

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

В. А. Александрович и М. К. Шелудько

После того как Юри в 1932 г. открыл тяжелый изотоп водорода — дейтерий, им же совместно с Ошборном [1] было найдено, что старый электролит технических водородных электролизеров имеет повышенное содержание окиси дейтерия („тяжелой воды“). Это наблюдение привело к электролитическому изолированию тяжелой воды из обыкновенной воды, впервые примененному Льюнсом [2], который дал уже в 1933 г. первые образцы чистой тяжелой воды.

Изолирование тяжелой воды положило начало стремительному развитию работ в области изотопии, обособившихся сейчас в особый раздел науки — химию изотопов. За прошедшие 7 лет опубликованы сотни исследований, связанных с дейтерием.

Доля Советского Союза в этих работах еще недостаточна. В известной степени это зависит от отсутствия отечественного производства тяжелой воды в достаточно крупных масштабах. В то время как в США и Норвегии тяжелая вода получается десятками килограммов, в СССР она до сих пор производилась лишь на описанной ниже Днепропетровской опытной установке в масштабе десятков граммов.

Настоящая статья посвящена описанию конструкций и работы опытной установки, построенной нами по инициативе и при непосредственном участии акад. А. И. Бродского в руководимых им лабораториях Института физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР и Днепропетровского химико-технологического института им. Ф. Э. Дзержинского.

Опыт этой установки может служить базой для промышленного получения тяжелой воды, которое в близком будущем должно быть реализовано в нашей стране. Мы до сих пор не опубликовывали наших результатов, главнейшие из которых были получены уже несколько лет назад, так как хотели проверить метод в длительной работе.

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

В литературе описан ряд способов более или менее полного разделения изотопов водорода, однако единственным практическим путем, ведущим к сравнительно экономному получению значительных количеств тяжелого изотопа водорода в виде его окиси, остается электролитический метод получения тяжелой воды в различных конструктивных оформлениях.

Этот метод основан на том, что при электролизе водных растворов электролитов постоянным током тяжелая вода разлагается медленнее, чем обыкновенная.* Поэтому пропорция дейтерия в катодном газе меньше его пропорции в электролите в α раз. Это ведет к накоплению дейтерия в остающемся электролите. Величина α называется коэффициентом электролитического разделения изотопов. В обычных условиях электролиза она изменяется в сравнительно узких пределах от 4 до 8, доходя в редких, особо благоприятных условиях до 10 и даже выше.

* О разных теориях, объясняющих это различие, см. А. И. Бродский. Успехи физич. наук, 20, 153 (1938).

Процесс разделения может быть формально выражен кинетическими уравнениями первого порядка [3]:

$$\frac{da_H}{dt} K_H a_H \quad \text{и} \quad \frac{da_D}{dt} K_D a_D$$

или, исключая время:

$$d \ln a_H = \alpha d \ln a_D, \quad (1)$$

где $\alpha = K_H/K_D$, а a_H , a_D — общие количества водорода и дейтерия в растворе к некоторому моменту.

Заменив общие количества обоих изотопов их концентрациями $[H]$ и $[D]$ и общим объемом воды, получаем с достаточным приближением

$$a_H = [H] V \quad \text{и} \quad a_D = [D] V.$$

Интегрирование (1) при начальных $[H] = [H_0]$, $[D] = [D_0]$ и $V = V_0$ тогда дает выражение, формально совпадающее с известной дистилляционной формулой Релея:

$$\frac{[H_0]}{[H]} \left(\frac{[D]}{[D_0]} \right)^\alpha = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\alpha-1}. \quad (2)$$

Из (1) легко также получить соотношение между концентрацией дейтерия в газе и в электролите. Для каждого заданного момента

$$\left(\frac{[H]}{[D]} \right)_{\text{газ}} : \left(\frac{[H]}{[D]} \right)_{\text{элект.}} = \alpha, \quad (3)$$

$$\text{так как} \quad \left(\frac{[H]}{[D]} \right) = \frac{da_H}{da_D}.$$

При небольших концентрациях дейтерия можно считать величины $[H]$ и $[H_0]$ идентичными.

Тогда (2) и (3) превращаются в

$$\frac{[D]}{[D_0]} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \quad (2a)$$

и

$$\frac{[D]_{\text{элект.}}}{[D]_{\text{газ}}} = \alpha. \quad (3a)$$

На рис. 1 дана зависимость содержания дейтерия в газе и в электролите от степени концентрирования V_0/V для разных α при $[D_0] = 0.02\%$ (обыкновенная вода). Эти кривые очень удобны для ориентировочных вычислений непосредственно графически.*

Из сказанного следует, что по мере хода электролиза дейтерий накапливается в остатке. При этом к электролиту нельзя добавлять свежих его порций. Это вело бы к разбавлению концентрирующейся тяжелой воды, в результате чего, при доливании воды для поддержания постоянного объема в электролизере, предельное обогащение не может быть большим, чем в α раз.

Обычные промышленные электролизеры, рассчитанные на работу с подливанием свежего электролита или воды до постоянного уровня, не пригодны для значительного концентрирования тяжелой воды, однако после длительной работы в них достигается обогащение дейтерием в несколько раз (теоретически в α раз). Такой старый (долго работавший) электролит служит прекрасным сырьем для дальнейшего концентрирования, имеющим огромное преимущество перед обыкновенной водой, на которой мы принуждены были работать в Днепропетровске.

* Другой метод расчета указан в литературе [3].

Все описанные в литературе конструкции электролизеров для получения тяжелой воды мало удовлетворяют техническим требованиям из-за сложности и малой допускаемой ими объемной плотности тока при условии сохранения достаточно низкой температуры электролита. После ряда предварительных опытов мы остановились на электролизерах типа Шмидта [4] (фильтрпрессных), соответствующим образом переконструированных. Эти электролизеры прекрасно себя оправдали в длительной работе.

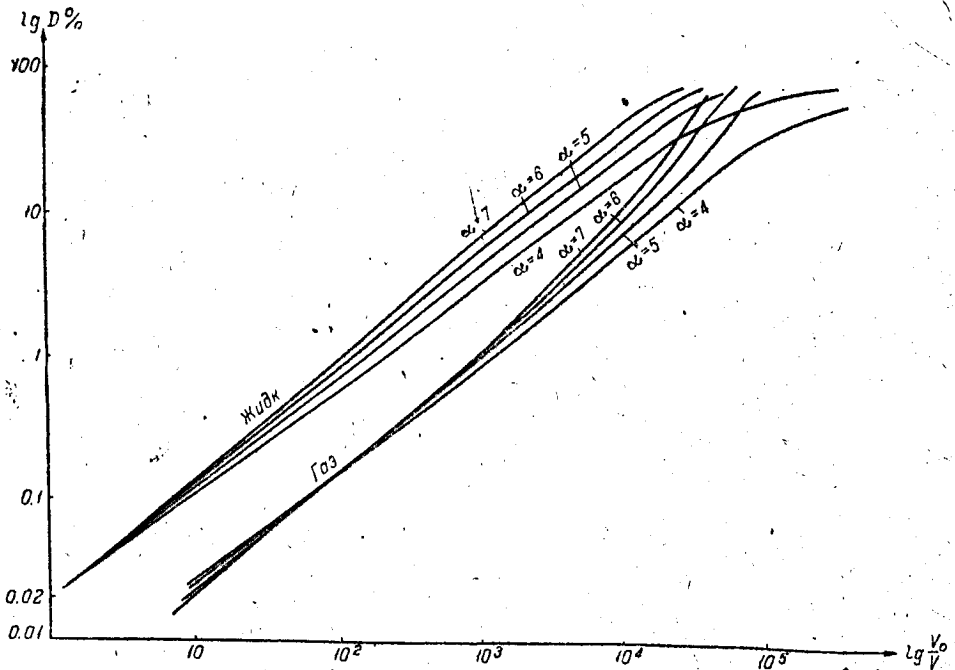


Рис. 1. Диаграмма зависимости $\% D$ в жидкости и газе электролиза от степени разложения (для коэффициента разделения).

Описание первой установки для получения тяжелой воды

После ориентировочных опытов А. И. Бродского по электролитическому концентрированию тяжелой воды, где для контроля хода обогащения был впервые применен интерферометр, мы приступили к концентрированию ее в большом масштабе [3] в начале 1934 г. на базе Днепропетровской электростанции.

