

Ковалюк Елена Николаевна,

к.х.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: ken.agta@mail.ru

Шишкина Ольга Александровна,

обучающаяся, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: olya_sh56@mail.ru

Маркина Александра Сергеевна,

обучающаяся, Ангарский государственный технический университет

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Kovalyuk E.N., Shushkyna O.A., Markina A.S.

PRODUCTION AND APPLICATION OF HEAVY WATER

Аннотация. Рассмотрены исторические аспекты и технологии получения тяжелой воды. Дана их сравнительная характеристика.

Ключевые слова: дейтерий, протий, тяжелая вода, электролиз, изотопы.

Abstract. Historical aspects and technologies of heavy water production are considered. Their comparative characteristic is given.

Keywords: deuterium, protium, heavy water, electrolysis, isotopes.

«Ошибкой не только начинающих исследователей, но многих немолодых, весьма опытных и зачастую талантливых ученых является то, что они устремляют свое внимание на разрешение очень сложных проблем, для чего еще недостаточно подготовлена почва. Если вы хотите сделать нечто действительно большое в науке, если вы хотите создать нечто фундаментальное, беритесь за детальное обследование самых, казалось бы, до конца обследованных вопросов. Эти-то на первый взгляд простые, и не таящие в себе ничего нового объекты и являются тем источником, откуда вы при умении сможете почерпнуть наиболее ценные и порой неожиданные данные».

Анри Ле Шателье.

К высказыванию Анри Ле Шателье прекрасной иллюстрацией может служить открытие дейтерия, тяжелого изотопа водорода.

Можно ли было надеяться обнаружить нечто новое в обычной воде? В 1917 г. немецкий ученый К. Шерингер выдвинул гипотезу о том, что водород состоит не только из протия (от греч. protos – первый), то есть «легкого» водорода с атомной массой 1, а из разных изотопов водорода. К тому времени уже было известно, что один и тот же элемент может иметь изотопы с разной массой. Впечатляющих успехов в открытии большого числа изотопов нерадиоактивных элементов достиг английский физик Френсис Астон с помощью сконструированного им масс-спектрографа. Однако попытки обнаружить тяжелый водород оставались безуспешными еще в течение многих лет. У имевшегося в распоряжении Астона прибора не хватало чувствительности.

В 1927 г. Астон очень точно для того времени измерил отношение масс атомов водорода и кислорода. При этом выяснилось, что природный кислород – плохой эталон для измерения атомных масс, поскольку представляет собой

смесь изотопов. Затем появилось предположение о том, что и в обычном водороде имеется более тяжелый изотоп. Расчеты показали, что на 5000 атомов обычного водорода должен приходиться всего один атом его вдвое более тяжелой разновидности. Дело оставалось за малым – обнаружить этот изотоп экспериментально. Учитывая чувствительность имевшейся в то время аппаратуры, выход был один: сконцентрировать тяжелый водород и снова попытаться обнаружить тяжелый изотоп водорода аналитически [1].

В конце 1931 г. американские физики Гарольд Юри и его ученики Брикведде и Мерфи подвергли фракционной перегонке 4 литра жидкого водорода и оставшийся 1 миллилитр жидкости был исследован спектроскопическим методом. Гарольд Юри заметил на спектрограмме обогащенного водорода новые очень слабые линии, отсутствующие у обычного водорода. При этом положение линий в спектре точно соответствовало проведенному им квантово-механическому расчету предполагаемого атома ${}^2_1\text{H}$. Новый изотоп Юри назвал дейтерием (от греч. deuterus – второй). Это название и обозначающий его символ D стали общепринятыми.

После того, как дейтерий был обнаружен спектроскопически, Эдвард Уошберн предложил разделять изотопы водорода электролизом. Эксперименты подтвердили перспективность предложенного способа получения тяжелого водорода. Статья, в которой сообщалось об открытии дейтерия, была напечатана весной 1932 г., а уже в июле были опубликованы результаты по электролитическому разделению изотопов.

