

Физическая химия процессов обработки воды

УДК [628.1.03/546.212*2]+544.725.2

**В.В. Гончарук¹, Т.Н. Бурдейная², И.Ю. Романюкина¹,
М.Д. Скильская¹, В.Я. Демченко¹, А.А. Кавицкая¹**

ИЗОТОПНЫЙ ОСМОС – ОСМОТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ИЗОТОПОЛОГОВ ВОДЫ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНУЮ МЕМБРАНУ В ПРОЦЕССЕ ПРЯМОГО ОСМОСА

¹Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев:

²ЗАО "Легкая вода", г. Москва, Россия
a_kav@ukr.net

Исследован осмотический перенос через полимерную полупроницаемую мембрану воды с различной концентрацией дейтерия в процессе прямого осмоса. Впервые обнаружен осмотический перенос изотопологов воды – дейтерия и кислорода-18 – через полимерную полупроницаемую мембрану, разделяющую легкую и тяжелую воды. Представлены результаты, свидетельствующие, что изотопный осмос подавляет осмотический поток, существующий из-за различной концентрации химических компонентов, растворенных в легкой и тяжелой водах.

Ключевые слова: изотопологи воды, дейтерий, кислород-18, изотопный осмос, прямой осмос, полупроницаемая полимерная мембрана.

Введение. Для характеристики изотопного состава земной воды, которая представляет собой многокомпонентную смесь молекул различного изотопного состава – изотопологов, используют международные стандарты изотопного состава гидросферы: Венский стандарт SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) и SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation), введенные Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ) [1, 2]. Стандарт SLAP характеризует самую легкую на Земле природную воду. Концентрация в этой воде дейтерия D/H составляет 89, кислорода-18 – $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ – 1894 ppm [3, 4]. Вода, в которой специальной очисткой увеличена доля самого легкого изотополога $^{1}\text{H}_2^{16}\text{O}$ по сравнению со стандартом SLAP, определяется как легкая вода.

© В.В. Гончарук, Т.Н. Бурдейная, И.Ю. Романюкина, М.Д. Скильская,
В.Я. Демченко, А.А. Кавицкая, 2014

Результаты исследований физико-химических и биологических свойств легкой воды представлены в работах [5 – 12]. Так, в [11] приведены данные по физико-химическим свойствам легкой воды с D/H = 4, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 750$ ppm: температуре плавления и кипения, кинематической вязкости, плотности, времени спин-спиновой релаксации протонов, коэффициентам самодиффузии, малоугловому рассеянию лазерного света. В [12] изучены фундаментальные свойства легкой воды с D/H = 4,2, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 910$ ppm при 4 и 20°C. Показано, что аномалии плотности, поверхностного натяжения, вязкости воды вызваны присутствием дейтерия при различных концентрациях. Дейтерий способствует образованию кластеров воды разного размера и количества с максимальным числом дейтерированных кластеров при D/H ~ 150 ppm, которые присутствуют в обычной воде. На основе экспериментальных данных в [12] предложена новая теоретическая модель образования кластеров.

Вода с природным содержанием D/H = 120 – 150 ppm, несмотря на ее известные физико-химические свойства, по-прежнему является объектом интенсивного изучения. На этом фоне легкая вода, в которой содержание дейтерия составляет < 89 ppm, еще мало изучена. Известно [5 – 8], что легкая вода ускоряет обменные процессы – как физико-химические, так и биологические. В качестве универсальной среды, в которой протекают все биологические реакции, вода с высоким содержанием $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ повышает скорость этих реакций по сравнению с водой, имеющей природный изотопный состав. Этот эффект известен в фундаментальной науке под названием "кинетический изотопный эффект растворителя": тяжелые изотопы ингибируют или замедляют реакции по сравнению с легкими изотопами. Удаление тяжелых изотопов из воды деингибирует или ускоряет реакции, поэтому легкая вода в целом активирует биологические реакции в живых системах. Она обладает выраженными противоопухолевыми свойствами. Поэтому исследования свойств воды с содержанием дейтерия, пониженным по сравнению с природным содержанием, связанны в основном с применением ее в комплексном лечении онкологических заболеваний. В соответствии с теорией, выдвинутой в [8], различия в химическом и физическом поведении протия и дейтерия влияют на рост опухоли и сигнальную систему клетки и, соответственно, на свойства биологической мембранны.