Так как имевшийся в нашем распоряжении постоянный ток был напряжением 220 В, то сконструированная нами первоначально установка была подобна Тейлоровской [5] и состояла из большого количества соединенных последовательно стеклянных цилиндров емкостью 250—300 мл. Электродами служили дважды согнутые под прямым углом полосы обычного кровельного железа 8—8.5 см ширины.* Группа из 55 цилиндров помещалась в железный ящик с продольными деревянными перегородками, разделяющими ряды цилиндров и удерживающими их от всплывания.

В этом ящике поддерживалась непрерывная циркуляция охлаждающей воды, так что температура внутри цилиндров (во время электролиза) не поднималась выше 20°.

Цилиндры наполнялись 8—40% раствором технического едкого щелочи в обычной водопроводной воде из Днепра. Электролиз велся током силой 10—12 А (к концу электролиза, когда раствора оставалось мало, сила тока уменьшалась до 7—8 А). Раствор в этих условиях подвергался электролизу до уменьшения объема в 10—12 раз, для чего в процессе электролиза приходилось 2 раза переливать электролит в меньшее число цилиндров, чтобы можно было поддерживать более или менее постоянной плотности тока. Полученный

* Каждый цилиндр прикрывался крышкой из эбонита 3 мм толщины, имевшей 2 параллельных прореза, в которые вставлялись электроды для закрепления. Эта крышка также частично предохраняла электролит от испарения и разбрызгивания.

в результате электролиза концентрат, с содержанием до 0,09% D_2O , подвергался в лаборатории дальнейшей обработке: нейтрализации и перегонке, продукт которой опять шел на электролиз в тех же условиях до нового уменьшения объема в 10—12 раз. После трех таких электролизов уменьшившийся в 10^3 раз по объему раствор поступал окончательно в лабораторию, где дальнейшее концентрирование производилось электролизом подкисленного серной кислотой* раствора в кварцевых пробирках с платиновыми электродами.

В результате работы этой установки уже в середине 1934 г. нам удалось получить первые 0,2 г 95% D_2O , разложив для этой цели 33 л исходной воды

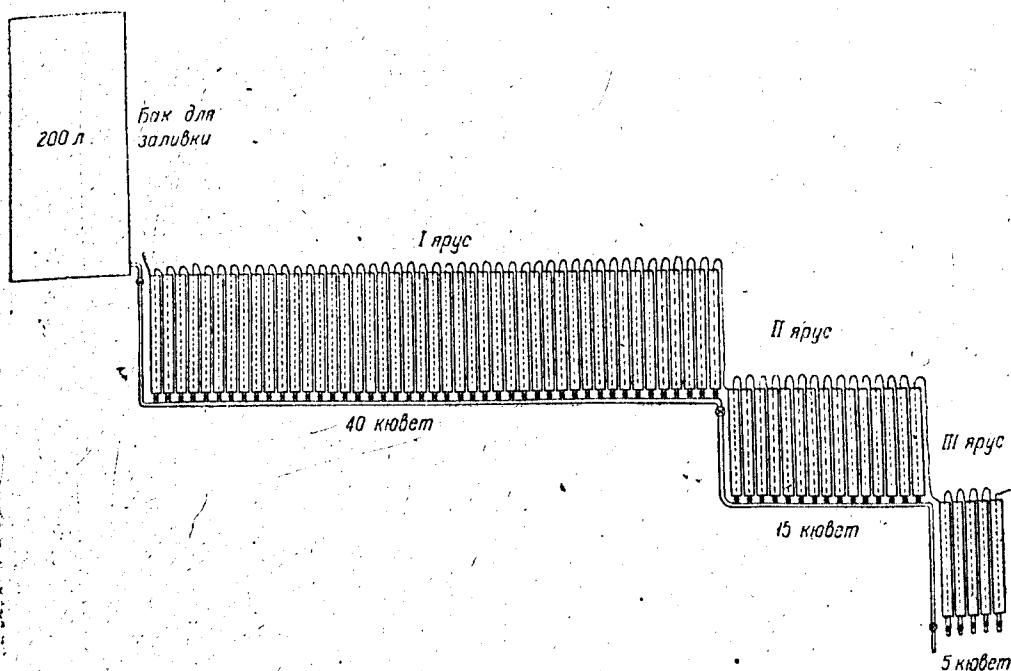


Рис. 2. Схема батареи электролизеров.

Столь низкий выход обусловлен тем, что газы электролиза последних стадий концентрирования не улавливались, и, таким образом, содержавшийся в них (в довольно значительных количествах) дейтерий терялся, что, понятно, значительно отражалось на выходе D_2O . Так, например, после I электролиза теряется 37% D_2O от общего содержания в исходной воде (при уменьшении объема в 10 раз), а после V концентрирования, при уменьшении первоначального объема в 10^5 раз, без улавливания D_2O в газах электролиза, теряется уже около 95%.

Следующим нашим шагом было улучшение конструкции электролизеров и улучшение последующей обработки концентратов с целью уменьшения потерь.

Первоначально мы пошли по пути конструктивного улучшения тейлоровской установки, заменив небольшие стеклянные цилиндры значительно большими по объему сосудами, изготовленными из листового железа путем сварки в виде плоских вертикальных кювет. Каждая такая кювета имела 700 мм длины, 350 мм высоты и 80 мм ширины. Емкость каждой кюветы составляла около 7—7,5 л. Корпус кюветы служил катодом, а анодом служил лист железа 650×350 мм с приваренным к верхнему краю железным прутком для подвода тока. Для того чтобы избежать короткого замыкания внутри кюветы при случайном изгибе

* Применение серной кислоты вместо щелочи впервые описано в работе К. Ф. Вонхоффера и Г. В. Броун. Z. Phys. Chem., В. 23, 171 (1933). В нашей лаборатории А. И. Бродский и Н. П. Скрипникова [Ж. Физ. Х., 1429 (1936)] показали, что род электролита не играет существенной роли для результата концентрирования.

анодного листа, в нее вставлялись 3 толстые эбонитовые пластинки, по ширине равные ширине кюветы, с продольным прорезом для анодного листа. В нижней части каждой кюветы имела приваренную железную трубку диаметром 10 мм.

Всего в установке было 59 кювет и укреплены они были на деревянном стеллаже в три яруса, расположенных уступами, как показано на рис. 2 и 8.

В верхнем ярусе было 40 кювет, в среднем 15 и в нижнем 5. Кюветы каждого яруса были соединены общим коллектором с зажимами на отводной трубке каждой кюветы. Кроме того, все коллекторы через краны соединялись друг с другом, а коллектор верхнего яруса сообщался также с баком для приготовления свежего раствора. Благодаря такой системе значительно упрощались все операции с раствором.

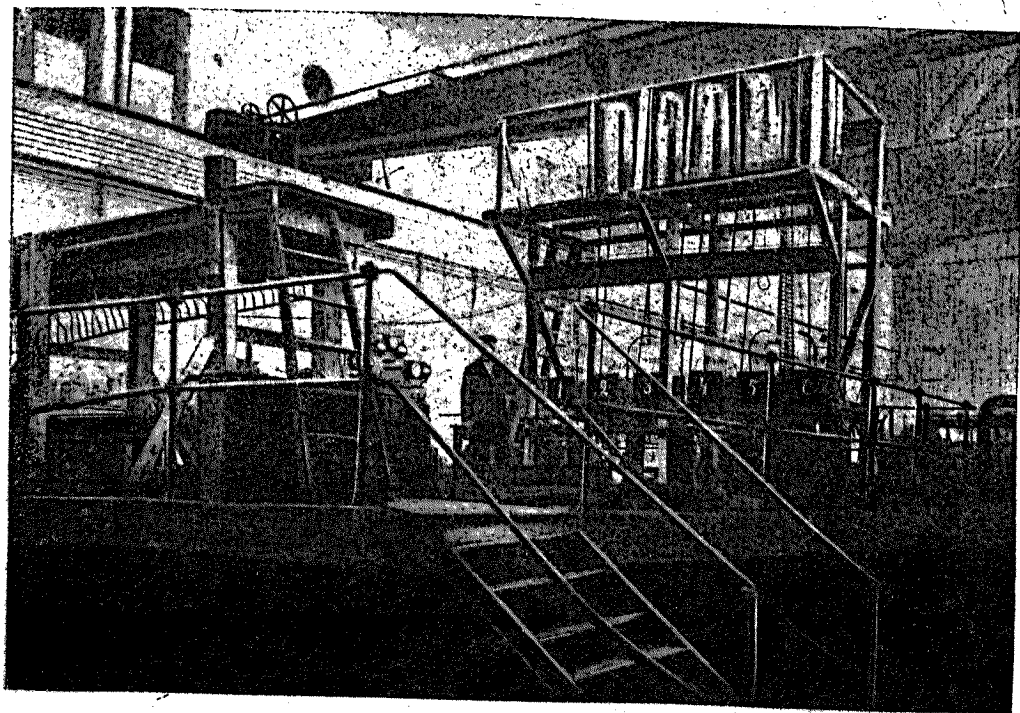


Рис. 8. Батарея электролизеров.

