DOI <https://doi.org/10.32782/geotech2022.35.12>

УДК 542.87+544.58+54.027

Пушкарьов О.В., Зубко О.В., Севрук І.М., Долін В.В. (мол.)

Пушкарьов О.В., доктор геологічних наук, провідний науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0002-4382-8620, pushkarevigns@gmail.com

Зубко О.В., науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0002-2521-8087, g200709g@yahoo.com

Севрук І.М., кандидат геологічних наук, старший науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0003-2407-0735, Irina_mihalovna@ukr.net

Долін В.В. (мол.), молодший науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0002-1962-9277, dolinvitaliy@gmail.com

ВИКОРИСТАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ПРОТОН-ПРОВІДНИХ МЕМБРАН ДЛЯ ЕЛЕКТРООСМОТИЧНОГО ФРАКЦІОНУВАННЯ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ

Анотація. Функціонування об'єктів ядерно-паливного комплексу постійно супроводжується забрудненням рідких промислових скидів тритієм. Проблема запобігання такому забрудненню ускладнюється тим, що забруднювальний компонент (третій) є складовою водної транспортної субстанції. Не менш важливими проблемами є необхідність очищення від тритію дейтерієвої води, яку використовують у ядерній промисловості, та підвищення ефективності технологій концентрування тритію з метою його подальшого використання. Для очищення технологічних вод АЕС від тритію запропоновано застосувати процес електроосмотичного фракціонування ізотопів водню. В ізотопній молекулі тритійованої або дейтерієвої води (НТО, DTO) ковалентний зв'язок D–O і T–O міцніший за H–O, тому є можливість ізотопного розділення водню за допомогою електроосмотичного методу у водних розчинах на композитних мінеральних протон-провідних мембранах. Такі провідники можуть забезпечити фракціонування ізотопів водню в умовах протонного обміну шляхом тунельного або естафетного транспорту іонів та електроосмосу під впливом прикладеного електричного поля. З метою визначення можливості й ефективності застосування електроосмотичного процесу для фракціонування ізотопів водню у водному розчині електроосмотичну комірку зі змінними протон провідними мембранами, створеними із сумішею монтморилонітової глини і цеоліту (МГЦ), монтморилоніту і кварцового піску (МКП), із монтморилонітової (МГ) і сапонітової (СГ) глини. Анодні камери заповнювали електролітом у кількості 450–550 см³, створеним із тритійованої води, питомою активністю 5 950 Бк·дм⁻³ з додаванням безводної солі Na₂CO₃. Під впливом електричного поля відбувалась електроосмотична фільтрація дисоціату тритійованого електроліту крізь слабопроникли глинисті та композитні мембрани з анодної камери в катодну. Водночас унаслідок протонної провідності електроосмотичних мембран зі збільшенням сили та напруги електричного струму збільшувалася лужність водного розчину в катодній камері і зменшувалась питома активність тритію у фільтраті (католіті) на 14–26%. Розробку захищено Патентом України на корисну модель.

Ключові слова: електроосмос, фракціонування, тритій, ізотопи водню, протон провідні мембрани.

Вступ. Рідкі стоки заводів із перероблення відпрацьованого ядерного палива очищуються від усіх радіонуклідів, окрім тритію, утвореного у процесі штатної експлуатації важководних ядерних реакторів унаслідок активації дейтерію, що потребує заміни забрудненого тритієм уповільнювача (важкої води). Не менш важливими проблемами є необхідність очищення від тритію дейтерієвої води, яку використовують у ядерній промисловості, та підвищення ефективності технологій концентрування тритію з метою його подальшого використання. Одним із можливих підходів до вирішення проблеми очищення рідких радіоактивних відходів від тритію є фракціонування ізотопів водню у водних розчинах. Для вирішення проблеми очищення технологічних вод АЕС від тритію пропонуємо застосувати процес електроосмотичного фракціонування ізотопів водню. В ізотопній молекулі тритійованої або дейтерієвої

води (НТО, DTO) ковалентний зв'язок D–O і T–O є міцнішим за зв'язок H–O [1], тому є можливість ізотопного розділення водню за допомогою електроосмотичного методу у водних розчинах на композитних мінеральних протон провідних мембранах.

