

МІНЕРАЛЬНА АДСОРБЦІЙНА СУБСТАНЦІЯ ДЛЯ РОЗДІЛЕННЯ ВАЖКИХ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ

І. М. Севрук

кандидат геологічних наук

О. В. Пушкар'єв

доктор геологічних наук

О. В. Зубко

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,
проспект Академіка Палладіна, 34А, Київ, 03142, Україна

На основі виконаних експериментальних досліджень оцінена можливість та ефективність застосування монтморилоніту, сапоніту та кліноптилоліту для фракціонування важких ізотопів водню у водному розчині H(D,T)O. У стаціонарних водно-мінеральних системах відбулося міжфазове фракціонування важких ізотопів водню: від $\alpha = 1,26$ для палигорськіту до $\alpha = 2,96$ для кліноптилоліту. Для дейтерію від $\alpha = 0,89$ для кліноптилоліту до $\alpha = 1,10$ для сапоніту.

Ключові слова: фракціонування, адсорбція, тритій, дейтерій, водень.

MINERAL ADSORPTION SUBSTANCE FOR SEPARATION OF HEAVY HYDROGEN ISOTOPES

I. M. Sevruck

candidate of geological sciences

O. V. Pushkarev

doctor of geological sciences

O. V. Zubko

State University "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of
Ukraine", Akademika Palladina avenue, 34A, Kyiv, 03142, Ukraine

On the basis of the performed experimental studies, the possibility and effectiveness of using montmorillonite, saponite, and clinoptilolite for fractionation of heavy hydrogen isotopes in an aqueous solution of H(D,T)O was evaluated. Interphase fractionation of heavy hydrogen isotopes occurred in stationary water-mineral systems: from $\alpha = 1.26$ for palyhorskite to $\alpha = 2.96$ for clinoptilolite. For deuterium, from $\alpha = 0.89$ for clinoptilolite to $\alpha = 1.10$ for saponite.

Key words: fractionation, adsorption, tritium, deuterium, hydrogen.

Вирішення проблеми розділення важких ізотопів водню має важливе значення для очищення технологічних вод, на підприємствах паливно-енергетичного комплексу від утвореного в них тритію для повторного використання дейтерію на важководних реакторах. Існуючі способи вилучення важких ізотопів з води (CA1103614, RU 2201283, CA1085341, US5312597A, DE3001967A1, DE3122498A1, EP0198940A1, DE2900912A1 та ін.) є енергозатратними, та потребують великих матеріальних витрат. Разом з тим,

існують класи мінеральних адсорбентів, які можуть достатньо ефективно вилучати тритій із водних розчинів. Довготривалими експериментами нами була підтверджена можливість використання шаруватих силікатів монтморилонітової групи, стрічково-каналних силікатів палигорськітової групи та каркасних силікатів цеолітової групи в якості реагуючої речовини для вилучення тритію із водних розчинів [1-7], (Patents 103033, 03050, 113348 UA).

Метою виконаних досліджень було експериментальне визначення можливості використання шаруватих силікатів монтморилонітової і палигорськітової груп та кліноптилоліту в якості адсорбційної субстанції для розділення важких ізотопів водню у водному розчині у водно-мінеральних стаціонарних системах.

Матеріали та методи. Для підготовки адсорбентів у двофазних водно-мінеральних експериментальних системах були використані: монтморилонітова (далі монтморилоніт) глина Черкаського родовища (Україна) з вмістом монтморилоніту 75%, сапоніт Варварівського родовища (Україна), палигорськіт Черкаського родовища, сепіоліт з родовища Вікалваро (Іспанія), а також каркасний силікат кліноптилоліт Сокирницького родовища (Україна). Мінеральні адсорбенти були переведені у Na-форму. Для цього мінеральна субстанція витримувалась протягом 3-х діб у 1N розчині NaCl, після чого її декантували, промивали і відмучували дистильованою водою для видалення залишків сольового розчину та дрібноуламкових домішок інертних мінералів.

Експерименти виконувалися в стаціонарному режимі у герметично закритих ємностях. Водна фаза експериментальних систем була представлена тритій-дейтерієвим розчином з вмістом дейтерію 0,495% і питомою активністю тритію $6678 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$. Із водної фази через кожні 7 діб відбиралися проби рідини об'ємом 12 мл для визначення вмісту дейтерію і тритію. Загальна тривалість експерименту складала 92 доби.