По истечении некоторого времени электролиза (примерно через каждые 5—6 суток непрерывной работы) раствор, уменьшившийся в 12—15 раз по объему, выливался из нижнего яруса кювет и отправлялся в лабораторию для дальнейшей обработки. На его место переливался раствор из второго яруса, который за 5—6 суток электролиза уменьшался в объеме настолько, что мог уместиться в 5 кюветах нижнего яруса. В освободившийся второй ярус переливался таким же образом раствор из первого яруса. В баке готовился свежий раствор 2—2,5% технического едкого кали и через коллектор кюветы верхнего яруса заполнялись свежим раствором.

На каждую заливку шло около 300 л раствора, и полный цикл одного концентрирования в кюветах занимал около 15—18 суток, после чего из первоначально взятых 300 л оставалось 12—13 л концентрата с содержанием 0.11—0.13% D_2O и больших количеств солей.

Такой сравнительно низкий выход объясняется неравномерностью работы каждого яруса. Плотность тока, благодаря последовательному включению, была одинакова во всех кюветах, но сопротивление току кювет верхнего яруса, залитого разбавленным раствором щелочи, было довольно значительным, и при средней плотности тока 3—4 А на dm^2 температура их, особенно в летнее время, иногда доходила до 35°, что влекло за собой повышенное испарение раствора и понижало коэффициент разделения α [8].

Кроме того, большие потери раствора происходили вследствие разбрызгивания его выделяющимися газами электролиза. В результате всего этого коэффициент разделения (кажущийся) в кюветах был весьма низок, порядка 2.5—3, и общие потери доходили до 80%.

Электролизеры с циркуляцией электролита по Шмидту

В 1935 г. на местной электростанции нами была собрана установка из значительно более совершенных электролизеров, по типу которой могли бы быть построены и промышленные электролизеры для получения тяжелой воды.

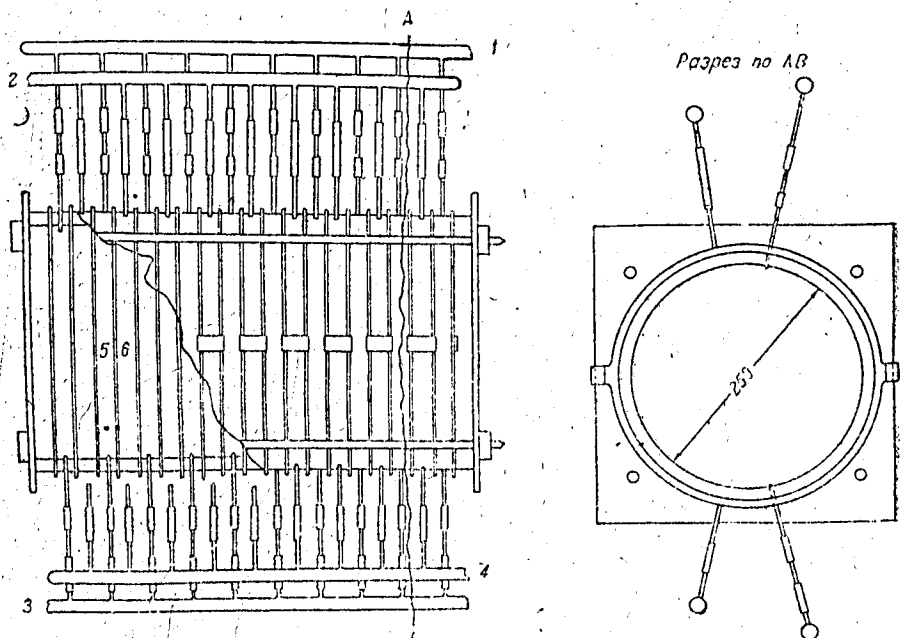


Рис. 4. Схема конструкции электролизера.

1 — отвод электродита; 2 — отвод охлаждающей воды; 3 — подвод электролита; 4 — подвод охлаждающей воды; 5 — ячейка электролита; 6 — ячейка охлаждения.

Конструкция этих электролизеров была сходна с фильтрпрессными электролизерами Шмидта. Они были изготовлены из резиновых колец наружного диаметра 800 мм, внутреннего диаметра 250 мм и толщиной 20 мм. Каждый электролизер состоял из 10 электролитических ячеек, составленных из резиновых колец и железных электродов в виде круглых пластинок толщиной 2—2.5 мм с двумя диаметрально расположенными выступами, как показано на рис. 4.

Между электролитическими ячейками были прокладки из таких же резиновых колец, образующие такой же величины ячейки для циркуляции охлаждающей воды. Электроды, ограничивающие эти ячейки, были спаяны попарно своими выступами. Таким образом каждая ячейка для охлаждения представляла собою обычный биполярный электрод с внутренним охлаждением. Каждая ячейка, как электролитическая, так и охлаждающая, имела сверху и внизу отверстия со вставленными в них железными трубками 10 мм диаметром и 80—100 мм длины.

Эти трубки в свою очередь присоединялись к железным сварным коллекторам для подвода и отвода раствора щелочи в электролитические ячейки и воды в охлаждающие ячейки. В целях контроля в резиновые соединительные трубки были вставлены небольшие стеклянные, дававшие возможность судить о нормальной работе каждой ячейки.

Собранный из таких ячеек электролизер помещался между двумя крышками из 10 мм котельного железа и стягивался четырьмя болтами (рис. 5).

Циркуляция щелочного раствора происходила за счет самих газов электролиза, которые из отводящего коллектора а (рис. 5) вместе с увлекаемым раствором попадали в систему сепараторов б, где газ отделялся от раствора и выводился по трубе с в атмосферу,

а раствор поступал в железный бак *d*, имевший емкость около 120 л, и из него по железной трубе и нижнему коллектору *e* снова возвращался в электролизер. В работе находилось всего 6 таких электролизеров, включенных последовательно через регулирующий реостат в цепь постоянного тока напряжением 250 В.

Напряжение на каждой ячейке падало от 4,8 до 2,6 В в зависимости от степени концентрации раствора электролита. Поэтому соблюдался определенный режим работы всей установки так, чтобы не более 2 электролизеров было залито свежим раствором щелочи с небольшой концентрацией (2,5—3,0%). Весь цикл первичного концентрирования при загрузке электролизера 120 л раствора занимал около 20 суток. Работавшие электролизеры при этом почти не требовали наблюдения за ходом электролиза, который велся круглосуточно без перерывов.

Средние результаты работы электролизеров данного типа (на основании 32 проведенных электролизисов) были следующие: Заливка одного электролизера—120 л электролита состава: 2,8% КОН и 0,32% K_2CO_3 , растворенных в водопроводной воде из Днепра. Электролит содержал 118,2 л воды, 3,67 кг щелочи в пересчете на КОН. Вылито из электролизера 13,2 л раствора, содержащего 15,6% КОН и 5,8% K_2CO_3 . Электролит содержит 11,86 л или 0,093% тяжелой воды и 2,68 кг щелочей в пересчете на КОН. При выходе по току в электролизерах данного типа 0,95% и расходе тока 260 000 Ач должно было разложиться 83 л воды.

Подсчет возможных потерь

1. Потери щелочи общие:

$$3,67 - 2,68 = 0,99 \text{ кг}$$

В электролизере и сепараторах остается около 1 л, т. е. щелочи остается в электролизере 0,203 кг, а потери ее на разбрызгивание будут $0,99 - 0,203 = 0,787$ кг.

