МІНЕРАЛОГІЯ, ГЕОХІМІЯ ТА ПЕТРОГРАФІЯ

УДК 544.638.2+544.582.2+544.032.52
DOI: http://doi.org/10.17721/1728-2713.92.02

О. Пушкарьов, д-р геол. наук, ст. наук. співроб.,
E-mail: pushkarevigns@gmail.com,
ORCID iD 0000-0002-4382-8620;
О. Зубко, наук. співроб,
E-mail: zhubko@rambler.ru,
ORCID iD 0000-0002-2521-8087;
І. Севрук, канд. геол. наук, ст. наук. співроб.,
E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net;
В. Долін (мол.), мол. наук. співроб.,
E-mail: dolinvitaliy@gmail.com,
ORCID iD 0000-0002-1962-9277;
ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України",
Пр. Акад. Палладіна, 34, а, м. Київ-142, 03680, Україна

ЕЛЕКТРООСМОТИЧНЕ ФРАКЦІОНУВАННЯ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПОЗИТНИХ ПРОТОН-ПРОВІДНИХ МЕМБРАН

(Представлено членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. С.Є. Шнюковим)

На основі аналізу особливостей електроосмотичних процесів, що реалізуються у протон-провідних мембранах оцінено можливість фракціонування ізотопів водню в електролітах, утворених з використанням тритійованої води (НТО). При взаємодії розчина з мембранами в їхніх каналах відбувається поляризація та часткова дисоціація молекул електроліту. У молекулах води при заміні протію на важкий ізотоп водню збільшується енергія розриву водневих зв'язків, і процес їхньої дисоціації відбувається переважно за схемою: НТО ↔ H^+ + TO^-. Частина вивільнених протонів може приєднуватися до молекул води з утворенням іона H_3O^+. Іони H_3O^+ і TO^- більш рухливі, ніж інші однозарядні іони. Головною характеристикою, яка визначає придатність електроосмотичних мембран до фракціонування ізотопів водню, є їхня протонна провідність. Вивільнені протони мають аномально високу рухливість завдяки малим розмірам, тунельному та естафетному переміщенню через водневі зв'язки між сусідніми полярними групами в каналах протон-провідних мембран. Для забезпечення високої протонної провідності в порах і каналах мембран закріплюють речовини-модифікатори, що містять групи: $–OH^-$, $–NH_2$, –NH, –SH, –COOH, $–SO_3H$, кислі солі та оксиди, які містять поверхневі протон-провідні групи. Для створення протон-провідних мембран можливо використання поверхнево-модифікованого β-глинозему (β-$Al_2O_3(H_3O^+)$) та протонованого (H_3O^+) монтморилоніту з іонною провідністю ($5 \times 10^3 – 4 \times 10^4$ Ом×см$^{-1}$). Найбільш ефективними є поверхневі модифікатори з негативно зарядженими сульфоновими групами. Накладання зовнішнього електричного поля призводить до руху іонів в електроліті, що зумовлює перерозподіл ізотопного співвідношення в прианодному та прикатодному просторах.

Ключові слова: ізотопи водню, електроосмотичні процеси, електроліт, фракціонування, мембрани, протонна провідність.

Вступ. Функціонування об'єктів ядерно-паливного комплексу постійно супроводжується забрудненням рідких промислових скидів тритієм. Проблема запобігання такому забрудненню ускладняється тим, що забруднювальний компонент (тритій) є складовою частиною водної транспортної субстанції. Не менш важливими проблемами є необхідність очищення від тритію дейтерієвої води, яка використовується в ядерній промисловості та підвищення ефективності технологій концентрування тритію з метою його подальшого використання. Одним із можливих підходів до розв'язання цих проблем є фракціонування ізотопів водню у водних розчинах.

Відомо, що найбільш поширеними в природі ізотопами водню є ^{1}H – протій, ^{2}H – дейтерій (D) та ^{3}H – тритій (T). Зростання енергії зв'язку в ізотопних водневих сполуках від протію до тритію великою мірою пояснює низку ізотопних ефектів. Ізотопні ефекти найчастіше обумовлені відмінностями мас ядер ізотопів (гравітаційний ізотопний ефект), але можуть бути зумовлені також іншими ізотопними ефектами I роду (електромагнітним, термодинамічним, кінетичним, дифузійним, адсорбційним тощо) (*Бердоносов, 1990*). Ізотопні ефекти I роду виявляються тим сильніше, чим більша різниця мас ізотопів, тобто з ростом атомної маси елементів, ізотопний ефект зменшується. Для плеяд ізотопів зі зростанням маси спостерігається збільшення частоти коливань та відповідно збільшення енергії зв'язку в молекулі, що викликає накопичення важких ізотопів у молекулах з більшою енергією зв'язку. Найбільший ефект спостерігається для сполук ізотопів водню, при цьому константи рівноваги реакцій ізотопного фракціонування істотно відрізняються від 1.

Метою роботи є встановлення можливості фракціонування ізотопів водню в електролітах, утворених з використанням тритійованої води (НТО) на основі аналізу особливостей електроосмотичних процесів, що реалізуються у протон-провідних мембранах.

Теоретичні основи електроосмотичного фракціонування ізотопів водню.

