

ДВУХТЕМПЕРАТУРНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

К. И. Сакодынский, Н. М. Жаворонков

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1112
Методы получения тяжелой воды	1113
Основные закономерности двухтемпературного метода	1115
Система рабочих веществ	1120

ВВЕДЕНИЕ

За срок около 30 лет, прошедших со времени открытия в 1931 г. тяжелого изотопа водорода — дейтерия, производство его соединения с кислородом — тяжелой воды — выросло от приготовления препаративных количеств до получения сотен тонн тяжелой воды в год. Рост производства этого продукта неразрывно связан с развитием атомной энергетики.

Тяжелая вода является наилучшим замедлителем нейтронов. Использование ее в качестве замедлителя позволяет работать на уране с природным изотопным составом и существенно уменьшить размеры реактора. В ряде случаев тяжелую воду можно использовать одновременно и в качестве теплоносителя¹. Для крупного тяжеловодного реактора загрузка тяжелой воды составляет 100—200 т.

При определении потребностей в тяжелой воде необходимо учитывать как ближайшие потребности, которые определяются использованием тяжелой воды в качестве замедлителя и теплоносителя в ядерных реакторах с использованием в качестве топлива урана, так и будущие потребности, которые определяются успехами в области осуществления управляемых термоядерных реакций, когда топливом будет служить дейтерий.

Потребности различных стран в тяжелой воде для обеспечения нужд атомных реакторов зависят в значительной степени от общего направления развития атомной энергетики. Так, в Англии, стране с высоким уровнем развития ядерной энергетики, тяжеловодные реакторы строятся в основном для исследовательских целей. Поэтому потребности в D_2O оцениваются в 100 т в год^{2,3}. Обширные планы сооружения тяжеловодных реакторов намечены в Швеции, вследствие этого потребности в тяжелой воде предположительно составляют к 1964 г. 80 т в год с увеличением к 1974 г. до 400 т D_2O в год⁴. Потребности ФРГ оцениваются в 100 т D_2O в год⁵. Общие потребности стран Западной Европы, входящих в организацию Европейского экономического сотрудничества, составляют 400—500 D_2O в год к 1965 г., 2000—4000 т D_2O в год к 1970 г.⁶⁻⁸. Потребности США оцениваются в 1000 т тяжелой воды в год⁹.

Рост потребности в тяжелой воде для тяжеловодных реакторов во многом зависит от стоимости D_2O . По подсчетам Гартека применение тяжелой воды экономически целесообразно уже при цене 88 долл. за 1 кг D_2O , а при цене 22 доллара за 1 кг стоимость тяжелой воды не-

существенна по сравнению с общей стоимостью реактора⁹. Интересно, что в недавно спроектированном канадском тяжеловодном реакторе из общей стоимости 55,8 млн долларов на долю тяжелой воды приходится 11 млн долларов, т. е. 20% стоимости¹⁰.

Успехи исследований в области управляемого термоядерного синтеза свидетельствуют о том, что в недалеком будущем дейтерий станет топливом для термоядерных реакторов¹¹. В этом случае уровень производства тяжелой воды будет определяться целиком энергетическими потребностями той или иной страны, причем полностью отомрет деление стран на энергетически бедные и энергетически богатые, поскольку исходное сырье — вода почти в равной мере доступна всем странам. Вопросы стоимости тяжелой воды при этом особой роли не играют, так как стоимость тяжелой воды как горючего для получения единицы энергии во много раз меньше стоимости угля и нефти. По подсчетам И. В. Курчатова 1 млрд. т угля и нефти (намеченный уровень производства топлива в СССР к 1975 г.) по теплотворной способности эквивалентен 2 тыс. т тяжелой воды, переработанной в термоядерных реакторах¹¹. Между тем в гидросфере земли содержится $2 \cdot 10^{14}$ тяжелой воды. Таким образом, запасы этого нового вида топлива практически неисчерпаемы. С развитием термоядерной энергетики тяжелая вода из вспомогательного материала, каким она является в настоящее время, превратится в один из основных материалов атомной техники.

Таким образом, очевидно, что в ближайшие годы следует ожидать дальнейшего роста производства тяжелой воды как для удовлетворения насущных потребностей в замедлителе для тяжеловодных энергетических реакторов, так и для подготовки к удовлетворению будущих потребностей в тяжелой воде в качестве топлива для термоядерных реакций синтеза.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Методы получения тяжелой воды описаны в ряде обзорных статей¹²⁻³² и в монографии под редакцией Мэрфи³³. Выделение тяжелой воды сопряжено с рядом трудностей, главная из которых состоит в том, что содержание дейтерия в природной воде невелико и составляет лишь 0,016 мол.%. Поэтому для получения тяжелой воды надо перерабатывать огромные материальные потоки, в десятки тысяч раз превышающие количество получаемого продукта. Поскольку разница в свойствах дейтерия и протия невелика, коэффициенты разделения для различных методов тоже невелики и поэтому производство тяжелой воды связано с необходимостью проведения многоступенчатого противоточного процесса концентрирования, осуществляемого в каскаде многоступенчатых аппаратов.

Принципиально все существующие методы разделения изотопов пригодны для концентрирования тяжелой воды. Однако ряд методов не имеет промышленного значения для получения тяжелой воды вследствие низкой производительности (диффузия, термодиффузия, адсорбция), небольшой величины коэффициента разделения (абсорбция, экстракция), трудности осуществления противотока (дробная кристаллизация, зонная плавка). Промышленное применение нашли следующие методы: электролиз воды, электролиз воды в сочетании с изотопным обменом между водой и водородом, ректификация воды, низкотемпературная ректификация водорода, двухтемпературный обмен между водой и сероводородом. Вначале для получения тяжелой воды использовались первые три метода, а за последние 10 лет наибольшее значение приобрели последние два метода³⁴.

ТАБЛИЦА 1
Сравнение некоторых основных показателей различных методов получения тяжелой воды

Метод	Расчетные данные				Техническое осуществление			Ссылки на литературу
	коэффициент разделения	извлечение дейтерия, %	колич. молей переработанной воды на 1 моль получ.	расход энергии на 1 кг	местонахождение установок	капитальные затраты, долл./кг в год	эксплуатационные расходы, долл./кг	
Электролиз воды в сочетании с химическим обменом	7,2,8	60	20 000	70 000 квтч	Трейль (Канада)	500	60	15,24,36 37
	1,04	4	200 000	180 т пара давл. 1,5 атм	Рjukan (Норвегия) Моргентаун, Чилдерсберг, Ньюпорт (США) Уэракей (Новая Зеландия)	4100**	390 110—120	15,24,36 37
Дистилляция воды	1,4	90	35 000	5000 квтч	Эттер (США) проект Франкфурт-на-Майне (ФРГ)	375 400	35	15,24 38,39
Дистилляция водорода	1,22 1,12	30 18	40 000 20 000	5000 квтч	Проект Саванна-Ривер (США)	362	30	40—42
Двухтемпературный обмен вода — водород вода — сероводород								

* Включая прибыль.

** По подсчетам Бенедикта эту величину можно снизить вдвое²⁴.

Указанные основные методы получения тяжелой воды обычно используют в том или ином сочетании в зависимости от конкретных условий проведения процесса. Это позволяет выбрать наиболее выгодное сочетание методов для процесса полного концентрирования. Однако экономичность процесса решающим образом зависит от стадии начального концентрирования, поскольку, как уже упоминалось, здесь приходится перерабатывать громадные материальные потоки. Расчеты показывают, что на концентрирование до 1—2% D₂O падает 90% всех расходов по полному концентрированию. Основными критериями для выбора наиболее выгодного метода разделения являются: возможно более низкая себестоимость единицы продукта и возможность организации производства в крупном масштабе. Все процессы получения D₂O можно разделить на независимые методы и методы, зависящие от других производств. К первым относятся методы дистилляции воды и двухтемпературного обмена между водой и сероводородом, поскольку источником дейтерия является обыкновенная вода. Ко вторым относятся все остальные методы, производственные мощности которых ограничены уровнем производства водорода для заводов синтеза аммиака. Что касается стоимости тяжелой воды, полученной различными методами, то некоторые сведения о величине удельных капитальных вложений и эксплуатационных расхо-

дов, а также величинах энергоматериальных затрат и коэффициентов разделения для различных методов приведены в табл. 1, из данных которой видно, что серьезного рассмотрения по величине стоимости продукта заслуживают только методы двухтемпературного обмена и низкотемпературной ректификации водорода. Однако метод дистилляции водорода обладает существенным ограничением, совершенно не связанным с сущностью самого процесса. Ограничение связано с недостатком водорода, вследствие чего этот метод не может обеспечить ожидаемых потребностей в тяжелой воде. По подсчетам Вейса мировое производство водорода (без СССР) при 100% извлечения эквивалентно 2800 т тяжелой воды в год³⁵. Поскольку далеко не все источники водорода можно использовать для экономичного получения дейтерия и извлечение всегда бывает меньше 100%, эта величина уменьшится не менее чем в два раза. Из этого видно, что методом дистилляции водорода в принципе можно получить довольно значительные количества тяжелой воды, однако возможности этого метода все же ограничены. Что касается метода дистилляции воды, то даже при наиболее удачных условиях на острове Уэракей (Новая Зеландия) он оказался экономически невыгодным³⁷. В настоящее время метод ректификации воды, наряду с методом электролиза, широко используется для конечного концентрирования тяжелой воды.

В промышленном масштабе оба наиболее экономичных метода получения тяжелой воды — двухтемпературный обмен и низкотемпературная ректификация впервые были осуществлены в СССР^{11,43}. Несколько позднее метод двухтемпературного обмена был использован в США⁴⁰, а метод низкотемпературной ректификации во Франции^{44,45} и Западной Германии^{46,47}. Перечень действующих установок и основных проектов по получению тяжелой воды приведен в обзоре авторов настоящей статьи³⁰. Сведения о размерах производства тяжелой воды в различных странах приведены в ряде работ^{34,48,49}.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДВУХТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТОДА

При проведении многоступенчатого противоточного процесса концентрирования изотопов надо на каждой ступени осуществлять обращение потоков, т. е. переводить интересующий нас изотоп в другую фазу, позволяющую осуществить противоток с основным потоком сырья или полуфабриката, содержащим извлекаемый изотоп. На обращение потоков затрачивается большая часть всех расходов энергии, нужных для проведения процесса разделения. В одних случаях обращение потоков достигается испарением (ректификация), в других — электрохимическим или химическим разложением (электролиз или химические методы при изотопном обмене). Гартек и Зюсс⁵⁰ предложили метод обращения потоков, который основан на использовании температурной зависимости константы равновесия реакции изотопного обмена и заключается в добавлении к схеме дополнительной колонны, работающей при иной температуре, чем основная. Метод концентрирования изотопов, использующий для обращения потоков дополнительную колонну, работающую при другой температуре, получил название двухтемпературного. Все остальные методы проведения реакций изотопного обмена с этой точки зрения можно назвать одготемпературными. Двухтемпературный метод впервые был использован для извлечения дейтерия.

