

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу и автореферат диссертации
Зо Йе Наинга на тему «Разделение изотопов азота методом химобмена с термическим обращением потоков», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность работы

В современном мире многие исследовательские и практические задачи решаются с использованием соединений, меченых стабильным изотопом азот-15. Это и агрохимические исследования, направленные на увеличение эффективности использования азотных удобрений и повышение урожайности различных сельскохозяйственных культур, и диагностика инфицированности *H. Pylori* в клинической медицине (наряду с основанным на применении изотопа ^{13}C тесте дыхания), а также многие иные практические использования ^{15}N . Совокупность такого рода задач удовлетворяется в настоящее время общим мировым производством изотопа азот-15 на уровне 20 – 40 кг в год в пересчете на 100 %-й ^{15}N . Для производства последнего в технологии разделения изотопов применяют в основном два процесса – низкотемпературную ректификацию оксида азота NO и химический изотопный обмен между оксидами азота и азотной кислотой или так называемый азотнокислотный способ. Оба процесса характеризуются высокими удельными (на единицу ^{15}N) расходами электроэнергии и реагентов, необходимыми для создания противотока или, что более точно, обращения потоков, то есть, конденсации NO или восстановления азотной кислоты до газообразных оксидов азота.

При увеличении масштабов производства изотопа азот-15, что продиктовано его возможным применением в плотном нитридном топливе нового поколения для энергетических ядерных реакторов на быстрых нейтронах, вышеуказанные классические методы разделения изотопов азота становятся менее эффективными из-за ряда проблем, обусловленных масштабированием. Производство ^{15}N для целей ядерной энергетики должно базироваться на иных способах концентрирования изотопа азот-15. Решению такой задачи и посвящена диссертационная работа Зо Йе Наинга «Разделение изотопов азота методом химобмена с термическим обращением потоков», направленная на разработку процесса разделения без использования реагентов на обращение потоков фаз, что и определяет *актуальность* диссертационной работы.

Цель работы и задачи исследования

Цель работы заключалась в поиске и исследовании химобменных систем, подходящих для разделения изотопов азота с термическим (безреагентным) обращением потоков фаз.

Для достижения поставленной цели автором решались следующие задачи:

- 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 работы и её результатов

Научная новизна диссертационной работы отражена следующими впервые установленными фактами и положениями:

- на основании изучения фазового равновесия в двухфазных системах общего вида $NX_{(г)} - NX \cdot D_{(ж)}$ (NX - газообразное соединение азота - аммиак, метиламин, D – органическое соединение) установлено, 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 $C_5H_{11}OH$, причем, обнаружено, что комплексное соединение NH_3 или CH_3NH_2 с $ArOH$ при температуре ниже температуры плавления исходного фенола может существовать в жидком состоянии;

- определены плотность и вязкость жидкой фазы, а также нижняя граница существования таких систем, 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. 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. 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;

- методом однократного уравнивания определено значение коэффициента разделения изотопов азота в системе $\text{NH}_3(\text{r}) - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$, равное $1,009_5 \pm 0,001$ при (293 ± 1) К, что 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.

Практическая значимость

На экспериментальной установке реализован процесс разделения изотопов азота методом химического обмена в системе «аммиак – его комплексное соединение с пентанолом-1» при термическом, то есть, безреагентном обращении потоков. Установлено, что массообмен характеризуется приемлемой эффективностью: значение высоты, эквивалентной теоретической ступени, для спирально-призматической насадки 1,2x1,2x0,2 мм при 293 К равно 2,3 см при удельном потоке аммиака $(3,35 \pm 0,15)$ ммоль $\text{NH}_3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$, а остаточная концентрация NH_3 в пентаноле-1 при термической диссоциации комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, 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 $(20 - 40)$ % ат.

В целом, в работе получен комплекс сведений, представляющих собой физико-химические основы процесса концентрирования ^{15}N .

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, изложенных на 252 страницах с 94 рисунками и 59 таблицами. Список литературы включает 136 наименований.

Во введении автором обоснована актуальность работы и сформулирована цель исследований.

В главе 1 диссертации представлен аналитический обзор 110 литературных отечественных и иностранных источников. Приведены характеристики стабильных изотопов азота, рассмотрены основные направления использования ^{15}N и дан анализ методов и способов разделения изотопов азота, включая как физические (газовая и термодиффузия, газоцентрибежное и лазерное разделение, разделение в газовом разряде), так и физико-химические методы – ректификация азотсодержащих соединений и процессы химического изотопного обмена, с акцентом на их достоинства и недостатки с точки зрения масштабного производства ^{15}N . В качестве основных недостатков промышленных процессов концентрирования ^{15}N , к которым принадлежат преимущественно азотнокислотный способ и низкотемпературная ректификация NO , справедливо отмечены высокие значения расхода веществ (диоксид серы в азотнокислотном способе) и электроэнергии (или жидкого азота) при ректификации оксида азота,

что обусловлено необходимостью обращения потоков. Поэтому далее особое внимание уделено процессам химического обмена с возможностью термического (или безреагентного) обращения потоков при систематизации и пристальном анализе имеющихся в литературе соответствующих сведений с выделением на их основе группы потенциально пригодных для этого систем газ-жидкость: газообразный NH_3 – его молекулярные комплексы с органическими соединениями. В конце литературного обзора отмечается разрозненность, недостаточность, а иногда и противоречивость имеющейся информации, формулируются задачи исследования.

