

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ТЯЖЁЛЫХ ИЗОТОПОЛОВ ВОДЫ

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
г. Гомель, Республика Беларусь*

Выявлены физико-химические факторы, обеспечивающие возможности выделения тяжёлых изотопологов воды. Определены предпочтительные термодинамические режимы получения тяжёлой и тяжёлокислородной воды. Обоснована продуктивность утилизации тритиевой воды путём её электросонолиза.

Ключевые слова: тяжёлая вода, полутяжёлая вода, тяжёлокислородная вода, сверхтяжёлая вода, тритийзамещённая вода.

Введение

Изотопные модификации химических соединений – изотопологи – различаются изотопным сочетанием атомов, из которых они состоят. В составе формульной единицы каждого изотополога данного соединения, по крайней мере, один атом определённого полиизотопного элемента отличается по количеству нейтронов от аналогичных атомов в формульных единицах других изотопологов того же соединения. По этой причине разграничение изотопологов имеет смысл только для соединений лёгких элементов.

В органической химии изотопологи часто являются изотопомерами – изомерами, имеющими одинаковые количества каждого изотопа каждого элемента, но различающимися положениями разных изотопов определённого элемента в молекуле. В неорганической химии основное практическое значение имеют изотопологи воды – оксиды протия H, дейтерия D и трития T.

Установлено, что замена лёгкой (протиевой) воды H₂O тяжёлой (дейтериевой) водой D₂O приводит к значительному увеличению размеров частиц, образующихся при созревании цистеин-серебряного раствора [1], и резко изменяет кинетику мутаротации галактозы [2]. В работе [3] обнаружено влияние изотопного состава воды на водородный показатель буферных растворов. Особый класс явлений составляют изотопообменные процессы в воде [4]. Многие авторы рассматривают такие процессы как специфические реакции, поскольку концентрационные эффекты тяжёлых изотопологов воды не только нелинейны, но и бифуркативны [5].

На практике обычно приходится иметь дело с смесью изотопологов воды, разделение которых – сложная и чрезвычайно актуальная задача. Как правило, изотопологи воды выделяют ректификацией [6], руководствуясь наличием большого количества готовых аппаратных решений. Эти решения давно доведены до технического совершенства, но тяжёлые изотопологи воды остаются труднодоступным продуктом, т.к. при ректификации относительная обогащённость отделяемой фракции целевым изотопом очень мала: например, при ректификационном выделении тяжёлой воды коэффициент изотопного фракционирования дейтерия $\delta_D = 1,0281$ [7]. В данной работе исследованы неректификационные фазообразующие процессы, позволяющие разделить изотопологи воды в их растворах.

Дейтериевая вода

Обычно более тяжёлый изотоп накапливается в более плотной фазе, но если речь идёт о разделении изотопологов, т.е. веществ, имеющих идентичное строение, то накоплению более тяжёлой изотопной фракции будет способствовать бóльшая выраженность регулярности в структуре фазы как основной фактор подавления подвижности структурных единиц в конденсированном состоянии [8]. Применительно к изотопным модификациям воды это означает, что выделение её тяжёлых изотопологов при прочих равных условиях наиболее продуктивно в системе "лёд–пар". При этом сублимационно-десублимационное фракционирование изотопологов воды следует производить с учётом взаимосвязи температуры \hat{T} насыщенного пара и его давления \hat{p} .

Различая характеристики состояния H_2O и D_2O нижними индексами Н и D соответственно, будем руководствоваться тем, что при заданной температуре $T = T_0$ давление $\hat{p}_D(T_0)$ насыщенного пара D_2O меньше давления $\hat{p}_H(T_0)$ насыщенного пара H_2O , а при заданном давлении $p = p_0$ всегда $\hat{T}_H(p_0) < \hat{T}_D(p_0)$; при этом разность $\Delta\hat{p} = \hat{p}_H - \hat{p}_D$ практически не зависит от температуры (см. справочные данные [9]). Если

$$\begin{cases} T = T_1 < 273K, \\ p = p_1 < \hat{p}_D(T_1), \end{cases} \quad (1)$$

то H_2O и D_2O будут возгоняться одновременно, а десублимация этого возгона при неизменном давлении $p = p_1$ и температуре $T = T_2$, удовлетворяющей требованию

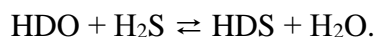
$$\hat{T}_H(p_1) < T_2 < \hat{T}_D(p_1) < T_1 \quad (2)$$

вызовет осаждение оксида дейтерия.