Двухтемпературный процесс можно проводить двумя способами.

1. Соединением в каскад отдельных пар многоступенчатых аппаратов, работающих один при низкой, другой при высокой температуре. Схема показана на рис. 1. Именно такую схему проведения процесса

предложили первоначально Гартек и Зюсс^{12, 50}. Хотя размеры ступеней в каскаде уменьшаются обратно пропорционально повышению концентраций, проведение двухтемпературного процесса по такой схеме связано с многократным повторением нагревания и охлаждения потоков, что обуславливает большие затраты энергии.

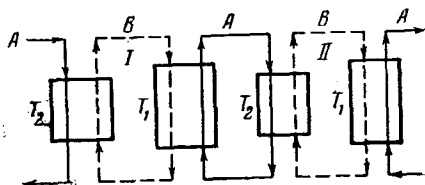


Рис. 1. Схема проведения двухтемпературного процесса в каскаде одноступенчатых аппаратов. *I* — первая пара одноступенчатых аппаратов высокой и низкой температуры, *II* — вторая пара одноступенчатых аппаратов высокой и низкой температуры

2. Соединением двух многоступенчатых колонн, работающих одна при низкой (холодная колонна), другая при высокой температуре (горячая колонна). Такое видоизменение двухтемпературной схемы было предложено Гайбом¹², а также Спиваком⁵¹. Схема процесса показана на рис. 2. Колонна *I* — холодная. Ее температура T_1 , коэффициент разделения при этой температуре α_1 . Колонна *II* — горячая,

ее температура T_2 ; коэффициент разделения α_2 . В колонну *I* входит L_A мол/час вещества *A* (например, воды) с концентрацией дейтерия $x_0 \cdot L_A$ мол/час вещества *B* (например, сероводорода) циркулирует по замкнутому циклу. Между *A* и *B* происходит изотопный обмен с концентрированием дейтерия в *A*. В этом случае холодная колонна работает как обычная противоточная колонна обогащения, в которой дейтерий концентрируется в нижней части в потоке вещества *A*. Это обогащение можно увеличить принципиально до любой заданной величины увеличением высоты колонны *I*, если содержание дейтерия в потоке *B*, поступающем в нижнюю часть колонны *I*, будет равно содержанию дейтерия в потоке *A* в этой части колонны. Равенство достигается при двухтемпературном способе при помощи противоточной отмывной колонны *II*, через которую при возможно более высокой температуре противотоком проходят потоки *A* и *B*. В холодной колонне *I* дейтерий переходит из потока *B* в поток *A*, в горячей колонне *II* имеет место переход дейтерия из потока *A* в поток *B*. При этом поток *B* полностью извлекает дейтерий из потока *A* в колонне *II* только в том случае, если коэффициент разделения равен 1 или если отмывная колонна обогащения *I* работает с полным обращением. Поскольку такой крайний случай на практике недостижим, при помощи двухтемпературного метода достигается меньшее обогащение, чем для колонны с полным обращением фаз. Зато при этом отпадает необходимый для полного обращения потоков высокий расход энергии. Остающаяся значительно меньшая потребность в энергии связана с необходимостью нагревания потока *A* и *B* до температуры горячей колонны и охлаждения тех же потоков до температуры холодной колонны. Эти расходы можно свести к минимуму рекуперацией тепла во встречных потоках, так что подвод энергии должен покрывать только нерекуперированную часть теплового потока и потери тепла через изоляцию.

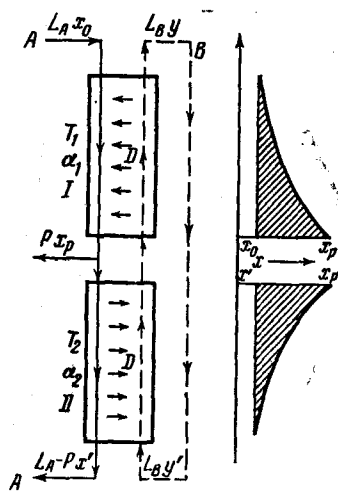


Рис. 2. Схема проведения двухтемпературного процесса в каскаде многоступенчатых колонн. *I* — холодная колонна, *II* — горячая колонна

Коэффициент разделения по определению равен:

$$\alpha = \frac{x_p}{1-x_p} \frac{1-y_p}{y_p}, \quad (1)$$

где x_p и y_p — равновесные концентрации дейтерия соответственно в А и В. В области малых концентраций:

$$\alpha = x_p/y_p. \quad (2)$$

Если число ступеней в обеих колоннах велико, то в начале процесса перенос максимален и можно считать, что на концах колонн достигается равновесие концентраций x_0 и y' , x' и y' . Тогда, с одной стороны $y' = x_0/\alpha_1$ (холодная колонна), а с другой $y' = x'/\alpha_2$ (горячая колонна). Отсюда:

$$x' = x_0\alpha_2/\alpha_1. \quad (3)$$

Поскольку $\alpha_1 > \alpha_2$, то $x' < x_0$, т. е. имеет место накопление дейтерия в системе. Наибольшая концентрация достигается, очевидно, в нижней части холодной колонны I и в верхней части горячей колонны II. Отсюда и производят отбор P мол/час вещества А с концентрацией дейтерия x_p . Из (3) видно, что концентрирование достигается легче в случае, когда коэффициенты разделения различаются возможно больше.

Из каждого моля потока вещества А, проходящего через систему колонн, можно извлечь $(x_0 - x')$ молей дейтерия. Если принять значение x' согласно (3), то можно извлечь $x_0(1 - \alpha_2/\alpha_1)$ молей дейтерия. Множитель $(1 - \alpha_2/\alpha_1)$ представляет собой максимально возможную степень извлечения

$$\varphi_{\text{макс.}} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1}. \quad (4)$$

Фактическая степень извлечения φ составляет некоторую долю от максимальной $\varphi_{\text{макс.}}$. Увеличивая разницу температур, при которой работают горячая и холодная колонны, можно повысить степень извлечения дейтерия. Все извлечение дейтерия производится из потока вещества А.

Представляем процесс, происходящий в двухтемпературной системе на диаграмме $x-y$. Уравнение равновесной линии холодной колонны будет:

$$x = \alpha_1 y, \quad (5)$$

горячей колонны:

$$x = \alpha_2 y. \quad (6)$$

Для вывода уравнений рабочих линий воспользуемся уравнением материального баланса. Для холодной колонны:

$$L_A(x - x_0) = L_B(y - y'). \quad (7)$$

Поделив на L_A и обозначив L_B/L_A через λ , получим

$$x = \lambda y - \lambda y' + x_0. \quad (8)$$

Для горячей колонны: $L_B/(L_A - P) = \lambda'$

$$x = \lambda' y - \lambda' y' + x'. \quad (9)$$

При двухтемпературном процессе имеем две равновесных и две рабочих линии (см. рис. 3). Поскольку концентрации дейтерия в потоке А x_p и в потоке В y_p одинаковы для обеих колонн, очевидно, что рабочие линии должны пересекаться в общей точке S. При отсутствии отбора продукта обе рабочие линии сливаются в одну.

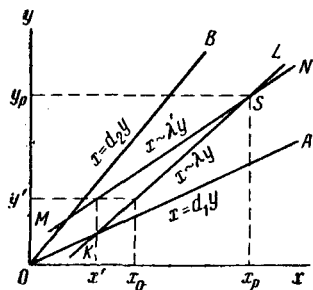


Рис. 3. Диаграмма $x-y$ двухтемпературного процесса. OA — равновесная линия холодной колонны, OB — равновесная линия горячей колонны, KL — рабочая линия холодной колонны, MN — рабочая линия горячей колонны

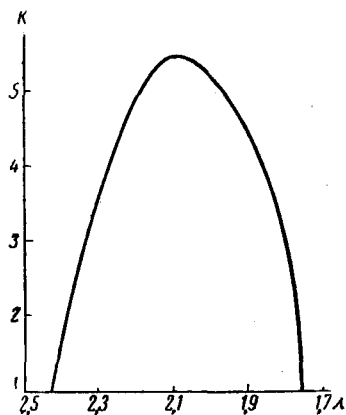


Рис. 4. Зависимость обогащения от соотношения потоков по данным, полученным при эксплуатации завода в Саванна-Ривер. K — обогащение, λ — соотношение потоков

Очевидно, что возможность изменения положения рабочих линий ограничена пространством между двумя равновесными линиями. Поскольку положение рабочих линий определяется соотношением потоков λ и λ' , ограничено и само изменение соотношения потоков. Именно

$$\alpha_1 > \lambda \geq \lambda' > \alpha_2, \quad (10)^*$$

т. е. при осуществлении двухтемпературного процесса необходимо поддерживать определенное молярное соотношение потоков.

Физический смысл этого ограничения состоит в том, что проведение противоточного концентрирования по двухтемпературной схеме предполагает, что достаточно большая часть дейтерия, которая перешла в холодную колонну I из потока В в поток А в горячей колонне II вновь переходит в поток В. Поскольку коэффициент разделения при температуре T_2 заметно больше единицы и при достижении равновесного распределения содержание дейтерия в потоке А превышает содержание дейтерия в потоке В, можно существенно способствовать переходу дейтерия в поток В соответствующим уменьшению потока А, т. е. увеличивая соотношение потоков λ до $\lambda > \alpha_2$. При этом нельзя соотношение потоков λ сделать больше α_1 , так как это приведет к нарушению процесса концентрирования в холодной колонне I. При соотношении потоков, меньшем α_2 или большем α_1 , можно получить лишь незначительное обогащение, которое нельзя существенно повысить увеличением высоты колонны⁵². Влияние соотношения потоков на величину обогащения показано на рис. 4.

Отбор продукта можно производить двумя способами. При отборе первого рода, показанном на рис. 2, продукт выводится безвозвратно. При отборе второго рода в колонну II подается такое же количество

* Ограничение в соотношении потоков (10) не распространяется на случай работы по схеме рис. 1.

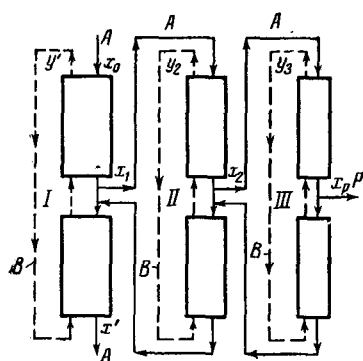


Рис. 5. Схема соединения двухтемпературных колонн в каскад с отбором из потока А.
I — первая ступень; II — вторая ступень; III — третья ступень; Р — отбор

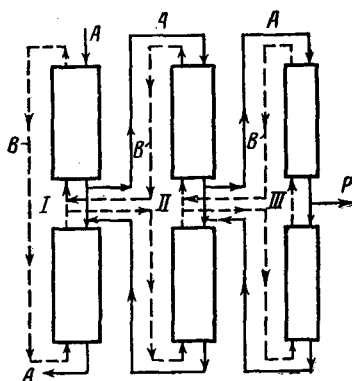


Рис. 6. Схема соединения двухтемпературных колонн в каскад с отбором из обоих потоков.
I — первая ступень; II — вторая ступень; III — третья ступень; Р — отбор

Р мол/час потока А с концентрацией x'_p , меньшей x_p . При каскадном проведении процесса двухтемпературного концентрирования (рис. 5) на первых двух ступенях по существу имеем отбор второго рода, на третьей ступени отбор первого рода. При каскадном проведении двухтемпературного процесса отбор второго рода важно производить одновременно из обоих потоков (рис. 6). В этом случае удастся избежать изменения соотношения потоков за счет отбора лишь из одного потока, несколько уменьшить время достижения стационарного состояния каскада двухтемпературных колонн и сократить теплообменную аппаратуру последующих ступеней. Ряд возможных схем проведения двухтемпературного процесса рассмотрен в докладе Рота⁴⁵ и французских патентах^{53, 54}.