Зміни енергетичних рівнів при ізотопному заміщенні зумовлюють зміну термодинамічних властивостей ізотопних молекул, таких як теплоємність, теплопровідність, теплота випаровування і топлення, температура топлення, кипіння тощо. Термодинамічна нерівноцінність ізотопних сполук веде до переважної адсорбції однієї з ізотопних форм на сорбенті. Крім того, термодинамічна нерівноцінність вихідних ізотопних сполук у сполученні з аналогічною нерівноцінністю перехідних станів (активних комплексів) у хімічних реакціях зумовлює різну швидкість хімічних реакцій ізотопних сполук (кінетичний ізотопний ефект).

Кінетичний ізотопний ефект обумовлюється різною швидкістю реакцій ізотопних молекул, оскільки в хімічній реакції беруть участь тільки ті молекули, які досягли енергії активації. Частка молекул, які досягають швидкості, за якої можливо подолати енергетичний бар'єр, зменшується зі збільшенням маси. Для ізотопів водню (протію, дейтерію, тритію) різні швидкості протікання реакцій, в яких беруть участь ізотопні молекули, зумовлено різними масами молекул і різними енергіями активації. Кінетичні ізотопні ефекти, що виражаються відношенням констант швидкості хімічних реакцій для ізотопних сполук з участю ізотопів водню, можуть сягати 2 і більше.

© Пушкарьов О., Зубко О., Севрук І., Долін В., 2021

В ізотопній молекулі тритійованої води ковалентний зв'язок Т–О міцніший за Н–О (*Белл, 1977*), отже, слід очікувати, що протій може більше тяжіти до протонної форми (гідроксоній H_3O^+), тоді як тритій буде переважно зв'язуватися в OT^--групах. Ґрунтуючись на таких припущеннях, досить вірогідним є можливість ізотопного розділення водню електрокінетичними методами (електродіаліз та електроосмос) у водних розчинах на композитних протон-провідних мембранах з використанням ізотопних ефектів І роду.

Відомості про протон-провідні мембрани.

Мембрани, необхідні для електроосмотичного фракціонування ізотопів водню, можуть бути природного або синтетичного походження, для виготовлення яких використовують мінеральну або полімерну речовину. Полімерні мембрани поділяють на гідрофобні й гідрофільні, а мінеральні – на великопористі й дрібнопористі. Композитні мембрани поєднують полімерну і мінеральну складові з різним співвідношенням компонентів модифікатора (*Duchin, Sidorova, 1991*).

Більшість мембран після занурення в розчин електроліту набувають відносно нього певний заряд. Азбестові, порцелянові й керамічні мембрани зазвичай заряджаються негативно, мембрани з вовняної тканини, алунда та оксидів важких металів – позитивно. Мембрани з пергаментного паперу, карборунду, лляної тканини – нейтральні.

Заряд мембрани може змінюватися залежно від реакції середовища – зі збільшенням лужності електроліту мембрана набуває більш негативний заряд, що збільшує ефективність розділення електроліту за знаком заряду. Заряд мембрани може також викликати додаткове осмотичне перенесення рідини з одного електродного простору до іншого.

Механізми електроосмотичного фракціонування.

Умовою виникнення електроосмосу є існування на межі поділу двох фаз подвійного електричного шару, утвореного внаслідок адсорбції молекул або іонів. Цей ефект проявляється в електролітичних рідинах, що містяться в ємностях з пористою перегородкою, де електричне поле діє вздовж капілярів пористого тіла (рис. 1). Сила, яка забезпечує рух заряджених частинок рідини, спрямована вздовж капілярів у бік електрода, що має заряд протилежний, ніж заряд іонів та іонних комплексів в електроліті.

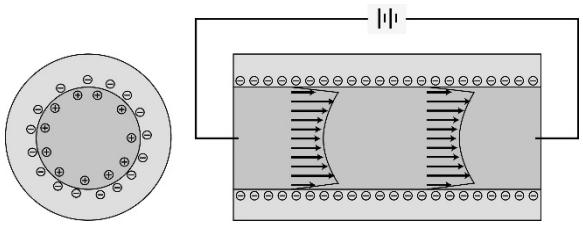

Рис. 1. Утворення електроосмотичного потоку та його переміщення в капілярі під дією електричного поля (*Daniel, 2015*)

Механізм електроосмосу полягає в такому. Матеріал мембрани при контакті з електролітом дисоціює з поверхні, унаслідок чого в рідину потрапляють іони, що входять до складу речовини мембрани. На міжфазовій межі виникає подвійний дифузний електричний шар (ПЕШ), внутрішня обкладка якого входить до складу твердої фази, а іони з протилежним знаком (протиіони) розташовуються в рідині (рис. 2).

При включенні постійного електричного струму протиіони дифузного шару переміщаються до електрода протилежного знака (рис. 3).

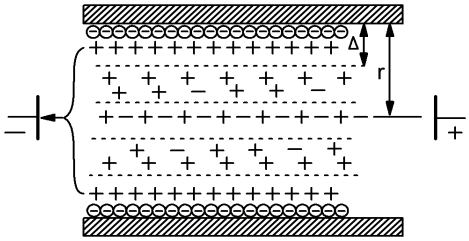

Рис. 2. Формування подвійного дифузного електричного шару в циліндричному капілярі електроосмотичної мембрани (*Vojuzkiy, 1975*)

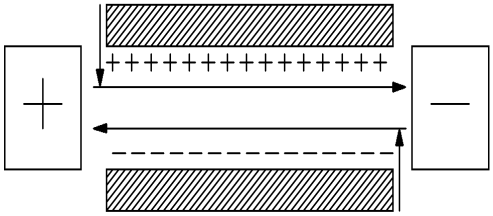

Рис. 3. Переміщення поверхневого дифузного шару іонів рідини в капілярі під дією зовнішнього електричного поля (*Vojuzkiy, 1975*)

Електроосмотичні процеси в електролітах.