В системе "лёд–пар" коэффициент изотопного фракционирования дейтерия $\delta_D = 1,1331$ [10]. Сублимация льда в термодинамическом режиме (1) с последующим осаждением возгона при пониженной температуре $T = T_2$ [условие (2)] и первоначальном давлении обеспечит выделение D_2O с повышенным коэффициентом изотопного фракционирования ($\delta_D > 1,1331$), если в качестве сырья использовать подземные льды и в особенности донный лёд. В системе "вода–лёд" $\delta_D = 1,02093$ [11], поэтому итоговый коэффициент изотопного фракционирования дейтерия составит

$$(\delta_D)_\Sigma = 1,02093 \cdot 1,1331 = 1,1568.$$

Тяжёловодное обогащение льда при замерзании природных вод способно обеспечить эффективное концентрирование дейтерия в промышленных объёмах при минимальных технологических затратах. Криосепарационная подготовка природных вод целесообразна ещё и потому, что дейтерий в них содержится преимущественно в форме полутяжёлой воды HDO , при наличии растворённого сероводорода легко вступающей в реакцию изотопного обмена (реакция Гейба-Спевака):



Ректификация природной воды, содержащей растворённый сероводород, приведёт к большим потерям дейтерия, т.к. при невысоких температурах газообразный гидросульфид дейтерия HDS задерживается в воде, а при её прогревании улетучивается.*)

В дополнение к изложенному обсудим ещё два варианта: гляциологические концентраторы дейтерия недоступны, либо целевым продуктом является лёгкая вода. В этих двух случаях криосепарация лёгкой и тяжёлой воды должна производиться нижеследующим способом.

В насыщенную углекислым газом воду, криостатированную при температуре

$$t^\circ \sim 1,1^\circ C \div 1,4^\circ C, \quad (3)$$

вносят порциями микрокристаллический CO_2 ("сухой снег"), имеющий температуру $t^\circ \leq -80^\circ C$. Это вызывает образование в воде агрегатов кристаллических дейтериевых оксидов HDO , D_2O совместно с оксидами протия, по сравнению с которыми дейтериевые оксиды имеют повышенную температуру плавления: $+2,04^\circ C$ у полутяжёлой воды HDO и $+3,81^\circ C$ у тяжёлой воды D_2O при атмосферном давлении (по данным [12]). Вследствие этого в промежутке от $0^\circ C$ до $2^\circ C$ твёрдая фаза H_2O плавится, а дейтериевые оксиды HDO и D_2O задерживаются в

*) Это происходит, например, в озере Пустое (Тисульский район Кемеровской области), вода которого отличается аномально высоким содержанием HDO .

ледяном остатке. При этом особое значение имеет то обстоятельство, что плотность твёрдой фазы HDO ($0,9503 \text{ г/см}^3$) меньше плотности воды, тогда как плотность твёрдого оксида дейтерия D₂O ($1,018 \text{ г/см}^3$ [12]) больше плотности воды. Благодаря этому после сублимации CO₂ и установления термодинамического равновесия в условиях криостатирования (3) твёрдая полутяжёлая вода HDO всплывёт, а твёрдый оксид дейтерия D₂O сосредоточится на дне сосуда с водой. Таким образом, в результате описанной криосепарации её твёрдый продукт обогащён дейтерием (концентрат тяжёлой воды, точнее, концентрат оксидов дейтерия), а жидкий продукт криосепарации – обеднён дейтерием (концентрат лёгкой воды, точнее, концентрат оксидов протия).

Существенно, что описанная криосепарация изотопологов воды обеспечивается не только различием их плотностей, но и гидрохимической изотопной селективностью. Известно, что при взаимодействии CO₂ с оксидом протия H₂O образуется гидрат CO₂·H₂O, обратимо изомеризующийся в угольную кислоту H₂CO₃, которая, в свою очередь, гидролизуется с образованием карбонатных и бикарбонатных ионов. В то же время, при растворении CO₂ в тяжёлой воде D₂O, тритийзамещённой воде НТО либо в сверхтяжёлой воде Т₂O карбонатные или бикарбонатные ионы не образуются [13], [14]. Отмеченным коренным различием обеспечивается возможность углекислотного связывания молекул H₂O в смесях изотопологов воды; к использованию этой возможности мы ещё вернёмся {см. далее обсуждение реакций (21) и (22)}.

В водоёмах криосепарация изотопологов воды происходит спонтанно при образовании донного льда. Благодаря свободному газообмену с воздухом поверхностный слой воды максимально насыщен углекислым газом. Охлаждение поверхностного слоя воды повышает растворимость CO₂ в ней, тем самым усиливая вышеописанные углекислотно-гидратационные процессы, предопределяющие проявление гидрохимической селективности дейтерия. Углекислотное связывание молекул H₂O тормозит прямую реакцию изотопного обмена



и стабилизирует молекулы D₂O. Остывание поверхностного слоя при $t^\circ < +3,81^\circ\text{C}$ вызывает микрокристаллизацию тяжёлой воды, осадок которой создаёт зародыши дальнейшей кристаллизации льда.