Принцип двухтемпературного метода получения тяжелой воды излагается в ряде работ^{12, 19–25, 30, 31, 35, 55–57}. Закономерности двухтемпературного разделения рассмотрены Биром^{52, 58}, Розеном^{59, 60} и в некоторых других работах^{57, 61, 62}. В работах^{59–61} предложено при ориентировочных подсчетах двухтемпературного процесса принимать коэффициент разделения равным $\sim \sqrt{\alpha_1/\alpha_2}$. Тогда остальные расчеты можно производить как для обычных схем каскадного концентрирования.

При выборе рабочих температур следует учитывать, что увеличение температуры ускоряет изотопный обмен, но температурный коэффициент константы равновесия (коэффициента разделения) с ростом темпе-

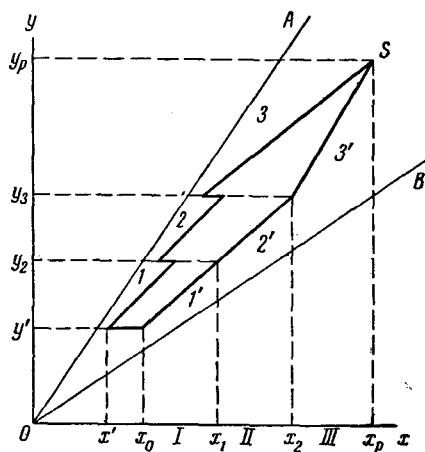


Рис. 7. Диаграмма $x-y$ для каскада двухтемпературных колонн по схеме рис. 5⁶⁰.

ОА — равновесная линия холодной колонны; ОВ — равновесная линия горячей колонны; 1, 1' — рабочие линии первой ступени; 2, 2' — рабочие линии второй ступени; 3, 3' — рабочие линии третьей ступени

ратуры падает. Поэтому для получения той же степени извлечения дейтерия необходимо раздвигать интервал рабочих температур горячей и холодной колонн. С другой стороны, при низких температурах падает активность катализаторов, часто применяемых для ускорения реакций изотопного обмена, и замедляется процесс обмена. С точки зрения удобства охлаждения водой нижнюю температуру следует выбирать не ниже 25—30°. Температура горячей колонны не должна быть слишком высокой, поскольку при этом увеличиваются затраты пара высокого потенциала. Выбор рабочих температур следует проводить с учетом всех особенностей рассматриваемых систем рабочих веществ. Давление следует выбирать возможно более высоким для данной системы рабочих веществ с целью уменьшения объема перекачиваемого газа, повышения производительности и сокращения общего объема аппаратуры. Создание очень высокого давления, однако, затруднительно по техническим причинам и нецелесообразно с точки зрения капитальных затрат.

Из диаграммы $x-y$ двухтемпературного процесса (рис. 3) видно, что, изменяя соотношение потоков рабочих веществ, можно варьировать число теоретических ступеней разделения холодной и горячей колонн для получения одного и того же обогащения по дейтерию. Выбор числа ступеней горячей и холодной колонн n_g и n_x следует производить с учетом высоты эквивалентной теоретической ступени горячей и холодной колонн h_g и h_x так, чтобы общая высота (и объем) колонн была минимальной:

$$n_g h_g + n_x h_x \rightarrow \text{миним.}$$

Деление общего обогащения по ступеням каскада следует производить с таким расчетом, чтобы число ступеней каскада не превышало 2—4, поскольку увеличение числа ступеней каскада выше этого количества не дает существенного выигрыша в сокращении общего объема установки. $x-y$ диаграмма каскада по рис. 5 представлена на рис. 7⁶⁰.

СИСТЕМЫ РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ

К выбору системы рабочих веществ А и В можно сформулировать следующие основные требования: коэффициент разделения должен быть возможно больше и существенно изменяться с изменением температуры. Рабочие вещества должны легко отделяться друг от друга, быть химически стабильными и не разлагаться при многократной циркуляции в условиях изменения температуры, содержать возможно меньший «балласт» необменивающихся атомов, обладать возможно меньшим коррозионным действием на конструкционные материалы. Желательно, чтобы изотопный обмен между рабочими веществами про-

ТАБЛИЦА 2

Сопоставление различных систем рабочих веществ

Система	α_{20}/α_{100}	$\sqrt{V_{\alpha_{20}/\alpha_{100}}}$	$\varphi_{\text{макс.}}$	Система	α_{20}/α_{100}	$\sqrt{V_{\alpha_{20}/\alpha_{100}}}$	$\varphi_{\text{макс.}}$
H_2-NH_3	1,51	1,23	0,34	$\text{H}_2\text{O}-\text{AsH}_3$	1,20	1,09	0,13
$\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$	1,48	1,22	0,32	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{Se}$	1,27	1,12	0,21
$\text{H}_2\text{O}-\text{PH}_3$	1,14	1,07	0,12	$\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$	1,33	1,15	0,25
$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$	1,26	1,12	0,18	$\text{H}_2\text{O}-\text{HJ}$	1,41	1,19	0,29
$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$	1,27	1,13	0,21				

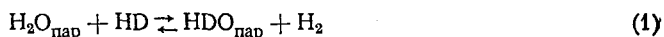
текал с такой скоростью, чтобы не было необходимости в применении катализатора. Выбор наилучшей системы должен производиться по совокупности данных.

Ориентировочный подсчет неизвестных коэффициентов разделения для ряда систем рабочих веществ можно произвести методом, разработанным Варшавским и Вайсбергом⁶³⁻⁶⁵. Данные по значениям коэффициентов разделения, их температурной зависимости и степени извлечения для наиболее перспективных систем в интервале температур 20—100° приведены в табл. 2.

В качестве одного из рабочих веществ обычно целесообразно выбирать воду, поскольку в этом случае имеется практически неиссякаемый источник дейтерия, не связанный с производством других химических продуктов.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что наибольшего извлечения дейтерия можно добиться, используя системы вода — водород, вода — галогеноводород, аммиак — водород. По ряду практических соображений, однако, наиболее удобной оказалась система вода — сероводород, которая нашла широкое практическое осуществление. Ниже рассмотрены основные системы рабочих веществ, предложенные для использования в двухтемпературном процессе.

Вода — водород. Эта система была первой системой, использованной для проведения двухтемпературного метода. Температурная зависимость константы равновесия (равной в этом случае коэффициенту разделения) реакции



представлена в табл. 3¹⁹.

ТАБЛИЦА 3

Температурная зависимость коэффициента разделения реакции обмена (I)

Температура, °C	50	60	70	100	200	300	600	700
$\alpha(K)$	3,05	2,92	2,83	2,56	1,98	1,69	1,30	1,24

Выбрав в качестве рабочих температур 100 и 600°, можно получить максимальную степень извлечения $\varphi_{\text{макс}}=0,49$. Схема процесса, предложенного первоначально Гартеком и Зюссом, представлена на рис. 1. В Лейне в 1943—1944 гг. была построена опытная установка для начального обогащения воды до 1% D_2O , состоящая из 10 пар холодных и горячих контактных аппаратов, заполненных катализатором предназначенных для работы при 100 и 600°^{12, 19, 36}. Установка была разрушена во время воздушного налета. Производство тяжелой воды по этой схеме требует больших затрат тепла и энергии, поскольку необходимо многократное повторение операций испарения и конденсации, так как в каждом аппарате имеет место прямоток водорода и водяного пара и холодная и горячая ступени работают при разных давлениях.

Черраи с сотрудниками^{19, 24, 66} разработал усовершенствованную схему проведения двухтемпературного процесса между водой и водородом (рис. 8). Вода поступает в колонну обогащения I, состоящую из чередующихся слоев катализатора и барботажных колпачковых тарелок аналогично колонне в Трейле¹⁵ и далее в отмывную колонну II, состоящую из одних колпачковых тарелок, пройдя которую вода

сбрасывается. Температура колонны *I* и *II* относительно низкая (80°). Противотоком к воде идет смесь водяного пара и водорода, которая из верхней части колонны *I* поступает в колонну *III*, заполненную катализатором и работающую при высокой температуре (600°). В колонне *I* за счет каталитического изотопного обмена между водяным паром и водородом при низкой температуре и фазового обмена между водой и водяным паром концентрация дейтерия в воде увеличивается. Из нижней части колонны *I* можно произвести отбор. В колонне *II* фазовый обмен между водой и водяным паром ведет к понижению

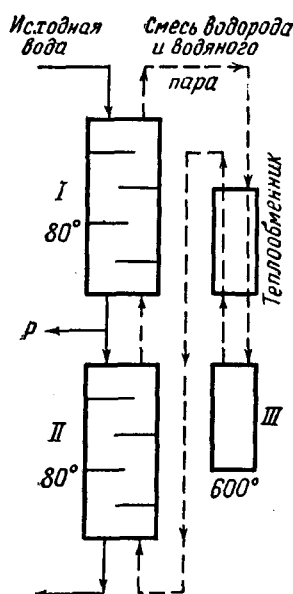


Рис. 8. Схема Черраи для проведения двухтемпературного изотопного обмена между водой и водородом. *I* — холодная колонна фазового и каталитического изотопного обмена; *II* — холодная колонна фазового обмена; *III* — горячая колонна каталитического изотопного обмена; *P* — отбор продукта

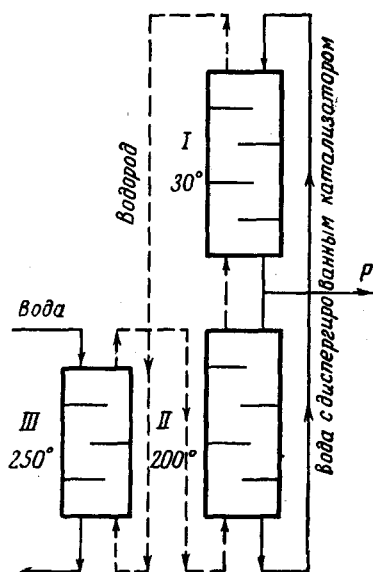
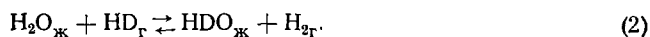


Рис. 9. Схема проведения двухтемпературного изотопного обмена между водой и водородом с диспергированным катализатором. *I* — холодная колонна; *II* — горячая колонна; *III* — регенеративная горячая колонна; *P* — отбор

концентрации дейтерия в воде, так как в нижнюю часть колонны *II* поступает водяной пар, обедненный дейтерием за счет каталитического изотопного обмена с водородом при высокой температуре в колонне *III*. Такая схема несколько уменьшает тепловые затраты, однако они остаются довольно большими. К тому же при такой схеме на каждой ступени нельзя получить обогащение, большее α_1/α_2 .

