

УДК 66.087.97:66.081.6

Зубко О. В., Пушкарьов О. В., Долін В. В.(мол.), Розко А. М.

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

ЕЛЕКТРОДІАЛІТИЧНЕ ФРАКЦІОНУВАННЯ ТРИТІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІМЕРНИХ І КОМПОЗИТНИХ МЕМБРАН

У двокамерній електродіалітичній установці з використанням гомогенних полімерних катіонообмінних та комбінованих мінерально-целюлозних мембран досліджено фракціонування $^3\text{H}/\text{H}$ у водному розчині. Встановлено, що на ефективність розділення ізотопів впливає не лише тип мембран, але й кислотно-лужний режим електролізу в камерах електродіалізатора.

Вступ

Завдяки своїм унікальним хімічним та радіологічним характеристикам тритій привертає до себе увагу багатьох вчених і дослідників. Тритій є радіоактивним ізотопом водню, частка якого в навколишньому середовищі становить $1 \cdot 10^{-15}$ %. Біля 99% цього ізотопу знаходиться у формі НТО [1, 2]. Утворення та накопичення тритію в природі обумовлено як природними, так і техногенними процесами.

Відомо, що важкі ізотопи водню утворюють міцніший ковалентний зв'язок з киснем в порівнянні з протієм [3, 4]. Тому ймовірний процес дисоціації молекул води, які містять змішані ізотопи водню, йде переважно за схемами:



При дисоціації води протон, «втрачений» молекулою води, приєднується до іншої молекули, утворюючи іон гідроксонію H_3O^+ тобто реакція дисоціації води відбувається наступним чином:



Іон гідроксонію у свою чергу може об'єднуватися з іншими молекулами води, утворюючи гідратовані (малорухливі) іони типу H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , H_9O_4^+ , ... Відповідно до теорії прототропної «аномальної» провідності [5], іони H_3O^+ і OH^- значно рухливіші від інших однозарядних іонів завдяки здатності протону «перескакувати» з однієї молекули на іншу (рис. 1, 2). Аномальна рухливість іонів H_3O^+ і OH^- у рідкій фазі води є також наслідком наявності водневих зв'язків між молекулами. Ці зв'язки сприяють швидкому перенесенню протонів. При цьому один з протонів іона H_3O^+ може переміщатися уздовж водневого зв'язку стрибками в той час, як рухливість іона H_3O^+ у воді значно менша, тому що система водневих зв'язків у рідкій фазі недосконала [6] (рис. 1).

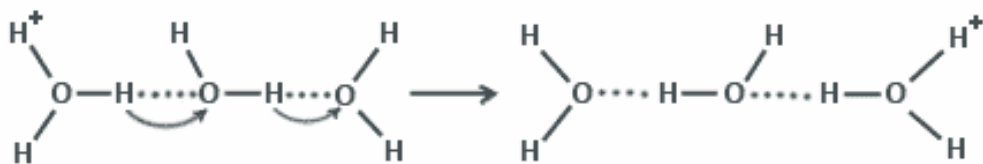


Рис. 1. Переміщення протона уздовж водневого зв'язку для іона H_3O^+ .

Схожим чином протон може рухатися уздовж водневого зв'язку між молекулами води, взаємодіючи з іоном OH^- (рис. 2).



Рис. 2. Переміщення протону уздовж водневого зв'язку для іона OH^- .

Обидва процеси викликають міграцію електричного заряду, а за наявності прикладеного поля приводять до появи електричного струму.

При заміні протію на дейтерій в сполуках з OH^- -групою енергія розриву водневих зв'язків збільшується приблизно на 100 кал/моль [3]. У випадку з тритієм завдяки ізотопному ефекту слід очікувати ще більш міцного ковалентного полярного зв'язку $\text{O}-\text{T}$. Проте наразі існує вкрай мало літературних даних, що описують поведінку ізотопів водню у водних розчинах електролітів.

Дослідження ізотопних ефектів у процесах перенесення протону, виконані Р. Беллом [4], свідчать, що H_2O , D_2O і T_2O мають співставні іонні добутки, а параметри фракціонування ізотопів водню при 25°C становлять відповідно: $K^{\text{H}}/K^{\text{D}}=7,47$ і $K^{\text{H}}/K^{\text{T}}=16,4$ (мольних одиниць). Це дозволяє розглядати процеси, що сприяють іонній дисоціації води, як найбільш перспективні для фракціонування і концентрування ізотопів водню.