Рух рідини під впливом прикладеного електричного поля відбувається внаслідок того, що поблизу поверхні в зовнішній частині дифузного шару є надлишок іонів одного знака. Електричне поле прикладене до капіляру, наповненого рідиною, змушує надлишкові іони рухатися до протилежно зарядженого полюса. Іони внутрішньої обкладки подвійного шару, що містяться безпосередньо на стінці каналу, не переміщаються, оскільки для подолання електростатичних сил, що діють у молекулярному конденсаторі, потрібно докласти велику напругу.

При віддаленні від поверхні твердотільної мембрани зв'язок з нею іонів стає все слабкішим, і, отже, в об'ємі середньої частини капіляра іони обох знаків перебувають в однакових кількісних співвідношеннях. Накладання зовнішнього електричного поля призводить до іонного руху рівномірно в обидва боки зі швидкостями, відповідними до їхньої рухливості й градієнта прикладеної напруги електричного поля (рис. 3). Таким чином, близько стінки створюється певний потік надлишкових іонів одного знака, і для окремого капіляра круглого перетину формально береться циліндрична оболонка іонів, що рухаються до протилежно зарядженого полюса. Така циліндрична оболонка іонів одного знака, що має спрямований рух, у силу тертя і молекулярного зчеплення може захоплювати із собою іншу масу рідини.

Іони у воді завжди гідратовані, тому при русі іона з ним захоплюється певний обсяг дисперсійного середовища за рахунок сил молекулярного тертя між гідратною оболонкою іона і навколишньою рідиною. Чим більше товщина дифузного шару і менша площа поперечного перерізу капіляра або пори мембрани, тим сильніше виявляється електроосмотичне перенесення рідини (рис. 4).

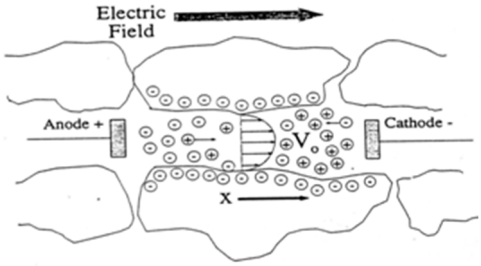

Рис. 4. Формування електроосмотичного потоку в каналах мінеральної мембрани (*Athmer et al., 2013*)

Швидкість дифузійного перенесення електроліту в капілярі U залежить від дзета-потенціалу дифузної частини подвійного шару ζ і визначається згідно з виразом (1) (*Duhin, Sidorova, 1991*):

$$U = S\frac{\zeta\varepsilon E_e}{4\pi\eta l} \quad (1)$$

де ε – діелектрична проникність рідини (безрозмірний коефіцієнт, для водного середовища ε = 81); E_e – потенціал зовнішнього поля, В/м; ζ – дзета-потенціал, В; S – площа перерізу капіляра, м^2; l – відстань між електродами, м; η – в'язкість рідини, Н с/м^2 (*Duhin, Sidorova, 1991*).

Чим більше дзета-потенціал, тобто чим більше кількість іонів одного знака заряду в дифузійної частини подвійного шару, тим більша сила, що прикладена до рідини в капілярі, і з тим більшою швидкістю відбуватиметься переміщення рідини в капілярі при накладанні зовнішнього поля. Величина і знак електрокінетичного дзета-потенціалу залежить від будови подвійного шару, тобто складу розчину. Зазвичай величина ζ не перевищує 0,1 В, унаслідок чого помітна швидкість руху рідини U виникає лише за великої напруженості електричного поля E_e.

При зростанні концентрації електроліту в розчині дифузний шар іонів стискається, що призводить до зникнення рушійної сили для пересування рідини, і електроосмотичне перенесення припиняється. З підвищенням температури зменшується в'язкість рідини, і швидкість переміщення рідини збільшується.

Фракціонування ізотопів водню при електроосмотичних процесах.

Головною характеристикою, яка визначає придатність електроосмотичних мембран для фракціонування ізотопів водню, є їхня протонна провідність. До важливих характеристик протон-провідних мембран також належать: низький електричний опір за оптимальних температур (до 75 ºС), хімічна стійкість до розчинів електролітів у лужному та в кислому середовищах, що утворюються в результаті електрохімічних процесів у катодному та анодному просторі, і низький коефіцієнт самофільтрації.

Протонні провідники забезпечують ефективне ізотопне фракціонування за допомогою протонного обміну шляхом тунельного або естафетного транспорту іонів (*Пальгуев, 1998*). При цьому протони ($^1H^+$), на відміну від більшості іонів, мають аномально високу рухливість завдяки малим розмірам, тунельному та естафетному способу переміщення через водневі зв'язки між сусідніми полярними групами (табл. 1).

