

О ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ С ПАЛЛАДИЕВЫМ КАТОДОМ

В.Л.Шановалов

Проведен калориметрический эксперимент, в котором тяжелая и обычная вода подвергались электролизу в замкнутой системе с регенерацией. Дополнительного тепловыделения при электролизе тяжелой воды не обнаружено.

В конце марта – начале апреля этого года появились многочисленные сообщения о наблюдении низкотемпературного термоядерного синтеза при электролизе тяжелой воды с палладиевым катодом. В некоторых из них указывалось на значительное дополнительное тепловыделение (сверх затраченной электрической энергии) при таком процессе.

С целью попытаться зарегистрировать это тепловыделение был проведен калориметрический эксперимент по электролизу тяжелой воды в замкнутой системе с постоянным составом (образующиеся газы вновь превращались в исходную воду за счет каталитической реакции на нагретой платиновой проволоке). В этих условиях запасаения энергии в продуктах электролиза не происходит, и подводимая электрическая энергия полностью превращается в тепло. При наличии дополнительного тепловыделения, выделяющаяся тепловая мощность должна превышать подводимую электрическую. Для того, чтобы исключить источники ошибок, связанные с различными условиями измерений, тепловой эквивалент подводимой электрической мощности определялся в полностью идентичном эксперименте, но с использованием обычной воды, где дополнительного тепловыделения по допущению нет.

В результате такой постановки исследований наличие дополнительного тепловыделения, превышающего экспериментальную ошибку должно проявиться в значимом различии результатов, полученных с тяжелой и обычной водой.

В экспериментах использовалась тяжелая вода с содержанием дейтерия 98% и бидистиллированная обычная вода, к которым для повышения электропроводности добавлялся соответственно дейтерированный и обычный гидроксид лития, не подвергающийся изменениям при электролизе.

Катод представлял собой вертикально расположенную тонкостенную палладиевую трубку ($D \approx 6$, $h \approx 8$, $d \approx 0,1$ мм). Анод в виде незамкнутого цилиндра из платиновой фольги охватывал катод снаружи, межэлектродное расстояние составляло 3–4 мм. Платиновая проволока для регенерации воды ($D = 0,05$, $l = 60$ мм) была свернута в спираль и располагалась на высоте 15–20 мм над поверхностью раствора, который полностью покрывал электроды.

Реактором служил стеклянный стакан, герметично закрытый резиновой пробкой, на которой крепились электроды и спираль. Через пробку была пропущена тонкостенная трубка из нержавеющей стали, служившая для крепления реактора и контроля давления в нем. В реакторе помещалось $18 \pm 0,2 \text{ см}^3$ воды с добавкой гидроксида лития ($0,8 \text{ моль/дм}^3$).

В качестве квазиadiaбатического калориметра был использован стеклянный посеребренный дьюар емкостью около 2 дм^3 , снабженный полугерметичной теплоизолирующей крышкой из пенополистирола. Калориметр частично заполнялся водой, в воду погружался реактор, датчик температуры и мешалка в виде крыльчатки ($D = 25 \text{ мм}$). Мешалка вращалась шаговым двигателем с постоянной ($\pm 1\%$) скоростью около 500 об/мин , ее тепловыделение не превышало 200 мВт . Трубка, выходящая из реактора проходила через крышку калориметра и заканчивалась эластичным резиновым баллончиком, демонстрирующим изменения давления в реакторе. Внутри трубки для предотвращения конвективных потоков помещалась вата.

Датчиком температуры служил кремниевый диод, помещенный в кожух из тонкостенной никелевой трубки и залитый толуолом. Через диод пропускался ток 1 мА , падение напряжения на нем преобразовывалось специальной схемой в аналоговый сигнал 50 мВ/К . Этот сигнал с помощью двух компараторов управлял триггерной схемой, которая запускала и останавливала электронный таймер с точностью отсчета $\pm 1 \text{ с}$. Опорные уровни компараторов были выбраны так, что запуск компаратора происходил, когда температура в калориметре достигала $293,2 \text{ К}$, а остановка при $303,2 \text{ К}$ (воспроизводимость температурного интервала $\Delta T = 10 \text{ К}$ лучше $0,1\%$).

