

УДК 544.582.2

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДЫ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
ДЕЙТЕРИЯ¹*Барышев М. Г.², Болотин С. Н.³, Фролов В. Ю.⁴, Джимаков С. С.⁵,
Пикула А. А.⁶, Долгов М. А.⁷, Шашков Д. И.⁸, Петриев И. С.⁹*

THE METHODS OF PRODUCTION OF DEUTERIUM DEPLETED WATER

Barishev M. G., Bolotin S. N., Frolov V. U., Dzhimak S. S., Pikula A. A., Dolgov M. A., Shashkov D. I.,
Petriev I. S.

The methods of manufacture of biologically active deuterium depleted water are considered. Now to manufacture of deuterium depleted water basically apply method of rectification (fractional distillation), that demands use of set of steps, that makes the method expensive. As alternative use of electrolysis method allowing to spend process in one stage is offered which at presence of the recuperation system allows in 4–6 times to lower energy expenses for reception of deuterium depleted water in comparison with rectification methods.

Keywords: deuterium depleted water, rectification, electrolysis, recuperation system, fuel cell, gas turbine, MHD generator.

Под легкой водой подразумевается вода, содержание дейтерия в которой снижено по отношению к природному уровню, а, точнее, к стандартной среднеокеанической воде (SMOW) [1]. в легкой воде изменяется скорость протекания химических реакций, сольватация ионов, их подвижность и т.д. Употребление легкой воды приводит к нормализации углеводного и липидного обмена, коррекции веса, выведению шлаков и токсинов из организма и т.д. Доказано [2, 3], что при употреблении такой воды повышается работоспособность, физическая активность, выносливость и сопротивляемость организма.

Легкая вода оказывает стимулирующее действие на живые системы, существенно повышает их активность, жизнестойкость к различным негативным факторам, репродуктивную деятельность, улучшает и ускоряет обмен веществ. Для сельскохозяйственных культур действие легкой воды проявляется в повышении всхожести и урожайности, для человека — в оздоровительном эффекте.

Основное действие, оказываемое легкой питьевой водой на организм — постепенное снижение содержания дейтерия в жидкостях тела за счёт реакций изотопного обмена. Исследованием биологического действия

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (11-04-96523-р_юг_ц), государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (7.369.2011).

²Барышев Михаил Геннадьевич, д-р биол. наук, профессор кафедры радиофизики и нанотехнологий Кубанского государственного университета; e-mail: science-pro@kubsu.ru.

³Болотин Сергей Николаевич, канд. хим. наук, доцент кафедры геоэкологии и природопользования Кубанского государственного университета; e-mail: bolotka@list.ru.

⁴Фролов Владимир Юрьевич, канд. хим. наук, доцент кафедры общей, неорганической химии и ИВТ в химии Кубанского государственного университета; e-mail: frolov@chem.kubsu.ru.

⁵Джимаков Степан Сергеевич, канд. биол. наук, доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий Кубанского государственного университета; e-mail: jimack@mail.ru.

⁶Пикула Антонина Александровна, аспирант кафедры общей, неорганической химии и ИВТ в химии Кубанского государственного университета; e-mail: tonja_85@mail.ru.

⁷Долгов Михаил Алексеевич, аспирант кафедры радиофизики и нанотехнологий Кубанского государственного университета; e-mail: meshanja@mail.ru.

⁸Шашков Денис Игоревич, аспирант кафедры радиофизики и нанотехнологий Кубанского государственного университета; e-mail: shinx88@mail.ru.

⁹Петриев Илья Сергеевич, аспирант кафедры радиофизики и нанотехнологий Кубанского государственного университета; e-mail: petriev_iliya@mail.ru.

воды с пониженным содержанием дейтерия занимается коллектив в Институте медико-биологических проблем РАН. Ими доказано, что вода с пониженным содержанием дейтерия обладает стимулирующим действием на репродуктивную функцию организма и не оказывает токсического действия на организм лабораторных животных: длительное употребление воды с пониженным содержанием дейтерия приводит к снижению степени тяжести лучевых повреждений, обусловленных действием гамма-излучения в низких дозах в условиях ежедневного воздействия [4].

Также установлено, что употребление воды с пониженным содержанием дейтерия относительно природного уровня приводит к снижению концентрации этого элемента в плазме крови, эритроцитах и гомогенате сердца лабораторных животных [5, 6]. Такие изменения в свою очередь, ведут к уменьшению прооксидантной нагрузки в организме и восстановлению баланса прооксидантно-антиоксидантной системы, что в дальнейшем сопровождается повышением иммунитета у лабораторных животных.