С точки зрения капитальных и энергетических затрат выгодно проводить процесс по схеме рис. 2. Однако реакция (1) идет в газовой фазе, поэтому невозможно создать непрерывный противоток. Для проведения реакции обмена в аппарате колонного типа необходимо проводить реакцию обмена между водородом и жидкой водой:



Константы равновесия этой реакции приведены в табл. 4¹⁹.

ТАБЛИЦА 4

Температурная зависимость коэффициента
разделения реакции обмена (2)

Темпера- тура, °C	0	25	50	75	100	125
$\alpha(K)$	4,69	3,87	3,37	2,99	2,69	2,47

Трудность осуществления реакции (2) заключается в отсутствие подходящего катализатора, поскольку жидкая вода резко снижает активность обычных катализаторов. Здесь в качестве катализатора удобно использовать соединения, растворимые в воде или диспергированные в ней. Беккером¹⁹ разработана схема проведения двухтемпературного обмена между водородом и жидкой водой, основанная на использовании катализатора, диспергированного в воде (рис. 9). В этом случае вода циркулирует по замкнутому контуру, а водород является источником дейтерия. При такой схеме производительность установки ограничивается количеством имеющегося водорода. Если ввести еще одну дополнительную колонну III с целью обмена между водой и водородом при 250°, можно избавиться от этого ограничения, но использование этого приема экономически очень невыгодно.

Для увеличения степени извлечения дейтерия Беккер предложил снизить температуру холодной колонны с 80, как предлагалось им ранее, до 30—40°, а температуру горячей колонны оставить равной 200°⁵⁷. В этом случае $\phi_{\max} = 0,44$. Для уменьшения объема перекачиваемого газа и повышения производительности рабочее давление выбрано равным 200 атм. Использование водорода в качестве исходного сырья (без дополнительной колонны III) позволяет иметь материальные потоки на единицу продукта примерно в α раз меньше, так как водород, выходящий из колонны III после обмена с водой, имеет пониженное по сравнению с природным содержание дейтерия, поскольку константа равновесия благоприятствует увеличению концентрации дейтерия в воде, а не в водороде. Однако при этом не следует забывать, что обычно водород в технике имеет несколько пониженное содержание дейтерия против природного (на 10—20%).

Беккер провел подробное исследование предложенного им катализатора для жидкофазного обмена^{19, 57, 67}. Катализатор представляет собой платину на подложке из древесного угля, диспергированную в воде. Содержание платины изменяется в довольно широких пределах, обычно оно составляет 7 г на 1 л воды при десятикратном количестве древесного угля. Опыты были проведены на ситчатых тарелках в условиях, приближающихся к производственным. По подсчетам Беккера удельный объем ситчатой колонны должен составить 23 м³/т D₂O, а расход платины 16 кг/т D₂O в год. Энергетические затраты оцениваются: на подогрев в $0,94 \cdot 10^6$ ккал/кг D₂O при к. п. д. теплообменника 75% и на перемешивание в 200 квтч/кг D₂O. Изучение катализатора для жидкофазного обмена проведено также рядом французских исследователей^{45, 68}.

По недавним сведениям фирма Дегусса (ФРГ) приняла решение о строительстве опытной установки для получения ~1 т тяжелой воды в год методом двухтемпературного обмена между водой и водородом с диспергированной платиной в качестве катализатора⁶⁹⁻⁷⁶.

Аммиак — водород. Возможность использования реакций изотопного обмена между аммиаком и водородом для получения тяжелой воды

двухтемпературным методом рассматривалась в США в 1942 г.^{33а}. Коэффициенты разделения этой системы обладают значительной температурной зависимостью (см. табл. 5)⁷⁷. Если выбрать в качестве рабочих температур 25 и 100°, то получим $\phi_{\text{макс}} = 0,30$, т. е. система обладает большой степенью извлечения при сравнительно небольшой разности температур обеих колонн. Схема проведения процесса показана на рис. 10. Дополнительная колонна III необязательна, поскольку процесс

осложняется необходимостью извлечения аммиака из сточных вод, но позволяет освободиться от зависимости в крупном источнике водорода. Исследование системы было прекращено в 1943 г. из-за отсутствия подходящего катализатора для проведения реакции изотопного обмена.

В 1950 г. было найдено, что амид калия является удобным катализатором для ускорения реакции изотопного обмена между аммиаком и водородом. Подробно обмен между

ТАБЛИЦА 5
Температурная зависимость
коэффициента разделения при обмене
между аммиаком и водородом

Температура, °C	-50	0	25	100
α	6	4,56	3,88	2,73

аммиаком и водородом был изучен Бигелайзеном с сотрудниками^{78,79}. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при концентрации амида калия примерно 10^{-3} М скорость обмена контролируется химическими факторами и зависит от концентрации иона амида. При более высоких концентрациях порядка 10^{-1} М скорость обмена от концентрации не зависит и определяется диффузией, причем наиболее медленным диффузионным процессом является, по видимому, перенос водорода через пленку жидкости на границе раздела жидкость — газ. Исследования эффективности обмена при барботаже газа через жидкость показали, что в оборудовании с колпачковыми тарелками коэффициент полезного действия тарелки по Мэрффи составляет 0,5—9%. Французские исследователи⁴⁵ при изучении кинетики обмена на насадке и перфорированных тарелках получили более высокие значения эффективности тарелки. В этих же работах была показана высокая чувствительность амида калия к присутствию влаги и кислорода.

Исходя из данных по равновесию обмена между аммиаком и водородом, значительной температурной зависимости коэффициента разделения и использования в качестве катализатора амида калия, английская фирма Джон

Браун Констрактс разработала проект установки по получению тяжелой воды производительностью 27 т D_2O в год, согласно которому начальное концентрирование до 0,4% D_2 производится комбинацией однотемпературного двухтемпературного обмена между водородом и аммиаком⁸⁰⁻⁸⁴. Схема начального обогащения показана на рис. 11. В колонне I происходит однотемпературный обмен между водородом азото-водородной смеси и аммиаком, содержащим катализатор амид калия, в результате которого содержание дейтерия в аммиаке увеличивается в 5 раз. В колоннах II

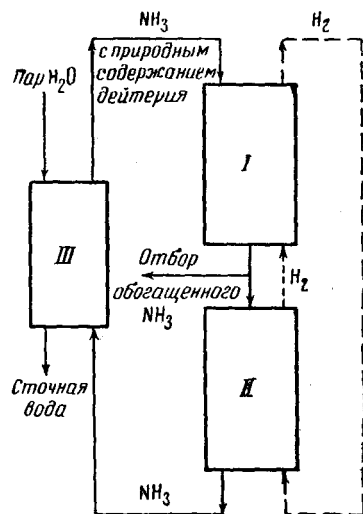


Рис. 10. Схема двухтемпературного обмена в системе аммиак — водород.

I — холодная колонна; II — горячая колонна; III — регенеративная колонна

и III, работающих при температурах — 40 и 100°, происходит двухтемпературный обмен между аммиаком и водородом, в результате которого содержание дейтерия в аммиаке на выходе холодной колонны II увеличивается в 23 раза. Обогащенный аммиак из горячей колонны III подается в колонну I, а затем в холодную колонну II. Рабочее давление в системе — 250 атм. Обогащенный аммиак отбирается и подается на дистилляционный каскад, состоящий

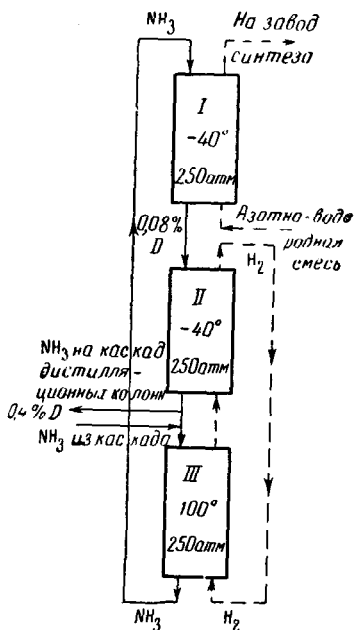


Рис. 11. Схема получения тяжелой воды комбинацией однотемпературного и двухтемпературного обмена между аммиаком. I — холодная колонна однотемпературного обмена; II — холодная колонна двухтемпературного обмена; III — горячая колонна двухтемпературного обмена

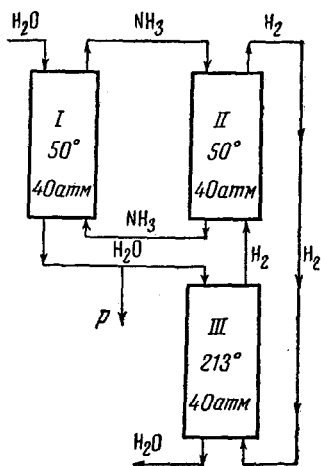


Рис. 12. Схема проведения двухтемпературного процесса в системе вода — аммиак — водород. I — холодная колонна обмена между водой и аммиаком; II — холодная колонна обмена между водородом и аммиаком; III — горячая колонна обмена между водой и водородом; P — отбор продукта

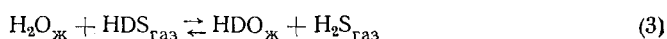
из 7 колонн. Дистилляцией аммиака повышают концентрацию дейтерия до 75%. Конечное концентрирование до 99,8% производится на колонне Куна, орошаемой водой, обогащенной дейтерием за счет обмена с аммиаком дистилляционного каскада. Такая установка может быть сооружена, естественно, лишь на заводе азотных удобрений. Полагают, что при этом не потребуются больших капитальных затрат, поскольку используется стандартное оборудование. Большим достоинством этой системы является возможность использования азото-водородной смеси без дорогостоящей очистки, которая необходима при использовании метода низкотемпературной дистилляции. Существенным недостатком является большой объем аппаратуры, работающей под высоким давлением. Согласно проектным данным этим методом можно производить тяжелую воду по цене 47,6 долл. за 1 кг⁸¹⁻⁸⁴.