Для розділення зазначених ізотопів найпоширенішими технологічними методами є екстракція, іонний обмін і електрохімічне фракціонування (електроліз, електродіаліз) [2, 7]. При цьому важливе значення має тип мембрани, яка розділяє анодний і катодний простір електрохімічної комірки, заряд поверхні і розмір пор, що обумовлюють іонну проникність, та селективність мембрани. Під впливом прикладеного електричного поля утворені іони H^+ і HO^- переміщуються до відповідних електродів з наступним їх концентруванням в анодному і катодному просторі електродіалізатора [8–10]. Очікується, що в процесі електродіалізу може здійснюватися фракціонування ізотопів водню за рахунок прикладеного електричного поля.

Умови, за яких може відбуватися міграція і фракціонування ізотопів водню, досліджено в модельних експериментах, що дозволяють оцінити ефективність іонного обміну та протон-провідних мембранних методів розділення.

Об'єкти і методи досліджень

З метою встановлення найбільш селективних щодо тритію катіонних мембран проведено експерименти з використанням циліндричної фторопластової двокамерної електродіалізної комірки діаметром 53 мм та об'ємом 22 см^3 (рис. 3). При проведенні досліджень використані полімерні сульфонові ($-\text{SO}_3\text{H}$) мембрани з діаметром пор 50 нм, а також целюлозні мембрани, імпрегновані каолінітом, монтморилонітом (бентонітом) та палигорськітом (таблиця). Використання диспергованої целюлози дозволило отримати композитні матеріали з високим вмістом глинистих мінералів і такою структурою, яка дозволяла уникнути звичайного для монтморилоніту розбухання, що забезпечувало необхідну і достатню для умов експерименту фільтраційну здатність мембран.

Для створення композитних мембран подрібнені волокнисті матеріали змішували з мінеральними компонентами в співвідношеннях 80 : 20 (D-20, D-22) та 50 : 50 (D-21, D-23). Суміш після ретельного перемішування диспергували в розрахованій кількості води та каландували на паперовій машині. Одержаний матеріал висушували до повітряно-сухого стану у вигляді тонких однорідних листків товщиною 0,1 – 0,2 мм. Таким чином отримували композитні мембрани з рівномірно розподіленим мінеральним компонентом між целюлозними волокнами.

Для створення необхідної електропровідності електроліту до вихідної тритієвої води додавали безводні солі піросульфату, сульфату та карбонату натрію, які при взаємодії з водою надають розчину кислу, нейтральну та лужну реакцію. Загальна концентрація мінеральних солей електроліту становила 0,5 %. Електродіаліз проводили протягом 60

хвилин, при цьому між електродами підтримували напругу – 3,5 В і струм – 0,015 А. Під час проведення електрохімічного фракціонування використовували платинові електроди-дротинки, відстань між якими складала 2 см.

Таблиця. Розподіл тритію між католітом і анолітом в експериментальних системах

Система	Тип мембрани	Електроліт-буфер*	Активність Бк/л		Різниця Δ Бк
			Католіт	Аноліт	
D-9	Полістирол (-SO ₃ H)	Na ₂ SO ₄ (Н)	3392	3453	61
D-10	Полівініліденфторид(-SO ₃ H)	Na ₂ SO ₄ (Н)	3392	3763	371
D-11	Полісульфон (-SO ₃ H)	Na ₂ SO ₄ (Н)	3423	3685	262
D-13	Полівініліденфторид(-SO ₃ H)	Na ₂ S ₂ O ₇ (К)	3283	3268	-15
D-14	Полістирол (-SO ₃ H)	Na ₂ S ₂ O ₇ (К)	3160	3268	108
D-16	Полістирол (-SO ₃ H)	Na ₂ CO ₃ (Л)	3160	3345	185
D-17	Полісульфон (-SO ₃ H)	Na ₂ CO ₃ (Л)	3314	3268	-46
D-18	Поліамідна	Na ₂ SO ₄ (Н)	2650	3407	757
D-19	Целюлоза (без наповнювача)	Na ₂ SO ₄ (Н)	3222	3144	-78
D-20	Целюлоза, імпрегнована бентонітом (Б-80%)**	Na ₂ SO ₄ (Н)	3283	3299	16
D-21	Целюлоза, імпрегнована бентонітом (Б-50%)**	Na ₂ SO ₄ (Н)	3083	3361	278
D-22	Целюлоза імпрегнована каолінітом (К-80%)**	Na ₂ SO ₄ (Н)	3392	3546	154
D-23	Целюлоза, імпрегнована палигорськітом (П-50%)**	Na ₂ SO ₄ (Н)	3453	3531	78

Примітка: *– кислотно-лужний стан електроліту: (Н) – нейтральний, (К) – кислотний, (Л) – лужний; ** – відсоток глинистого мінералу в композитній мембрані.