В [13] при изучении транспортных характеристик глинистых пород был обнаружен осмотический эффект, названный авторами изотоп-

ным осмосом. Этот эффект наблюдался на бентонитовых мембранах, разделяющих дистиллированную и тритиевую воды (последняя содержала молекулы НТО). Изотопный осмотический эффект был обнаружен и в случае с дейтериевой водой.

В то же время исследования осмотического переноса воды с содержанием дейтерия < 89 ppm через полупроницаемые полимерные мембранны до настоящего времени не проводили.

Цель данной работы – изучение осмотического переноса воды через полимерную полупроницаемую мембрану, разделяющую легкую и тяжелую воды, в процессе прямого осмоса.

Методика эксперимента. Исследованы пять образцов воды с различным содержанием дейтерия: легкая вода с D/H = 4,2, $^{18}\text{O} = 910$ ppm (–367,2‰) ("Clarte", Россия), получена методом вакуумной ректификации; легкая вода с D/H = 25 ppm ("QLARIVIA", Румыния), по данным производителя в составе этой воды находились следующие химические компоненты, мг/дм³: $\text{Ca}^{2+} = 37,8$; $\text{Mg}^{2+} = 12,1$; $\text{SO}_4^{2-} = 34,0$; $\text{Cl}^- = 72,7$; $\text{Na}^+ = 21,0$; деионизированная вода с D/H = 144,7, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 1966$ ppm, получена в Институте колloidной химии и химии воды НАН Украины очисткой дистиллированной воды обратным осмосом с последующим ионным обменом; тяжелая вода с D/H = 99,96 абс. ат.%, $^{18}\text{O} = 981,5\%$ ("Merck KGaA", Германия); вода с D/H = 6,1 абс. ат.%, получена разбавлением тяжелой воды легкой.

В качестве полупроницаемой полимерной мембранны использовали мембрану ESPA1 на основе композитного полиамида производства "Hydranautics" (США) [14]. Выбор данного типа мембранны обусловлен тем, что они наиболее широко применяются в технологиях обессоливания и деминерализации природных вод для получения питьевой воды.

Эксперименты проводили в осмотической ячейке в статических условиях (рис. 1).

Условия, при которых проводили эксперименты, исключали взаимовлияние вод, разделенных мембраной, через газовую фазу, а также влияние релаксационных процессов в полимерной структуре мембран при ее насыщении тяжелой и легкой водами.

Известно, что раствор находится в равновесии со своим паром тогда, когда число молекул, испаряющихся с поверхности воды, равно числу молекул, которые осаждаются на ее поверхности из замкнутой фазы. Для раствора равновесное состояние устанавливается при более низком давлении пара, чем для чистого растворителя. В связи с этим

для исключения влияния первого фактора на осмотический перенос эксперименты проводили при герметизации камер 1 и 2 (см. рис. 1), что исключало контакт образцов воды в камерах через газовую фазу.