Целью данной работы является обзор методов получения биологически активной легкой воды, их влияние на ее свойства.

Методы разделения изотопов основаны на различиях в свойствах изотопов и их соединений, связанных с различием масс их атомов (изотопные эффекты) [7]. Для большинства элементов относительная разность масс изотопов весьма мала, малы и изотопные эффекты, что и определяет сложность задачи.

Во всякой разделительной установке исходная смесь делится не менее чем на две фракции, одна из которых обогащается концентрируемым изотопом за счет других. Эффективность работы разделительной установки определяется её производительностью G и коэффициентом разделения α .

Основные производители лёгкой воды в настоящее время применяют метод ректификации (дистилляция, фракционная перегонка), который основан на различии в равновесном составе жидкой и газообразных фаз. Дистилляция использует различие в скорости испарения различных по массе изотопов, которая зависит от массы атома — чем она меньше, тем выше скорость.

Эффект разделения умножается в ректификационных колоннах благодаря противотоку фаз. Поскольку, как правило, изотопы имеют различные давления насыщенного пара, (p_1 и p_2) и различные температуры кипения,

то возможно разделение изотопов путём фракционной перегонки, для чего используют фракционирующие колонны с большим числом ступеней разделения; α зависит от отношения p_1/p_2 и его значение уменьшается с ростом молекулярной массы и температуры. Поэтому процесс наиболее эффективен при низких температурах [7].

Для обычной воды при нормальных условиях температура кипения равна $100,0^\circ\text{C}$, для тяжёлой она составляет $101,4^\circ\text{C}$ [8]. Недостатком данного метода является низкий коэффициент разделения, обусловленный сложностью поддержания равномерной температуры кипения. Для достижения существенного снижения содержания дейтерия требуется множество ступеней, использование ректификационных колонн, что делает метод дорогостоящим.

В [9] описана установка для получения легкой воды (рис. 1), состоящая из узла приготовления водяного пара из исходной воды с концентрацией $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ 1, узла подачи водяного пара в ректификационную колонну 2, узла взаимодействия пар-жидкость (ректификационная колонна) 3 с контактным устройством внутри 4, узла конденсации водяного пара с концентрацией. Ректификационная колонна представляет собой узел взаимодействия пар-жидкость между нисходящим потоком жидкости и восходящим потоком пара на поверхности расположенного внутри контактного устройства, при направлении основного потока жидкости и основного потока пара вдоль оси колонны. Установка позволяет получить в промышленных масштабах легкую воду с содержанием $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ не менее 997,13 г/кг и суммарным содержанием $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, $^1\text{HD}^{16}\text{O}$, $^1\text{HD}^{17}\text{O}$, $^1\text{HD}^{18}\text{O}$, D_2^{16}O , D_2^{17}O , D_2^{18}O не более 2,87 г/кг от общего количества H_2O .

Для получения легкой воды также предлагается использовать мембраны [10]. Установка представлена на рис. 2. и состоит из отдельной емкости 1 для хранения исходной воды, насоса 2 для подачи исходной воды в фильтровальный элемент 3, продуктовой емкости 7 и регулятора потока 6 в виде ламинарного сопротивления. В корпусе фильтровального элемента 3 поток воды, пропускают вдоль оси мембраны 4. Под действием давления от насоса часть воды объемом проходит через мембрану 4 и в виде легкой высокоочищенной воды $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ направляется в емкость 7. Второй поток воды движется вдоль мембраны 4, омывая и регенерируя ее, затем поступает на слив 5 в виде отработанной воды,

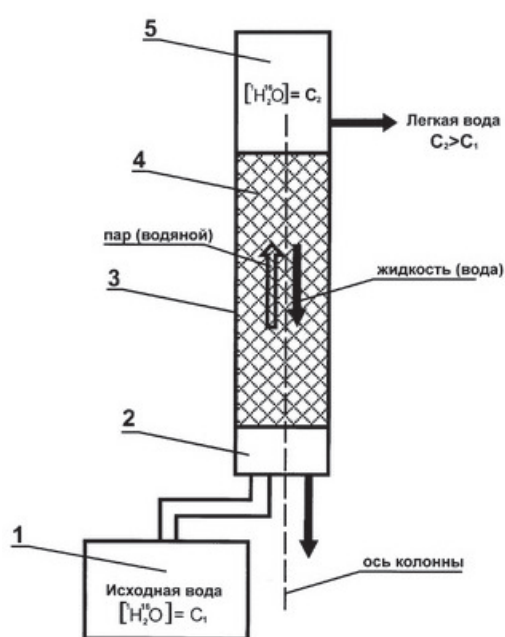


Рис. 1. Установка для получения легкой воды в ректификационной колонне [9]

