

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических науки, доцента Воротынцева Ильи Владимировича на диссертационную работу Зо Йе Наинга «Разделение изотопов азота методом химобмена с термическим обращением потоков», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность работы

С развитием прежде всего технологий изотопного обогащения выполненных в интересах атомной промышленности, в последние десятилетия разработаны методы, позволяющие получать субстраты с высокой степенью изотопной чистоты. В 2012 году были получены моносилан с содержанием основных изотопов кремний-29 и кремний-30 более 99,9 % при их природном содержании 4,683 и 3,087%, соответственно.

Стабильный изотоп азот-15 применяется в научных исследованиях в области физики, для сельского хозяйства, биохимии и других отраслях промышленности. В биохимии и в структурно-функциональных исследованиях строения аминокислот методом включения атомов стабильных изотопов широко применяются азот-15, наряду с углеродом-13, дейтерием и кислородом-18.

Перенос азота в между бобовыми и не бобовыми видами агрокультур в процессе использования обогащённых азотом почв является важнейшей задачей агрохимии, которой занимаются более 70 лет для увеличения урожайности. Для этого успешно используют изотопа азота-15.

Содержание стабильного изотопа азота-15 в атмосферном азоте составляет 0,365 %. Близкое по величине и соотношение азота-14 и азота-15 в каменном угле и в нефти. В связи с этим актуальным является вопрос об обогащении по азоту-15.

В настоящее время существуют физические методы обогащения к которым относят молекулярно-кинетические методы, оптические и некоторые другие; химические методы обогащения, основанные преимущественно на различных реакциях изотопного обмена, включая ионный обмен. Стоит также отметить и физико-химические методы, к которым относят метод ректификации, в основном оксида азота (II). Не смотря на их широкое применение эти методы характеризуются высокой энергозатратностью, которая негативно может сказаться на растущей потребности в азоте-15 при его использовании для нужд атомной промышленности.

Диссертационная работа Зо Йе Наинга «Разделение изотопов азота методом химобмена с термическим обращением потоков», посвященная поиску нового

безреагентного энергоэффективного метода обогащения азота изотопом азот-15 представляется актуальной.

Цель работы и задачи исследования

Целью диссертационной работы Зо Йе Наинга являлся поиск и исследование химобменных систем для разделения изотопов азота с термическим (безреагентным) обращением потоков фаз.

Автором были определены задачи, решение которых позволило справиться с поставленной целью изучение образования комплексных соединений аммиака и его ближайшего гомолога-метиламина – с различными органическими соединениями – потенциальными комплексообразователями, включая определение количественной характеристики фазового равновесия – мольного отношения в системах вида $NX_{(г)} - NX \cdot D_{(ж)}$; исследование основных физико-химических характеристик двухфазных систем $NX_{(г)} - NX \cdot D_{(ж)}$ – плотности и вязкости жидкой фазы, а также определение нижней границы существования таких систем; определение однократного коэффициента разделения изотопов азота в одной из наиболее перспективных химобменных систем и изучение полноты термической диссоциации такого комплексного соединения с определением возможной конечной концентрации ^{15}N ; осуществление процесса разделения изотопов азота с использованием одной из систем вида $NX_{(г)} - NX \cdot D_{(ж)}$ и определение гидродинамических и массообменных характеристик при методически верной организации процесса; определение возможной роли исследованной системы в общей задаче концентрирования ^{15}N .

Научная новизна диссертационной работы и её результатов

Научная новизна диссертационной работы Зо Йе Наинга состоит в:

- получении комплекса физико-химических свойств (плотность, вязкость жидкой фазы, температура кристаллизации, нижняя граница существования и др.) молекулярных комплексов аммиака и метиламина с комплексообразователями различной природы (бутанол-1, ТМФ, пентанол-1, гексанол-1, фенол) при различной температуре;
- получено значение коэффициента разделения изотопов азота в системе $NH_3(г) - NH_3 \cdot C_5H_{11}OH(ж)$, равное $1,0095 \pm 0,001$ при $(293 \pm 1) K$ методом однократного уравнивания, которое оказалось существенно больше значения аналогичной величины в $NH_3(г) - NH_3 \cdot H_2O(ж)$ и не ниже коэффициента разделения в системе $NH_3(г) - NH_3 \cdot Bu-1OH(ж)$. ;

В диссертационной работе проведен анализ полученных физико-химических свойств молекулярных комплексов и выбраны наиболее оптимальные для дальнейшей работы по разделению изотопов азота с термическим (безреагентным) обращением потоков фаз