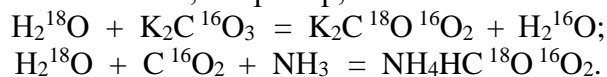
Вышеописанные криосепарационные процессы протекают однонаправленно и этим отличаются от инверсивного изотопного утяжеления при кристаллизационном фазовом расслоении в ограниченном объёме: при замораживании замкнутого объёма природной воды первые порции образующегося льда изотопически

тяжелее исходной воды, а последние – изотопически легче её. Инверсивное изотопное утяжеление воды привлекло внимание исследователей лишь недавно [15] и пока изучено так же мало, как и другая изотопная аномалия воды – атипично высокое содержание тяжёлого кислорода ^{18}O в воде содовых озёр [16]. Пониженная солёность таких озёр делает их перспективным источником сырья для получения тяжёлокислородной воды – наиболее трудноизвлекаемой среди применяемых на практике изотопных модификаций воды. Исследуем возможность выделения тяжёлокислородной воды.

Тяжёлокислородная вода

Известно, что у кислорода помимо преобладающего изотопа ^{16}O (99,762 об. %) стабильны также более тяжёлые изотопы ^{17}O (0,037 об. %) и ^{18}O (0,204 об. %). Вследствие этого существуют 9 различных стабильных изотопологов воды, большинство которых – тяжёлокислородные. Дейтериевые тяжёлокислородные изотопологи в природной воде, в основном содержащей сверхлёгкую воду H_2^{16}O (99,73 об. %), встречаются в следовых количествах и не представляют какого-либо интереса. Основное практическое значение имеет тяжёлокислородная вода H_2^{18}O .

Тяжёлокислородная вода замерзает при температуре $\sim 0,28^\circ\text{C}$ [12], и при вышеописанной криосепарации сосредоточится в концентрате лёгкой воды (в количестве от 0,1 об. %). Для получения высокочистой сверхлёгкой воды примесь тяжёлого кислорода ^{18}O в этом концентрате можно перевести в связанное состояние посредством реакций изотопного обмена, например,



Наряду с этим, тяжёлокислородная вода может быть целевым продуктом. Обычно её выделяют из природной воды ректификацией [7], но из-за крайне малого коэффициента изотопного фракционирования тяжёлого кислорода ^{18}O в системе "вода–пар" ($\delta_0 = 1,0021$) этот технологический процесс сопряжён с очень высокими затратами. Для их снижения было предложено [17] использовать в качестве сырья тяжёлокислородные отходы радиационно-химического синтеза, но доступные количества таких отходов незначительны. Более продуктивно получать тяжёлокислородную воду из концентрата лёгкой воды, обогащённого путём вторичной криосепарации.

Для такого обогащения предварительно производят термическую дегазацию концентрата лёгкой воды, после чего подвергают его криосепарационной обработке с использованием твёрдого CO_2 в условиях криостатирования при температуре

$$t^\circ \sim 0,10^\circ\text{C} \div 0,15^\circ\text{C}. \quad (4)$$

В результате обработки образуется осадок тяжёлокислородного льда (оценочная плотность $1,0156 \text{ г/см}^3$). Тяжёлокислородную воду H_2^{18}O целесообразно выделять селективной возгонкой этого осадка. В системе "лёд–пар" коэффициент изотопного фракционирования тяжёлого кислорода ^{18}O равен $\delta_{\text{O}} = 1,0145$ [10], а в системе "лёд–вода" коэффициент изотопного фракционирования тяжёлого кислорода ^{18}O равен $\delta_{\text{O}} = 1,00291$ [11]. Итоговый коэффициент изотопного фракционирования в ходе сублимационно-десублимационного процесса составит

$$(\delta_{\text{O}})_{\Sigma} = 1,00291 \cdot 1,0145 = 1,01745.$$

Температура \hat{T}_{O} конденсации тяжёлокислородной воды при любом давлении больше температуры \hat{T}_{H} конденсации сверхлёгкой воды, а давление \hat{p}_{O} насыщенного пара тяжёлокислородной воды H_2^{18}O при её возгонке меньше давления \hat{p}_{H} насыщенного пара сублимации сверхлёгкой воды H_2^{16}O [18]. При этом различие давлений \hat{p}_{O} и \hat{p}_{H} невелико, но с понижением температуры их разность $\hat{p}_{\text{H}} - \hat{p}_{\text{O}}$ возрастает. Эти особенности можно наглядно отобразить, используя давление \hat{p}_{H} в качестве реперного: проведённая нами обработка экспериментальных данных [18] дала эмпирическую зависимость

$$\hat{p}_{\text{O}}(T) = \hat{p}_{\text{H}}(T) - \exp(-7,45 \cdot 10^{-5}T - 2,019), \quad T \leq 273 \text{ К.} \quad (5)$$

Если

$$\begin{cases} T = T_1 < 273 \text{ К,} \\ p = p_1 < \hat{p}_{\text{O}}(T_1), \end{cases} \quad (6)$$

то H_2^{16}O и H_2^{18}O будут возгоняться одновременно, а десублимация этого возгона при неизменном давлении $p = p_1$ и температуре $T = T_2$, удовлетворяющей требованию

$$\hat{T}_{\text{H}}(p_1) < T_2 < \hat{T}_{\text{O}}(p_1) < T_1, \quad (7)$$

обеспечит осаждение кристаллов H_2^{18}O .