Результати експериментальних досліджень та їх обговорення. Було зафіксовано прояви фракціонування важких ізотопів водню.

Для обчислення коефіцієнта фракціонування ізотопів водню в досліджуваних субстанціях досить взяти до уваги тільки концентрації тритію і дейтерію в експериментальних системах після встановлення рівноважного стану

м

і

ж

$$\alpha = D_m * D_w^{-1} \quad (1)$$

$$\alpha = T_m * T_w^{-1} \quad (2)$$

де: α — коефіцієнт фракціонування ізотопів водню, D_m — концентрація дейтерію у адсорбаті, після досягнення рівноважного стану в системі «мінеральний адсорбент — $\text{H}(\text{D}, \text{T})\text{O}$ », $\text{г} \times \text{см}^{-3}$; T_m — концентрація атомів тритію у адсорбаті, після досягнення

д

н

о

ю

рівноважного стану в системі «мінеральний адсорбент — H(D,T)O », $\text{атом} \times \text{см}^{-3}$; D_w , — концентрація дейтерію у вихідному розчині H(D,T)O , ($0,00495 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$); T_w — концентрація тритію у вихідному розчині H(D,T)O , ($3,75\text{E}+09 \text{ атом} \times \text{см}^{-3}$).

Отримані результати експериментів із закритими двофазними водно-мінеральними системами підтвердили очікувану можливість фракціонування важких ізотопів водню внаслідок динамічних адсорбційно-десорбційних процесів (рис. 1).

В результаті взаємодії розчину H(D,T)O з мінеральними адсорбентами кінетичні ізотопні ефекти обумовили пріоритетне утримання більш інерційних гідроксидних OT^- -груп ніж OD^- - груп біля адсорбційної поверхні мінеральних частинок (рис. 1, табл. 1 та 2). Це призвело до фракціонування важких ізотопів водню зі зміною концентрації тритію і дейтерію у залишковій частині H(D,T)O (декантаті) та адсорбаті в мінеральній масі.

Таблиця 1

Зміна концентрації тритію в процесі адсорбції розчину H(D,T)O мінеральними адсорбентами

Адсорбент	Індекс системи	Об'єм адсорбата, мл	Запас тритію в адсорбаті, Бк	Концентрація тритію в адсорбаті, $\text{атом} \times \text{см}^{-3}$	Коефіцієнт міжфазового фракціонування тритію, α
Бентоніт	D-3	71,35	2278,70	8,35E+09	2,23
Сапоніт	D-4	212,1	2319,6	6,15E+09	1,64
Палигорськіт	D-5	240,1	2021,4	4,73E+09	1,26
Сепіоліт	D-6	192,9	1735,9	5,06E+09	1,35
Кліноптилоліт	D-7	56,9	1123,0	1,11E+10	2,96

Таблиця 2

Зміна концентрації дейтерію в процесі адсорбції розчину H(D,T)O мінеральними адсорбентами

Адсорбент	Індекс системи	Об'єм адсорбата, мл	Запас дейтерію в адсорбаті, г	Концентрація дейтерію в адсорбаті, $\text{г} \times \text{см}^{-3}$	Коефіцієнт міжфазового фракціонування дейтерію, α
Бентоніт	D-3	71,35	0,341	0,00479	0,97
Сапоніт	D-4	212,1	1,155	0,00545	1,10
Палигорськіт	D-5	240,1	1,202	0,00501	1,01
Сепіоліт	D-6	192,9	0,959	0,00497	1,00
Кліноптилоліт	D-7	56,9	0,251	0,00441	0,89