Таблиця 1

Електрорухливість іонів при 25 ºС (λ_∞) (*Эрдеи-Груз, 1976*)

Іон	H^+	D^+	OH^-	OD^-	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}
М, г/моль	1	2	17	18	7	23	39	24	40	96
λ_∞, см^2•Ом$^{-1}$•(г-екв)$^{-1}$	349,8	250,1	198,3	119,0	38,6	50,1	73,5	53,0	59,5	80,0

Для створення умов, що забезпечують високу протонну провідність мембран, необхідно закріплення в їхніх порах і каналах речовин-модифікаторів. Протонна провідність притаманна багатьом сполукам органічного і неорганічного походження, що можуть бути використані як такі модифікаторів (табл. 2). До органічних протон-провідних сполук відносять речовини, що містять полярні групи: $–OH^-$, $–NH_2$, –NH, –SH, –COOH, $–SO_3H$ та ін., до складу яких входить обмінний водень. Серед неорганічних протон-провідних речовин найбільш поширеними є гетерополікислоти, кислі солі та оксиди, що містять поверхневі протон-провідні групи (*Phairm, Badwal, 2006*).

Гідрофосфати і гідроарсенати уранілу мають досить високу іонну провідність, але є дуже небезпечними сполуками, що потребують особливих умов поводження з ними. Поверхнево-модифіковані β-глинозем (β-$Al_2O_3(H_3O^+)$) та протонований (H_3O^+) монтморилоніт характеризуються дещо гіршою іонною провідністю ($5*10^3$–$4*10^4$), але широко розповсюджені, безпечні, дешеві й легко придатні до застосуванні як електроосмотичні мембрани.

Можливість використання шаруватих силікатів монтморилонітової та палигорськітової груп, а також каркасних силікатів цеолітової групи як реагуючої речовини для вилучення тритію із водних розчинів підтверджено результатами наших досліджень в експериментальних динамічних і статичних системах (*Lytovchenko et al., 2006; Lopez-Galindo et al., 2008; Пушкарьов, Приймаченко, 2010, а, б; Пушкарьов та ін., 2007, 2012, 2014, 2016*).

Інші неорганічні сполуки, наведені в табл. 3, мають незначну стійкість у лужних розчинах електролітів, що унеможливлює їхнє використання як мембран. Іонообмінні смоли, незважаючи на низький електричний опір, потребують складного технологічного обладнання для їхнього виготовлення.

Таблиця 2

Протон-провідні речовини та їхні фізичні властивості (*Phairm, Badwal, 2006*)

№	Речовина	Опір мембрани, σ (Ом•см$^{-1}$)	Оптимальна температура провідності,ºС	Агрегатний стан (у воді)
1	$H_3Mo_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$	$2x10^{-1}$	25	Р*
2	$H_3W_{12}PO_{40}$ x $29H_2O$	$0,8x10^{-2}$	25	Р
3	$H_4W_{12}SiO_{40}$ x $28H_2O$	$2x10^{-2}$	25	Р
4	HUO_2PO_4 x $4H_2O$	$4x10^{-3}$	17	Т*
5	HUO_2AsO_4 x $4H_2O$	$6x10^{-3}$	37	Т
6	β-$Al_2O_3(H_3O^+)$	$5x10^{-3}$	25	Т
7	(H_3O^+)-монтморилоніт	$4x10^{-4}$	17	Т
8	Sb_2O_5 x $4H_2O$	$3x10^{-4}$	25	Т
9	α-$Zr(HPO_4)_2$ x nH_2O	$1x10^{-4}$	25	Т
10	γ-$Zr(PO_4)(H_2PO_4)$ x $2H_2O$	$3x10^{-4}$	25	Т
11	γ-Zrсульфофосфат	$1x10^{-2}$	25, 100	Т
12	(Ta, Zr) – змішані гідрофосфати	$2x10^{-4}$	25	Т
13	$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$	$1x10^{-6}$–1 x 10^{-2}	40–180	Т
14	SnO_2 x nH_2O	$4x10^{-4}$	25	Т
	іонообмінні смоли в H^+ і OH^- формах			
15	NAFION (натрій перфтор-етилен сульфонат)	5 x 10^{-2}	25	Т
16	S-PBI (полібензімідазолсульфонат)	1 x 10^{-2}	25	Т
17	S-PEEK (поліефір ефір кетонсульфонат)	3 x 10^{-2}	25	Т

***Примітка**: Р – рідкий стан, Т – твердий стан.*

Крім означених вище модифікуючих речовин, існують сполуки, що набувають протон-обмінні властивості в результаті взаємодії з водними розчинами за більш високих температур (від 100 до 1000 °C). До них належать оксиди металів – TiO_2, Fe_2O_3, NASICON, гідроксиапатит, силікатні матеріали (скло силікатне), а також конденсовані органічні іонообмінні сполуки з протон-провідними властивостями.