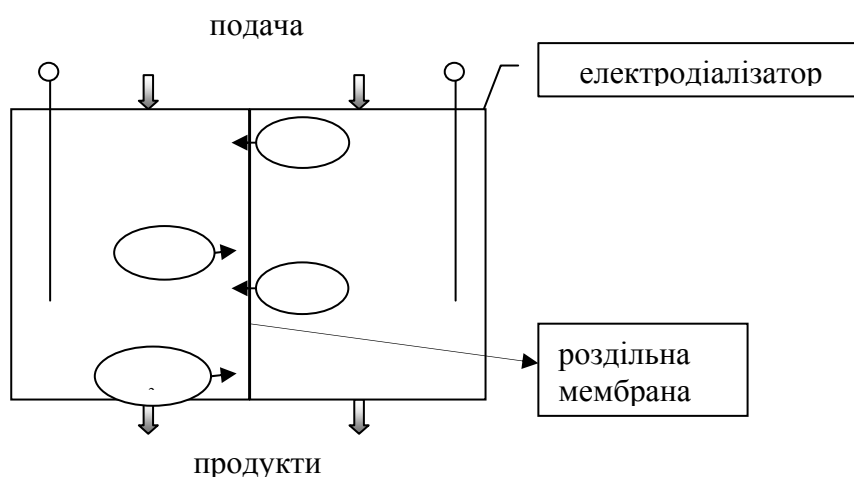


Рис. 3. Схема двокамерного електродіалізатора з однією мембраною.

Після проведення електродіалізу проби аноліту і католіту профільтрували та після очищення від органічних домішок (окиснення внесенням до розчину K₂Cr₂O₇) і дистиляції змішували зі сцинтилятором Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вміст тритію в підготовлених таким чином емульсіях визначався за допомогою лабораторного рідинного сцинтиляційного β-спектрометра Triumph, розробленого в Інституті геохімії навколишнього

середовища НАН України [11], з вибірковими контрольними вимірами вмісту тритію на рідинному сцинтиляційному β -спектрометрі Quantulus 1220 (LKW Wallac).

Отримані результати та їх обговорення

В результаті виконаних експериментів було встановлено, що фракціонування ізотопів водню залежить від комбінованого впливу двох досліджених факторів – від типу мембрани та типу електроліту, але з переважним накопиченням тритію в анолітній фракції (рис. 4).

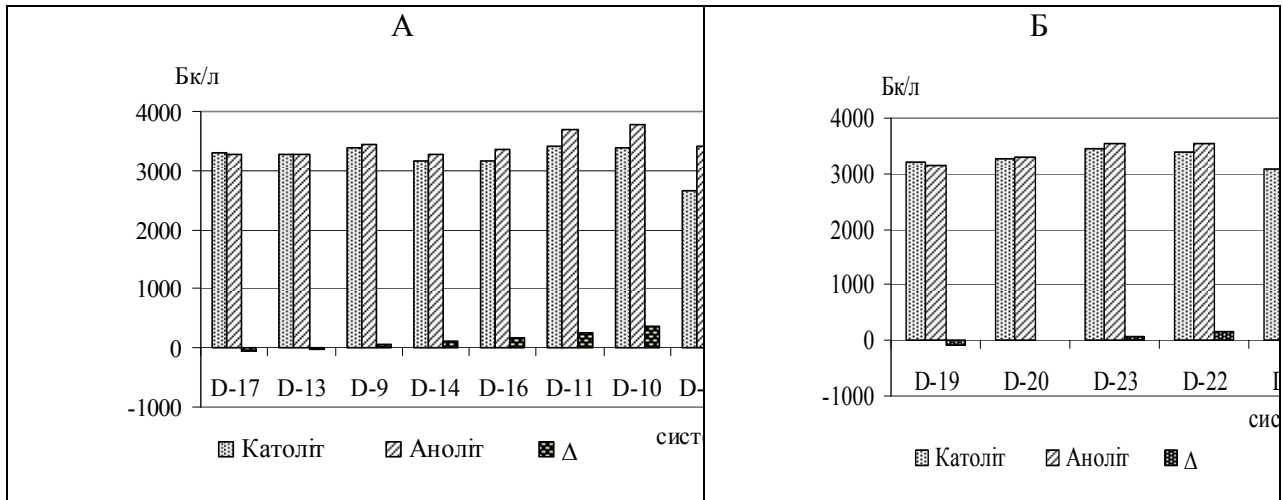


Рис. 4. Розподіл тритію між фракціями електродіалізату в системах з полімерними катіонообмінними (А) та комбінованими мінерально-целюлозними (Б) мембранами.