2. Потери воды на испарение с уходящими газами (при 15° и средней упругости пара ее над раствором 12,14 мм)

Всего газа 155 м³. Паров воды в нем 2,47 м³, или около 2,0 л жидкой воды.

Потери воды в растворе, остающемся в электролизере (с поправкой на объем щелочи), около 0,9 л. Потеря воды на разбрызгивание и утечки в таком случае составляет $118,2 - (2,0 + 83,0 + 11,86 + 0,9) = 20,44$ л.

3. Потери D_2O (если принять содержание ее в водопроводной воде 0,02%)

В 118,2 л, залитых в электролизер, находилось	23,64 г
В полученных 11,86 л (0,093%)	11,08 "
Осталось в электролизере	0,84 "
Потери с газами	4,78 "
Потери при испарении	0,90 "
Потери на разбрызгивание и утечки	6,14 "

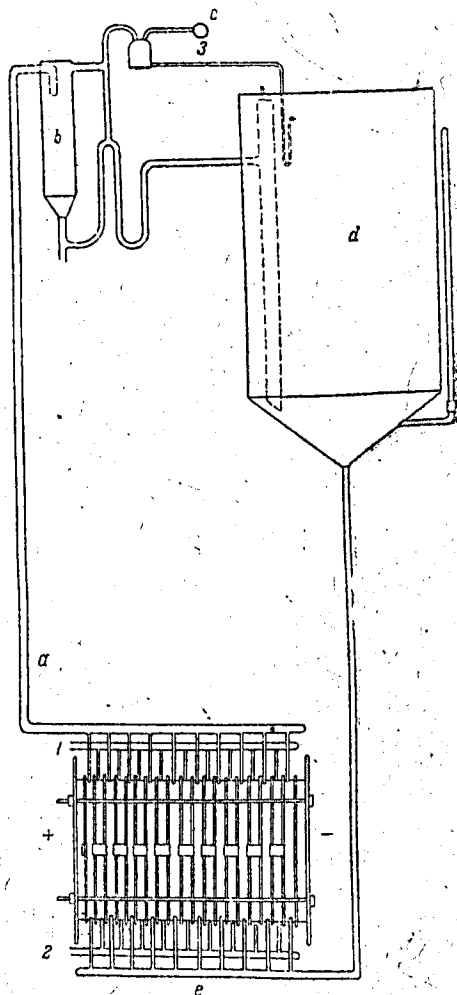


Рис. 5. Схема конструкции электролизера.

1 — отвод охлаждающей воды; 2 — подвод охлаждающей воды; 3 — отвод к тавовому коллектору.

Эффективный коэффициент разделения на основании этих средних данных не превосходит 4.* Однако это далеко не предельный коэффициент, так как в отдельных случаях мы наблюдали коэффициент разделения $\alpha = 8$. На величину выведенного среднего эффективного коэффициента разделения оказало понижающее влияние то обстоятельство, что электролизеры были изготовлены

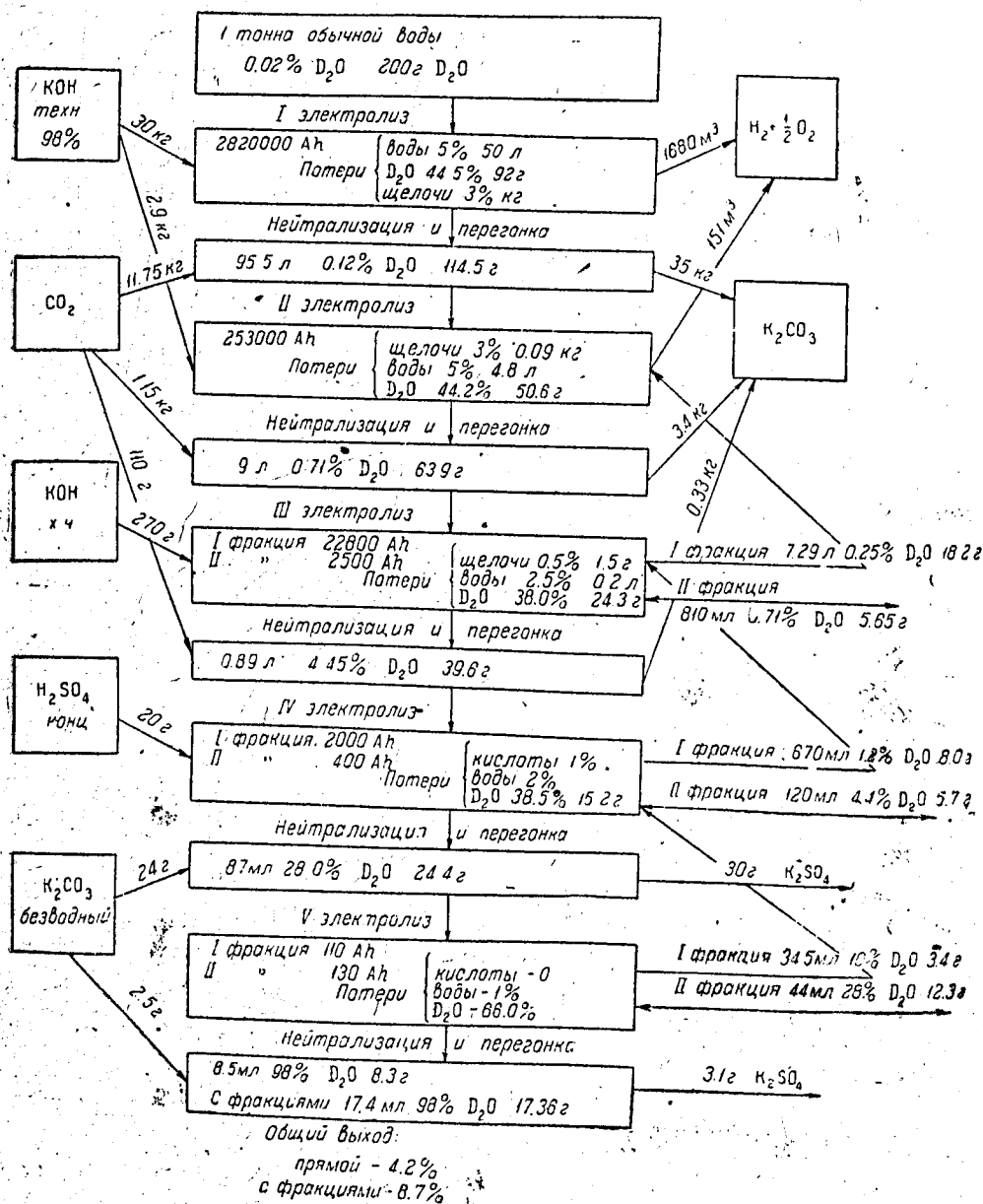


Рис. 6. Схема получения тяжелой воды из обычной.

из имевшихся под рукой, не вполне доброкачественных материалов, в результате чего имели место многочисленные аварии (низкосортные каучуковые трубки давали трещины через 1—1½ месяца работы, вследствие чего расгвор частично

* При истинном коэффициенте разделения $\alpha = 6$.

вытекал). Этим можно объяснить несоответствие конечного объема раствора с содержанием в нем щелочи и количеством Ah , затраченных на электролиз.

Из цифр потеря щелочи и воды видно, что, в основном, эти потери происходили в начале электролиза (среднее содержание щелочи в потерянной воде около 7,5%, а общее среднее содержание около 12%). Средние результаты по отдельно взятым нормально протекавшим электролизам (при отсутствии аварий) дают другую картину, как это видно из общей схемы получения тяжелой воды (рис. 6).

Дальнейшая обработка полученного концентрата

Раствор после первого концентрирования поступал в лабораторию, где подвергался нейтрализации и перегонке. Эта обработка производилась с целью освобождения полученного концентрата от избытка щелочи и солей, препятствующих дальнейшему концентрированию электролита.

При нейтрализации углекислым газом дейтерий, накопленный в щелочи, освобождался в виде тяжелой воды той же концентрации [7], что и в нейтрализованном электролите.

Нейтрализация производилась в вертикальной железной колонке емкостью 2,25 л (рис. 7), имевшей водяной кожух для охлаждения нейтрализуемого раствора.