Тритиевая вода

Тритиевые изотопологи воды – сверхтяжёлая вода T_2O и тритийзамещённая вода НТО – образуются при работе ядерных реакторов и по своей радиотоксичности находятся в одном ряду с изотопом ^{239}Pu [19]. В связи с этим с каждым годом всё больше обостряется проблема обезвреживания тритийсодержащих водных отходов. На современном этапе тритиевую воду утилизируют посредством каталитического изотопного обмена в системе "вода–водород" либо путём вакуумной ректификации [20]. Ввиду

исключительно высокой ценности трития более продуктивным представляется разложение тритиевой воды с выделением молекулярного трития T_2 .

При β^- -распаде атома трития (период полураспада $\tau_{1/2} = 12,32$ лет) образуется атом гелия-3, а также электрон и электронное антинейтрино [21]:



Такой распад имеет удельную активность 356,3 ТБк/г и вне организма безопасен [21], поэтому выделение молекулярного трития из тритиевой воды резко снизит её радиотоксичность.

В тритиевой воде β^- -распад (8) инициирует радиолитический процесс, накладывающийся на автопротолиз воды и на изотопный обмен в ней, в результате чего преобладающей оксидной формой трития в водном растворе оказывается тритийзамещённая вода НТО [22], [23]. Экспериментальные исследования показали [22] – [25], что при разложении тритийзамещённой воды образуются тритиевый и гидроксильный радикалы:



Диссоциация сверхтяжёлой воды



протекает аналогично, т.к. в сверхтяжёлой воде ион гидроксония T_3O^+ не образуется [26]. Из (9), (10) следует, что молекулярный тритий можно выделить, накапливая газообразный продукт парной рекомбинации



Для такого накопления необходимо, активировав процессы (9), (10), одновременно обеспечить подавление рекомбинации радикалов T^\bullet с радикалами $\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{OT}$. Это возможно, если осуществить электросонолиз тритиевой воды.

Электросонолиз подразумевает совмещение сонохимического реактора с электролитической ячейкой. Технологические возможности такого совмещения анализировались неоднократно, но даже авторы [27], [28], исследовавшие зависимость результата электросонолиза от режима кавитации в реакторе, рассматривали соноиндуцированные процессы в нём не как первичные, а как вспомогательные процессы. Ниже мы убедимся, что химические реакции, активируемые ультразвуковой кавитацией, обеспечивают возможность выделения молекулярного трития путём электросонолиза тритиевой воды.

Протолиз (9), (10) производит эффект сродни добавлению в воду электролита, но для того, чтобы протолитические процессы такого рода приобрели практически значимую интенсивность, в воде должен быть создан режим ультразвуковой кавитации. При прочих равных условиях

разрежение способствует диссоциации, тогда как сжатие благоприятствует рекомбинации. Для преобладания процессов образования тритиевых радикалов T^{\bullet} по отношению к обратным процессам их рекомбинации с радикалами $\bullet OH$ и $\bullet OT$ необходима разбалансировка процессов разрежения и сжатия в поле волны. Это означает, что при электросонолизе тритиевой воды кавитацию необходимо создавать ультразвуковыми биениями.

Предпочтительно использовать косинусные биения. Такие биения возникают при сложении косинусоидальных колебаний, имеющих частоты ω_1 и ω_2 , одинаковые амплитуды A_m и нулевые начальные фазы. В этом случае амплитуда \tilde{A} результирующего колебания изменяется со временем по закону

$$\tilde{A}(t) = 2A_m \cos \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t, \quad (12)$$

а само результирующее колебание, имеющее частоту

$$\tilde{\omega} = (\omega_1 + \omega_2)/2, \quad (13)$$

совершается по косинусоидальному закону с нулевой начальной фазой и обладает периодичностью при

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{N+2}{N+1}, \quad (14)$$

где N – натуральное число. Описанную "двухчастотную" ультразвуковую обработку целесообразно проводить, соблюдая в дополнение к (14) требование

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \ll 1. \quad (15)$$

Ультразвуковые биения (12) – (15) позволят обеспечить наиболее продуктивный – квазиимпульсный – режим, при котором циклы кавитационной активации первичных процессов (9), (10) чередуются с вторичными реакциями, задействующими радикальные продукты этих процессов, а не накладываются на вторичные реакции, как это происходит при стандартной схеме сонохимической обработки гомогенных систем.