Питание электролизера осуществлялось от специального источника постоянного тока, обеспечивающего постоянную выходную мощность при изменениях тока нагрузки, подключенного к калориметру по четырехпроводной схеме для исключения мощности, выделяющейся в подводящих проводах и зависящей от тока нагрузки. Он был построен на базе ПИ регулятора; сигнал, пропорциональный мощности формировался из сигналов напряжения и тока с помощью аналогового перемножителя. По данным проверки на эквивалентах нагрузки, обеспечивалась стабильность выходной мощности (10 Вт) не хуже $0,02\%$ в рабочем диапазоне токов $1,5\text{--}2,0 \text{ А}$.

Эксперименты на описанной установке проводились в течение 10 дней сериями по 2–5 без смены раствора в реакторе. Опыты с тяжелой и обычной водой чередовались случайным образом. При их проведении окружающая температура находилась в интервале $293,7\text{--}295,7 \text{ К}$ (экспериментальная оценка степени адиабатичности калориметра показала, что изменение окружающей температуры на 1 К вносит ошибку $0,2\%$ в результат опыта). Перед измерением в калориметр заливалась вода при температуре $290\text{--}292 \text{ К}$ в количестве 1000 см^3 (воспроизводимость $0,05\%$), затем включалась мешалка и ток через электроды. Платиновая спираль сначала подключалась параллельно электродам, затем через 2–3 мин отключалась и поддерживалась в нагретом состоянии (около 1000 К) за счет тепла каталитической реакции. За 3–5 мин в калориметре устанавливался квазистационарный режим, далее при достижении контрольных температур автоматически запускался и останавливался таймер. Результатом опыта являлось показание таймера Δt , служащее мерой тепловой мощности, выделяющейся в калориметре $\Delta t = c\Delta T/P$ (c – теплоемкость калориметра). Давление в реакторе в течение опыта заметно не возрастало, т.е. продукты электролиза не накапливались.

Было проведено 7 измерений с тяжелой и 10 с обычной водой; относительная среднеквадратичная ошибка отдельного измерения была менее $0,2\%$. Поскольку теплоемкость калориметра с образцами тяжелой и обычной воды несколько различалась из-за различной теплоемкости самих образцов, была рассчитана соответствующая поправка $\Delta\Delta t \approx 9 \text{ с}$ (при расчете использовались табличные значения теплоемкости ¹ и плотности ² тяжелой и обычной воды). С учетом этой поправки средние значения для обычной и тяжелой воды составляют соответственно $\Delta t_0 = 4528 \text{ с}$ и $\Delta t_T = 4530 \text{ с}$. Неусредненные данные были использованы для провер-

ки гипотезы об отсутствии дополнительного тепловыделения при электролизе тяжелой воды. С учетом способа постановки эксперимента эта гипотеза является эквивалентной гипотезе о принадлежности выборок $\Delta t_{0,1} \dots \Delta t_{0,10}$ и $\Delta t_{T,1} \dots \Delta t_{T,7}$ к одной генеральной совокупности. Последняя гипотеза была проверена с помощью критерия Уилкоксона ³, который не требует использования каких-либо предположений о характере функции распределения. Проверка показала, что гипотеза не противоречит экспериментальным данным.

Таким образом, в использованных условиях и с учетом достигнутой точности, дополнительного тепловыделения при электролизе тяжелой воды с палладиевым катодом не обнаружено.

Литература

1. Справочник. Таблицы физических величин. Под. ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976, с. 144.
2. Ефимов А.И. и др. Справочник. Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983, с. 109.
3. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. М.: Наука, 1981, с. 607.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21 июня 1989 г.