После фундаментальных работ Уошберна и Юри исследования нового изотопа водорода стали развиваться быстрыми темпами. Уже вскоре после открытия дейтерия в природной воде была обнаружена ее тяжелая разновидность. Если в природном водороде есть примесь дейтерия, то и в обычной воде должны быть примеси HDO и D₂O. И если при электролизе воды водород H₂ выделяется с большей скоростью, чем HD и D₂, то со временем в электролизере должна накапливаться тяжелая вода. В 1933 г. Гилберт Льюис и Роналд Макдональд сообщили, что в результате длительного электролиза обычной воды, им удалось получить тяжелую воду (D₂O).

Открытие и выделение пригодных для исследования количеств тяжелой воды произвело большое впечатление на современников. Всего за два года после открытия, было опубликовано более сотни работ, посвященных исключительно тяжелой воде. О ней читались популярные лекции, печатались статьи в массовых изданиях. Практически сразу же после открытия тяжелую воду стали использовать в химических и биологических исследованиях, после которых было обнаружено, что рыбы, микробы и черви не могут существовать в такой воде, а животные погибают от жажды, если их поить тяжелой водой. Так же в тяжелой воде не прорастают семена растений. В таблице 1 представлены некоторые свойства тяжелой и обычной воды [2].

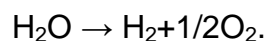
Таблица 1

Характеристики воды на основе дейтерия и протия

Свойства	D ₂ O	H ₂ O
Цвет	бесцветная	бесцветная
Молекулярная масса, а.е.м.	20,02942	18,01600
Нормальная температура кипения, К	374,59	373,16
Температура плавления, К, при P=0,1 МПа	276, 97	273,16
Плотность, г/мл (при 298,16 К)	1,10449	0,99707
Удельная теплоёмкость, кДж/(кг·К) при 293 К	4,201	4,184
Действие на живые орга- низмы	замедляет биологиче- ские процессы	жизненно необходима

Тяжелая вода характеризуется высокой теплоемкостью, является аprotонным растворителем. По замедляющей способности в отношении нейтронов D₂O в 3-4 раза эффективнее графита, чем обусловлено использование тяжелой воды в ядерной энергетике, в ЯМР-спектроскопии, в фундаментальных научных исследованиях, связанных с изучением структуры атомного ядра [1]. Тяжелая вода, как и дейтерий, широко используется также для производства дейтерий-содержащих меченых химических соединений, применяющихся в медицине, биологии, в различных отраслях химии и ядерной физики. В виде дейтерида лития дейтерий входит в состав компонентов термоядерного оружия, а в будущем, по мнению ряда специалистов, наряду с тритием, станет одним из компонентов топлива энергетических термоядерных реакторов [2].

Производство тяжёлой воды является весьма трудоёмким и дорогостоящим процессом. Первый промышленный метод получения тяжелой воды из обычной – это электролиз, в результате которого в остатках электролита появляется вода, обогащенная дейтерием. При электролизе вода разлагается на водород и кислород:



Сложность в том, что для получения хотя бы микроскопического объёма тяжелой воды, необходимо произвести электролиз большого объёма воды обычной. В обычной воде недостатка нет, но производство является исключительно энергоёмким. Для получения 1 кг/ч D₂O нужно подвергнуть электролизу 5540 т/ч воды. Учитывая, что для электролиза 1 кг воды требуется 5-6 кВт·ч электроэнергии, требуемая электрическая мощность составляет 28-30 МВт.

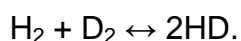
Производство включает многоступенчатый каскад из разделительных элементов сложной структуры.

Начиная с 1934 года, установки по производству тяжелой воды были построены в отдельных странах. В Советском Союзе работу над этой технологией начали до войны, а первые заводы, выпускающие тяжелую воду, начали строить ударными темпами после окончания Великой Отечественной войны. Стратегически важные предприятия были рассредоточены по территории СССР, чтобы использовать свободные мощности электростанций и использовать получаемый при электролизе водород (H_2) для синтеза аммиака и других нужд химической промышленности.