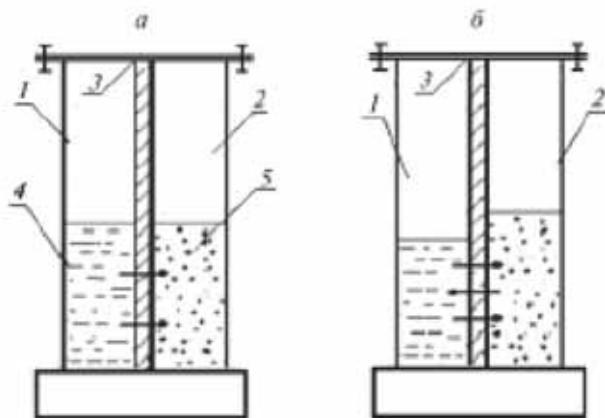


Рис. 1. Схема осмотической ячейки: а – до установления осмотического равновесия; б – после установления осмотического равновесия (1 – камера для воды с $D/H \lll 99,96$ абс. ат.%; 2 – камера для воды с $D/H = 99,96$ абс. ат.%; 3 – полупроницаемая мембрана; 4 – легкая/деионизированная вода; 5 – тяжелая вода с $D/H = 99,96$ абс. ат.%).

При контакте в камере 1 легкой воды с подложкой мембранны, а в камере 2 тяжелой воды с активным слоем мембранны происходит насыщение пористой структуры мембранны водой соответствующего состава. Это сопровождается релаксационными процессами, которые обусловлены переходом систем из неравновесного состояния в состояние термодинамического равновесия [15]. С целью исключения влияния релаксационных процессов на осмотический перенос изотополов водь подложка мембранны находилась в контакте с легкой водой, а активный слой мембранны – с тяжелой водой в течение двух – семи суток. Продолжительность контакта, когда прирост уровня тяжелой воды был равен убыли уровня легкой воды, т.е. достигнуто состояние термодинамического равновесия, установлена экспериментально. Для легкой воды продолжительность насыщения подложки мембранны составляла семь, для тяжелой воды – двое суток. Все исследования проводили в условиях, когда соблюдался материальный баланс процесса прямого осмоса. Такая методология исследований исключала влияние второго фактора на осмотический перенос изотополов воды.

В камеру 1 помещали воду с D/H << 99,96, в камеру 2 – воду с D/H = 99,96 абс. ат. %. Камеры разделяли полупроницаемой полимерной мембраной ESPA1. Температура, при которой осуществляли эксперименты, составляла $16 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Продолжительность экспериментов – 400 – 1500 ч. В течение этого времени фиксировали величину изменения уровней воды в камерах: $h \pm 0,01$ см.

Анализ изотопного состава воды. Измерения изотопного состава проводили на модифицированном масс-спектрометре МИ-1201В относительно внутреннего стандарта океанической воды N2195. В качестве контрольного был использован международный стандарт PEF-1 (Германия), паспортные значения $\delta D_{\text{PEF}} = -98,8 \pm 4,3\%$, 0,01404 ат.%. Изотопный состав кислорода определяли относительно внутреннего стандарта KN-2 (Германия). Доверительный интервал единичного измерения $\delta^{13}\text{C}$ составлял $\pm 0,5\%$. Изотопный состав кислорода приведен как $\delta^{18}\text{O}$, который представлял собой относительное отклонение изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ образца от изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ стандарта SMOW, и дан в промилле (‰). Анализ исходного изотопного состава образцов воды был выполнен в Институте геохимии окружающей среды НАН Украины.

Химический анализ воды с различным содержаниемдейтерия. Анализ пяти образцов воды осуществляли по 23 элементам (Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, In, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICP-QMS Agilent 7500CE. Предел обнаружения – 0,1 – 10 ppm.

Химическую чистоту образцов воды оценивали также по их электропроводности. Измерения проводили кондуктометром KL-1382B. Погрешность измерения составляла $\pm 2\%$. Электропроводность (при $23,5^{\circ}\text{C}$) деионизированной воды – 0,1, легкой воды с D/H = 4,2 ppm, $^{18}\text{O} = 910$ ppm – 0,0616 мкСм · см⁻¹, воды "QLARIVIA" – 0,425 мСм · см⁻¹. Кроме этого, при работе с водами "QLARIVIA" и "Merck KGaA" ионы Na, K, Mg, Ca анализировали методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.