При взаємодії розчина з речовиною мембран в їхніх каналах відбувається поляризація та часткова дисоціація молекул електроліту з формуванням ПЕШ. У мінеральних мембранах, характерним представником яких є монтморилоніт-цеолітовий композит, базальні поверхні частинок глинистого мінералу мають некомпенсований від'ємний заряд. Унаслідок цього поляризовані молекули НТО та позитивно заряджені іони водню з дисоційованих молекул тритійованої води наближуються до стінок каналів мінеральної мембрани. Згідно з існуючими уявленнями важкі ізотопи водню утворюють міцніший ковалентний зв'язок із киснем порівняно з (*Белл, 1977*). При заміні протію на дейтерій у сполуках з ОН-групами відбувається збільшення енергії розриву водневих зв'язків приблизно на 100 кал/моль (*Рабинович, 1968*). У випадку із тритієм завдяки ізотопному ефекту очікується більш міцний ковалентний полярний зв'язок О–Т. Тому імовірний процес дисоціації молекул тритійованої води відбувається переважно за схемами (2, 3)

$$HTO \leftrightarrow H^+ + TO.^{-} \quad (2)$$

Вивільнений протон приєднується до молекули води з утворенням іона H_3O^+:

$$H_2O + H^+ \leftrightarrow H_3O.^{+} \quad (3)$$

Іони H_3O^+ і TO^-, утворені завдяки здатності протона "перескакувати" з однієї молекули на іншу, більш рухливі, ніж інші однозарядні іони. При цьому один із протонів іона H_3O^+ може переміщуватися у воді вздовж водневих зв'язків стрибками за механізмом естафетного перенесення (рис. 5) швидше за іон H_3O^+ (*Athmer et al., 2013*).

Схожим чином протон може рухатися уздовж водневого зв'язку між іоном OH^- та молекулою НТО (рис. 6).

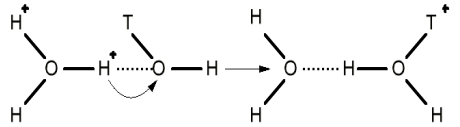

Рис. 5. Естафетне переміщення протона між гідроксонієм H_2TO^+ та молекулою H_2O з утворенням гідроксонію H_3O^+ і молекули НТО

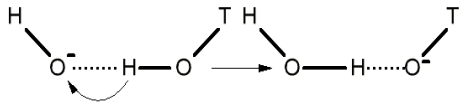

Рис. 6. Естафетне переміщення протона між іоном HO^- та молекулою НТО

Деяка частина вільних протонів згідно з існуючими уявленнями (*Зацепина, 1974*) може переміщуватися в електроліті за механізмом тунельного перенесення (рис. 7).

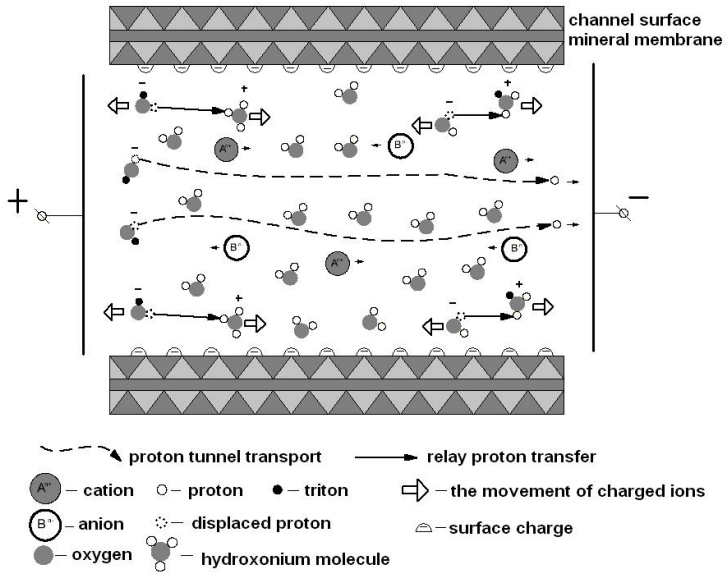

Рис. 7. Тунельне та естафетне переміщення іонів із фракціонуванням ізотопів водню в каналі монтморилонітової мембрани

За наявності прикладеного зовнішнього електричного поля обидва процеси викликають міграцію електричного заряду. Дослідження ізотопних ефектів у процесах перенесення протона, виконані Р. Беллом (*Белл, 1977*), свідчать, що H_2O, D_2O і T_2O мають зіставні іонні добутки, а параметри фракціонування ізотопів водню при 25 °C дорівнюють: $K^H/K^D = 7{,}47$ і $K^H/K^T = 16{,}4$ (мольних одиниць).

Полімерні мембрани можуть бути гідрофільними або гідрофобними. Фракціонування ізотопів водню у гідрофільних мембранах відбувається майже за таким механізмом, який характерний для мінеральних мембран. Відмінністю є те, що в мінеральних мембранах протиіони концентруються біля стінок каналів, що мають некомпенсований від'ємний заряд, обумовлений особливостями складу та структурної будови глинистих частинок. У гідрофільних мембранах поверхневий заряд формується групами –OH, –COOH, $–NH_2$, зв'язаними з органічним каркасом мембран. До речовин, що утворюють гідрофільні мембрани, належать групи природних полімерів – полісахариди (целюлоза, хітозан та ін.), білкові макромолекули і синтетичні поліаміди.

У гідрофобних мембранах умови для виникнення в каналах шару протиіонів (протонів та іонів гідроксонію) створюють молекули-модифікатори (сульфонові – SO_3H, карбоксильні – COOH, алкіламонієві – NR_3^+, фосфорильні – OPO_3H_2 та ін.). Найбільш ефективними поверхневими модифікаторами є негативно заряджені сульфонові групи (*Kokotov, 1980*). Під впливом електричного поля в каналах

мембран формується електроосмотичний потік з вивільнених протонів та утворених при дисоціації молекул НТО іонів гідроксонію. Протиіони переміщуються до катода вздовж заряджених груп молекул-модифікаторів за механізмами естафетного або тунельного перенесення (рис. 8).