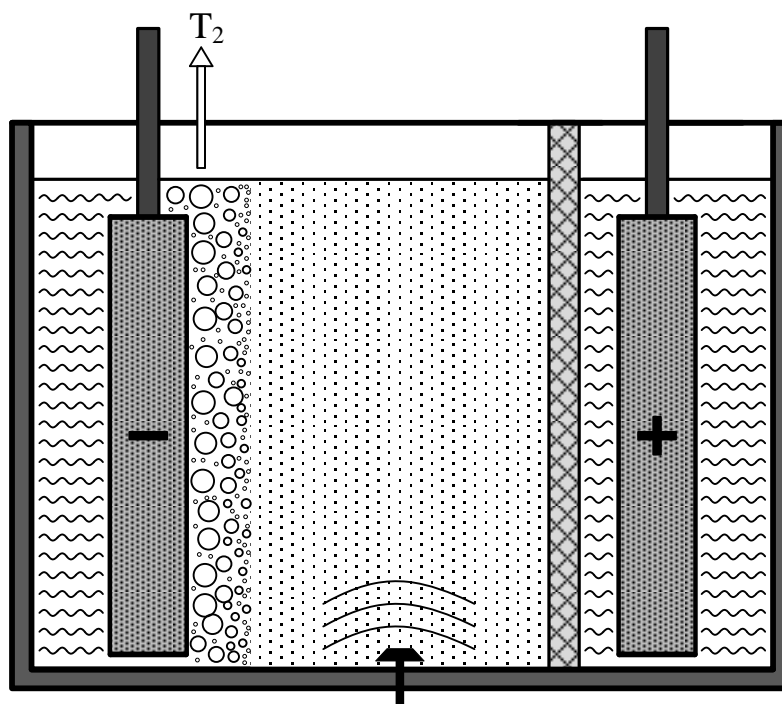
Разрежение, создаваемое в кавитационной полости, определяется величиной колебательного ускорения, амплитуда которого в обсуждаемом случае будет равна

$$\tilde{b}_m = \tilde{\omega} \sqrt{\frac{2I}{\rho c}}, \quad (16)$$

где I – интенсивность волны, ρ – плотность воды, c – скорость звука в ней. При этом соответствующее звуковое давление будет иметь амплитуду

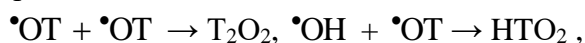
$$\tilde{p}_m = \sqrt{2I\rho c} . \quad (17)$$

Если принять, что порог разрывной прочности воды составляет 28 МПа (для неочищенной воды эта величина существенно меньше [29]), то из (16), (17) получим: для создания кавитации в тритиевой воде ультразвук "промышленных" частот ($20 \div 40$ кГц) должен иметь интенсивность $I \sim 0,8 \div 2,75$ Вт/см². При этом источник ультразвука следует располагать между катодом и пористой, предпочтительно волокнистой перегородкой, отделяющей кавитационную область от анода (см. рисунок). С учётом неравновесности состояния кавитируемого реакционного объёма такое расположение обеспечит приоритет катодного процесса по отношению к анодному процессу.



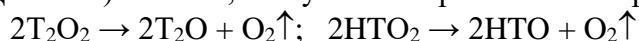
Принципиальная схема осуществления электросонолиза тритиевой воды

Выше уже подчёркивалось, что для электросонолитического выделения молекулярного трития решающее значение имеет разбалансировка прямого и обратного протекания процессов (9), (10), подавляющая рекомбинацию тритиевых и гидроксильных радикалов. Наряду с этим необходимо предотвратить парные рекомбинации гидроксильных радикалов

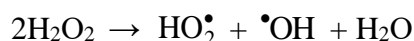


ведущие к накоплению в реакционном объёме тритиевых пероксидов.

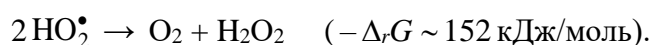
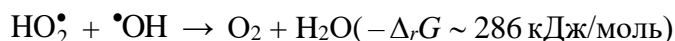
Термодинамическая оценка на основе данных [30, с. 299] показывает, что при таких рекомбинациях величина убыли энергии Гиббса ($-\Delta_r G \sim 174$ кДж/моль) меньше, чем убыль энергии Гиббса при реакциях



($-\Delta_r G \sim 246$ кДж/моль). Несмотря на это, тритиевые пероксиды весьма устойчивы. Некаталитическое разложение H_2O_2 (здесь Н соответствует протию, дейтерию либо тритию) трудноосуществимо, т.к. первичная реакция

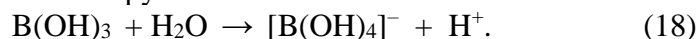


требует активации для преодоления энергетического порога $\Delta_r G \sim 40$ кДж/моль, а продукты этой реакции взаимодействуют между собой антибатно:



Чтобы предотвратить накопление в реакционном объёме тритиевых пероксидов, целесообразно подавить их образование, добавив в тритиевую воду борную кислоту.