Эффективность прямого осмоса может оцениваться двумя основными характеристиками, принятыми в мембранных процессах, – потоком растворителя через мембрану и селективностью мембранны. Контроль указанных характеристик в условиях эксперимента усложняется тем, что перешедший через мембрану растворитель (фильтрат) непосредственно из камеры 1 не выделяется, а смешивается с водой в

камере 2. В процессе прямого осмоса, помимо осмотического потока воды, направленного в сторону раствора с более высоким осмотическим давлением и создающего конвективный поток растворенных веществ, происходит и обратный диффузионный перенос растворенных веществ в сторону их более низкой концентрации. Если при этом оба водных раствора многокомпонентные и содержат общий компонент (не считая растворителя), аналитическому контролю поддается только суммарный эффект переноса общего компонента через мембрану как конвективным путем, так и за счет диффузии. Этот перенос может происходить в одном направлении или навстречу друг другу в зависимости от начальной концентрации общего компонента в легкой и тяжелой водах. Концентрация каждого отдельного компонента в легкой и тяжелой водах после завершения осмоса будет зависеть от исходной концентрации этих компонентов и задерживающей способности (селективности) мембранны.

Результаты и их обсуждение. В условиях экспериментов осмотический поток будет определяться осмотическим давлением в водах, разделенных мембраной. На основании исходного состава вод по химическим элементам, приведенным в табл. 1, используя уравнение Вант-Гоффа, сделана оценка осмотического давления (π) образцов вод. Осмотическое давление оценено без учета концентрации изотополоводов вод. Поскольку по результатам измерения ICP-QMS Agilent 7500CE химический состав деионизированной воды с D/H = 144,7 ppm близок к составу легкой воды, состав первой в табл. 1 не приводится. Оценка значения π для тяжелой, легкой с D/H = 4,2 и деионизированной вод с D/H = 144,7 ppm показала, что оно не превышает $3 \cdot 10^{-3}$ кПа. Осмотическое давление воды "QLARIVIA" с D/H = 25 ppm при минерализации $\sim 300 - 400$ мг/дм³ находится в пределах $\pi \sim 13 - 17$ кПа. Полученные величины π позволяют представить возможные схемы осмотического переноса через полупроницаемую мембрану при размещении в камере 1 осмотической ячейки исследуемых образцов вод (рис. 2) с соответствующим изменением уровней в камерах 1 и 2. В основу схем положена работа [16].

Оsmos – это диффузия воды, осуществляемая через мембрану, от своего большего химического потенциала (меньшее осмотическое давление) к меньшему (большее осмотическое давление). Количественно это выражается высотой столба жидкости, достигнутой при состоянии равновесия. Силы, которые заставляют молекулы растворителя про-

никать сквозь мембрану, преодолевая сопротивление столба жидкости, — это, главным образом, силы гидратации ионов и молекул растворенных веществ. Движущей силой осмотического переноса через полупроницаемую перегородку является разность концентраций растворенных веществ или химических потенциалов в водах, разделенных полупроницаемой перегородкой. До тех пор, пока потенциалы не сравняются, будет происходить перенос растворителя. Присутствие в воде молекул растворенного вещества приводит к уменьшению ее активности, свободной энергии и химического потенциала. Молекулы воды с тяжелыми изотопными элементами из-за большей массы, в сравнении с молекулами легкой воды, менее мобильны, поэтому их перенос через мембрану будет существенно замедлен.

На рис. 2, *a* показана схема осмотического потока $J_{\text{H}_2\text{O}}$ сквозь мембрану ESPA1 в процессе прямого осмоса при размещении в камере 1 воды с D/H = 4,2 и 144,7 ppm, в камере 2 — тяжелой воды с D/H = 99,96 abс. at.% (см. рис. 1), содержащих элементы в концентрациях, представленных в табл. 1. В связи с тем, что для активного слоя мембранны характерна избирательная ионная проницаемость, наряду с потоком $J_{\text{H}_2\text{O}}$ будет иметь место встречный этому потоку перенос растворенных компонентов J_c . Известно, что процесс прямого осмоса всегда проходит на фоне внутренней и внешней концентрационной поляризации (КП) [17 – 20]. Внешняя КП возникает на границе раздела мембрана — раствор. Внутренняя КП, создающая осмотическое давление в мемbrane, возникает в подложке мембранны (снижение C_1 до C_2) и в ее активном слое (снижение C_3 до C_4) (см. рис. 2, *a*). Отсюда следует, что осмотический перенос будет определяться эффективным осмотическим давлением ($\pi_{\text{эфф}}$).