Обнаружено, что плотность комплексных соединений аммиака или 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. Определено, что динамическая вязкость молекулярных комплексов NH_3 с ROH и ArOH меньше вязкости чистых комплексообразователей: при 293 К вязкость жидкой фазы в системе $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}(\text{ж})$ 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;

Практическая значимость

Экспериментально показана возможность процесса разделения изотопов азота методом химического обмена в системе $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}(\text{ж})$ с термическим (безреагентным) обращением потоков. Установлено, что массообмен этого процесса 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 $\text{NH}_3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$. Показано, что остаточная концентрация NH_3 в пентаноле-1 при термической диссоциации комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (ж), как в статических, так и динамических условиях, составляет $0,32 \pm 0,03$ мкг $\text{NH}_3/\text{см}^3$ и 0,2-0,4 мкг $\text{NH}_3/\text{см}^3$ для средних условий соответственно и достаточна для получения ^{15}N с концентрацией не менее (20 – 40) атомных процентов.

В работе получены данные для определения технологических возможностей обсуждаемого метода изотопного обогащения.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа Зо Йе Наинга согласно требованиям, предъявляемым к структуре кандидатских диссертаций по химии, изложенная на 252 страницах с 94 рисунками и 59 таблицами, состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержащем 136 наименования, среди которых в основном работы выполненные более пяти лет назад.

Как показано в первой главе, посвященной литературному обзору интерес к изучению проблематике разделения азота-14 и азота-15. Обзор включает четыре параграфа, в первом рассмотрены области практического применения стабильных изотопов, приведены их физико-химические свойства; второй посвящен физическим методам разделения изотопов азота, достаточно подробно описаны методы газовой и термодиффузии, газоцентрибежное и лазерное разделение, разделение в газовом разряде.

В третьем описаны физико-химические методы разделения изотопов азота, ректификация азотсодержащих соединений и процессы химического изотопного обмена. Четвертый посвящен процессам химического обмена с термическим обращением потоков с использованием двухфазным систем вида $NX(g) - NX \cdot D(ж)$, в которых X это необменоспособная часть азотсодержащей молекула, а D это молекула комплексообразователя.

По итогам литературного обзора, автор делает вывод о недостаточности физико-химических данных для реализации методом изотопного обмена. Определяется цель диссертационной работы и ставятся задачи диссертационного исследования.

Во второй главе приведены результаты изучения процесса образования молекулярных комплексов аммиака или метиламина с органическими соединениями нескольких классов в интервале температура от 253 до 363 К. Приведены свойства и методики предварительной подготовки используемых реактивов. Получены данные по мольному соотношению [моль NX/моль D] в указанном выше температурном интервале. На основании полученных данных определены значения энтальпии образования молекулярных комплексов аммиака и метиламина с малополярными (толуол, анизол), полярными апротонными (триметилфосфат, диметилсульфоксид и др.), полярными протонными (бутанол – гексанол, фенол) растворителями. Показано, что концентрация азотсодержащего вещества в молекулярных комплексах на основе метиламина выше, чем в комплексах на основе аммиака, но наблюдаемая энтальпия на четверть выше в комплексах на основе метиламина, что естественно приведет к большим энергозатратам при использовании этих комплексов в процессе концентрирования азота-15. Поэтому для практической реализации метода были выбраны молекулярные комплексы на основе аммиака, что также положительно сказывается и на промышленной безопасности процесса, так как аммиак менее токсичен, чем метиламин.

В третьей главе проведен комплекс физико-химических измерений и определены свойства выбранных ранее молекулярных комплексов на основе аммиака в температурном интервале 263-343 К. Методом аппроксимации получены температурные зависимости некоторых свойств. В результате сравнения полученных свойств для концентрирования азота-15 был выбран молекулярный комплекс аммиака с пентанолом-1, причем вязкости в этой системе значительно снижается относительно исходного пентанола-1. Подходящие по свойствам для практической реализации метода системы на основе ТФФ и фенола не могут быть использованы из-за возможного образования твердой фазы при комнатных температурах.