В США изучалась возможность использования трехкомпонентной системы вода — аммиак — водород, позволяющей освободиться от зависимости в крупном источнике водорода^{33б}. Схема процесса показана на рис. 12. В колонне I вода обогащается дейтерием за счет обмена с аммиаком богатым дейтерием; отбор продукта производится по линии P, большая часть потока воды поступает в колонну III, в которой при высокой температуре водород извлекает дейтерий из воды. Выходя-

щий из колонны II водород обменивается с аммиаком в холодной колонне II. Этот процесс представляет собой таким образом, скорее некоторую разновидность процесса обмена вода — водород, чем процесса обмена водород — аммиак. Все извлечение дейтерия производится при этом из потока воды. Присутствие аммиака не изменяет степени извлечения дейтерия, но позволяет заменить трудно осуществимый проточный обмен между водой и водородом при низкой температуре более легким обменом между аммиаком и водородом. Однако при такой схеме процесса капитальные затраты будут слишком велики для экономичного производства тяжелой воды.

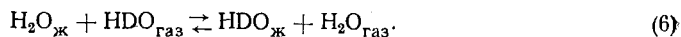
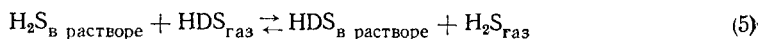
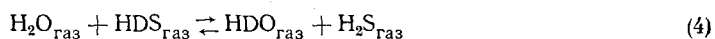
Вода — сероводород. Основное достоинство системы вода — сероводород заключается в высокой скорости обмена, что позволяет работать без катализатора в колоннах обычного типа. Высокая скорость обмена обусловлена ионным механизмом обмена вследствие диссоциации сероводорода при растворении в воде. Поддерживая возможно более высокое давление в колонне, можно понизить концентрацию водяного пара в горячем газе, уменьшить объем колонны и снизить расход энергии на транспортировку газа. Однако верхний предел ограничен давлением 18—20 атм. Более высокое давление нельзя применять по той причине, что сильно увеличивается растворимость сероводорода в воде, и возможна конденсация его в холодной колонне при давлении 23 атм. Гартек предложил проводить реакцию обмена воды со сжиженным сероводородом³⁵, что нецелесообразно, поскольку удельный вес жидкого сероводорода близок к единице, вследствие чего затрудняется осуществление проточного обмена в системе жидкость — жидкость. К тому же не исключено, что скорость обмена между водой и жидким сероводородом будет значительно меньше, чем при обмене между водой и газообразным сероводородом.

Коэффициент разделения изотопов водорода при реакции обмена



определен рядом исследователей и приведен в работах^{19, 45, 51, 85–88}. Коэффициент разделения обычно определяли статическим методом, согласно которому по достижению равновесия вода и сероводород отделялись друг от друга при температуре равновесия и анализировались на содержание дейтерия.

Основная реакция (3) при проведении обмена в обычных условиях осложняется протеканием других реакций изотопного обмена, вследствие растворимости сероводорода в воде и присутствия водяных паров в сероводороде.



Значение коэффициентов разделения реакции (4) можно вычислить по формуле, предложенной Бигеляйзеном⁸⁶

$$\alpha = 1,051e^{\frac{218 \pm 2}{T}} \quad (11)$$

Справедливость формулы Бигеляйзена была подтверждена измерениями Хэммеля, Макклера и Керика⁷⁹. Для вычисления α_3 используем

зависимость между α_3 и α_4

$$\alpha_{(3)} = \alpha_{(4)} / f \quad (12)$$

Относительная летучесть f равна

$$f = \frac{\text{HDO}_{\text{газ}} \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}{\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \text{HDO}_{\text{ж}}} \quad (13)$$

Соотношение (12) можно использовать для расчета коэффициентов разделения изотопов водорода при обмене между газообразным сероводородом и жидкой водой при различных температурах.

Значения коэффициентов разделения, полученные некоторыми исследователями, приведены в табл. 6. Температурная зависимость коэффициента разделения при обмене между водой и сероводородом менее ярко выражена, чем при обмене между водой и водородом. Поэтому для рабочих температур 20 и 100° имеем $\varphi_{\text{макс}} = 0,18$, т. е. почти в 2 раза меньшее извлечение по сравнению с обменом между водой и водородом.

ТАБЛИЦА 6

Температурная зависимость коэффициента разделения для реакции обмена между водой и сероводородом

Температура, °C	0	5	10	25	50	100	150	Ссылки на литературу
Коэффициент разделения								
		2,52	2,48	2,37 2,34		1,92		85
	2,55			2,35	2,17	1,95	1,80	19, 24, 50
				2,35				51
	2,52		2,39	2,26	2,09	1,86	1,71	35, 88
								45

Вследствие растворимости газообразного сероводорода в воде и присутствия водяного пара в сероводороде для технологических расчетов Спивак⁵¹ и Вейс³⁵ предложили пользоваться фактическим коэффициентом разделения β . Для определения β Спивак⁵⁵ предложил формулу:

$$\beta = \frac{(1 + H)(S + \alpha_{(4)})}{f(1 + S)(1 + \alpha_{(4)})} \quad (13)$$

где H — влажность газовой фазы в молях H_2O на моль H_2S ; S — растворимость сероводорода в воде в молях H_2S на моль H_2O ; f — относительная летучесть согласно (13).

Значения фактических коэффициентов разделения при давлении 18 атм приведены в табл. 7³⁵. При рассмотрении двухтемпературного процесса на диаграмме $x - y$ удобно пользоваться значениями β_1 и β_2 .

ТАБЛИЦА 7

Значения фактических коэффициентов разделения для обмена между водой и сероводородом при давлении 18 атм

$t^\circ\text{C}$	$\alpha_{(4)}$	$\alpha_{(3)}$	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HDO}}}$	H	S	β	$t^\circ\text{C}$	$\alpha_{(4)}$	$\alpha_{(3)}$	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HDO}}}$	H	S	β
10	2,27	2,47	0,92	0,001	0,045	2,40	75	1,97	2,05	0,96	0,027	0,014	1,98
20	2,21	2,38	0,93	0,002	0,036	2,33	100	1,88	1,94	0,97	0,074	0,010	1,81
30	2,16	2,31	0,93	0,003	0,030	2,27	120	1,83	1,86	0,98	0,144	0,008	1,68
50	2,06	2,18	0,95	0,009	0,020	2,13	140	1,78	1,80	0,99	0,280	0,007	1,53

Кинетика реакции изотопного обмена между водой и сероводородом изучена французскими исследователями⁴⁵. В частности показано, что скорость реакции не зависит от концентрации растворенного сероводорода при достижении 50% от равновесной концентрации. Существенный интерес представляет исследование коррозии конструкционных материалов сероводородом⁴⁵.

Вейс приводит подробные соображения о выборе оптимальных условий двухтемпературного процесса в системе вода — сероводород³⁵. При выборе рабочих температур он предлагает холодную колонну поддерживать при 30° с учетом температуры охлаждающей воды в летние месяцы 20° и с целью предотвращения выпадения в осадок твердого гидрата сероводорода $\text{H}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Температуру горячей колонны предлагается выбрать равной 120°, что представляет собой компромисс между стремлением уменьшить расход тепла и стремлением повысить извлечение дейтерия. Вейс приводит также соображения о выборе оптимальных потоков газа и жидкости, выборе числа ступеней и разбивке общего обогащения по ступеням каскада. В Англии с использованием электронной счетной машины для расчета оптимальных условий проведения обмена между водой и сероводородом пришли к аналогичным результатам: оптимальными оказались температуры 30 и 120—130° и давление 20 атм⁸⁹.

Основной недостаток использования системы вода — сероводород заключается в сильной коррозии материалов сероводородом, что вынуждает изготавливать аппаратуру из дорогостоящей нержавеющей стали. Двухтемпературный обмен между водой и сероводородом впервые был изучен Гайбом в Лейна в период второй мировой войны^{12, 19, 90}. Примерно в это же время изучение его было начато в США^{15, 51}, но метод тогда не был осуществлен в промышленном масштабе вследствие ожидаемой сильной коррозии конструкционных материалов.

В промышленном масштабе метод двухтемпературного обмена между водой и сероводородом впервые был осуществлен в Советском Союзе.

В течение 1946—1949 гг. в СССР была построена крупная промышленная установка, которая успешно эксплуатируется и в настоящее время. Несколько позже метод двухтемпературного обмена между водой и сероводородом был использован также в США. В течение 1951—1953 гг. фирмой Дюпон по контракту с КАЭ были построены два крупнейших завода по получению тяжелой воды в Дейне (шт. Индиана) и Саванна-Ривер (шт. Южная Каролина). Суммарная производительность обоих заводов ~800 т тяжелой воды в год^{57, 91}. Строительство завода в Дейне обошлось в 100 млн долларов, завода в Саванна-Ривер в 164 млн долларов^{40, 57, 92, 93}. На этих двух заводах было произведено такое большое количество тяжелой воды, что в начале 1957 г. было объявлено решение КАЭ закрыть завод в Дейне и поставить его на консервацию^{94—98}. Выбор был остановлен на этом заводе потому, что оборудование на нем было изготовлено из менее коррозионностойкого материала и тяжелая вода производилась по более высокой цене, чем на заводе в Саванна-Ривер. Позднее сообщалось о передаче завода в Дейне Химическому корпусу армии США для производства нового химического вещества^{99, 100}. Завод по получению тяжелой воды в Саванна-Ривер продолжает работать, его максимальная производительность составляет 450 т D_2O в год⁴⁰.

Двухтемпературный обмен между водой и сероводородом используется на заводе в Саванна-Ривер для начального концентрирования от природного содержания до 15% D_2O . Согласно недавним сведениям начальное концентрирование на заводе в Саванна-Ривер осуществляется по схеме двухступенчатого каскада двухтемпературных колонн. Рабочие температуры 30 и 120—130°, давление в системе 17 атм, молярное соотношение потоков сероводорода и воды 2,1 : 1. Технологическая схема начального концентрирования представлена на рис. 13. На вторую ступень

каскада подается $\frac{1}{4}$ часть потока воды и сероводорода из первой ступени. Осуществление отбора второго рода одновременно из потоков воды и сероводорода позволило сократить часть теплообменной аппаратуры второй ступени каскада. Схема технологических потоков начального кон-

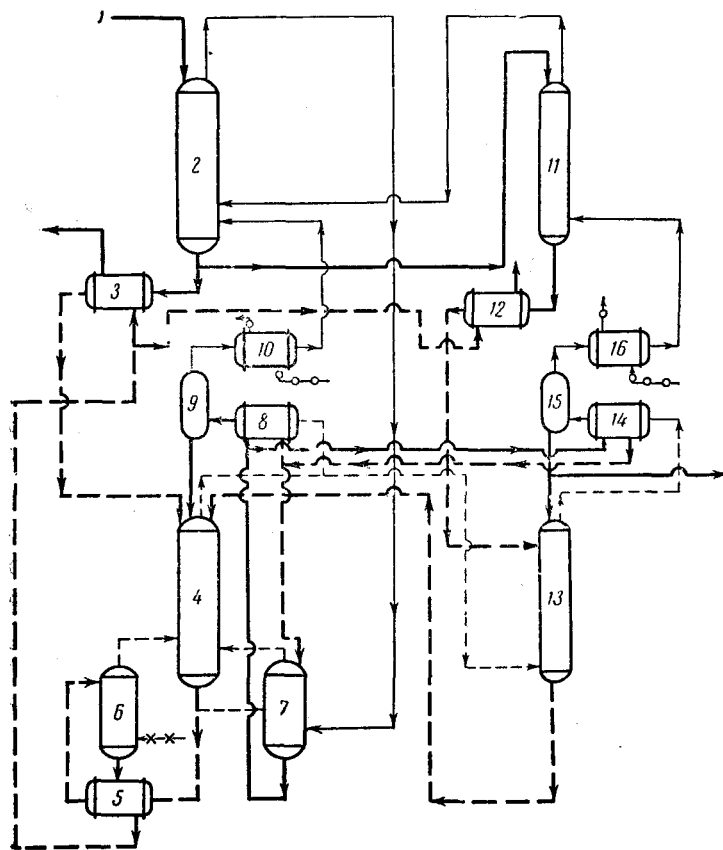


Рис. 13. Технологическая схема завода в Саванна-Ривер (США) по получению тяжелой воды методом двухтемпературного обмена между водой и сероводородом.