Такі протонні провідники можуть забезпечити фракціонування ізотопів водню у ході протонного обміну шляхом тунельного або естафетного транспорту іонів [2] та електроосмосу під впливом прикладеного електричного поля.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. Одним із можливих підходів до вирішення проблеми очищення рідких радіоактивних відходів від тритію є фракціонування ізотопів водню у водних розчинах. Методи, застосовувані для цього, переважно пов'язані з електролізом водних розчинів [3–5], ізотопним

обміном в системі «водень – вода» для високоактивних технологічних вод [6, 7], ректифікацією води, де для фракціонування ізотопів водню використовують неоднакову леткість H_2O , HDO , HTO і DTO унаслідок різниці температур їх кипіння [8–16], ізотопного розділення HDO , що поєднують ректифікацію з термодифузійним хімічним ізотопним обміном води із використанням летких речовин: аміаку, алкіламінів, сірководню, меркаптанів [17], ізотопного розділення HTO та концентрування тритію шляхом електролізу водних розчинів лужних електролітів [18]. Можливим способом зниження витрат електроенергії для виділення з розчину та концентрування дейтерію є поєднання електролізного методу з ізотопним обміном у гетерогенних системах «рідина – газ» [17]. Ці технології потребують значних енергетичних витрат для перетворення тритійованої води (HTO) у паро-газовий стан або мають низьку ефективність фракціонування ізотопів з коефіцієнтом близько 1,1, чи потенційну вибухонебезпечність.

Існують технології перероблення рідких радіоактивних відходів, що містять тверді суспензії, колоїди та розчинені мінеральні солі радіоактивних елементів із використанням електродіалітичного розділення рідкої фази та електроосмотичного концентрування отриманого розсолу [19]. Проте вони не передбачають виділення дейтерію і тритію з РРВ.

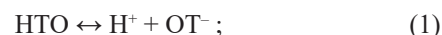
Мета досліджень. Вирішення проблеми очищення технологічних вод АЕС від тритію шляхом електроосмотичного фракціонування ізотопів водню у водних розчинах на протон провідних мембранах.

Методи досліджень. Теоретичною основою можливості електроосмотичного концентрування тритію за його видалення з технологічних вод є пряма залежність енергії зв'язку в ізотопних водневих сполуках від маси ізотопу водню. В ізотопній молекулі тритійованої або дейтерієвої води (HTO , DTO) ковалентний зв'язок $D-O$ і $T-O$ міцніший за $H-O$ [1], завдяки чому виникає можливість ізотопного розділення водню із застосуванням електроосмотичного методу у водних розчинах на композитних мінеральних протон провідних мембранах.

Такі мембрани можуть забезпечити фракціонування ізотопів водню за допомогою протонного обміну шляхом тунельного або естафетного транспорту іонів [19]. У процесі електроосмосу під впливом прикладеного електричного поля у катоді може відбуватись концентрування катіонних форм легших ізотопів H^+ (D^+), а в аноді – аніонних форм важчих ізотопів OD^- (OT^-), утворених у ході дисоціації молекул HTO і DTO [20].

Можливість використання шаруватих силікатів монтморилонітової та палигорськітової груп, а також каркасних силікатів цеолітової групи як реагента для вилучення тритію із водних розчинів, підтверджена результатами наших досліджень в експериментальних динамічних і статичних системах [21, 22].

У розробленому нами способі розділення ізотопів водню використано особливості процесу дисоціації молекул води. Під впливом прикладеного електричного поля іони, що утворились унаслідок дисоціації молекул води, мігрують до електродів і концентруються в анодному і катодному просторах. Через те, що важкі ізотопи водню утворюють ковалентний зв'язок з киснем, міцніший за зв'язок із протієм, процес дисоціації молекул HTO і DTO , які містять змішані ізотопи водню, відбувається з переважним накопиченням легкого ізотопу в катіонній, а важкого – в аніонній формах (1), (2):



З метою визначення можливості й ефективності застосування електроосмотичного процесу для фракціонування ізотопів водню у водному розчині нами використано трикамерну електроосмотичну комірку зі змінними протонпровідними мембранами, створеними із сумішей монтморилонітової глини і цеоліту (МГЦ), монтморилоніту і кварцового піску (МКП), із монтморилонітової (МГ) і сапонітової (СГ) глини.