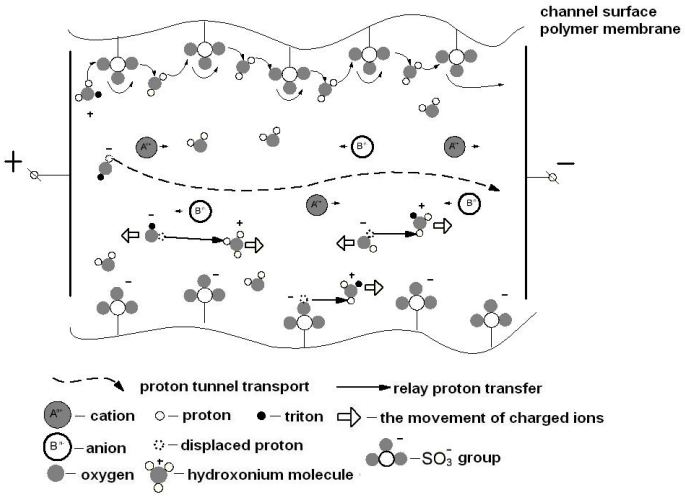

Рис. 8. Тунельне та естафетне переміщення протона із фракціонуванням ізотопів водню в каналі полімерної мембрани

Такий електроосмотичний процес призводить до перерозподілу ізотопного співвідношення в прианодному та прикатодному просторах. При цьому, чим більше товщина дифузного шару і менша площа поперечного перерізу капіляра або пори мембрани, тим сильніше виявляється електроосмотичне перенесення іонів.

Висновки. На основі аналізу особливостей електроосмотичних процесів, що реалізуються у протон-провідних мембранах, установлена можливість фракціонування ізотопів водню в електролітах, утворених з використанням тритійованої води.

При взаємодії розчину з речовиною мембран в їхніх каналах відбувається поляризація та часткова дисоціація молекул електроліту. На межі поділу двох фаз утворюється подвійний електричний шар унаслідок адсорбції молекул або іонів. В електролітичних рідинах, що є в ємностях, розділених пористою електроосмотичною мембраною, електричне поле діє вздовж капілярів пористого тіла. Сила, яка забезпечує рух заряджених частинок рідини, спрямована вздовж капілярів у бік електрода, що має заряд протилежний, ніж заряд іонів та іонних комплексів в електроліті.

Головними характеристиками, які визначають придатність електроосмотичних мембран для фракціонування ізотопів водню, є їхня протонна провідність. Електроосмотими мембранами можуть використовуватися мінеральні або полімерні композитні матриці. Для створення умов, що забезпечують високу протонну провідність мембран, необхідно закріплення в їхніх порах і каналах речовин-модифікаторів органічного або неорганічного походження.

Важкі ізотопи водню утворюють міцніший ковалентний зв'язок з киснем порівняно з протієм, тому імовірний процес дисоціації молекул води, які містять змішані ізотопи водню, відбувається переважно за схемами: $HTO \leftrightarrow H^+ + TO^-$ та $H_2O + H^+ \leftrightarrow H_3O^+$. При цьому протон може переміщатися у воді вздовж водневих зв'язків стрибками за механізмами естафетного переміщення між молекулами та іонами або частково шляхом тунельного перенесення.

При накладанні зовнішнього електричного поля в каналах мембран формуються електроосмотичні потоки з вивільнених протонів та утворених при дисоціації молекул НТО іонів гідроксонію і гідроксильних груп TO^-. Такий електроосмотичний процес приводить до перерозподілу ізотопного співвідношення у прианодному та прикатодному просторах. Збільшення товщини дифузного шару і зменшення площі поперечного перерізу капіляра або пори мембрани сприяють більш ефективному електроосмотичному фракціонуванню ізотопів водню.

Список використаних джерел

Белл, Р. (1977). Протон в химии. М. : Мир.

Бердоносов, С.С. (1990). Изотопные эффекты. Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия.

Воюцкий, С.С. (1975). Курс коллоидной химии. 2 изд. М. : Химия.

Духин, С.С, Сидорова, М.П., Ярощук, А.Э. (1991). Электрохимия мембран и обратный осмос. Л. : Химия.

Духин, С.С., Сидорова, М.П., Ярощук, А.Э. (1991). Электрохимия мембран и обратный осмос. Л. : Химия.

Зацепина, Г.Н. (1974). Свойства и структура воды. М. : МГУ.

Кокотов, Ю.А. (1980). Иониты и ионный обмен. Л. : Химия.

Пальгуев, С.Ф. (1998). Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Обзор. Екатеринбург: УрОРАН.

Пушкарев, А.В., Долин, В.В., Приймаченко, В.М., Бобков, В.М., Пушкарева, Р.А. (2007). Кинетика изотопно-водородного обмена в бентонитопесчаной смеси. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 15, 27–36.

Пушкарьов, О.В, Руденко, І.М., Кошелєв, М.В., Скрипкін, В.В., Долін, В.В. (мол), Приймаченко, В.М. (2016). Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 25, 38–48.

Пушкарьов, О.В., Приймаченко, В.М. Золкін, І.О. (2012). Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 20, 98–107.

Пушкарьов, О.В., Приймаченко, В.М. (2010а). Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 18, 149-158.

Пушкарьов, О.В., Приймаченко, В.М. (2010б). Оцінка кінетики ізотопно-обмінних реакцій в глинистих мінералах. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 18, 140–148.