На рис. 2, *b* показано изменение уровней воды в камерах 1 и 2, происходящее в процессе прямого осмоса. Снижение уровня воды в камере 1 и повышение его в камере 2 должно приводить к изменению концентрации присутствующих в воде компонентов в соответствии с присущей для данной мембранны ионной проницаемостью.

На рис. 2, *b* представлена схема осмотического переноса при размещении в камере 1 легкой воды "QLARIVIA" с D/H = 25 ppm при минерализации 300 mg/dm³, в камере 2 — тяжелой воды с D/H = 99,96 abс. at.%. На рис. 2, *c* показано, как должны при этом изменяться уровни вод в камерах осмотической ячейки. Однако, как следует из рис. 3, осмотический процесс проходит с приростом уровня тяжелой воды в камере 2 (см. рис. 2, *b*).

Таблица 1. Результаты прямого осмоса вод с различной концентрациейдейтерия

Элемент	Камера 1 с водой 4,2 ррт		Камера 2 с водой 99,96 абс.ат.%		Камера 1 с водой 25 ррт		Камера 2 с водой 99,96 абс.ат.%	
	до прямого осмоса	после прямого осмоса	до прямого осмоса	после прямого осмоса	до прямого осмоса	после прямого осмоса	до прямого осмоса	после прямого осмоса
Концентрация химического элемента, ррт								
Cr	0,2	1,9	0,2	1,9	0,3	0,5	0,2	2,0
Mn	1,4	14,8	22,2	9,7	0,4	2,8	22,2	3,4
Ni	3,9	7,1	7,3	2,9	0,3	1,4	7,3	2,5
Cu	0,2	3,7	1,6	1,9	0,3	0,1	1,6	1,8
Se	0,1	7,6	18,4	16,5	0,5	0,6	18,4	5,1
Ba	2,6	16,3	4,0	5,6	0,0	5,8	4,0	5,6
Cd	<0,01	0,5	<0,6	0,1	<0,01	0,2	<0,6	0,1
Co	0,1	0,7	0,2	0,4	0,04	0,1	0,2	1,0
Концентрация химического элемента, мг/дм ³								
Na	Не опр.	Не опр.	0,80	Не опр.	10,00	10,30	0,80	0,86
K	Не опр.	Не опр.	0,06	Не опр.	0,14	0,09	0,06	0,12
Mg	Не опр.	Не опр.	0,06	Не опр.	12,00	15,00	0,06	0,08
Ca	Не опр.	Не опр.	0,38	Не опр.	28,60	29,30	0,38	0,22