При промышленном производстве применяется непрерывный процесс электролиза, в котором энергетические затраты на получение тяжелой воды значительно ниже, чем в периодическом. Разработаны различные варианты непрерывного процесса, дающие возможность вернуть водород, обогащенный дейтерием, в процесс, обогатив одну из фаз тяжелой водой. Все методы непрерывного процесса получения тяжелой воды основаны на использовании ступенчатого каскада электролизеров.

Разработан ряд других способов получения тяжелой воды, характеризующихся меньшей энергоёмкостью, - это ректификация и химический изотопный обмен.

При ректификации водорода достигается наибольшее значение коэффициента разделения, однако для осуществления этого процесса необходимы низкие температуры (температура жидкого водорода при атмосферном давлении около 23 K) и использование катализатора для осуществления реакции гомомолекулярного изотопного обмена:



Кроме того, исходный водород требует очень глубокой степени очистки от примесей (особенно O_2), наличие которых делает процесс чрезвычайно взрывоопасным [2]. Полученный низкотемпературной ректификацией и выделенный D_2 сжигают в кислороде с образованием тяжелой воды.

Уже к 1958 году в Советском Союзе был построен первый в мире завод, на котором тяжелая вода производилась методом ректификации водорода. Удельные затраты электроэнергии в этом методе были в 30 раз ниже, чем при электролизе, и он стал основным способом производства D_2O в СССР [3].

В настоящее время преобладающим промышленным методом получения тяжелой воды является двухтемпературный сероводородный метод, основанный на реакции, которая характеризуется высоким значением коэффициента разделения, а также большой зависимостью её от температуры [4]:



Эта реакция протекает последовательно в двух колоннах изотопного обмена, причем вторая из них работает при более высокой температуре, где и происходит полное превращение в D_2O .

В 50-х годах в США, а в 70-х годах в Канаде был построен ряд заводов, работающих по двухтемпературному сероводородному способу. По этой технологии было получено около 90 % всей тяжелой воды в мире. Приведенному методу химического изотопного обмена тоже присущ ряд недостатков, как технологического, так и экологического характера. Для реализации программы масштабного использования тяжеловодных реакторов в настоящее время у сероводородного метода нет альтернативы [4].

Основным потребителем D_2O является ядерная энергетика, базирующаяся на тяжеловодных реакторах, в которых на один мегаватт мощности требуется 450 кг D_2O . После начальной загрузки D_2O в дальнейшем требуется только восполнение её потерь.

Еще одним методом получения тяжелой воды может быть технология, основанная на термическом разложении дейтерида лития, разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева и НИЦ «Курчатовский институт», которая позволяет проводить термическое разложение дейтерида лития на исходные компоненты. После окисления выделяющегося дейтерия образуется тяжелая вода с концентрацией дейтерия около 98 ат. %, которая дальше может быть сконцентрирована до продуктового состава [4].

В заключение хотелось бы отметить стратегическое значение тяжелой воды, её вклад в создание паритета сил после Второй Мировой войны. Было потрачено много сил, энергии, материальных ресурсов для выпуска требуемого количества тяжелой воды. Накопленные запасы тяжелой воды найдут применение в мирных целях – для создания установок холодного термоядерного синтеза, проведения фундаментальных научных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Б.М., Зельвентский Я.Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы H_2 в ядерной технике. М., 2000. 344 с.
2. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. / Под ред. В.Ю. Баранова. Т.1. М., 2005. 600 с.
3. Атомный проект СССР: Документы и материалы. Т. 2. Атомная бомба 1945-1954. / Под общ. ред. Рябева Л.Д. М., 2000. 635 с.
4. Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Плюхов А.Д., Шкурыгин Д.М. Модернизация установки по термическому разложению дейтерида лития с целью получения тяжеловодного конденсата и газообразного дейтерия // Перспективные материалы. 2011. №10. С. 242-246.