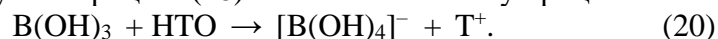
Общеизвестно, что борная кислота в разбавленных водных растворах при допороговой щёлочности ($pH < 8$) находится в недиссоциированной форме, а при повышении щёлочности активно присоединяет гидроксильные группы:



Очевидно, что при неизменном режиме ультразвуковой обработки интенсивность процессов (9), (10) постоянна. Это постоянство позволяет рассчитать концентрацию c_B борной кислоты, обеспечивающую подавление пероксидообразования при сонолизе тритиевой воды: проведённая нами обработка экспериментальных данных [31] дала эмпирическое равенство

$$c_B = (0,0786 \cdot (\Delta pH) - 3,852 \cdot 10^{-4} t)^{1,695} \text{ г/л}, \quad (19)$$

где $\Delta pH > 0$, $[t] = ^\circ C$. До тех пор, пока концентрация гидроксильных радикалов в реакционном объёме незначительна, растворённая борная кислота остаётся в недиссоциированной форме. При положительном приращении ΔpH , т.е. при образовании избытка гидроксильных радикалов, инициируется процесс (18) и аналогичный ему процесс



По соображениям безопасности и экономической целесообразности (см. [32, с. 40]) переработке с целью извлечения трития должны подвергаться малые количества концентрированной тритиевой воды. Для водных отходов, возникающих при эксплуатации ядерных реакторов (главным образом легководных), характерна низкая

концентрация трития, не превышающая уровня ppm. В связи с этим необходимо предварительное концентрирование оксидных форм трития. Такое концентрирование можно осуществить за счёт фазовых различий оксидов трития и протия.

Температура $T_{\text{НТ}}^*$ кристаллизации тритийзамещённой воды существенно превышает температуру кристаллизации лёгкой воды: разница составляет $\sim 4,5$ К. В то же время, давление $\hat{p}_{\text{НТ}}$ конденсации пара тритийзамещённой воды меньше давления $\hat{p}_{\text{Н}}$ конденсации пара лёгкой воды. Проведённая нами обработка экспериментальных данных [33] показала: используя давление $\hat{p}_{\text{Н}}$ в качестве реперного, температурную зависимость величины $\hat{p}_{\text{НТ}}$ можно выразить равенствами

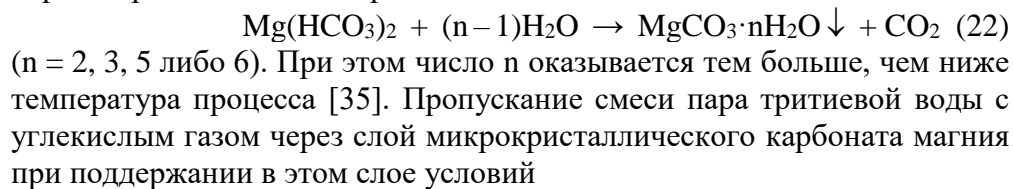
$$\frac{\hat{p}_{\text{НТ}}(T)}{\hat{p}_{\text{Н}}(T)} = 1,766 \exp(-196,129 T^{-1}), \quad T < 273,16 \text{ К};$$
$$\frac{\hat{p}_{\text{НТ}}(T)}{\hat{p}_{\text{Н}}(T)} = 1,330 \exp(-112,736 T^{-1}), \quad T > 273,16 \text{ К}.$$

Указанные фазовые различия позволят осуществить концентрирование тритийсодержащей фракции, если воспользоваться особенностями углекислотной гидратации карбоната магния MgCO_3 .

Известно [34], что реакция



при недостатке углекислого газа приводит к образованию нерастворимых в воде гидратов:



$$\left. \begin{aligned} 273,16 \text{ К} < T < T_{\text{НТ}}^* \\ \hat{p}_{\text{НТ}} < p < \hat{p}_{\text{Н}} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

обеспечит концентрирование тритийсодержащей фракции: протиевая вода вступит в реакции (21) и (22), а оксидные формы трития будут накапливаться в кристаллической фазе.