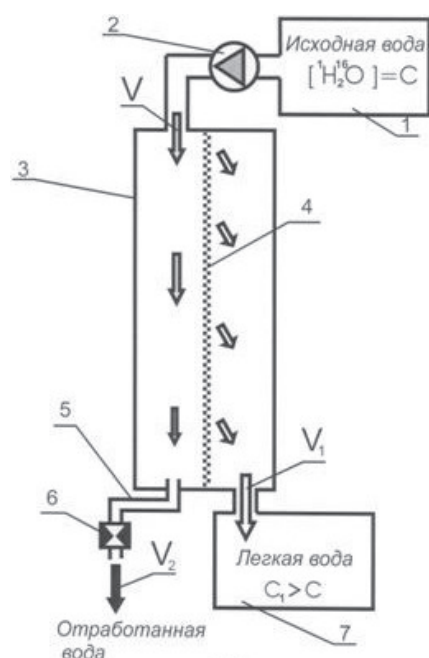


Рис. 2. Установка для получения легкой воды с помощью мембраны [10]

проходя через регулятор соотношения потоков 6. Объем легкой воды составляет от 0,05 до 0,8 от общего объема исходной воды. Содержание молекул ${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$ в полученной воде составляет не менее 99,734 % от общего количества, концентрация ${}^{17}\text{O}$ в полученной легкой воде составляет не более 372 *ppm*, а концентрация ${}^{18}\text{O}$ в полученной легкой воде составляет не более 1960 *ppm*.

Метод кристаллизации позволяет уменьшить содержание дейтерия не ниже 136 *ppm*, поэтому такая вода не может применяться в медицинских целях. Метод можно применять для последующих стадий обогащения разделенных фракций: в [11] предложен способ разделения изотопов водорода в четырех насадочных колоннах криогенной ректификации и четырех блоках гомомолекулярного изотопного обмена. Переработке подвергают два сырьевых потока, первый из которых содержит от 0,80 до 0,99 ат. долей протия и от 0,01 до 0,20 ат. долей трития, а второй сырьевой поток содержит от 0,01 до 0,03 ат. долей протия, от 0,64 до 0,72 ат. долей дейтерия и от 0,25 до 0,35 ат. долей трития. В качестве продуктов получают протий с изотопной чистотой 0,99999 ат. долей, дейтерий с изотопной чистотой 0,9999 ат. долей и тритий с изотопной чистотой 0,9999 ат. долей.

Известно множество других способов, которые могут использоваться для разделения изотопов водорода [7], однако большинство

из них имеют очень низкий коэффициент разделения: 1,01–1,1, остальные слишком дороги в создании и эксплуатации. Таким образом, существует необходимость в разработке более дешёвого и эффективного способа получения лёгкой воды.

Авторами разработан способ получения воды, обеднённой тяжёлыми изотопами водорода и кислорода, основанный на различии окислительно-восстановительных потенциалов и кинетических характеристик процесса восстановления водорода из лёгкой и тяжёлой воды [12–17]. Электрохимический способ применялся ранее для обратного процесса — получения тяжёлой воды, используемой в ядерной энергетике.

Разделение происходит следующим образом. Производится электролиз воды, при котором разложению подвергаются в основном молекулы, содержащие протий, по причине меньшей энергии ковалентной связи. Далее идёт синтез воды из смеси кислорода и водорода, обогащённого протием. Для увеличения коэффициента разделения и уменьшения перенапряжения водорода электроды изготовлены из никеля. Установка позволяет получить продукт с любой заданной степенью обеднения, вплоть до очень низкого содержания дейтерия — 10 *ppm* (миллионных долей).