Глава 2 посвящена изучению образования молекулярных комплексов аммиака и метиламина с органическими соединениями нескольких классов. Подробно рассмотрены свойства используемых веществ, процессы их предварительной подготовки и отработка методики определения мольного отношения r , моль NX /моль D , при различной температуре. Представлены результаты измерения r и определения наблюдаемой энтальпии образования комплексных соединений вида $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}$, где D - малополярные (толуол, анизол); полярные апротонные (триметилфосфат, диметилсульфоксид и др.); полярные протонные (бутанол – гексанол, фенол) растворители.

На основании полученных результатов установлено, что наиболее высокие значения мольного отношения присущи молекулярным комплексам аммиака и метиламина с ароматическими и алифатическими спиртами. При температуре 293 К значения r лежат в интервале 0,27 – 1,6 моль NX /моль D , существенно уменьшаясь при увеличении температуры. При этом, автором показано, что комплексное соединение NH_3 или CH_3NH_2 с фенолом при температуре ниже температуры плавления исходного фенола может существовать в жидком состоянии, а найденные значения наблюдаемой энтальпии образования молекулярных комплексов аммиака с пентанолом-1, фенолом и триметилфосфатом составляют примерно $-(41-42)$, $-(44-63)$ и -54 кДж/моль соответственно. При этом, значения аналогичной величины для комплексов метиламина с пентанолом-1 и фенолом существенно больше: -52 и $-(90-100)$ кДж/моль соответственно.

На основании сопоставления исследованных систем с точки зрения процесса концентрирования ^{15}N определена группа комплексных соединений для дальнейших исследований, а именно, соединения на основе аммиака.

В главе 3 приведены результаты определения физико-химических свойств жидкой фазы, представляющей собой растворы комплексов NH_3 – плотности, вязкости, температуры фазового перехода жидкость-твердое или нижней границы существования двухфазной системы газ-жидкость.

В результате исследований показано, что образование комплексных соединений исследованных органических веществ с аммиаком и наблюдаемые при этом изменения их плотности и вязкости не меняют в целом порядок изменения аналогичных свойств в ряду исходных, то есть, не содержащих NH_3 растворителей. Наблюдается лишь уменьшение численных значений указанных характеристик.

Наиболее интересным с практической точки зрения является существенное уменьшение динамической вязкости комплексов. Например, вязкость комплексного соединения NH_3 с пентанолом-1 при 293 К на 70 % ниже по сравнению с вязкостью исходного спирта.

Определение температуры фазового перехода жидкость-твердое выполнено для нескольких газо-жидкостных систем, включая систему аммиак – его комплексное соединение с пентанолом-1. Установлено, что температура фазового перехода является функцией мольного отношения.

Последний раздел главы посвящен численному анализу исследованных систем и выбору наиболее перспективной из них на основании таких критериев, как удельный объем разделительной части оборудования для концентрирования ^{15}N и энергозатраты на обращение потоков. Наиболее эффективными на основании указанных критериев могут быть аммиачные системы на основе триметилфосфита и фенола, но их практическое использование проблематично из-за образования твердой фазы при температуре, близкой к комнатной в первом случае, и побочных химических превращений во втором. Поэтому для собственно изотопных исследований выбрана ранее не изученная с точки зрения концентрирования ^{15}N система «аммиак – молекулярный комплекс NH_3 с пентанолом-1».

Глава 4 одержит результаты экспериментального определения основных характеристик процесса разделения изотопов – однократного коэффициента разделения изотопов азота и остаточной концентрации аммиака в пентаноле-1 после термической диссоциации комплексного соединения. Большое внимание уделено методическим вопросам экспериментов. В частности, изотопному анализу азота, включая химическое превращение аммиака в анализируемую форму (N_2) и определение концентрации ^{15}N с использованием двух изотопных масс-спектрометров, измерению малых концентраций аммиака в пентаноле.

В ходе исследований установлено, что значение коэффициента разделения изотопов азота в системе «аммиак – комплекс NH_3 с пентанолом-1» равно $1,009_5 \pm 0,001$ при комнатной температуре. Такой 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 N_2 . Кроме того, интересно, что для спиртов нормального строения изотопный эффект больше, чем в случае их изомеров.