Заключение

Лёгкую воду H_2O (в том числе сверхлёгкую воду H_2^{16}O), тяжёлую воду D_2O и тяжёлоокислородную воду H_2^{18}O целесообразно выделять из природной воды двухступенчато, предваряя сублимационно-десублимационное фракционирование [режимы (1), (2)]

и (5) – (7)] криосепарационным обогащением сырья. Обогащённое сырьё для выделения тяжёлых изотопологов воды можно получить в виде твёрдого продукта криосепарационной обработки природной воды с использованием микрокристаллического CO_2 в условиях криостатирования (3), (4). Жидкий продукт такой обработки будет представлять собой концентрат лёгкой воды.

Для промышленного получения нерадиоактивных тяжёлых изотопологов воды предпочтительно использовать донный лёд и воду содовых озёр.

Продуктивный путь утилизации тритиевой воды – её разложение в электросонолитическом реакторе (см. рисунок) с выделением молекулярного трития T_2 . Кавитацию в таком реакторе следует создавать ультразвуковыми биениями [равенства (12) – (15)]. Чтобы предотвратить накопление в реакционном объёме тритиевых пероксидов, целесообразно подавить их образование, добавив в тритиевую воду борную кислоту [см. (18) – (20)]. Пропускание смеси пара тритиевой воды с углекислым газом через слой микрокристаллического карбоната магния при поддержании в этом слое условий (23) обеспечит концентрирование тритийсодержащей фракции: протиевая вода вступит в реакции (21) и (22), а оксидные формы трития будут накапливаться в кристаллической фазе.

Список литературы

1. Адамян А.Н., Вишневецкий Д.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Самоорганизация в низкоконцентрированных растворах L-цистеин-ацетат серебра- D_2O // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. № 9. С. 1799–1803.
2. Зрелов О.Ю., Сыроешкин А.В., Успенская Е.В., Титорович О.В., Плетенёва Т.В. Влияние изотопного состава воды на кинетику мутаротации галактозы // Химико-фармацевтический журнал. 2015. Т. 49, № 6. С. 51–56.
3. Звездина В.А., Морозов И.В., Прокунин С.В., Фролов Д.Д. Влияние изотопного состава воды на водородный показатель буферных растворов // Измерительная техника. 2015. № 1. С. 68–69.
4. Utilization of kinetic isotope effects in water for the concentration of tritium // Progress Report of Oak Ridge National Laboratory. – The University of North Carolina at Chapel Hill: September, 1997. – P. 27–32.
5. Лобышев В.И. Изотопные эффекты воды в биологических и модельных системах // Актуальные вопросы биологической химии. 2018. Т. 3. № 3. С. 511–519.
6. Короткова Т.Г., Касьянов Г.И. Фазовое равновесие в смеси H_2O – D_2O – T_2O . Распределение концентраций компонентов H_2O , D_2O , T_2O по высоте ректификационной колонны // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96, № 1. – С. 127–137.

7. Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачёв Е.В., Растунова И.Л., Магомедбеков Э.П. Фракционирование изотопов воды D/H и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в насадочной ректификационной колонне // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – Т. 54, № 3. – С. 267–275.
8. Шабловский Я.О. Равновесия и превращения конденсированных фаз с регулярной структурой. – Гомель: Изд-во ГГТУ, 2021. – 243 с.
9. Jancsó G., Van Hook W. A. Condensed phase isotope effects (especially vapor pressure isotope effects) // Chemical Reviews. – 1974. – Vol. 74, № 6. – P. 689–750.
10. Ellehoj, M.D., Steen-Larsen H.C., Johnsen S.J., Madsen M.B. Ice-vapor equilibrium fractionation factor of hydrogen and oxygen isotopes: Experimental investigations and implications for stable water isotope studies // Rapid Communications in Mass Spectrometry. – 2013. – Vol. 27, № 19. – P. 2149–2158.
11. Wang X., Meijer H. Ice–liquid isotope fractionation factors for ^{18}O and ^2H // Isotopes in Environmental and Health Studies. – 2018. – Vol. 54, № 3. – P. 304–311.
12. Petrenko V. F., Whitworth R. W. Physics of ice. – Oxford: Oxford University Press, 2002. – 392 p.
13. Heyn R.H. Use of metal-organics based solvents for CO_2 capture // Energy Procedia. – 2014. – Vol. 63. – P. 1805–1810.
14. Yasuhisa O., Wataru S., Suzuki T. A study of beta-decay induced reaction on T_2O – CO_2 system // Fusion Science and Technology. – 2002. – Volume 41, № 3P2. – P. 373–377.
15. Shiggins C. J., Harris M., Knight P. G., Fogwill Ch. J. Micro-scale isotopic analysis of ice facies frozen from supercooled water // Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography. – 2020. – Vol. 102, № 2. – P. 104–117.
16. Борзенко С.В., Замана Л.В., Посохов В.Ф. Изотопный состав, природа и основные механизмы формирования разных типов и подтипов солёных озёр // Геология и геохимия. – 2022. – Т. 63, № 6. – С. 851–874.
17. Магомедбеков Э.П., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н., Веретенникова Г.В. Кондиционирование тяжёлокислородной воды методом ректификации под вакуумом // Теоретические основы химической технологии. – 2019. – Т. 53, № 5. – С. 493–499.
18. Jakli G., Staschewski D. Vapour pressure of H_2^{18}O ice (–50 to 0°C) and H_2^{18}O water (0 to 170°C) // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1977. – Vol. 73, Issue 0. – P. 1505–1509.
19. Богданов К.М., Романовская Л.Л. Биохимические закономерности обмена тритиевой воды в организме. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 136 с.
20. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л. Обращение с тритийсодержащими водными отходами // Химическая промышленность сегодня. 2019. № 3. С. 62–68.
21. Ленский Л. А. Физика и химия трития. – М. : Энергоиздат, 1981. – 113 с.
22. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 247 с.