Способ реализован с помощью различных конструкций линии по получению лег-

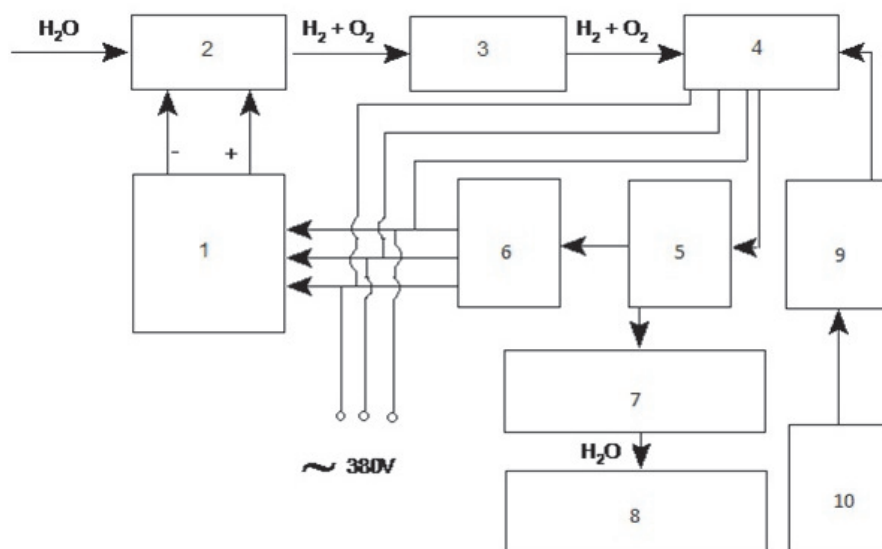


Рис. 3. Схема линии для получения легкой воды с использованием МГД-генератора, генератора-охладителя и газовой турбины [16]

кой воды [12–17], позволяющих вернуть в производственный цикл большую долю энергии, потраченной в процессе электролиза, что приводит к существенному уменьшению энергозатрат и, как следствие, к снижению себестоимости конечного продукта.

Для рекуперации энергии могут использоваться:

- топливный водород-кислородный элемент [12, 13]. Линия снабжена разделителем газовой смеси, содержащим мембрану из палладийсодержащего сплава, преобразователь электролизных газов в воду выполнен в виде низкотемпературного водород-кислородного топливного элемента с ионообменными мембранами.

- газовая турбина [14, 15]. Преобразователь электролизных газов выполнен в виде газовой высокотемпературной турбины, вал которой механически связан с валом генератора, подающего ток на блок питания;

- магнитогиродинамический (МГД) генератор (МГД) [16]. Газовая смесь, содержащая пары воды и ионы натрия подается в магнитогиродинамический генератор, где, сгорая, разогревается до 2700–3000° С. Образовавшаяся плазма проходит в поперечном магнитном поле МГД-генератора, и сила Лоренца [18] разделяет её на положительный и отрицательный потоки, которые попадают на соответствующие электроды, а произведенная электроэнергия направляется в электролизёр;

- термоэлектрический генератор [17]. Представляет собой герметичную металлическую ёмкость прямоугольной формы, внутри которой расположены встречно направленные перегородки, смещённые друг относительно друга таким образом, чтобы максимально увеличить путь прохождения газа. На поверхность блока прикрепляются термоэлектрические модули, преобразующие часть тепловой энергии в электрическую на основе эффекта Зеебека [19];

- линия, одновременно использующая МГД-генератор, термоэлектрический генератор-охладитель и низкотемпературную турбину [17], представлена на рис. 3. Переменный ток внешней электрической сети преобразуется блоком питания 1, поступает на электролизер 2, куда подается и дистиллированная вода. Образовавшаяся смесь кислорода и обедненного дейтерием водорода для предотвращения обратного изотопного обмена водорода с парами воды поступает по газовому трубопроводу в осушитель 3, где осушается регенерируемым водопоглощающим веществом. Далее осушенная газовая смесь поступает в МГД генератор 4 через форсунку-распылитель 9, подсасывая солевой раствор с необходимым для получения питьевой воды солевым составом из емкости 10, где, сгорая, разогревается до 2800–3000° С. Образующаяся плазма, проходя в магнитном поле, производит электроэнергию, при этом температура снижается до 1000–1500° С. После этого водяной пар по-

ступает в генератор-охладитель 5, в котором газ проходит по змеевику с прикрепленными к нему термоэлементами, далее газ направляется в низкотемпературную турбину 6, где пар остывает и преобразует часть своей внутренней энергии в кинетическую энергию вращения вала турбины 6 и далее — вала генератора 7, производя электроэнергию, также направляемую на вход блока питания 1. Пары воды после турбины 6 направляются в конденсатор 8, а затем поступают в сборник 9.