Углекислый газ из баллона через редукционный вентиль поступал в нижнюю часть колонки сквозь фильтр (обычный стеклянный фильтр Шотта № 1), через который газ попадал в раствор в виде мельчайших пузырьков, благодаря чему реакция обычно заканчивалась в 15 мин. Последовательно к колонке присоединялись еще две склянки Дрекселя для контроля поглощения газа и для улавливания образующейся пены и брызг. По окончании нейтрализации раствор с помощью сифона выливался из колонки и склянок Дрекселя и подвергался перегонке. Перегонка низких концентратов после нейтрализации велась в толстостенной стальной реторте с электрическим обогревом, изготовленной из дна кислородного баллона. В крышке реторты перед отводной трубкой был сделан брызгоулавливатель из нескольких железных тарелок для обеспечения чистоты поступающего в холодильник пара. Холодильник был обычный либиховский, приемник его, во избежание потерь, был снабжен обратным холодильником, как показано на рис. 8.

Так как реторта обладала небольшой емкостью (около 5 л), то в начале перегонки порции залитого раствора в 3—4 л через трубку в крышке реторты добавочно по каплям подавался раствор из выше расположенного сосуда. Скорость подачи регулировалась винтовым зажимом так, чтобы количество капель раствора, поступающего в реторту, было приблизительно равным количеству капель отгона, вытекающего из холодильника. Контроль количества раствора, поступающего в реторту, осуществлялся при помощи стеклянной воронки с пробой, вставленной в подающую трубку на крышке реторты.

Перегонка велась до тех пор, пока по расчету около половины реторты не заполнялось твердым остатком, что происходило примерно после отгонки 10—12 л. После этого подача раствора в реторту прекращалась, и твердый остаток, состоявший преимущественно из поташа и небольших количеств оксидов железа, прокаливался до температуры около 500° для удаления последних следов воды. Затем крышка реторты снималась, ударами молотка по стенкам реторты выбивался спекшийся поташ, неостывшая еще реторта собиралась вновь

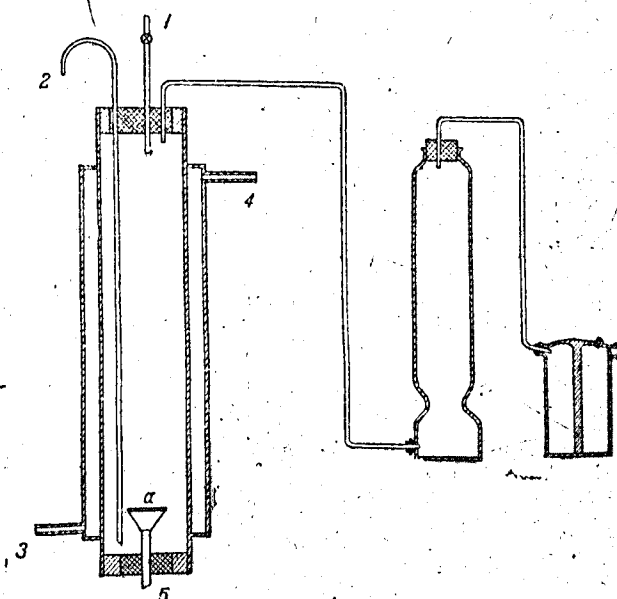


Рис. 7. Схема установки для нейтрализации.

1 — подача жидкости; 2 — сифон для выливания; 3 — подвод охлаждающей воды; 4 — отвод охлаждающей воды; 5 — подача газа из баллона с редуктором.

и заливалась через подводящую трубку свежей порцией раствора. Получаемый в результате перегонки дистиллят содержал около 0.1% D_2O , и когда его собиралось 120—130 л, к нему добавлялся твердый едкий кали для получения 2.8—3% раствора, который заливался в один из вышеописанных электролизеров и опять подвергался электролизу при тех же условиях.

Равновесием раствора при этом за счет легкого водорода, содержащегося в едкой щелочи, можно в первых стадиях электролиза пренебрегать.

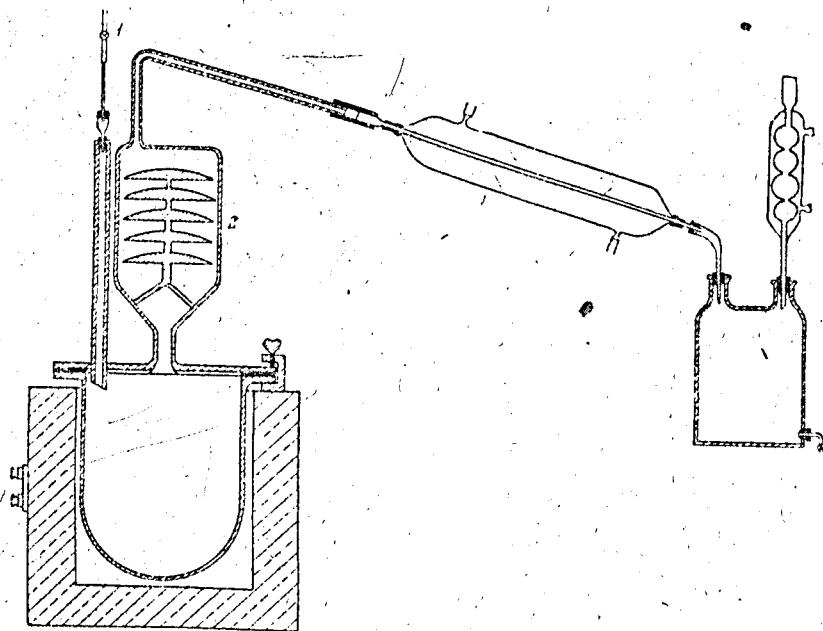


Рис. 8. Схема прибора для перегонки.
1 — подача жидкости; 2 — бризгоузливающий.

Полученный в результате II электролиза раствор содержал уже до 0.7% D_2O и после нейтрализации, перегонки, проводимой таким же образом, как и после первого электролиза, и добавления опять твердой щелочи подвергался третьему электролизу.

Получение и обработка высоких концентратов

Третий и все последующие электролизы велись уже в лабораторных условиях. Электролизер для третьего электролиза был того же фильтрпрессного типа, но значительно меньших размеров, а именно, он состоялся из 19 ячеек, образованных резиновыми кольцами 80 мм диаметром и 10 мм толщины и электродами из нержавеющей стали. Система сепарации газов электролиза от циркулирующего раствора была несколько упрощена, так как раствор имел значительно меньше загрязнений и пенообразование было незначительно (рис. 9).

Начиная с третьего цикла электролитического концентрирования, выделяющийся в результате электролиза гремучий газ содержал уже довольно значительные количества дейтерия — от 0.15 до 1%. Чтобы повысить общий выход тяжелой воды, необходимо было превратить с помощью сжигания газ в воду и вернуть ее в производственный цикл. Задача безопасного сжигания довольно больших количеств гремучего газа (около 25—30 мл в секунду) была разрешена путем использования для этой цели горелки Друммонда для гремучего газа, соединенной с холодильником Либиха (с металлической внутренней трубкой) для конденсации получающейся воды. Точно так же трудно было подобрать

достаточно надежно действующий предохранитель для защиты установки (бака, сепараторов) от проскока пламени в результате падения давления в системе, напр. при выключении тока, разрыва подводящих трубок и т. д.

Испробовав всевозможные системы предохранителей, мы остановили свой выбор на пористом предохранителе, изготовленном из стеклянных шариковых фильтров Шотта № 1 (рис. 10). Для этой цели хорошо промытый стеклянный фильтр серебрился (по одному из рецептов, применяемых для серебрения зеркал), и после промывки и просушки обе половинки шарикового фильтра наполнялись крупными медными опилками, а в подводящие трубочки вставлялась медная, свернутая в цилиндр сетка.