23. Yang, J., Gevantman L. H. Tritium β -radiation-induced isotopic exchange with water vapor // The Journal of Physical Chemistry. – 1964. – Vol. 68, № 11. – P. 3115–3119.
24. Stolz, T., Ducret D., Heinze S., Baldacchino G., Colson J.-C., Dedieu B., Pelletier Th. Self-radiolysis of tritiated water // Fusion Engineering and Design. – 2003. – Vol. 69, № 1-4. – P. 57–60.
25. Heinze, S., Stolz T., Ducret D., Colson J.-C. Self-radiolysis of tritiated water: experimental study and simulation // Fusion Science and Technology. – 2005. – Vol. 48, № 1. – P. 673–679.
26. Bellanger, G. Localized corrosion of 316L stainless steel in tritiated water containing aggressive radiolytic and decomposition products at different temperatures // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – Vol. 374, № 1. – P. 20–31.
27. Klima J., Bernard C., Degrand C. Sonoelectrochemistry: transient cavitation in acetonitrile in the neighbourhood of a polarized electrode / J. Klima; C. Bernard; C. Degrand // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1995. – Vol. 399, № 1-2. – P. 147–155.
28. Hardcastle J. L., Ball J. C. Sonoelectrochemical and sonochemical effects of cavitation: correlation with interfacial cavitation induced by 20 kHz ultrasound / J. L. Hardcastle, J. C. Ball // Ultrasonics Sonochemistry. – 2000. – Vol. 7, № 1. – P. 7–14.
29. Шабловский, Я.О. Сонохимические процессы при акустической обработке промышленных и биологических материалов // Вестник ТГУ. Серия "Химия". – 2021. – Т. 45, № 3. – С. 79–94.
30. Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентвортс Р. Перекись водорода. – М.: ИЛ, 1958. – 578 с.
31. Морозов А.В., Сахипгареев А.Р., Шлёпкин А.С., Сошкина А.С. Определение физико-химических свойств борной кислоты // Энергетические системы. – 2019. – № 1. – С. 67–73.
32. Растунова, И.Л. Детритизация и иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов: дисс. ... докт. техн. наук: 05.17.02 – М: РХТУ, 2019. – 315 с.
33. Baumgärtner F., Kim M.-A. Isotope effects in the equilibrium and non-equilibrium vaporization of tritiated water and ice // International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes. – 1990. – Vol. 41, № 4. – P. 395–399.
34. Hänchen M., Prigiobbe V., Baciocchi R., Mazzotti M. Precipitation in the Mg-carbonate system – effects of temperature and CO₂ pressure // Chemical Engineering Science. – 2008. – Vol. 63, № 4. – P. 1012–1028.
35. Rincke Ch., Schmidt H., Voigt W. A new hydrate of magnesium carbonate, MgCO₃·6H₂O // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. – 2020. – Vol. 76, Pt 3. – P. 244–249.

Об авторе:

ШАБЛОВСКИЙ Ярослав Олегович – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского сектора Гомельского государственного технического университета имени П.О. Сухого. Белоруссия, 246746, Гомель, просп. Октября, 48, e-mail: ya.shablovsky@yandex.ru

PHASE-FORMING PROCESSES IN SOLUTIONS OF HEAVY WATER ISOTOPOLOGUES

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, Gomel, Republic of Belarus

The paper deals with physicochemical factors providing the possibility of separating water isotopologues. Preferable thermodynamical regimes for producing heavy water and heavy-oxygen water are determined. Productivity of tritium water utilization by means of electrosonolysis is substantiated.

Keywords: *heavy water, semiheavy water, heavy-oxygen water, superheavy water, tritiated water.*

Дата поступления в редакцию: 22.05.2023.

Дата принятия в печать: 14.06.2023.