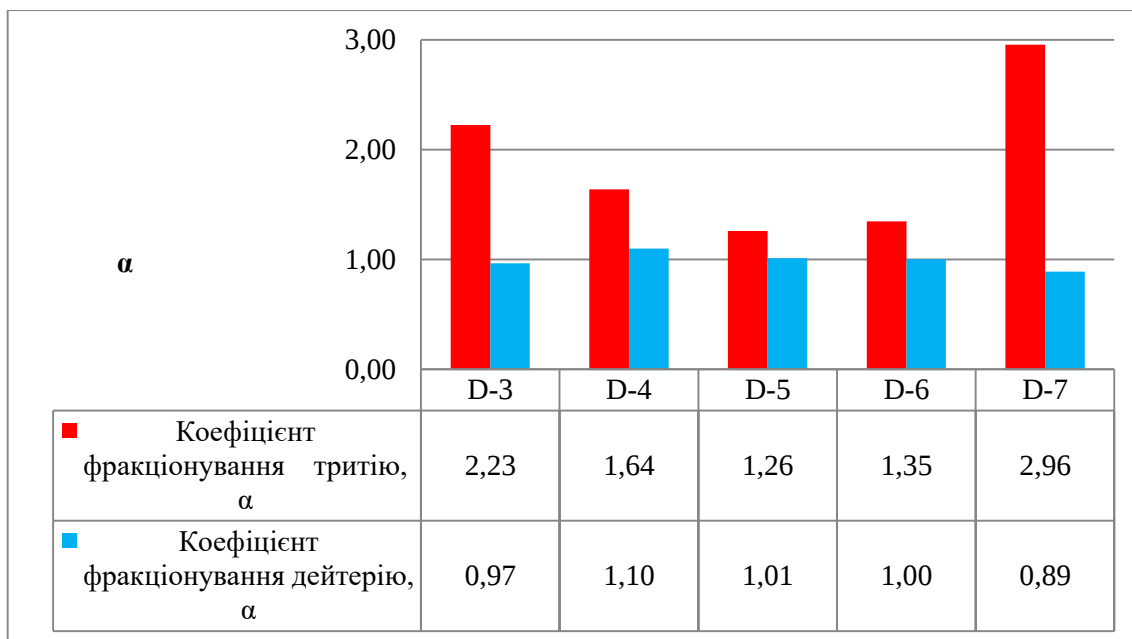


Рис. 1. Фракціонування важких ізотопів водню в стаціонарних водно-мінеральних системах.

Висновки.

Визначена можливість міжфазового фракційного розділення важких ізотопів водню у водно-мінеральних системах, які складаються із розчину $H(D,T)O$ та мінеральних адсорбентів, представлених шаруватими силікатами монтморилонітової і палигорськітової груп та кліноптилолітом.

Потужні адсорбційні властивості мінеральних частинок шаруватих силікатів монтморилонітової і палигорськітової груп та кліноптилоліту з розвинутою питомою поверхнею внаслідок динамічного характеру адсорбційно-десорбційних процесів за рахунок кінетичних ізотопних ефектів обумовили пріоритетне утримання біля адсорбційних поверхонь мінеральних частинок більш інерційних гідроксидних груп OT^- .

Як наслідок, у стаціонарних водно-мінеральних системах відбулося міжфазове фракціонування важких ізотопів водню. Коефіцієнти міжфазового фракціонування тритію дорівнюють від $\alpha = 1,26$ для палигорськіту до $\alpha = 2,96$ для кліноптилоліту. Для дейтерію цей показник дорівнює від $\alpha = 0,89$ для кліноптилоліту до $\alpha = 1,10$ для сапоніту.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Пушкар'ов О. В., Руденко І. М., Скрипкін В. В. Адсорбція тритію з водних розчинів термічно обробленими глинистими мінералами. *Вісник Київського національного університету, (Геологія)*. Київ, -2015, 71. С. 43 – 48

2. Пушкарьов О. В., Руденко І. М., Долін В. В. (мол.), Приймаченко В. М. Сепіоліт-цеолітові композити як потенційні водопроникні реакційні бар'єри. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*. Київ, 2014. Вип.23. С.75 -84.,
3. Пушкарьов О.В, Руденко І.М., Кошелєв М.В., Скрипкін В.В., Долін В.В. (мол), Приймаченко В.М. Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*. Київ, 2016. Вип.25. С. 38 - 48,
4. Пушкрьов О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*. Київ, 2010. Вип.18. С.149 -158.
5. Пушкрьов О.В., Приймаченко В.М. Золкін І.О. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*. Київ, 2012. Вип.20. С.98 -107.
6. Руденко І.М., Пушкарьов О.В., Долін В.Віт., Зубко О.В., Гречановська О.Є. Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту. *Мінералогічний журнал*. Київ, 2017. Т.39. 2. С. 64-74.
7. Lopez-Galindo, P. Fenoll Hach-Ali, A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko, J.H. Baker, R.A. Pushkarova . Tritium redistribution between water and clay minerals. *Applied Clay Science*. 2008. v. 39. P. 151–159.