Максимального фракціонування $^3\text{H}/^1\text{H}$ досягнуто в системі з поліамідною мембраною D-18, де відносна різниця концентрацій тритію між анолітною і католітною фракціями становить 25 %. Згідно вище викладеним теоретичним уявленням, це може бути обумовлено більш швидким перенесенням протонів, тобто протію, та порівняно повільнішим перенесенням тритонів за схемами, наведеними на рис. 1 і 2. Можливим механізмом, який обумовлює такий ізотопний ефект, є те, що поліаміди мають значну кількість протон-обмінних $[-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-]_n$ груп та водневих зв'язків (рис. 5).

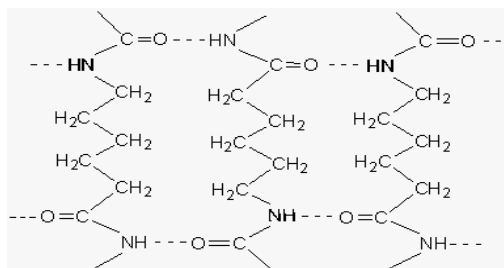


Рис. 5. Структурна будова поліамідної мембрани.

Значний рівень ізотопного розділення також спостерігався в експериментах з використанням нейтрального електроліту Na_2SO_4 та полісульфонової і полівініліденфторидної катіонообмінних мембран (системи D-10 і D-11), що містять поверхневі $-\text{SO}_3\text{H}$ групи (рис. 4).

Вплив типу кислотно-лужного режиму в електроліті на процес фракціонування ізотопів водню визначено на серії систем з полістирольно-сульфонатними мембранами (системи D-9, D-14 і D-16), де рівень рН становив відповідно 7–8, 2–3 та 10–11. Більш ефективно ізотопне фракціонування на такому типі мембран, за отриманими даними,

відбувається в лужному середовищі, дещо менше – у кислому і найслабкіше – у нейтральному (таблиця, рис. 4).

В системах з полісульфоною мембраною важливим фактором також виявився кислотно-лужний режим електроліту. Так, за наявності в електродіалізаторі розчину сульфату натрію, тобто при нейтральних значеннях рН (система D-11), зафіксовано типове для використаних експериментальних систем збагачення тритієм аноліту, в той час як у системі D-17 з карбонатом натрію (лужний режим) спостерігалось деяке збагачення тритієм католіту (таблиця, рис. 4).

Серію експериментів з комбінованими целюлозно-глинистими мембранами виконано в однотипному нейтральному кислотно-лужному режимі з використанням в якості електроліту розчину сульфату натрію. Передусім була перевірена здатність суто целюлозної мембрани до фракціонування ізоотопів водню при електродіалізі (система D-19). Було отримано незначне збагачення тритієм католіту, тобто перенесення тритію, вочевидь, в даному випадку відбувалося переважно у вигляді молекул НТО (табл., рис. 4). Ймовірно, целюлоза вносить електроосмотичний ефект завдяки своїй пористості та гідрофільності, що обумовлено присутністю великої кількості –ОН груп в макромолекулах вуглеводів (рис. 6).

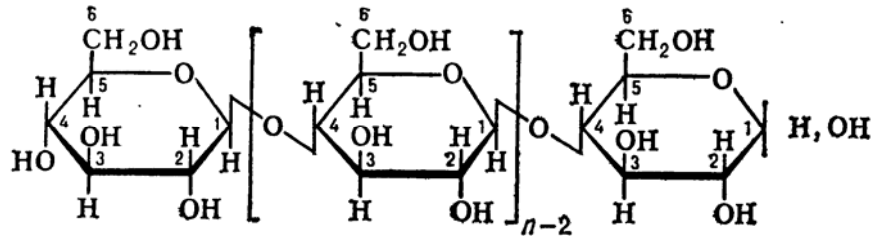
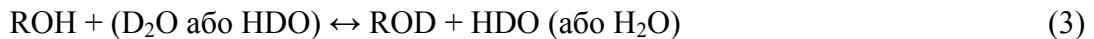


Рис. 6. Структурна будова макромолекули целюлози.

Як зазначають попередні дослідники [12], реакції обміну ізоотопів водню між ОН-групами целюлози, що знаходяться у положенні 2, 3, 4 (рис. 6), і молекулами води відбуваються за схемою:



Досить вірогідно, що реакція обміну між НТО і целюлозою за принципом обміну між тритієм рідкої фази і протієм у структурі целюлози відбувається за такою ж схемою [2, 4].