Изучение термической диссоциации комплекса выполнено в статических и динамических условиях с применением адаптированной к задачам исследования методики количественного определения остаточной концентрации NH_3 в пентаноле. Для статических условий показано, что значение остаточной концентрации аммиака соответствует возможности получения ^{15}N с концентрацией 99 % ат. при малом значении потерь продукта (≈ 1 %). Для динамических условий, то есть, в процессе нижнего обращения потоков, измеренное значение остаточной концентрации $\approx (0,2 - 0,4)$ мкг/см³, что определяет конечную концентрацию ^{15}N на уровне (50 – 70) % ат. Однако, учитывая особенности выполнения экспериментов и

практику возможного производства, автор приводит более гарантированный результат: применение исследуемой системы позволит производить ^{15}N с концентрацией (20 - 40) % ат., то есть, практически стократное обогащение.

Последняя пятая глава диссертации содержит результаты умножения однократного изотопного эффекта в ходе противоточного процесса разделения изотопов азота в системе «аммиак – его комплексное соединение с пентанолом-1», определения гидродинамических и массообменных характеристик такого процесса. Во избежание влияния на чистоту эксперимента смешения изотопных концентраций в работе обоснованно используется, так называемая, открытая схема.

Измерение полной удерживающей способности и удельного гидравлического сопротивления спирально-призматической насадки и сопоставление полученных данных с результатами расчета показало удовлетворительное соответствие для удерживающей способности и существенное расхождение для гидравлического сопротивления, что подчеркивает необходимость иметь экспериментальные значения гидродинамических характеристик, по крайней мере, для высокоэффективной спирально-призматической насадки.

По результатам собственно процесса разделения изотопов азота установлено, что исследуемая система при комнатной температуре обладает удовлетворительной эффективностью массообмена: значение ВЭТС составило 2,3 см, то есть на высоте слоя насадки 1,47 м реализовано примерно 63 ТСР.

Завершается глава сравнением исследованных химобменных систем « NH_3 – комплексы NH_3 с ROH » на основе трех численных критериев, включая полноту термической диссоциации комплексов. Отмечается, что химобменная система « NH_3 – его комплекс с пентанолом-1» обладает рядом преимуществ по сравнению с иными системами с термическим обращением потоков, предложенными для разделения изотопов азота. Это позволяет рассматривать возможность практического использования указанной системы для начального концентрирования ^{15}N с дальнейшим получением высокообогащенного изотопа иными методами.

Личный вклад автора

Личный вклад Зо Йе Наинга в представленной диссертации состоит в определении совместно с научным руководителем цели и задач исследований, выполнении экспериментов, обработке полученных результатов.

Обоснованность и достоверность результатов работы

Оценка достоверности результатов работы показывает, что исследования выполнены с использованием современного оборудования и различных физико-химических методов. 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, располагающим производством аммиака (например, ОАО «Фосагро-Череповец», ОАО «Тольяттиазот», ОАО «НАК Азот», ОАО «Акрон»), для проектирования опытных и производственных установок разделения изотопов азота.

Вопросы и замечания

Использованный автором подход к определению значений наблюдаемой энтальпии образования комплексных соединений аммиака и метиламина корректен при составе комплексов 1:1. Целесообразно было бы рассмотреть и иные возможные варианты структуры.

Определение нижней границы существования газо-жидкостных систем более точно можно было бы выполнить дифференциальным методом.

В диссертации имеются описки и погрешности оформления. Так, в уравнении реакции 1.6 на стр. 25 не соблюдается материальный баланс. В некоторых местах подрисуночные подписи расположены не под объектом (рисунок 1.4 на с. 24, рисунок 1.7 на с. 29, рисунок 5.3 на стр. 224). Встречаются и участки не отформатированного по ширине текста (стр. 66, например). Более существенным недостатком следует считать использование внесистемных обозначений единиц измерения, например, °C (глава 1, с. 50-56; глава 3, таблицы 3.7 и 3.8, 3.11-3.13).

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 завершённую 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 концентрирования стабильного изотопа ^{15}N методом химического обмена в системе «газообразный аммиак – его молекулярный комплекс с пентанолом-1» 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).

Считаю, что автор диссертационной работы Зо Йе Наинг несомненно заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Заведующий лабораторией
разделения изотопов водорода
ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова»
НИЦ «Курчатовский институт»,
кандидат технических наук


9.06.14

И.А. Алексеев

188300, Ленинградская обл.,
г. Гатчина, Орлова роща
ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова»
НИЦ «Курчатовский институт»
тел. +7-81371-31985
e-mail: aleksiv@pnpi.spb.ru

Подпись руки И.А. Алексеева заверяю
Ученый секретарь ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова»
НИЦ «Курчатовский институт»



И.А. Зобкало