Пушкарьов, О.В., Руденко, І.М., Долін, В.В. (мол.), Приймаченко, В.М. (2014). Сепіоліт-цеолітові композити як потенційні водопроникні реакційні бар'єри. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 23, 75–84.

Рабинович, И.Б. (1968). Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М. : Наука.

Эрдеи-Груз, Т. (1976). Явления переноса в водных растворах. М. : Мир.

Athmer, C., Ruef, C., Jones, T., Wilkens, R. (2013). Desalinization of Kaolin Soil Using Radial Electromigration and Electroosmosis. *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste,* 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000137, 16–20.

Daniel, J. Laser (2015). Theory of Operation. Retrieved from: http://micromachine.stanford.edu/~dlaser/research_ pages/silicon_eo_pumps.html

Lopez-Galindo, A.P., FenollHach-Ali, P., Pushkarev, A.V., Lytovchenko, A.S., Baker, J.H., Pushkarova, R.A. (2008). Tritium redistribution between water and clay minerals. *Applied Clay Science*, 39, 151–159.

Lytovchenko, A.S., Pushkarev, A.V., Samodurov, V.P., Baker, J.H., FenollHach-Ali, P., Lopez-Galindo, A. (2005). Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritiumin structural OH-groups. *Mineralogical Journal*, 2, 59-65.

Phairm, J.W., Badwal, S.P.S. (2006). Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics*, 12, 103–115. https://doi.org/10.1007/s11581-006-0016-4

References

Athmer, C., Ruef, C., Jones, T., and Wilkens, R. (2013). Desalinization of Kaolin Soil Using Radial Electromigration and Electroosmosis. *Toxic Radioact. Waste*. https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000137, 16–20.

Bell, P. (1977). Proton in Chemistry. Moscow: Mir. [in Russian]

Berdonosov, C.C. (1960). Isotopic effects. Chemical Encyclopedia. V. 2. Moscow: Soviet encyclopedia. [in Russian]

Daniel, J. Laser. (2015). Theory of Operation. Retrieved from: http://micromachine.stanford.edu/~dlaser/research_ pages/silicon_eo_pumps.html

Duchin, C.C., Sidorova, M.P., Jaroshchuk, A.E. (1991). Electrochemistry membranes and effects of reverse osmos. Leningrad: Chemistry. [in Russian]

Duhin, S.S., Sidorova, M.P., Yaroschuk, A.E. (1991). Electrochemistry of membranes and reverse osmosis. Leningrad: Chemistry. [in Russian]

Erdei-Gruz, T. (1976). Transport phenomena in aqueous solutions. Moscow: Mir. [in Russian]

Kokotov, Ju. A. (1980). Ion exchangers and ion exchange. Leningrad: Chemistry. [in Russian]

Lopez-Galindo, A.P., FenollHach-Ali, P., Pushkarev A.V., Lytovchenko A.S., Baker J.H., Pushkarova R.A. (2008). Tritium redistribution between water and clay minerals. *Applied Clay Science*, 39, 151–159. https://doi.org/10.1016/ j.clay.2007.06.005

Lytovchenko, A.S., Pushkarev, A.V., Samodurov, V.P., Baker, J.H., FenollHach-Ali, P., Lopez-Galindo, A. (2006). Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritiumin structural OH-groups. *Mineralogical Journal,* 2, 59–65.

Palgujev, C.F. (1998). High-temperature proton-conducting solid electrolytes. Ekaterinburg: UrORAN. [in Russian]

Phairm, J.W., Badwal, S.P.S. (2006). Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics,* 12, 103–115. https://doi.org/10.1007/s11581-006-0016-4

Pushkarev, O.V, Rudenko, I.M., Dolin, V.V. (Jr.), Prymachenko, V.M. (2014). Sepiolite-zeolite composites as a potential reactivity waterproof barriers. *Collected papers of Institute of Environmental Geochemistry,* 23, 75–84. [in Ukrainian]

Pushkarev, O.V., Prijmachenko, V.M., Zolkin, I.O. (2012). Bentonite-zeolite composites' properties with respect to tritium extraction from tritium water. *Collected papers of Institute of Environmental Geochemistry,* 20, 98–107. [in Ukrainian]

Pushkarev, O.V., Priymachenko, V.M. (2010a). Estimation of the kinetics of the exchange-izotopic reactions in clay minerals. *Collected papers of Institute of Environmental Geochemistry*, 18, 140-148. [in Ukrainian]

Pushkarev, O.V., Rudenko, I.M., Koshelev, M.V., Skripkin, V.V, Dolin, V.V. (Jr.), Prymachenko, V.M. (2016). Mineral adsorbent of tritium based on saponite and zeolite. *Collected papers of Institute of Environmental Geochemistry,* 25, 38–48. [in Ukrainian]

Pushkarev, O.V., Dolin, V.V., Pryjmachenko, V.M., Bobkov, V.N., Pushkareva, R.A. (2007). Kinetics of Hydrogen isotope exchange in bentonite-sand mixture. *Collected papers of Institute of Environmental Geochemistry*, 15, 27–36. [in Ukrainian]

Pushkarev, O.V., Pryjmachenko, V.M. (2010b). Interaction between tritium water and clay minerals. *Collected papers of Institute of Environmental Geochemistry,* 18, 149–158. [in Ukrainian]