1 — подача питающей воды после водоочистки; 2 — холодная колонна первой ступени; 3 — кожухотрубный теплообменник жидкость — жидкость; 4 — горячая колонна первой ступени жидкость — жидкость; 5 — кожухотрубный теплообменник; 6 — насадочная колонна высотой 2 м для отдувки сероводорода до 1 доли на миллион; 7 — увлажнитель-теплообменник прямого смешения; 8 — теплообменник газ — жидкость; 9 — сепаратор; 10 — дополнительный теплообменник газ — жидкость; 11 — холодная колонна второй ступени; 12 — кожухотрубный теплообменник жидкость — жидкость; 13 — горячая колонна второй ступени; 14 — теплообменник газ — жидкость; 15 — сепаратор; 16 — дополнительный теплообменник газ — жидкость. Жирная линия — холодная технологическая вода; жирный пунктир — горячая технологическая вода, тонкая линия — холодный циркулирующий сероводород, тонкий пунктир — горячий циркулирующий сероводород, — о — о — — охлаждающая вода, — X — X — — греющий пар

центрирования предусматривает наиболее полное использование тепла потоков сероводорода и технологической воды за счет прямого теплообмена в увлажнителе-теплообменнике 7 и косвенного теплообмена в многочисленных кожухотрубных теплообменниках. Выходящая вода отдувается острым паром для удаления сероводорода до одной миллионной доли.

В качестве обменной аппаратуры используются колонны с колпачковыми тарелками высотой 30 м, диаметром на первой ступени 3,3—3,6 м, на второй ступени 2 м. На заводе используется агрегатная система включения колонн в каскад. Отделение начального концентрирования разбито на отдельные агрегаты, в каждый из которых входят две колонны (холодная и горячая первой ступени и 4 колонны (2 холодных и 2 горячих) второй ступени. Агрегатная система облегчает обслуживание, ремонт и возможное выключение отдельных колонн^{101, 102}.

Двухступенчатый каскад для начального концентрирования на заводе в Саванна-Ривер против пятиступенчатого каскада на заводе в Дейне был выбран из-за стремления упростить процесс и уменьшить число контрольных точек. Опыт семилетней эксплуатации показал, что процесс концентрирования малочувствителен к колебаниям в пределах $\pm 1\%$ в соотношении потоков.

Вопросы предохранения от коррозии решены использованием обычной стали, футерованной нержавеющей сталью. Остается неясным вопрос о возможном использовании ингибиторов коррозии (в частности аминов и аммиака) с добавкой их в питающую воду.

Для начального концентрирования характерны следующие расходные коэффициенты на 1 кг производимой тяжелой воды: питающей воды 40 т, циркулирующего сероводорода 150 т, охлаждающей воды 125 т, греющего пара с давлением 18,5 атм 6 т, электроэнергии 630 квтч. Извлечение дейтерия из питающей воды составляет $\sim 18\%$.

Дальнейшее концентрирование до 90—98% D_2O осуществляется методом вакуумной ректификации на двух каскадах дистилляционных колонн, состоящих каждый из 6 колонн с колпачковыми тарелками. Конечное концентрирование до 99,8% проводилось электролизом на установке, состоящей из 150 электролитических ванн цилиндрической формы. Капитальные затраты на начальное концентрирование 114 млн. долл. на дистилляционную установку 2,5 млн. долл., на электролитическую установку 1,5 млн. долл.^{40, 93}. Вложения на единицу продукта составляли 362 долл./год/кг D_2O ; эксплуатационные расходы — 30 долл./кг D_2O ^{93, 103}.

Заводы, работающие по двухтемпературному методу вода — сероводород, позволили США не только полностью удовлетворить собственные потребности в тяжелой воде, но и сделать предметом экспорта по цене 62 долл./кг D_2O . К концу 1958 г. было продано различным странам, в том числе Англии, Франции, Индии и др. ~ 400 т тяжелой воды^{104, 105}. Вследствие колебаний в спросе на тяжелую воду в октябре 1958 г. завод в Саванне-Ривер снизил производство D_2O до одной трети¹⁰⁶. Для увеличения спроса комиссия по атомной энергии США объявила о сдаче тяжелой воды в аренду из 4% годовых^{47—49}. Индия первая из иностранных государств на условиях аренды получила 15 т¹⁰⁷.

Метод получения тяжелой воды двухтемпературным обменом между водой и сероводородом, называемый часто упрощенно сероводородным, привлекает большое внимание и в других странах, заинтересованных в организации собственного производства тяжелой воды. Интенсивно ведутся работы по изучению двухтемпературного метода в ФРГ. Здесь уже закончены лабораторные исследования и начато промышленное осуществление этого процесса.

После проведения комплекса исследовательских и опытных работ в течение 2—3 лет фирма Пинч — Бамаг спроектировала опытную установку для производства 0,5 т тяжелой воды в год методом двухтемпературного обмена между водой и сероводородом^{47, 35, 73, 90, 108}. Технологическая схема этой установки представлена на рис. 14³⁵. Общее обогащение в 1000 раз достигается в двухступенчатом каскаде: первая ступень обеспечивает обогащение в 16 раз, вторая в 64 раза. Горячие и холодные колонны обеих ступеней каскада для снижения общей высоты поделены на 4 последовательно соединенных колонны. Температура холодных ко-

лонн 30° , горячих 120° , давление 18—20 атм. Материальные потоки в первой ступени воды 2,17 т/час, сероводорода 8,8 т/час, молярное соотношение потоков 1:2,14. Материальные потоки во второй ступени в 16 раз меньше. Число теоретических ступеней разделения в обеих ступенях каскада равно 213.

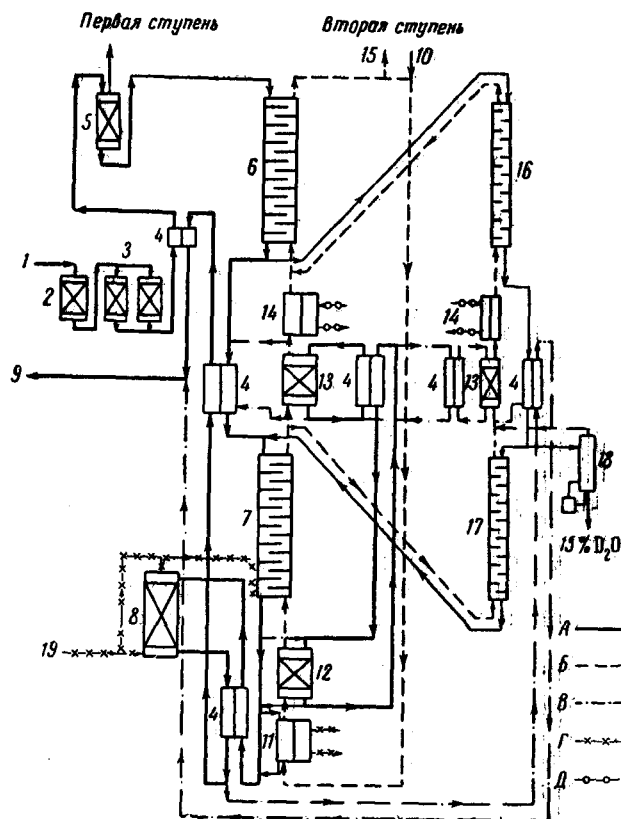


Рис. 14. Технологическая схема немецкой опытной двухступенчатой установки для получения D_2O методом двухтемпературного обмена между водой и сероводородом. 1 — подача свежей воды; 2 — гравийный фильтр; 3 — водоочистка ионнообменными смолами; 4 — теплообменник; 5 — колонна дегазации; 6 — холодная колонна первой ступени; 7 — горячая колонна первой ступени; 8 — аппарат для отгонки сероводорода; 9 — сброс отработанной воды; 10 — подвод сероводорода; 11 — подогреватель; 12 — сатуратор; 13 — осушитель; 14 — холодильник; 15 — вывод сероводорода на очистку; 16 — холодная колонна второй ступени; 17 — горячая колонна второй ступени; 18 — отгонный аппарат для продукта; 19 — подвод пара. А — технологическая вода, Б — сероводород, В — технологическая вода, используемая в качестве теплоносителя, Г — х — х — греющий пар, Д — о — о — охлаждающая вода

Недавно сообщалось, что фирма Пинч — Бамаг приступила к строительству опытной установки^{109,110} и сооружение ее было намечено закончить к началу 1960 г.^{111–113} Местоположением установки выбран Батцбах⁴⁸, вблизи от действующей установки фирмы Фарбверке Хёхст¹¹⁰. Сооружение этой опытной установки представляет собой первый шаг на пути к сооружению в ФРГ больших заводов по производству тяжелой воды сероводородным методом¹⁰⁸. Сейчас разработан проект большого

завода по получению тяжелой воды производительностью 40 т D_2O в год ^{111, 112, 114}. Методом двухтемпературного обмена на каскаде из трех ступеней предполагается производить начальное концентрирование до 15% D_2O . Ориентировочная стоимость завода 12 млн. долларов ¹¹⁵.

Созданное во Франции акционерное общество по получению тяжелой воды SOD и другие фирмы проявляют большой интерес к использованию двухтемпературного обмена между водой и сероводородом ^{45, 116, 117}. На базе использования природных газов, содержащих до 15% сероводорода, в Лак построена опытная одноступенчатая установка для начального концентрирования тяжелой воды двухтемпературным методом. Колонны диаметром 0,3 м, высотой 6 м заполнены кольцами Рашига 15×15. Температура холодной колонны 30°, горячей 120°, давление 15 атм. Подсчитано, что в Лак можно организовать производство 17 т тяжелой воды за счет предварительного обогащения воды обменом с сероводородом ^{45, 117}.