Електроосмотична комірка складалась із трьох камер: бокових, об'ємом 1 000 cm^3 , і центральної – 500 cm^3 , яку заповнювали мономінеральною або композитною мінеральною субстанцією.

Table 1. Composition and ratio of components in electroosmotic membranes

System	Membrane mass, g	Ratio of mineral components in the membrane, %			
		ceolite	montmorillonite	saponite	quartz sand
МГЦ	670,4	67,5	32,5	–	–
МКП	422,52	–	30	–	70
МГ	648,9	–	100	–	–
СГ	511,0	–	–	100	–

Table 2. Change in the specific activity of tritium in the electrolyte after electroosmotic filtration through mineral membranes

System	Specific activity, $Bq \times dm^{-3}$	Reduction of initial specific activity, %	Specific activity, $Bq \times dm^{-3}$	Reduction of initial specific activity, %
МГЦ	4609 ± 178	23,0 ± 2,09	4517 ± 145	24,4 ± 2,4
МКП	4778 ± 573	19,3 ± 9,6	4951 ± 246	16,8 ± 4,1
МГ	5530 ± 403	7,1 ± 6,8	5105 ± 473	14,2 ± 8,0
СГ	5276 ± 143,4	11,3 ± 2,4	4397 ± 239	26,1 ± 4,0

Електроосмотичну фільтрацію забезпечено за допомогою лабораторного блока живлення ВК-1502.

Анодні камери заповнювали електролітом в кількості 450–550 см³, створеним із тритійованої води, питомою активністю 5 950 Бк×дм⁻³ з додаванням безводної солі Na₂CO₃. Загальна концентрація мінеральної солі в електроліті становила 0,25 %.

Режими забезпечення електроосмотичного процесу підібрано емпіричним шляхом із розрахунку швидкості перенесення рідини крізь мембрани на рівні 25–40 см³ за добу. Електроосмотичне фракціонування тривало від 5 до 14 діб. Напругу між електродами підтримували на рівні 2–8 В за сили струму 0,005–0,08 А.

Після завершення експериментів із мінеральних мембран за належної температури були екстраговані фракції вологи, що відповідають певним структурним положенням у глинистих мінералах [21, 22]. Із розчинів, одержаних у результаті електроосмотичної фільтрації (католіту), після завершення експериментів відібрано проби для визначення питомої активності тритію. Пробу після очищення від органічних домішок (окиснення безводневим окиснювачем) і дистиляції змішували зі сцинтилятором *Hi Sife 3 Wallace* у співвідношенні 8 : 12. Вміст тритію в підготовлених таким чином емульсіях визначали на рідинному низькофоновому сцинтиляційному α - β -спектрометрі *Quantulus 1220 (LKW Wallace)* за стандартною методикою.

Результати досліджень та їх обговорення. Під впливом електричного поля відбувалася електроосмотична фільтрація дисоціату тритійованого електроліту крізь слабопроникні глинисті та композитні мембрани з анодної камери в катодну. Водночас, унаслідок протонної провідності електроосмотичних мембран, зі збільшенням сили та напруги електричного струму збільшувалася лужність водного розчину в катодній камері.

За час експерименту в процесі електроосмотичної фільтрації тритійованого електроліту крізь мінеральні мембрани питома активність тритію у фільтраті (католіті) зменшувалась на 14–26 % (табл. 2).

Розробку захищено Патентом України на корисну модель [23]. Спосіб базується на електроосмотичному розділенні ізоотопів водню через протон провідні мембрани. У процесі електроосмосу під впливом прикладеного електричного поля у католіті відбувається концентрування катіонних форм легких ізоотопів Н⁺ (D⁺), в аноліті – аніонних форм важких ізоотопів ОТ⁻, утворених у ході дисоціації молекул НТО і DTO. Розділення ізоотопів обумовлено рухом протійонів у каналах протонних провідників шляхом тунельного або естафетного транспорту під дією електричного поля.

Для підвищення ефективності електроосмотичного розділення ізоотопів водню передбачається удосконалення електроосмотичного устаткування та експериментальне визначення і створення ефективніших протон провідних мембран.