Rabinovich, I.B. (1968). The influence of isotopes on the physicochemical properties of liquids. Moscow: Nauka. [in Russian]

Vojuzkiy, C.C. (1975). Course of Colloid Chemistry. 2nd ed. Moscow: Chemistry. [in Russian]

Zacepina, G.N. (1974). The properties and structure of water. Moscow: MSU. [in Russian]

Надійшла до редакції 18.09.2020

O. Pushkar'ov, Dr. Sci. (Geol.), Leading Researcher,
E-mail: pushkarevigns@gmail.com;
A. Zubko, Researcher,
E-mail: zhubko@rambler.ru;
I. Sevruk PhD (Geol.), Senior Researcher,
E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net;
V. Dolin (Jr.), Junior Researcher,
E-mail: dolinvitaliy@gmail.com;
SE "Institute of environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine",
34, a, Acad. Palladin Ave., Kyiv-142, 03680, Ukraine

ELECTRO-OSMOTIC FRACTIONATION OF HYDROGEN ISOTOPES IN ELECTROLYTIC SOLUTIONS USING COMPOSITE PROTON-PERMEABLE MEMBRANES

Based on the analysis of the features of electroosmotic processes that are implemented in proton-conducting membranes, the possibility of fractioning hydrogen isotopes in electrolytes formed using tritiated water (HTO) is estimated. The interaction of the solution with the membranes in their channels leads to polarization and partial dissociation of the electrolyte molecules. In water molecules, when protium is replaced by a heavy isotope of hydrogen, the energy of breaking of hydrogen bonds increases and the process of their dissociation proceeds predominantly according to the scheme: HTO ↔ H + + TO⁻. A part of the released protons can join water molecules to form the H_3O^+ ion. H_3O^+ and TO^- ions are more mobile than other singly charged ions. The main characteristic that determines the suitability of electroosmotic membranes to the fractionation of hydrogen isotopes is proton conductivity. The released protons have anomalously high mobility due to their small size, tunnel and relay movement through hydrogen bonds between adjacent polar groups in the channels of the proton-conducting membranes. To ensure high proton conductivity in the pores and channels of the membranes, modifying substances are fixed, which contain the groups: $–OH^-$, $–NH_2$, –NH, –SH, –COOH, $–SO_3H$, acid salts and oxides, containing surface proton-conducting groups. To create proton-conducting membranes, it is possible to use surface-modified β-alumina ($β-Al_2O_3(H_3O^+)$) and protonated (H_3O^+) montmorillonite with ionic conductivity ($5×10^3$ – $4×10^4$ Ohm × cm^{-1}). The most effective are surface modifiers with negatively charged sulfonic groups. The imposition of an external electric field leads to the movement of ions in the electrolyte, which leads to a redistribution of the isotope ratio in the near-anode and cathode spaces.

Keywords: hydrogen isotopes, electroosmotic processes, electrolyte, fractionation, membranes, proton conductivity.

А. Пушкарев, д-р геол. наук, ст. науч. сотр.,
E-mail: pushkarevigns@gmail.com;
А. Зубко, науч. сотр.,
E-mail: zhubko@rambler.ru;
И. Севрук, канд. геол. наук, ст. науч. сотр.,
E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net;
В. Долин (мл.), мл. науч. сотр.,
E-mail: dolinvitaliy@gmail.com;
ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины",
пр. Акад. Палладина, 34, а, г. Киев-142, 03680, Украина

ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТНЫХ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

На основе анализа особенностей электроосмотических процессов, которые реализуются в протон-проводящих мембранах, оценена возможность фракционирования изотопов водорода в электролитах, образованных с использованием тритиированной воды (HTO). При взаимодействии раствора с мембранами в их каналах происходит поляризация и частичная диссоциация молекул электролита. В молекулах воды при замене протия на тяжелый изотоп водорода увеличивается энергия разрыва водородных связей, и процесс их диссоциации протекает преимущественно по схеме: HTO ↔ H⁺ + TO⁻. Часть высвобожденных протонов может присоединяться к молекулам воды с образованием иона H_3O^+. Ионы H_3O^+ и TO^- подвижнее, чем другие однозарядные ионы. Главной характеристикой, которая определяет пригодность электроосмотических мембран к фракционированию изотопов водорода, есть протонная проводимость. Высвобожденные протоны имеют аномально высокую подвижность благодаря малым размерам, тоннельном и эстафетном перемещении через водородные связи между соседними полярными группами в каналах протон-проводящих мембран. Для обеспечения высокой протонной проводимости в порах и каналах мембран закрепляют вещества-модификаторы, которые содержат группы: $–OH^-$, $–NH_2$, –NH, –SH, –COOH, $–SO_3H$, кислые соли и оксиды, которые содержат поверхностные протон-проводящие группы. Для создания протон-проводящих мембран возможно использование поверхностно-модифицированного β-глинозема ($β-Al_2O_3(H_3O^+)$) и протонованого (H_3O^+) монтморилонита с ионной проводимостью ($5×10^3$–$4×10^4$ Ом×$см^{-1}$). Наиболее эффективными являются поверхностные модификаторы с негативно заряженными сульфоновыми группами. Наложение внешнего электрического поля вызывает движение ионов в электролите, что приводит к перераспределению изотопного соотношения в прианодном и прикатодном пространствах.

Ключевые слова: изотопы водорода, электроосмотические процессы, электролит, фракционирование, мембраны, протонная проводимость.