В соответствии со своими планами в области строительства энергетических тяжеловодных реакторов ¹¹⁸ Швеция намерена организовать собственное производство тяжелой воды. Концерн «Азеа» намеревается построить крупную установку производительностью 25 т D_2O с последующим увеличением до 100 т D_2O в год ^{119, 120}. Стоимость строительства установки первой очереди оценивается в 4—6 млн долл. ¹¹⁹. Предполагалось, что стоимость тяжелой воды составит $\sim 2/3$ нынешней американской цены ¹²⁰. На проектирование установки в 1959 г. выделено 300 тыс. долларов ¹²¹. Для приобретения опыта в Кварторпе сооружена опытная установка, состоящая из колонн высотой 15 м, диаметром 1 м ^{4, 122}.

В Испании намечено провести лабораторные исследования и построить опытную установку по получению тяжелой воды сероводородным методом с целью накопления опыта перед сооружением большого завода ^{123, 124}.

Организация Европейского экономического сотрудничества рассматривает план сооружения в Исландии общеевропейского завода по получению 500 т тяжелой воды в год сероводородным методом. Ориентировочная стоимость завода 200 млн. долл., при этом ожидается, что цена производимой тяжелой воды будет не выше нынешней американской ^{35, 125, 126}. В сооружении завода готова принять участие Англия и, возможно, США. После более подробного обсуждения решено соорудить в Исландии первую очередь такой установки производительностью 100 т D_2O в год ^{48, 127}, сооружение которой обойдется в 36 млн. долларов.

Другие системы. Юри предложил использовать в двухтемпературном процессе вместо газообразного сероводорода один из жидких меркаптанов RSH ¹²⁸. Благодаря этому удалось бы избавиться от явлений коррозии, уменьшить расход энергии на транспортировку рабочего вещества и облегчить рекуперацию тепла во встречных потоках. Однако проведенные под руководством Юри Хатчисоном и Жилем ^{33b, 129} исследования возможности применения изопропилмеркаптана показали, что скорость изотопного обмена недостаточна для проведения процесса. Фирмой Пинч — Бамаг были проведены исследования по возможности использования дитиоэтиленгликоля в двухтемпературном процессе ^{18, 35}. Было найдено, что температурная зависимость коэффициента разделения удовлетворяет требованиям двухтемпературного метода и скорость обмена немногим больше скорости протекания процессов экстракции в системе жидкость — жидкость. На основании этих данных была спроектирована установка для получения 36 т D_2O в год.

Расчеты установки на 36 т D_2O в год показали, что из-за большого объема обменной аппаратуры, значительной стоимости дитиола расходуемого на первую загрузку, а также потерь дитиола в сточные воды, строительство такой установки оказывается нецелесообразным, поскольку

ку капитальные затраты и расход энергии будут примерно вдвое выше, чем при использовании в качестве циркулирующего вещества сероводорода³⁵.

ТАБЛИЦА 8

Температурная зависимость коэффициентов разделения при реакции обмена между водой и галогеноводородами

Температура, °C	0	25	100	125	227
Система $\begin{cases} \text{H}_2\text{O}-\text{HCl} \\ \text{H}_2\text{O}-\text{HBr} \\ \text{H}_2\text{O}-\text{HI} \end{cases}$	$\begin{cases} 2,87 \\ 3,57 \\ 4,55 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,51 \\ 3,07 \\ 3,80 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,98 \\ 2,34 \\ 2,78 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,87 \\ 2,17 \\ 2,56 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,59 \\ 1,79 \\ 2,06 \end{cases}$

Возможность использования в двухтемпературном процессе системы фосфин — вода была исследована Вестоном и Бигеляйзен^{130, 131}. Оказалось, что скорость обмена слишком мала для проведения процесса.

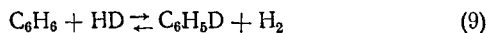
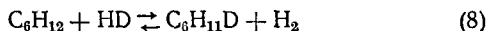
На возможность использования галогеноводородов в качестве рабочих веществ указывал Огуд⁹. В самом деле, как видно из табл. 8, температурная зависимость коэффициентов разделения очень благоприятна для проведения двухтемпературного процесса.

Но галогеноводороды обладают очень большой растворимостью в воде, что затрудняет выделение их из сточных вод, и к тому же обладают чрезвычайно сильными коррозионными свойствами. Указанные причины не позволили спроектировать установку с использованием галогеноводородов.

Тейлор предложил использовать для двухтемпературного получения тяжелой воды трехкомпонентную систему циклогексан — бензол — водород^{33б, 132}. Замысел процесса основан на том, что в присутствии катализатора равновесие реакции:



смещается в сторону образования циклогексана при 100° и в сторону образования бензола при 300°, а коэффициенты разделения реакций обмена:



существенно различны и равны соответственно 2, 3 и 3,0 при 184 и 100° для реакции (8) и 1,30—1,35 при 300—350° для реакции (9). Схема такого процесса показана на рис. 15. При обмене циклогексана с водородом при 150° в колонне обмена II дейтерий концентрируется в циклогексане. Проведя реакцию дегидрирования при 300° в колонне дегидрирования III можно выделить богатый дейтерием водород циклогексана вследствие меньшего значения коэффициента разделения реакции обмена между водородом и бензолом.

Образовавшийся бензол можно перевести в циклогексан гидрированием в колонне гидрирования. Рабочее давление в системе 15 атм. Извлечение

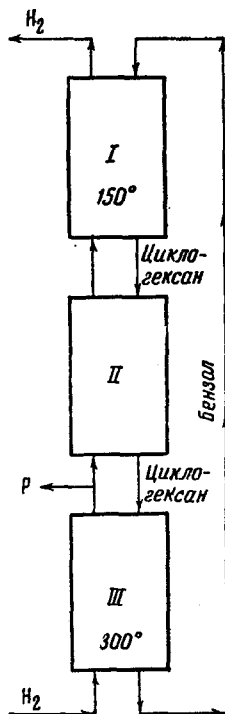


Рис. 15. Схема двухтемпературного обмена в системе циклогексан — водород — бензол.

I — колонна гидрирования бензола; II — колонна обмена; III — колонна дегидрирования циклогексана; P — отбор продукта

при этом может получаться довольно большим: $\varphi_{\text{макс}} = 0,48$. Все извлечение дейтерия производится из потока водорода. Трудность использования этой трехкомпонентной системы заключается в отсутствии подходящих катализаторов, обеспечивающих протекание реакций гидрирования и дегидрирования без образования побочных продуктов. К тому же уровень производства определяются количеством имеющегося водорода.

Из проведенного обзора систем, предложенных для проведения двухтемпературного процесса очевидно, что наибольшего внимания заслуживают системы вода — сероводород и вода — водород. Ожидать открытия других более удобных рабочих систем не приходится⁶²⁻⁶⁴. Некоторые техно-экономические показатели при осуществлении двухтемпературного процесса с этими двумя системами³⁵ приведены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Сопоставление двухтемпературных методов получения тяжелой воды

Характеристика процесса	Система рабочих веществ	
	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$
Температуры, °С	30,120	40,200
Давление, атм	20	200
Отношение коэффициентов разделения	1,24	1,7
Практическая степень извлечения	0,16	0,33
Соотношение потоков	1:2,08	1:2,42
Расход сырья на 1 кг D_2O	38 т H_2O	26 тыс. нм ³ H_2
Вспомогательное сырье на 1 кг D_2O	100 тыс. нм ³ H_2S	8,7 т взвеси катализатора
Примерные капитальные затраты, долл/кг D_2O в год	240—285	240—360*
Расход энергии на 1 кг D_2O пар, т	7	2,1
электроэнергия, квтч	800	200
Стоимость энергии, долл/кг D_2O	36,7	10,5
Примерная стоимость 1 кг D_2O ** долл.	75—80	41—54

* Включая 48 долл. на 16 кг платины.

** Исходя из 10% амортизационных отчислений, 20% начислений к эксплуатационным расходам на зарплату и 10% прибыли.

Из данных табл. 9 на первый взгляд кажется, что двухтемпературный обмен между водой и водородом более выгоден. Однако не следует упускать из виду, что все расчеты базировались на использовании очищенного от каталитических ядов водорода завода синтеза аммиака сжатого до давления 200 атм, т. е. с отнесением существенной части стоимости на процесс синтеза аммиака. Если учесть эти затраты, то капитальные и эксплуатационные расходы по производству тяжелой воды этим методом не получатся меньше, чем по сероводородному методу. К тому же, как упоминалось ранее, производительность такой установки, как и при дистилляции водорода, будет ограничена, существующим уровнем производства водорода. По расчетам Вейса, этим методом можно производить не более 650 т тяжелой воды в год.

Как видно из табл. 9 стоимость тяжелой воды по методу двухтемпературного обмена между водой и сероводородом в европейских условиях получится 75—85 долларов за 1 кг. Между тем, известно, что стоимость тяжелой воды, полученной на американском заводе в Саванна-Ривер,

составляет 62 долларов за 1 кг. Это объясняется более высокой стоимостью энергии в Европе. Как видно из данных по структуре эксплуатационных расходов завода в Саванна-Ривер, приведенных в табл. 10, расходы на энергию составляют более 40% всех эксплуатационных расходов. Именно перспектива снижения стоимости энергии за счет использования дешевых природных источников пара заставила организацию Европейского экономического сотрудничества при проектировании завода по производству тяжелой воды остановить свой выбор на местности Хенджилл (Исландия), где по расчетам стоимость пара может быть не менее чем в 10 раз меньше, чем, например в ФРГ.

Оценивая в целом перспективы использования отдельных методов для производства тяжелой воды в больших количествах, следует отметить, что метод двухтемпературного обмена между водой и серодоводом является единственным известным в настоящее время методом получения тяжелой воды, который способен обеспечить производство по низкой стоимости неограниченных количеств тяжелой воды. Несомненно, что этот метод в дальнейшем будет основным при производстве тяжелой воды. Очевидно, водород заводов азотных

удобрений в ряде случаев также будет использоваться для извлечения дейтерия в применении метода низкотемпературной ректификации водорода. Возможно иногда будет находить использование также метод изотопного обмена между аммиаком и водородом.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Петров, Ядерные энергетические установки, Госэнергоиздат, М.-Л., 1958, стр. 55.
2. Атомная энергия, 2, 571 (1957).
3. Nucl. Engng., 2, № 18, 535 (1957).
4. K. Hannerz, Tekn. Tidskr., 89, № 7, 151 (1959).
5. Atomic Energy Newsletter, 18, № 4, 4 (1957).
6. W. Kliefoth, Atomkernenergie, 1, № 9, 328 (1956).
7. L. Nicolaidis, L'industrie devant l'énergie nucléaire, Paris, 1957, стр. 237.
8. Atomics and Nuclear Energy, 8, № 11, 428 (1957).
9. P. Harteck, Nucleonics, 14, № 9, 97 (1956).
10. W. B. Lewis, Atomwirtschaft, 2, № 9, 285 (1957).
11. И. В. Курчатов, Предисловие к сборнику. «Управляемый термоядерный синтез», Атомиздат, М., 1958.
12. W. Groth, Ztschr. Elektrochem., 54, 5 (1950).
13. J. Brun, Tekn. Ukeblad, 100, № 4, 59 (1953).
14. M. Benedict, Industr. and Engng. Chem., 45, 2372 (1953).
15. P. Selak, J. Finke, Chem. Engng. Progr., 50, 221 (1954).
16. D. R. Augood, Industr. Chem., 30, № 359, 585 (1954).
17. T. Titani, M. Kubota, Chem. a, Chem. Ind. (Tokyo), 7, № 12, 496 (1954).
18. Nucleonics, 13, № 9, 64 (1955).
19. E. W. Becker, Angew. Chemie, 68, 6 (1956).
20. Nuclear Power, 1, 9 (1956).
21. W. Kuhn, Phys. Blatter, 12, № 6, 257 (1956).
22. E. Roth, Energia nucl., 75, № 2, 42 (1956).
23. H. Fellner-Felddeg, Gas und Wasserfach, 97, № 24, 1017 (1956).
24. M. Benedict, Progr. Nucl. Energy, Ser. IV, New York, 1956, стр. 3.