Висновки. Експериментально підтверджена можливість використання мінеральних протон провідних

мембран для фракціонування ізоотопів водню у водних розчинах.

Під впливом електричного поля відбувається електроосмотична фільтрація тритійованої води крізь слабопроникні глинисті та композитні протон провідні мембрани.

У процесі електроосмосу у католіті триває концентрування катіонних форм легких ізоотопів Н⁺ (D⁺), в аноліті – аніонних форм важких ізоотопів ОТ⁻, утворених унаслідок дисоціації молекул НТО.

У використаній електроосмотичній комірці відбулося зменшення питомої активності тритію у фільтраті (католіті) на 14–26 % залежно від типу протон провідної мембрани. Найбільша ефективність фракціонування отримана на мембрані, створеній із сапонітової глини, де зменшення питомої активності у фільтраті тритійованої води становило 26 %.

References

1. Bell R. Proton in chemistry. Moscow: Mir, 1977. 384 p.
2. Erdei-Gruz T. Transport phenomena in aqueous solutions. Moscow: Mir, 1976. 597 p.
3. Method for obtaining biologically active drinking water with a reduced content of deuterium: Pat. RU 2438765 C1 RF; No. 2010121324/05, Appl. May 25, 2010; publ. 01/10/2012, Bull. No. 1. 7 p.
4. Method for obtaining biologically active drinking water with a reduced content of deuterium: Pat. RU 2438766 C1 RF; No. 2010121326/05, Appl. May 25, 2010; publ. 01/10/2012, Bull. No. 1. 7 p.
5. Method for processing raw water containing tritium water: Pat. RU 2648263 C1 RF; No. 2017102757, claim. 01/28/2015; publ. 03/23/2018.
6. Method for purification of water from tritium by catalytic isotope exchange between water and hydrogen: Pat. RU 2380144 C1 RF; No. 2008117570/15, Appl. May 6, 2008; publ. 27.01.2010, Bull. No. 3. 8 p.
7. Method for extracting tritium and protium from deuterium-containing water: Pat. RU 2060801 RF; No. 94009122/26, Appl. 03/17/1994; publ. 05/27/1996, Bull. No. 15. 4 p.
8. Method and installation for the production of light water: Pat. RU 2295493 C2 RF; No. 2004116216/15, Appl. May 28, 2004; publ. 03/20/2007, Bull. No. 8. 16 p.
9. Double freezer system and water purification method: US Pat. USA 4799945A; No. 07/114 232, Appl. 10/27/1987; publ. 01/24/1989.
10. Method for the separation of hydrogen isotopes: Pat. RU 2201283 RF; dec. 11/21/2001; publ. 03/27/2003.
11. Method of water purification and installation for its implementation: Pat RU 2274607 C2 RF; No. 2003104764/15, Appl. 02/17/2003; publ. 20.04.2006, Bull. No. 11. 8 p.
12. Method and device for water treatment: Pat RU 2400433 C1 RF No. 2009125449/15, Appl. 07/03/2009; publ. 27.09.2010, Bull. No. 27. 6 p.
13. A method of water purification by freezing it and a device for its implementation: Pat. RU 2142914 C1 RF; dec. 04/24/1998; publ. 12/20/1999.
14. Method for obtaining healing drinking water with a reduced content of deuterium and tritium "relict water": Pat. RU 2091336 C1 RF; No. 95120754/25, Appl. 12/13/1995; publ. 09/27/1997. 3 s.
15. The method of obtaining healing drinking water and the installation of VIN-4 "Nadiya" for its implementation: Pat. RU 2010772 C1 RF, No. 5054755/26, Appl. 08/25/1992; publ. 04/15/1994. 7 s.
16. The method of purification of natural waters and the universal complex block installation "Krizhinka-1" for this purpose:

Pat. UA 57558 A Ukraine; No. 20021210638, Appl. 06/16/2003; publ. 06/16/2003, Bull. No. 6.

17. Andreev B.M., Arefiev D.G., Baranov V.Yu. and others. Isotopes: properties, production, applications. T. 1. Under ed. V.Yu. Baranova. Moscow: Fizmatlit, 2005. 600 p.

18. Sobotovich E.V., Bondarenko G.N., Vetshtein E.E. et al. Isotope-geochemical methods for assessing the degree of relationship between underground and surface waters. Kyiv: Nauk. Dumka, 1977. 154 p.