В системах, де целюлоза була імпрегнована бентонітом (системи D-20, D-21), більш ефективно фракціонування зафіксовано в композитній мембрані з меншим вмістом глинистого мінералу (система D-21 із 50 % бентоніту). Це може бути пов'язано з тим, що монтморилоніт, головна складова бентоніту, має високу здатність до розбухання при контакті з водним розчином. Внаслідок цього частинки монтморилоніту при розбуханні запечатували пори та канали у волокнистій целюлозі, і тим більше, чим більшим був вміст глинистого мінералу в композитній мембрані.

В системах, де целюлоза була імпрегнована іншими глинистими мінералами, дещо ефективніше ізоотопне розділення спостерігається при використанні целюлозно-каолінітового композиту (D-22), порівняно з целюлозно-палигорськітовою мембраною (D-23) (табл., рис. 4).

Одержані результати свідчать про перспективність використання електродіалітичних методів фракціонування тритію для розбавлених водних електролітів в нейтральному, кислому, а також у лужному середовищі.

Висновки

При використанні гомогенних полімерних катіонообмінних та комбінованих мінерально-целюлозних мембран в процесі електродіалізу розчинів тритієвої води спостерігається істотне розділення ізоотопів водню (до 25 %) з накопиченням тритію в аноліті. Для розділення ізоотопів цим методом найбільш ефективною виявилася поліамідна

мембрана. Встановлено перспективність сполучення процесів електродіалізу й адсорбції на комбінованих мінеральних та синтетичних носіях.

Лужно-кислотні властивості середовища здійснюють істотний вплив на фракціонування ізоотопів водню в процесі електродіалізу. При використанні полістирольно-сульфонатних мембран найбільш ефективно розділення ізоотопів спостерігається у лужному середовищі.

Одержані експериментальні дані можуть бути використані в дослідженні іонної та молекулярної рівноваги сполук водних розчинів.

1. Долін В.В., Пушкар'єв О.В., Шраменко І.Ф. та ін. Тритій у біосфері / За ред. Е.В. Собоновича, В.В. Доліна. – К.: Наук. думка, 2012. –224 с.
2. Ленский Л.А. Физика и химия трития. – М.: Энергоиздат, 1981. –110 с.
3. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства гидкостей. – М.: Наука, 1968. –308 с.
4. Белл Р. Протон в химии. – М.: Мир, 1977. – 384с.
5. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976. – 597 с.
6. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия: пер. с англ., 2 изд. – М.: Химия, 1980. – 600 с.
7. Шемля М., Перье Ж. Разделение изотопов: пер. с фр. – М.: Атомиздат, 1980. – 168с.
8. Гребенюк В.Д. Электродиализ. – К.: Техніка, 1976. – 160с.
9. Laktionov E.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I. A method of testing electro dialysis stacks with regulation of the feed solution concentration // Desalination. – 2002. – V. 152. – P. 101—116.
10. Гребенюк В.Д., Пономарев М.И. Электромембранное разделение смесей. – К.: Наук. думка, 1992. – 183с.
11. Пушкар'єв О.В., Приймаченко В.М., Золкін І.О. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води // Зб. наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища. – К., 2012. – Вип. 20. – С. 98—108.
12. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байклза Н., Сегала Л.; пер. с англ. под ред. Роговина З.А. –М.: Мир, 1974. – Т.1. – 249 с.

Зубко А. В., Пушкарев А. В., Долін В. В.(мл.), Розко А. Н. ЭЛЕКТРОДИАЛИТИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТРИТИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН

В двухкамерной электродиализной установке с использованием гомогенных полимерных катионообменных и комбинированных минерально-целлюлозных мембран исследовано фракционирование $^3\text{H}^1\text{H}$ в водном растворе. Установлено, что на эффективность разделения изотопов влияет не только тип мембран, но и кислотно-щелочной режим электролита в камерах электродиализатора.

Zubko A. V., Pushkarev A. V., Dolin V. V. (Jr), Rozko A. N. ELECTRODIALYTIC FRACTIONATION OF TRITIUM IN WATER SOLUTION ASSISTED WITH POLYMERIC AND COMPOSITE MEMBRANES

The fractionation $^3\text{H}^1\text{H}$ in water solution has been studied in two-chamber electro dialysis apparatus arranged with homogeneous polymeric cationic-exchanged and combined mineral-cellulose membranes. The efficacy of isotope separation is under influence both by the type of membranes and acid-base conditions of electrolyte in the chambers of electro dialysis apparatus.