ТАБЛИЦА 10

Структура стоимости тяжелой воды
на заводе в Саванна-Ривер

Статья расходов	Долл/кг D ₂ O	% от сум- мы эксплу- ат. расх.
I. Эксплуатационные расходы		
Питающая вода	0,88	2,95
Сероводород	0,97	3,25
Электроэнергия	2,93	9,84
Пар	9,71	32,62
Охлаждающая вода	0,26	0,87
Ремонтные расходы	1,08	3,63
Заработная плата	5,78	19,42
Различные производственные расходы	0,45	1,54
Накладные расходы	7,70	25,87
Всего:	29,77	
II. Отчисления на капитальные вложения из 6% годовых	22,99	
III. Начисления комиссии по атомной энергии	8,11	
Стоимость тяжелой воды:	60,87	

25. *Nucleonika*, 2, № 1, III (1957).
26. D. R. Augood, *Ind. Chem.*, 34, № 404, 533 (1958).
27. C. Kalman, F. Jozefne, *Energia es Atomtechnika*, 11, № 7/8, 503 (1958).
28. *Chem. Engng. (Japan)*, 22, № 11, 700 (1958).
29. C. Peixoto, *Tecnica*, 33, № 286, 75 (1958).
30. Н. М. Жаворонков, К. И. Сакодынский, *Хим. пром.*, 1959, 3, 221.
31. Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, *Хим. наука и пром.*, 4, 498 (1959).
32. П. М. Малков, *Атомная энергия*, 7, 101 (1959).
33. G. Murphy, ed. *Production of Heavy Water*, New York, 1955. а. гл. 5, стр. 100, 106; б. гл. 5, стр. 100, гл. 12, стр. 333; в. гл. 12, стр. 315, Appendix E, стр. 378.
34. К. И. Сакодынский, *Атомная энергия*, 6, 14 (1959).
35. G. Weiss, *Chem. Ind. Techn.*, 30, 433 (1958).
36. M. Benedict, Th. Pigford, *Nuclear Chemical Engineering*, New York, 1957.
37. *Atomkernenergie*, 1, 118 (1956).
38. *Atomic Energy Newsletter*, 17, № 2, 1 (1957).
39. Там же, 18, № 1, 3 (1957).
40. W. P. Bebbington, V. R. Thayer, Доклад № 1065, представленный на вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
41. *Atomwirtschaft*, 4, 455 (1959).
42. Там же, 3, 36 (1958).
43. М. П. Малков, А. Г. Зельдович, А. В. Фрадков, И. Б. Данилов, Доклад № 2323, представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
44. *Chem. Engng. Progr.*, 54, № 11, 126 (1958).
45. T. Roth, L. Stouls, G. Dirian, B. Larad, G. Nief, Доклад № 1261, представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
46. *Chem. Engng.*, 66, № 4, 68 (1959).
47. R. Schlatterer, W. Lehmer, W. Baldus, *Kältetechnik*, 11, № 8, 250 (1959).
48. *Chem. Engng.*, 66, № 4, 64 (1959).
49. *Chem. Engng. News*, 37, № 30, 64 (1959).
50. P. Hartek, *Fiat Review of German Science*, 14, 183 (1939—1946).
51. J. S. Spevack, *Ам. пат.*, 2, 787526 (2.04.1957).
52. K. Bier, *Chem. Ing.—Techn.*, 28, № 10, 625 (1956).
53. Франц. пат. 1164729 (14.10.1958).
54. Франц. пат. 1164750 (14.10.1958).
55. D. R. Augood, *Industr. Chemist.*, 34, № 399, 245 (1958).
56. P. DeHaller, *Bull. Techn. Suiss. Rom.*, 82, № 22, 392 (1956).
57. E. W. Becker, R. P. Hubener, R. W. Kessler, *Chem. Ing.—Techn.*, 30, № 5, 288 (1958).
58. K. Bier, *Chem. Ing.—Techn.*, 31, № 1, 22 (1959).
59. А. М. Розен, *ДАН*, 108, 122 (1956).
60. А. М. Розен, в книге «Получение изотопов», «Мощные гамма-установки», «Радиометрия и дозиметрия», Изд. АН СССР, Москва, 1958, стр. 86.
61. К. И. Сакодынский, С. И. Бабков, Н. М. Жаворонков, *Доклады Высшей школы, Химия и хим. технология*, 1, 598 (1958).
62. И. Н. Кузьминих, С. Е. Калинина, *ЖПХ*, 26, 258 (1953).
63. Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, *ДАН*, 100, 97 (1955).
64. Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, *ЖФХ*, 29, 523 (1955).
65. Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, *Усп. химии*, 26, 1434 (1957).
66. E. Cerrai, C. Marchetti, B. Rensoni, L. Roseo, M. Silvestri, S. Villani, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 50, 11, 271 (1954).
67. E. W. Becker, K. Bier, R. P. Hubener, R. W. Kessler, Доклад № 1000, представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
68. R. Montagnal, T. C. Balaceanu, G. Dirian, *Proceedings on the International Symposium on Isotope Separation*, ed. J. Kistemaker et. al., Amsterdam, 1958, стр. 247.
69. *Nuclear Power*, 3, № 29, 298 (1958).
70. *Atomkernenergie*, 3, № 29, 362 (1958).
71. *Nuclear Engineering*, 3, № 29, 352 (1958).
72. *Atomics and Nuclear Energy*, 9, № 10, 341 (1958).
73. A. Klemm, *Atomwirtschaft*, 12, № 9, 341 (1958).
74. *Nuclear Energy Engineer*, 12, № 119, 59 (1958).
75. *Atomkernenergie*, 3, № 7, 283 (1958).
76. *Atomwirtschaft*, 3, № 7, 294 (1958).
77. И. Киршенбаум, *Тяжелая вода*, ИЛ, Москва, 1953.
78. M. Perlman, J. Bigeleisen, N. Elliot, *J. Chem. Phys.*, 21, № 1, 70 (1953).
79. J. Bigeleisen, *Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation*, ed. Kistemaker, Amsterdam, 1958, стр. 121.
80. *Nuclear Energy Engineer*, 12, № 125, 354 (1958).

81. CJB Heavy Water Production, Genf. 1958.
82. Ind. Chemist., 34, № 404, 562 (1958).
83. Atomic World, 9, № 11, 382 (1958).
84. M. C. Reece, Chem. Process Engng., 40, № 1, 16 (1959).
85. P. A. Small, Trans. Faraday Soc., 33, 820 (1937).
86. J. Garaud, R. Amanrich, J. chim. phys., 56, 532 (1959).
87. H. F. Suess, Fiat Review of German Science, 30, 19 (1939—1946).
88. R. Haul, Denke, H. Ditrix, Angew. Chemie, 71, 30 (1959).
89. A. S. White, Industr. Chemist., 34, № 406, 671 (1958).
90. Atomic and Nuclear Energy, 8, № 11, 428 (1957).
91. D. F. Babcock, Доклад № 610, представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
92. Atomic Energy Newsletter, 17, № 2, 1 (1957).
93. Atomwirtschaft, 4, № 10, 455 (1959).
94. Nucleonics, 15, № 1, R 12 (1957).
95. Atomwirtschaft, 2, № 1, 30 (1957).
96. Atomic and Nuclear Energy, 8, № 2, 39 —1957».
97. Nuclear Power, 2, № 10, 40 —1957».
98. Nuclear Engng., 2, № 11, 81 (1957).
99. Washington Atomic Energy Report and the Atomic Energy Guideletter, 5, № 6, 4 (1959).
100. R. A. Labine, Chem. Engng., 66, № 20, 170 (1959).
101. W. Bebbington, V. Thayer, Chem. Engng Progr., 55, № 9, 63 (1959).
102. V. Thayer, Nucl. Power, 5, № 46, 108 (1960).
103. Atomwirtschaft, 3, № 1, 36 (1958).
104. Nucleonics, 15, № 8, 27 (1957).
105. Chemische Industrie, 10, № 11, 623 (1958).
106. Atomwirtschaft, 4, № 5, 224 (1959).
107. Atomic Energy Newsletter, 22, № 1, 1 (1959).
108. Atomwirtschaft, 2, № 4, 141 (1957).
109. Atomkernenergie, 4, № 6, 253 (1959).
110. Atomic Energy Newsletter, 21, N 8, 2 (1959).
111. Atompraxis, 5, № 6, 248 (1959).
112. Atomwirtschaft, 4, № 5, 222 (1959).
113. Atomic Energy Newsletter, 22, № 1, 1 (1959).
114. K. Schoenemann, Лекция в МХТИ им. Д. И. Менделеева, 19 мая 1958.
115. Atomkernenergie, 22, № 1, 1 (1959).
116. P. Gauthier, Energie Nucleaire, Suppl. Chimie et industrie, 76 № 4, 52 (1956).
117. T. Cathala, Chemical Engineering around the World, ed. E. L. Pierst, New York, 1958, стр. 139.
118. M. Siebker, Energie, 9, № 10, 367 (1957).
119. Atomwirtschaft, 2, № 11, 383 (1957).
120. Nuclear Energy Engineer, 13, № 128, 61 (1959).
121. Atomwirtschaft, 3, № 12, 517 (1958).
122. B. Eriksson, Chem. and Process Engng., 41, № 1, 5 (1960).
123. Т. М. Отеро, Доклад № 2336, представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
124. Nucleonics, 15, № 7, 26 (1957).
125. Atomkernenergie, 3, № 8/9, 363 (1958).
126. Atomwirtschaft, 3 № 7, 294 (1958).
127. Atomkernenergie, 4, № 5, 208 (1959).
128. H. Urey, Ам. пат. 2741543 (10.04.1956).
129. G. Hutchison, D. Gillies, Nucl. Sci. Abstr., 10, № 11, Suppl. 3462 (1956).
130. R. B. Weston, J. Bigeleisen, J. Chem. Phys., 20, № 9, 1400 (1952).
131. R. E. Weston, J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc., 76, 3074 (1954).
132. H. S. Taylor, Ам. пат., 2690381 (28.09.1954).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова