Cintra 303)

С использованием вышеописанной методики выполнено исследование термической диссоциации комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (определение остаточной концентрации NH_3 в пентаноле-1), как в статических (рис. 8), так и в динамических условиях (табл. 5). Результаты исследований в статических условиях показывают, что при нагревании $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ и последующем его кипячении концентрация аммиака резко снижается (рис. 9), составляя после 20 мин кипячения $(0,54 \pm 0,03) \text{ мкг}/\text{см}^3$, после 30 мин – $(0,32 \pm 0,03) \text{ мкг}/\text{см}^3$, а по истечении 50 мин – очень малое значение на уровне $\approx 0,01 \text{ мкг}/\text{см}^3$, что с точки зрения допустимой остаточной концентрации соответствует возможности получения ^{15}N с концентрацией 99 % ат. при малом значении потерь (на уровне 1 % производительности). По данным термической диссоциации комплексного соединения NH_3 с пентанолом-1 в динамических условиях, то есть, при постоянной подаче комплекса в десорбер и увеличении объема жидкости в кубе после нескольких часов работы (табл. 5) концентрация NH_3 в комплексообразователе составила $\approx (0,2 - 0,4) \text{ мкг}/\text{см}^3$, что соответствует времени 30 мин кипячения пентанола-1 в ходе диссоциации комплекса в статических условиях (рис. 8). Более высокое значение $C_N = (1 - 2) \text{ мкг}/\text{см}^3$ при втором отборе жидкости из куба (табл. 5) обусловлено, возможно, изменением гидродинамического режима работы десорбера, причем не следует исключать и влияния увеличения объема жидкости в кубе.

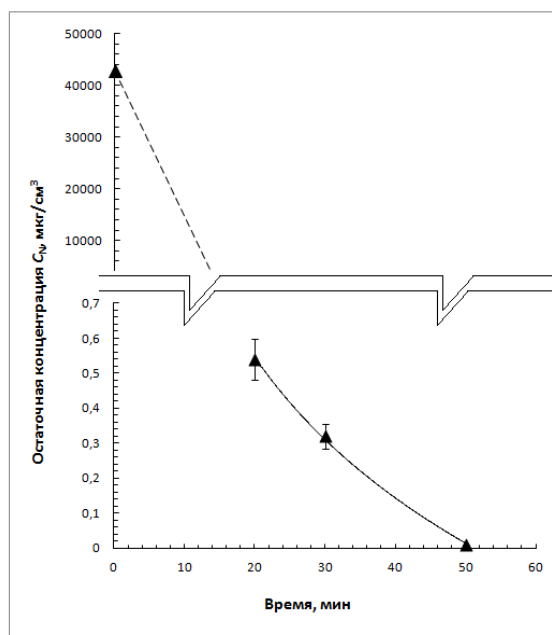


Рис. 8. Остаточная концентрация NH_3 в пентаноле-1 (C_N) при термической диссоциации комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ в статических условиях – кипение при $T = (410 \pm 2) \text{ K}$

Таблица 5. Условия и результаты экспериментов по определению остаточной концентрации NH_3 в пентаноле-1 при термической диссоциации комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ в динамических условиях (в противоточном насадочном десорбере с кубом)

Наименование параметра		Значение
Температура комплекса на входе в десорбер, К		$293,0 \pm 0,5$
Температура рубашки нижней части десорбера, К		361 ± 1
Температура жидкости в кубе, К		$411,8 \pm 0,3$
Поток комплексообразователя (пентанол-1), мл/мин		$1,12 \pm 0,04$
Поток аммиака, оль/мин		$3,18 \pm 0,13$
продолжение таблицы 5		
Время работы (от момента пуска NH_3 до отбора жидкости из куба), ч		4,7
		6,0
Количество жидкости в кубе, мл	при 1-м отборе	380 ± 15
	при 2-м отборе	510 ± 20
Остаточная концентрация NH_3 в пентаноле-1 C_N , мкг/см ³	при 1-м отборе*	$\approx 0,2 - 0,4$
	при 2-м отборе**	$\leq (1 - 2)$

В целом, найденные в динамических условиях значения остаточной концентрации NH_3 в пентаноле-1 позволяют рассчитывать на получение либо

высокообогащенного ^{15}N (95 – 99) % ат. при 7 % потере производительности, либо ^{15}N средней концентрации (30 – 50) % ат. с потерей 10 %.

Глава 5. Возможное практическое использование систем $\text{NH}_{3(\text{r})}$ – $\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ для концентрирования ^{15}N на примере системы с пентанолом-1 как комплексообразователем

5.1 Экспериментальное определение основных характеристик процесса разделения

Для определения гидродинамических и массообменных характеристик исследуемой системы выполнено разделение изотопов ^{14}N – ^{15}N в противоточной установке с колонной изотопного обмена (диаметр 11 мм; высота 148 см; насадка 1,2x1,2x0,2 мм) и нижней системой обращения потоков фаз (насадочный десорбер с кубом). Установка работала по открытой схеме при $L_{\text{уд}} = (1,18 \pm 0,04)$ мл $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ и $G_{\text{уд}} = (3,35 \pm 0,015)$ ммоль $\text{NH}_3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ в безотборном режиме (температура колонны 293 К). Результаты экспериментального определения удерживающей способности насадки ΔH_{X} и удельного гидравлического сопротивления $\Delta P/H$ даны в табл. 6.

Как следует из таблицы, экспериментальные и расчетные значения ΔH_{X} и $\Delta P/H$ удовлетворительно соответствуют друг другу: результаты расчета и эксперимента для гидродинамических характеристик химобменных систем и высокоэффективных насадок находятся в приемлемом коридоре погрешностей.

Разделение изотопов азота выполнено при температуре колонны $T = 293$ К и потоках жидкости и газа, соответствующих значениям $L_{\text{уд}} = (1,18 \pm 0,04)$ мл $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ и $G_{\text{уд}} = (3,35 \pm 0,15)$ ммоль $\text{NH}_3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

Таблица 6. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по удерживающей способности и гидравлическому сопротивлению насадки 1,2x1,2x0,2 мм для системы $\text{NH}_{3(\text{r})}$ – $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ при плотности орошения $L_{\text{уд}} = (1,18 \pm 0,04)$ мл/ $(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ и нагрузке по газу $G_{\text{уд}} = (3,35 \pm 0,15)$ ммоль/ $(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$

Характеристика	Эксперимент	Расчет	Отклонение Δ , % отн.
Удерживающая способность насадки по жидкости ΔH_{X} , м ³ /м ³	$0,175 \pm 0,07$	0,16	+ 9,4
Удельное гидравлическое сопротивление насадки $\Delta P/H$, Па/м	88 ± 27	64,5	- 36,4

В ходе эксперимента получен начальный участок кинетической кривой, то есть, стационарное состояние колонны достигнуто не было. Для определения стационарного значения степени разделения изотопов азота K_{m} выполнена

обработка результатов с использованием следствия уравнения Бабкова-Жаворонкова для области малых концентраций целевого компонента

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \ln \left[\frac{(K_m - 1)/(K_m - \tilde{K}_1)}{(K_m - 1)/(K_m - \tilde{K}_2)} \right], \quad (1)$$

где $\tilde{K}_1 = \frac{\tilde{x}_{B,1}}{x_F}$, $\tilde{K}_2 = \frac{\tilde{x}_{B,2}}{x_F}$ – степень разделения колонны в моменты времени τ_1 и τ_2

соответственно.

Решение (1) относительно K_m итерационным методом привело к значению степени разделения $K_m = 1,82$. Соответствующее этому число теоретических ступеней разделения составило $n = \ln K_m / \ln \alpha = 63$, а высота, эквивалентная теоретической ступени, оказалась равной ВЭТС = 2,3 см. Сопоставление полученных результатов с имеющимися литературными данными, полученными при близком потоке аммиака и той же температуре, но с использованием изопентанола как комплексобразователя, показывает: в условиях выполненного эксперимента стационарная степень обогащения K_m примерно в 2,5 раза больше, а значение ВЭТС примерно на 30 % отн. меньше, что говорит о высокой эффективности массообмена в исследуемой системе $\text{NH}_{3(g)} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(ж)}$.

5.2 Сравнение исследованных химобменных систем $\text{NH}_{3(g)} - \text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(ж)}$ и возможное практическое использование результатов работы

Как показывают результаты исследований, химобменная система $\text{NH}_{3(g)} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(ж)}$ обладает рядом преимуществ по сравнению с иными системами с термическим обращением потоков, предложенными для разделения изотопов азота, а именно: возможностью реализации процесса концентрирования ^{15}N при комнатной температуре; достаточной полнотой обращения потоков при термической диссоциации молекулярного комплекса NH_3 с пентанолом-1; относительно высокой эффективностью массообмена и приемлемым значением однократного коэффициента разделения α (обогащения ϵ). Это позволяет рассматривать возможность практического использования указанной системы, например, для начального концентрирования ^{15}N с дальнейшим получением высокообогащенного изотопа азот-15, например, ректификацией аммиака или лазерным методом.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Выводы

1. Установлено на основании изучения фазового равновесия в двухфазных системах общего вида $NX_{(г)} - NX \cdot D_{(ж)}$, что наиболее высокие значения мольного отношения в жидкой фазе присущи молекулярным комплексам метиламина и аммиака с ароматическими и алифатическими спиртами. При температуре 293 К значения мольного отношения для метиламина равны 1,6 моль CH_3NH_2 /моль $ArOH$ и 1,0 моль CH_3NH_2 /моль $C_5H_{11}OH$, а для аммиака 1,3 моль NH_3 /моль $ArOH$ и 0,27 моль NH_3 /моль $C_5H_{11}OH$.

2. Обнаружено, что комплексное соединение NH_3 или CH_3NH_2 с $ArOH$ при температуре ниже температуры плавления исходного фенола может существовать в жидком состоянии.

3. Показано, что температура плавления комплексных соединений аммиака и метиламина может быть существенно ниже температуры плавления исходных комплексообразователей, а нижняя граница существования двухфазных систем газ-жидкость молекулярных комплексов аммиака и метиламина составляет от -28 °С до -55 °С для $CH_3NH_2 \cdot ArOH$ и от -20 °С до -65 °С для $NH_3 \cdot ArOH$ в зависимости от мольного отношения.

4. Найдено, что плотность комплексных соединений аммиака и метиламина с ароматическими и алифатическими спиртами не превышает плотности исходных комплексообразователей и возрастает в зависимости от D в следующем ряду: бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1, фенол, ТМФ.

5. Определено, что динамическая вязкость молекулярных комплексов NH_3 с ROH и $ArOH$ меньше вязкости чистых комплексообразователей: при 293 К вязкость жидкой фазы в системе $NH_{3(г)} - NH_3 \cdot C_5H_{11}OH_{(ж)}$ в 1,7 раза ниже по сравнению с вязкостью пентанола-1, причем, с понижением температуры это различие возрастает. Вязкость комплексов аммиака при 293 К увеличивается в зависимости от D в следующей последовательности: бутанол-1, ТМФ, пентанол-1, гексанол-1, фенол.

6. Показано, что измеренное значение однократного коэффициента разделения изотопов азота в системе $NH_{3(г)} - NH_3 \cdot C_5H_{11}OH_{(ж)}$, равное $1,0095 \pm 0,001$ при (293 ± 1) К, существенно больше значения аналогичной величины в системе аммиак – раствор аммиака в воде и не ниже α в подобной системе на основе бутанола-1 как комплексообразователя.

7. Определено, что массообмен при разделении изотопов азота в системе $NH_{3(г)} - NH_3 \cdot C_5H_{11}OH_{(ж)}$ характеризуется приемлемой эффективностью. Значение высоты, эквивалентной теоретической ступени, для спирально-призматической насадки при 293 К равно 2,3 см при удельном потоке аммиака $(3,35 \pm 0,15)$ ммоль $NH_3/(см^2 \cdot мин)$.

8. Показано, что остаточная концентрация NH_3 в пентаноле-1 при термической диссоциации комплекса $NH_3 \cdot C_5H_{11}OH$, как в статических, так и динамических условиях, составившая $(0,32 \pm 0,03)$ мкг $NH_3/см^3$ и $(0,2 - 0,4)$ мкг $NH_3/см^3$ для средних условий соответственно, достаточна для получения ^{15}N с концентрацией не менее $(20 - 40)$ % ат.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Зо Е Наинг Новые системы газ-жидкость для разделения изотопов азота методом химообмена // Перспективные материалы. – спец. выпуск (8). – февр. 2010. – С. 310-314.
2. Хорошилов А.В., Зо Е Наинг, Чередниченко С.А., Анискина Н.А. Границы существования двухфазных систем «газообразные соединения азота и бора – их жидкие комплексные соединения» // Перспективные материалы. спец. выпуск (10). – февр. 2011. – С. 288-292.
3. Зо Е Наинг, Чит Ко Ко Хтве, Чередниченко С.А., Хорошилов А.В. Изучение новых аммиачных систем газ-жидкость с целью разделения изотопов азота методом химического изотопного обмена с термическим обращением потоков // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. – Т. XXIII, № 9. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – С. 11 – 15.
4. Зо Е Наинг, Чит Ко Ко Хтве, Чередниченко С.А., Хорошилов А.В. Метиламин как газообразный компонент газ-жидкостных систем для разделения изотопов азота методом химического обмена // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. – Т. XXIII, № 9. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – С. 15 – 17.
5. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Зо Е Наинг. Новые системы газ-жидкость для разделения изотопов азота методом химообмена // Тезисы XIII Международной научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» (5 – 9 октября 2009 г., Звенигород). - М., 2009. - С. 29.
6. Зо Е Наинг, Шульц О.В., Чередниченко С.А., Хорошилов А.В. Влияние температуры на вязкость комплексов аммиака с алифатическими спиртами и фенолом // Сб. тез. докл. XLVI Всероссийской конф. по проблемам математики, информатики, физики и химии, секция химии (19 – 23 апр. 2010 г., Москва).— М.: РУДН, 2010. – С. 166 - 167.
7. Зо Е Наинг, Хорошилов А.В., Чередниченко С.А. Шульц О.В. Особенности физико-химических свойств молекулярных комплексов аммиака с алифатическими спиртами и фенолом // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. – Т. XXIV, № 8. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – С. 13 – 18.
8. Хорошилов А.В., Зо Е Наинг, Чередниченко С.А., Анискина Н.А. Границы существования двухфазных систем «газообразные соединения азота и бора – их жидкие комплексные соединения» // Тезисы XIV Международной научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» (4 – 8 октября 2010 г., Звенигород). - М., 2010. - С. 26.
9. Хорошилов А.В., Сизов А.П., Зо Е Наинг, Чередниченко С.А. Создание и испытание высокоэффективной ректификационной колонны для очистки органических растворителей // Научная перспектива, 2012, № 8. – С.107-112.
10. Наинг Зо Е, Чередниченко С.А., Хорошилов А.В. Изотопное равновесие в системе аммиак – комплексное соединение аммиака с пентанол-1 // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. – Т. XXVI, № 7 (136). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – С. 44 - 49.

В связи с различиями в транслитерации имени публикации Зо Е Наинга являются публикациями Зо Ёе Наинга.