19. Method for processing liquid radioactive waste: Pat. RU 2273066 C1 RF, No. 2004127180/06, Appl. 09/13/2004; publ. 03/27/2006. Bull. No. 9. 8 p.

20. Pushkarov O., A. Zubko, I. Sevruc, V. Dolin (Jr.) (2021) Electro-osmotic fractionation of hydrogen isotopes in electrolytic

solutions using composite proton-permeable membranes. *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv: Geology*. (2021). v. 1(92). pp. 11-16. <http://doi.org/10.17721/1728-2713.92.02>

21. Pushkarov O.V., Pryjmachenko V.M., Zolkin I.O. (2012). Zbirnyk naukovykh prac. Instytut geohimii navkolnyshn'ogo seredovyssha, 20, 98-108.

22. Pushkarov, O.V., Rudenko, I.M., Koshelev, M.V., Skripin, V.V., Dolin, V.V. (Jr.), Pryimachenko, V.M. (2016). Mineral adsorbent of tritium based on sap-onite and zeolite. *Collected scientific papers of Institute of environmental geochemistry*, 25, 38-48.

23. The method of separation of heavy hydrogen isotopes: pat. UA 143747 U, No. u 2020 01119, application 21.02.2020; published 10.08.2020, Bul. No. 15. 3 p.

USE OF MINERAL PROTON-CONDUCTIVE MEMBRANES FOR ELECTROOSMOTIC FRACTIONATION OF THE HYDROGEN ISOTOPES

O. Pushkarov, O. Zubko, I. Sevruc, V. Dolin (Jr.)

Pushkarov O.V., D. Sc. (Geol.), Leading Researcher, State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID: 0000-0002-4382-8620, pushkarevigns@gmail.com

Zubko O.V., researcher, State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0003-2407-0735, g200709g@yahoo.com

Sevruc I.M., PhD (Geol.), Senior Researcher, State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0003-2407-0735, Irina_mihalovna@ukr.net

Dolin V.V. (Jr.), junior researcher, State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID: 0000-0002-1962-9277, dolin vitality@gmail.com

Abstract. *The operation of the nuclear fuel complex is constantly accompanied by contamination of liquid industrial discharges with tritium. The problem of preventing such pollution is complicated by the fact that the pollutant component (tritium) is an integral part of the aqueous transport substance. Equally important is the need to purify deuterium water used in the nuclear industry from tritium and to increase the efficiency of tritium concentration technologies for further use. The use of the process of electroosmotic fractionation of hydrogen isotopes is proposed for purification of NPP process waters from tritium. In the isotopic molecule of tritiated or deuterium water ("HTO", "DTO"), the covalent bond D–O and T–O is stronger than H–O, so it is possible to separate the hydrogen isotopes by using the electroosmotic method in aqueous solution on composite mineral proton-conducting membranes. Such conductors can provide fractionation of hydrogen isotopes by proton exchange by tunneling or forwarding transport of ions in the process of electroosmosis under the influence of the applied electric field. In order to determine the possibility and efficiency of the electroosmotic process for fractionation of hydrogen isotopes in aqueous solution, we used a three-chamber electroosmotic cell with variable proton-conducting membranes made of mixtures of montmorillonite clay and zeolite (MCZ), montmorillonite and quartz sand (MQS), montmorillonite (MC) and saponite (SC) clays. The anode chambers were filled with electrolyte in the amount of 450–550 cm³, prepared from tritiated water, with a specific activity of 5,950 Bq·dm⁻³ with the addition of anhydrous Na₂CO₃ salt. Under the influence of the electric field, electroosmotic filtration of the dissociated tritiated electrolyte through weakly permeable clay and composite membranes from the anode chamber to the cathode chamber was happening. At the same time, due to the proton conductivity of electroosmotic membranes with increasing strength and voltage of electric current, the alkalinity of the aqueous solution in the cathode chamber increased and the specific activity of tritium in the filtrate (catholyte) decreased by 14–26%. The method is protected by the Patent of Ukraine for a utility model.*

Key words: *electroosmosis, fractionation, tritium, hydrogen isotopes, proton-conducting membranes.*