В четвертой главе приводятся данные по экспериментальному определению

методом однократного уравнивания в течении не менее 2 часов значения однократного коэффициента разделения изотопов азота, которое получилось равным $1,0095 \pm 0,0002$ при температуре 293 ± 1 К. Полученный изотопный эффект по коэффициенту обогащения примерно в два раза выше по сравнению с химобменной системой аммиак – раствор аммиака в воде и больше, чем при ректификации NO. Исследование термического обращения потоков – термической диссоциации комплекса аммиака и пропанола-1 проведено в статических и динамических условиях. Для этого автору пришлось разработать оригинальные аналитические методики количественного определения микроконцентрации NH_3 в пентаноле-1. Для статических условий показано, что значение остаточной концентрации аммиака соответствует возможности получения изотопа азота-15 с концентрацией 99 атомных процентов, при малом значении потерь продукта (на уровне 1 % потерь). Для динамических условий показано, что значение остаточной концентрации аммиака соответствует возможности получения изотопа азота-15 с концентрацией 95-99 атомных процентов при потере 7% производительности, либо средней концентрации азота-15 30-50 атомных процентов с потерей 10%.

В пятой главе приводятся результаты экспериментального определения основных характеристик процесса разделения. Показано, что значение ВЭС примерно на треть ниже этого значения для систем на основе аммиака и изопентанола, что говорит о более эффективной системе разделения. В результате степень обогащения полученная на системе предложенной автором по сравнению с системой на основе изопропанола оказалась в 2,5 раза больше. Показана возможность практического применения предложенной автором химобменной системы на начальных стадиях концентрирования азота-15.

Личный вклад автора

Личный вклад автора диссертации Зо Йе Наинга состоит в формулировании задач исследования, выполнении большого объема экспериментальных исследований, разработке методик анализа, а также обработки большого массива экспериментальных результатов.

Обоснованность и достоверность результатов работы

Оценка достоверности результатов работы не вызывает сомнений, так как экспериментальная работа выполнена различными физико-химическими методами на современном научном оборудовании. Рассчитаны ошибки экспериментальных измерений. Достоверность полученных результатов и сделанных выводов подтверждается их соответствием результатам ранее проведенных исследований.

Рекомендации по использованию результатов исследований

Представленные в работе результаты могут быть использованы научными и инженерно-техническими работниками научно-исследовательских институтов и производственных предприятий, а также аспирантами высших учебных заведений, занимающихся процессами разделения изотопов, в том числе, изотопов азота. Результаты исследований могут быть рекомендованы предприятиям химической промышленности, занимающимся производством изотопов (РФЯЦ-ВНИИЭФ, американская фирм СІL, ФГУП НИИХИММАШ и других) для проектирования опытных и производственных установок разделения изотопов азота (ВНИПИЭТ).

Вопросы и замечания

В литературном обзоре можно было упомянуть работы Института химии высокочистых веществ РАН, в котором давно и успешно занимаются вопросами изотопного обмена.

Часть материала в диссертации дублируется, отчасти с этим и связан ее большой объем, например таблица 2.3 повторяет рисунок 2.5, а таблица 2.4 – рисунок 2.6.

В уравнениях (1), (2), (1.7), (1.9), (1.11), (1.12), (1.15), (1.16), (1.21), (1.22), а также в (0.23) и (0.24), которые должны быть обозначены (1.23) и (1.24), соответственно, вместо знака химического равновесия, используется знак для обозначения резонансных структур.

В работы используются единицы измерения в разных системах исчисления, вводятся неизвестные оппоненту, например в табл. 2.1 давление паров измеряется в «гПа».

Отмеченные недостатки и сделанные замечания не существенны и не ставят под сомнение выводы работы и полученные автором результаты. Автореферат и публикации Зо Йе Наинга соответствуют содержанию диссертации.

Квалификационная оценка диссертации

Диссертация Зо Йе Наинга «Разделение изотопов азота методом химобмена с термическим обращением потоков» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, полностью соответствующую требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842. В работе на основании выполненных автором исследований представлены научное и научно-техническое обоснования процесса начального концентрирования стабильного изотопа азота-15 методом химического обмена в системе $\text{NH}_3(\text{газ})\text{-NH}_3\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}(\text{ж})$ с термическим обращением потоков, что можно квалифицировать как достижение в области физической химии (п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальностей 02.00.04 – Физическая химия).

Учитывая вышеизложенное, считаю, что Зо Йе Наинг заслуживает присвоения
искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 –
физическая химия.

Профессор кафедры «Нанотехнологии и
биотехнологии» федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего профессионального
образования «Нижегородский
государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева»,
доктор технических наук, доцент



И.В. Воротынцев

603960, г. Нижний Новгород,
ул. Минина, 24
НГТУ

e-mail: nbt@nntu.ru

Подпись руки Воротынцев И.
Владимировича заверяю
Ученый секретарь НГТУ



10.08.2014г.

И.Н. Мерзляков