Таким образом, использование электролитического способа с блоком рекуперации позволяет в 4–6 раз снизить энергозатраты на получение лёгкой воды по сравнению с применяемыми в настоящее время ректификационными методами. Отсюда можно сделать вывод, что в ближайшее время данный метод станет одним из основных способов получения лёгкой воды.

Литература

1. *Confianti R.* Standards for stable isotope measurements in natural compounds // *Nature*. 1978. No. 271. P. 534–536.
2. *Лобышев В. Н., Калинин Л. П.* Изотопные эффекты D₂O в биологических системах. М.: Наука, 1978. 216 с.
3. *Somlyai G.* Naturally occurring deuterium is essential for the normal growth rate of cells // *FEBS Letters*. 1993. Vol. 317. No. 1, 2. P. 1–4.
4. *Раков Д. В.* Влияние воды с пониженным содержанием тяжелого стабильного изотопа водорода дейтерия и кислорода ¹⁸O на развитие лучевых повреждений при гамма-облучении в низкой дозе // *Радиационная биология. Радиозкология*. 2006. Т. 46. № 4. С. 475–479.
5. *Барышев М. Г., Джимаков С. С., Болотин С. Н., Кашаев Д. В., Федосов С. Р., Фролов В. Ю., Малышко В. В., Власов Р. В.* ЯМР и ЭПР исследование влияния воды с пониженным содержанием дейтерия на показатели прооксидантно-антиоксидантной системы у лабораторных животных // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2011. № 3. С. 16–20.
6. *Барышев М. Г., Басов А. А., Болотин С. Н., Джимаков С. С., Федосов С. Р., Фролов В. Ю., Кашаев Д. В., Лысак Д. А., Шашков Д. И., Тимаков А. А.* Оценка антирадикальной активности воды с модифицированным изотопным составом с помощью ЯМР, ЭПР и масс-спектрологии // *Известия РАН. Серия Физическая*. Т. 76. № 12. С. 1507–1510.
7. *Бекман И. Н.* Радиохимия. Разделение изотопов. М.: МГУ, 2006. 568 с.
8. *Краткий справочник по химии* / Под ред. О. Д. Куриленко. Киев: Наукова думка, 1974. 992 с.
9. Пат. 2295493 РФ. Способ и установка для производства лёгкой воды / С. П. Соловьев.
10. Пат. 2390491 РФ. Способ и установка для производства лёгкой воды / С. П. Соловьев.
11. Пат. 2201283 РФ. Способ разделения изотопов водорода / В. Н. Асновский, С. В. Баранов, С. П. Глазков, А. В. Жарков, М. Г. Кожанов, З. Г. Каграманов, А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков.
12. Пат. 101648 РФ. Линия по получению биологически активной воды с пониженным содержанием дейтерия / В. Ю. Фролов, М. Г. Барышев, Л. В. Ломакина, С. С. Джимаков.
13. Пат. 2438766 РФ. Способ получения биологически активной питьевой воды с пониженным содержанием дейтерия / В. Ю. Фролов, М. Г. Барышев, Л. В. Ломакина, С. С. Джимаков.
14. Пат. 97994 РФ. Линия по получению биологически активной воды с пониженным содержанием дейтерия / В. Ю. Фролов, С. С. Джимаков.
15. Пат. 2438765 РФ. Способ получения биологически активной питьевой воды с пониженным содержанием дейтерия / В. Ю. Фролов, М. Г. Барышев, С. Н. Болотин, С. С. Джимаков.
16. Пат. 106559 РФ. Линия по получению биологически активной воды с пониженным содержанием дейтерия / В. Ю. Фролов, М. Г. Барышев, С. Н. Болотин, С. С. Джимаков.
17. Пат. 113977 РФ. Линия по получению биологически активной питьевой воды с модифицированным изотопным составом / М. Г. Барышев, С. С. Джимаков, М. А. Долгов, Л. В. Ломакина, В. Ю. Фролов.
18. *Лорентц Г. А.* Теории и модели эфира. М.-Л.: ОНТИ, 1936. 68 с.
19. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики. Электричество. Т. 3. М.: Наука, 1977. 704 с.

Ключевые слова: вода с пониженным содержанием дейтерия, ректификация, электролиз, схемы рекуперации, топливный элемент, газовая турбина, МГД-генератор.

Статья поступила 3 декабря 2012 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Барышев М. Г., Болотин С. Н., Фролов В. Ю., Джимаков С. С., Пикула А. А., Долгов М. А., Шашков Д. И., Петриев И. С., 2013