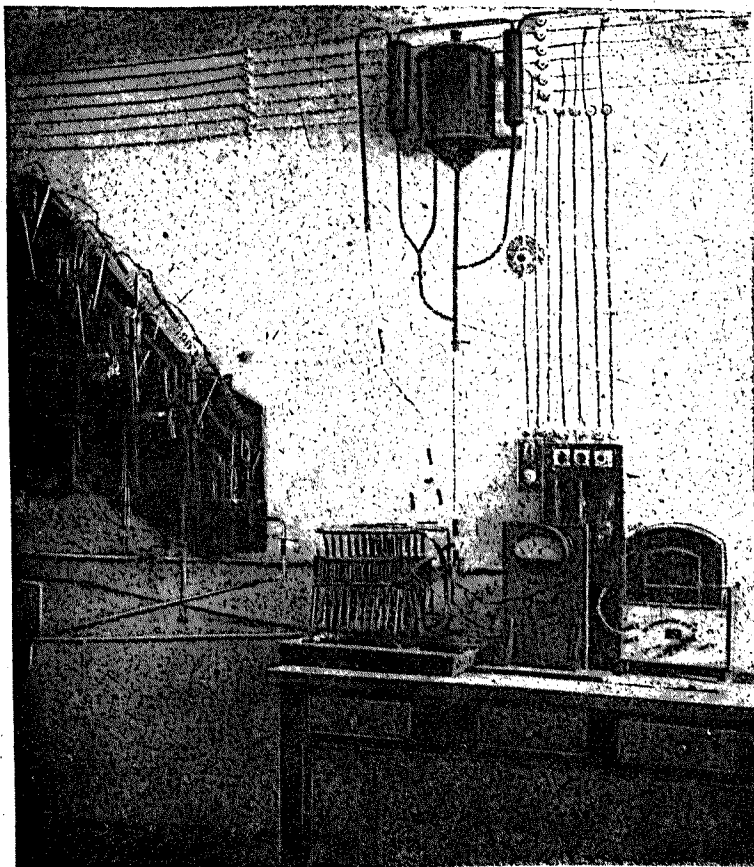


Рис. 9. Электролизер для III стадии (слева — каскадный электролизер, который в работе себя не оправдал).

Приготовленный таким образом фильтр-предохранитель совершенно надежно гасил проскакивающее иногда через горелку пламя гремучего газа. Единственным недостатком такого фильтра было его довольно большое динамическое сопротивление проходящему газу, вследствие чего при скорости газа 25—80 мл в секунду приходилось ставить в установку параллельно 2 таких предохранителя; кроме того, во избежание быстрого засорения брызгами электролита, перед такими предохранителями необходимо было ставить промывалку, наполненную ватой, что также несколько повышало общее сопротивление системы прохождению газа.

Емкость электролизера для III концентрирования была около 18—20 л. При средней плотности тока около 25 А/дм² весь процесс концентрирования длился 280—300 час., так как к концу работы электролизера десять ячеек из девятнадцати приходилось выключать, чтобы не нарушать циркуляцию раствора при уменьшении объема электролита.

Вода, получаемая в результате сжигания гремучего газа, делилась на две фракции с таким расчетом, чтобы содержание D_2O в последней фракции было равным содержанию D_2O свежезалитого раствора в данном электролизере; тогда содержание D_2O в первой фракции было несколько больше, чем в растворе, заливаемом на предыдущий электролиз. Вторая фракция прямо прибавлялась к свежему раствору, который шел на заливку данного электролизера для следующего процесса, а первая фракция приливалась к раствору предыдущей.

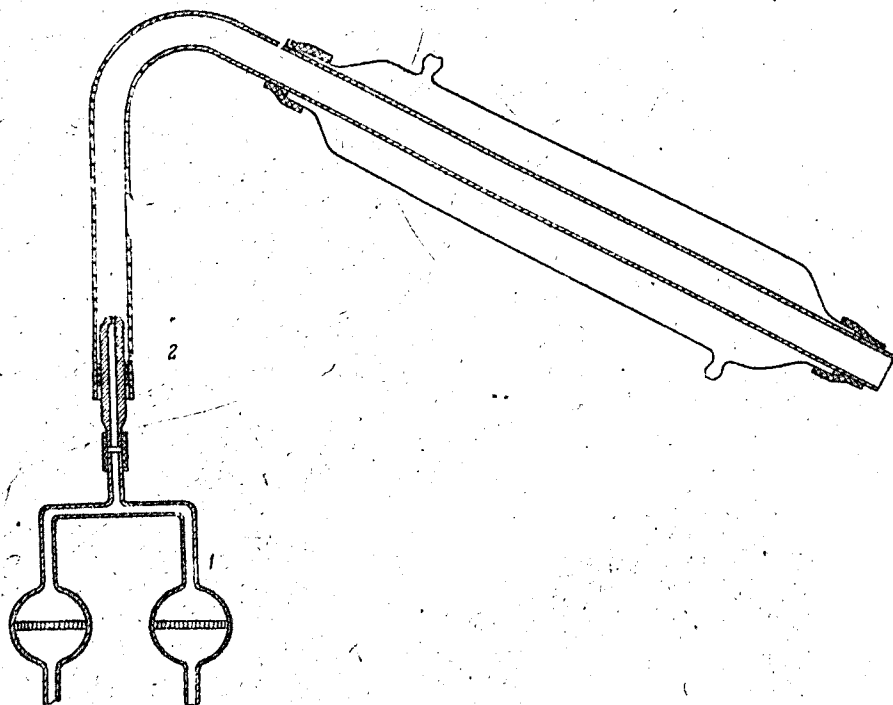


Рис. 10. Схема предохранителя для сжигания газов электролиза.

1 — фильтры, предохранители; 2 — горелка.

стадии электролиза спустя некоторое время после начала электролиза, когда концентрация D_2O в растворе делалась равной концентрации D_2O в фракции. Так, например, 1-я фракция после сжигания газов III стадии концентрирования приливалась в уже проработавший некоторое время электролизер II стадии концентрирования. Примерное содержание D_2O и объем фракций предварительно подсчитывались или определялись графически из кривой рис. 1, исходя из коэффициента разделения $\alpha = 5$. Затем полученные фракции анализировались и на основании анализа и количества израсходованных ампер-часов определялся момент добавления 1-й фракции в работающий электролизер предыдущей стадии.

Обработка концентрата после III стадии электролиза состояла в нейтрализации углекислым газом с последующей перегонкой, но так как количества обрабатываемого за один раз раствора, по сравнению с предыдущими стадиями электролиза, были невелики (около 2 л), то и велась эта обработка уже в обычной лабораторной посуде.

После добавления к отгону чистого едкого кали раствор подвергался IV стадии концентрирования электролизом, по существу ничем не отличавшейся от предыдущих, за исключением меньшего объема аппаратуры, и поэтому не нуждающейся в специальном описании.

Все эти 4 последовательных электролиза проводились с щелочным электролитом (едкий кали) на железных электродах или на электродах из нержавеющей

стали. После каждого электролиза весь раствор нейтрализовался и перегонялся нацело, причем каждый раз для последующего электролиза прибавлялся новый едкий кали. Разбавление от прибавления новых порций щелочи было ничтожным, но зато электролизеры заливались каждый раз чистым раствором, что было очень важным обстоятельством для успешной работы аппаратов, так как при продолжительной циркуляции раствора по резиновым трубкам он сильно загрязнялся поверхностно активными веществами* и образовывалось большое количество стойкой пены, с которой сепараторы не всегда были в состоянии справиться.

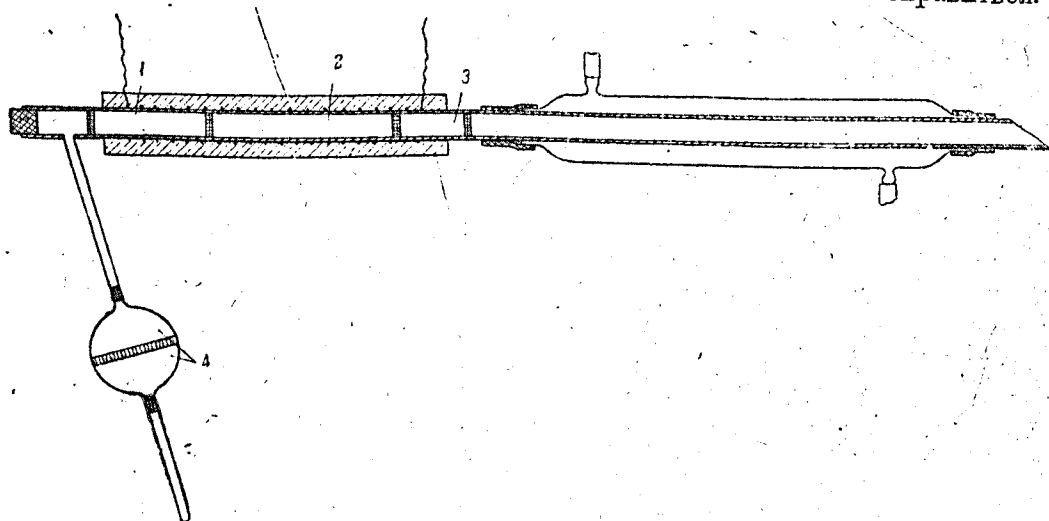


Рис. 11. Схема трубы для сжигания.
1 — корунд; 2 — окись меди; 3 — платинированный асбест; 4 — медные стружки.

При нормальной работе электролизеров после IV стадии электролиза получалось 180—200 мл отгона с 7—8% D_2O .

Последующий V электролиз, в виду незначительного количества электролита, остающегося после 4 стадий концентрирования, велся уже в небольших цилиндрических стеклянных сосудах, емкостью в 100—120 мл с электродами из гладкой платины, а электролитом служил 1.5—2% раствор серной кислоты, для чего к дистилляту после IV электролиза добавлялось необходимое количество химически чистой концентрированной кислоты.

При наружном охлаждении этих сосудов водой со льдом можно было применять плотность тока до 50 А/дм² без заметного нагревания электролита. Выделяющиеся в сравнительно небольшом количестве газы электролиза сжигались в нагреваемой никромовой спиралью трубке из тугоплавкого стекла или кварца, наполненной зерновой окисью меди как катализатором с небольшим количеством пахлатированного или платинированного асбеста на выходе.

Перед окисью меди в качестве предохранителя от проскока пламени помещался мелкий просеянный корундовый порошок. Трубка для сжигания соединялась с холодильником и приемником, как показано на рис. 11. Фракции разделялись по принципу, указанному выше.

С электролизером трубка для сжигания соединялась через добавочный предохранитель из парикового фильтра (см. стр. 494) и небольшую промывалку, в которой было 2—3 мл концентрированного раствора гипосульфита натрия. Промывалка соединялась стеклянной трубкой, проходящей через резиновую пробку, непосредственно с электролизером. Остальные соединения были из резиновых трубок. Промывалка с раствором гипосульфита натрия была необходима, так как при кислотном электролизе выделялись довольно значительные количества озона, быстро разрушавшего все каучуковые соединения (обычная трубка из мягкой резины выдерживала не более 10—15 мин.).

Обычно на V электролизе работало 2 электролизера, соединенных общим газовым коллектором. Когда же количество электролита значительно уменьшалось,

* В незначительной степени, повидлямому, летучими.

то раствор для продолжения электролиза сливался в один электролизер и электролиз продолжался до уменьшения первоначального объема в 10—11 раз, т. е. до 15—20 мл. Получающийся после V стадии концентрирования 15—20% раствор серной кислоты содержал уже до 95—98% D_2O и перед перегонкой полностью нейтрализовался сухим (прокаленным для удаления влаги) поташом до образования средней соли, в случае, если в дальнейшем концентрировании не было надобности.

Если же нужно было получить более высокий концентрат или же если почему-либо после V стадии раствор содержал меньшее количество D_2O , то электролитическое концентрирование продолжалось и производственный цикл заканчивался VI стадией электролиза.

Чтобы избежать уже заметного разведения раствора при прибавлении свежей порции серной кислоты, раствор после V стадии концентрирования нейтрализовался и отгонялся не полностью, а оставлялась $\frac{1}{10}$ часть его, которая и прибавлялась к дистилляту после нейтрализации и отгона $\frac{9}{10}$.

Таким образом вновь получался раствор, содержащий 1.5—2.0% соответственно обогащенной дейтерием серной кислоты, с которой можно было вести электролиз дальше.

VI стадия электролиза велась аналогично V в маленьком кварцевом сосуде на гладких платиновых электродах при интенсивном охлаждении льдом.

Трубка для сжигания газа была также изготовлена из кварца, и все соединения состояли из хорошо притертых шлифов. Полученный окончательный продукт содержал 98—99% D_2O . Таким образом в результате 5—6 стадий электролитического концентрирования из 100 л обычной воды получалось до 1 мл тяжелой воды с содержанием 98—99% D_2O . В отдельных случаях после 6 стадий электролиза удавалось получить практически и 100% продукт. Применяя более совершенную аппаратуру, этот выход можно было бы значительно повысить, как показывают отдельные случаи проведенных электролизов в нашей установке с коэффициентом разделения, доходящим до $\alpha = 8$. Кроме того, остается совершенно не изученным влияние таких факторов, как состояние поверхности электродов, скорость циркуляции электролита в системе, чистота электролита в смысле загрязненной поверхности активными веществами и взвешенными частицами окиси металла электродов и т. д. Влияние этих факторов на коэффициент разделения безусловно имеет место. Так, например, нами было отмечено понижение коэффициента разделения на старых электродах, долгое время бывших в работе и покрытых губчатым налетом металла и его окиси.

Однако специального исследования влияния этих факторов на коэффициент разделения нами произведено не было и в рамках данной статьи мы не можем останавливаться на литературных данных по этому вопросу.

Анализ и контроль работы электролизеров

Для контроля процесса во всех стадиях получения D_2O необходимо было бы анализировать как содержание D_2O в растворе, так и количество щелочей и солей в электролите и плотность его. Эти данные, сопоставленные с расходом электроэнергии, давали возможность судить о правильности режима процесса.

Расход тока записывался ежедневно в журнал работы данного электролизера. Исходный электролит готовился растворением определенного количества отвешенной твердой технической щелочи в небольшом количестве воды, затем после удаления из концентрированного раствора пены, заключающей в себе различные нежелательные примеси, раствор разбавлялся нужным количеством водопроводной воды прямо в баке электролизера.

После 2—3-часовой работы электролизера, когда раствор хорошо перемешивался, бралась проба на анализ содержания КОН, K_2CO_3 и для определения плотности. Анализ производился объемным методом, а плотность раствора

определялась весами Мора и Вестфали. После окончания электролиза точно так же бралась проба на анализ из вылитого концентрированного электролита перед тем, как он подвергался нейтрализации и перегонке.

Эти анализы были необходимы для контроля работы электролизеров, так как по ним можно было судить о потерях, происходящих вследствие разбрызгивания и испарения раствора, а также во-время заметить случаи „прободения“ электродов (при иногда наблюдавшейся сильной анодной коррозии) и последующего затем разбавления электролита охлаждающей водой.

Анализ на D_2O был значительно сложнее, так как основной операцией, предопределяющей правильность анализа, была тщательная очистка пробы воды от загрязняющих ее примесей. Эта очистка сводилась к повторным перегонкам взятой пробы воды со стеклянными холодильниками из припаянных круглодонных колбочек. Первая перегонка велась из щелочного раствора перманганата, и затем перегонки уже чистой воды велась до тех пор, пока последние две перегонки при измерении давали сходящиеся результаты. Но иногда загрязнения оказывались настолько стойкими, что приходилось добавлять перегонку через нагретую зерненую окись меди. Обычно такими загрязненными были растворы после первых трех стадий концентрирования. По всей вероятности эти загрязнения попадали из употреблявшейся нами технической едкой щелочи, но возможно виновато было обилие резины в электролизерах нашей конструкции, так как загрязнения имели органическое происхождение. При очистке воды с небольшой концентрацией D_2O иногда при перегонке взятой для анализа пробы отбрасывались первая и последняя фракции. Это значительно облегчало дальнейшую очистку воды от загрязнений и почти не имело никакого влияния на изотопный состав оставляемой фракции.

В отличие от всеми тогда применявшегося денсиметрического метода, мы определяли содержание дейтерия в воде по показателю преломления. Этот метод достаточно точен и проще денсиметрического.

Образец очищенной вышеупомянутыми способами воды анализировался в интерферометре Табера-Леве или в рефрактометре Пульфриха в зависимости от содержания D_2O в образце [3, 8, 9]. При содержании от 0 до 20—25% D_2O анализ производился интерферометром с точностью от 0,01 до 0,05% D_2O (в зависимости от концентрации и длины употребляемой кюветы). При более высоких концентрациях от 25 до 100% D_2O анализ производился рефрактометром с точностью до 0,5% D_2O . Необходимые константы были первоначально взяты из работы Льюиса и Лютена [11], а затем они были точно определены в нашей лаборатории Филипповой и Слущкой [10].

Выводы

1. Описаны результаты четырехлетней практики получения тяжелой воды методом электролитического разделения и приведены данные, характеризующие работу опытной установки.

2. Разработаны конструкции электролизеров с автоматической циркуляцией электролита и биполярными электродами с внутренним охлаждением.

3. Разработаны конструкции приборов для нейтрализации щелочного электролита и для безопасного сжигания различных количеств гремучего газа, выделяющегося при электролизе.

4. Указаны методы контроля работы электролизеров и анализа получаемых фракций тяжелой воды.

5. Разработан технологический процесс электролитического получения тяжелой воды, пригодный для установки промышленного масштаба.

В заключение авторы выражают свою глубокую благодарность акад. А. И. Бродскому за помощь в работе и непосредственное повседневное руководство и А. И. Черникову за помощь в оформлении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. W. Washburn a. H. C. Urey. Proc. Nat. Acad. Sci., 18, 496 (1932). — [2] G. N. Lewis a. R. T. Macdonald. J. Chem. Physics, 1, 841 (1933). — [3] А. И. Бродский, В. А. Александрович, М. М. Слущкая и М. К. Шелудько. Доклады АН СССР, 3, 615 (1934). — [4] Г. Пфлейдерер. Электролиз воды, 20 (1935). — [5] H. S. Taylor, H. Eyring a. A. Frost. J. Chem. Physics, 1, 823 (1933). — [6] H. F. Walton a. J. H. Wolfenden. Trans. Farad. Soc., 3, 450 (1939). — [7] Ж. М. Шершевер, М. М. Слущкая и А. И. Бродский. Ж. Физ. X., 6, 1487 (1935). — [8] А. И. Бродский и О. К. Скаппе. Ж. Физ. X., 6, 1481 (1935). — [9] А. И. Бродский и Н. С. Филиппова. Ж. Физ. X., 5, 625 (1934). — [10] Н. С. Филиппова и М. М. Слущкая. Ж. Физ. X., 8, 468 (1936). — [11] G. N. Lewis a. D. B. Luten. J. Am. Chem. Soc., 55, 5061 (1933); Phys. Rev., 45, 161 (1934); см. также R. H. Crist, G. M. Murphy a. H. C. Urey. J. Am. Chem. Soc., 55, 5060 (1933) и J. Chem. Physics, 2, 212 (1934).

Поступило в Редакцию
7 января 1940 г.

TECNOLOGIE D'OBTENTION DE L'EAU LOURDE

V. Alexandrovič et M. Šeludjko

1. On décrit les résultats d'une pratique de quatre années d'obtention de l'eau lourde par le procédé de division électrolytique en présentant des données qui caractérisent le travail du dispositif expérimental.

2. On a élaboré la construction d'électrolyseurs avec entretien automatique de la circulation de l'électrolyte et avec électrodes bipolaires à réfrigération intérieure.

3. On a élaboré la construction d'appareils pour la neutralisation de l'électrolyte alcalin et pour la sûreté de la combustion de différentes quantités de gaz tonnant se dégageant au cours de l'électrolyse.

4. On indique des procédés pour contrôler le travail des électrolyseurs et pour analyser les fractions d'eau lourde obtenues.

5. On a élaboré un processus technologique d'obtention électrolytique de l'eau lourde approprié à la mise en oeuvre dans des installations de dimensions industrielles.

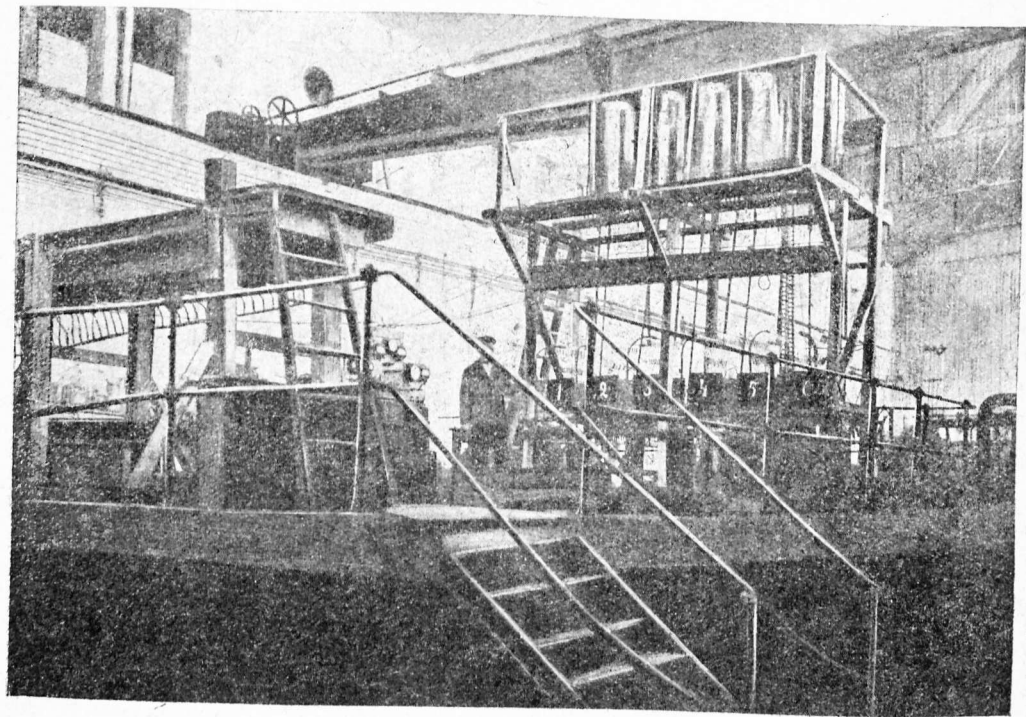


Рис. 3. Батарея электролизеров.

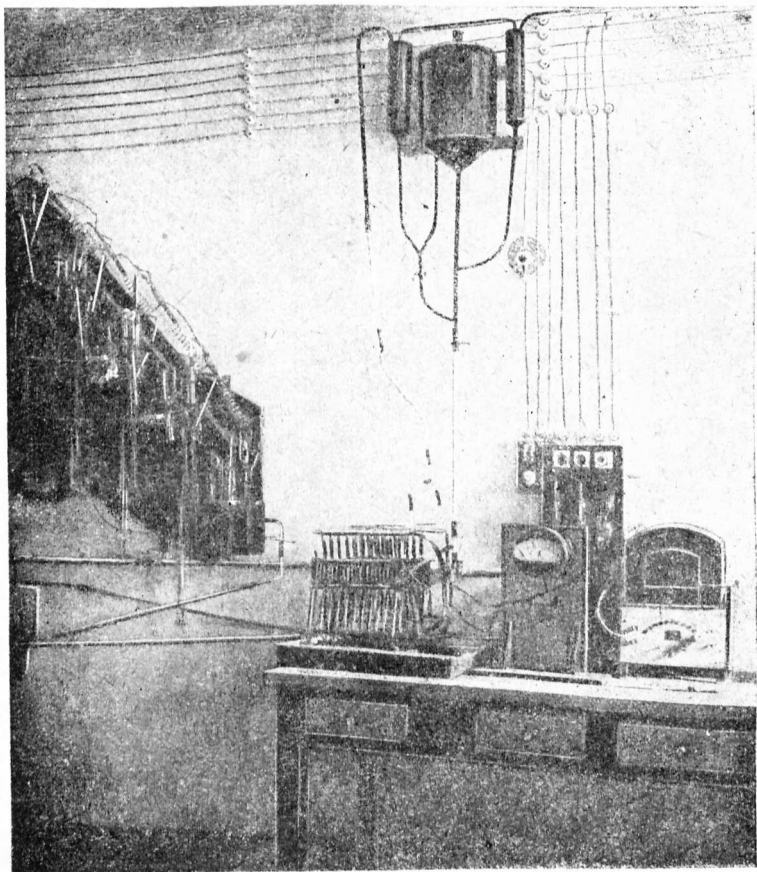


Рис. 9. Электролизер для III стадии (слева — каскадный электролизер, который в работе себя не оправдал).