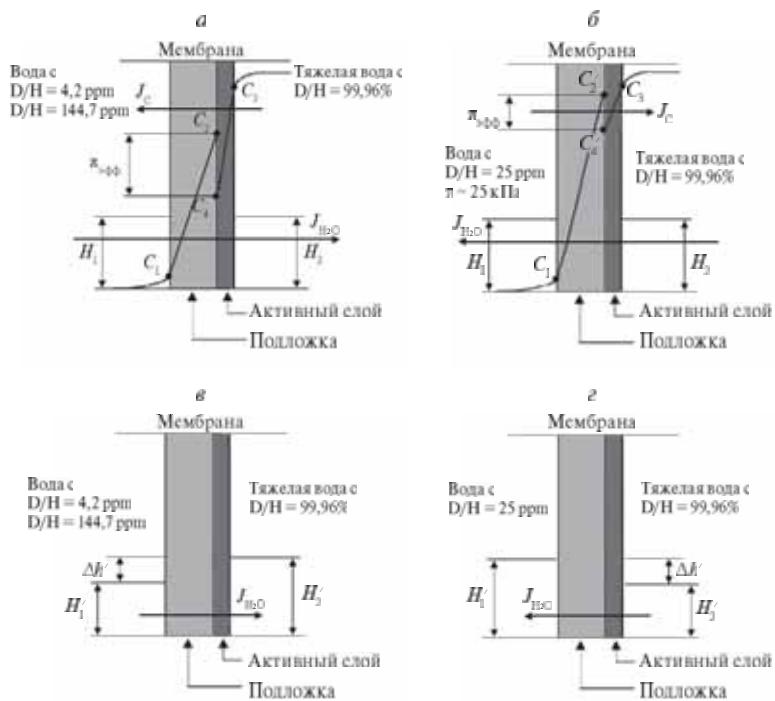


Рис. 2. Схемы осмотического переноса воды с различным содержаниемдейтерия через мембрану ESPA1 в процессе прямого осмоса: C_1, C_1', C_3 – исходные концентрации химических элементов в воде соответственно 4,2; 144,7 и 25 ppm; C_2, C_2', C_4, C_4' – концентрации химических элементов, устанавливающиеся под влиянием внутренней концентрационной поляризации в подложке и активном слое мембранны; H_1 и H_2 – уровни воды в камерах 1 и 2; J_{H_2O} – осмотический поток воды (растворителя); J_c – осмотический поток растворенных в воде химических компонентов; $\pi, \pi_{\text{эфф}}$ – соответственно осмотическое и эффективное осмотическое давление воды; $\Delta h, \Delta h'$ – соответственно прирост и снижение уровня воды в камере осмотической ячейки.

Таким образом, для всех образцов воды с пониженным содержаниемдейтерия в камере 1, независимо от концентрации химических элементов и минерализации воды, наблюдается прирост уровня воды в камере 2.

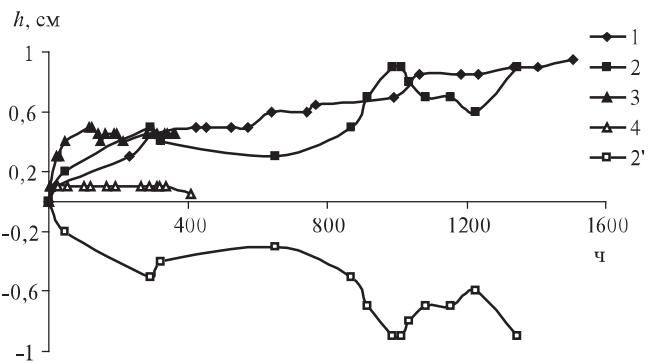


Рис. 3. Изменение уровней воды с различной концентрациейдейтерия во времени в камерах осмотической ячейки в процессе прямого осмоса: 1 – 4 – прирост уровня воды в камере 2 при размещении в камере 1 вод с D/H = 4,2; 25; 144,7 ppm, 6,1%; 2' – снижение уровня воды в камере 1 при размещении в ней воды с D/H = 25 ppm.

Данные табл. 1 показывают изменение концентрации химических элементов в процессе прямого осмоса при размещении в камере 1 легкой воды с D/H = 4,2 и 25 ppm и тяжелой воды с D/H = 99,96 абс. ат.% в камере 2. Эти результаты отражают суммарный эффект переноса компонентов как конвективным путем, так и за счет диффузии. Если осмотический поток (конвективный поток q^k) направлен из легкой воды в тяжелую, то при более высокой концентрации какого-либо компонента в легкой воде (Cr, Na, K, Mg, Ca), чем в тяжелой воде, диффузионный поток компонента q^d будет совпадать с q^k . Когда концентрация компонента в легкой воде (Ba, Co, Cd, Se, Cu, Ni, Mn) ниже, чем в тяжелой воде, q^d не совпадает с его конвективным потоком q^k . При этом q^d направлен навстречу q^k . Достигнение равенства осмотических давлений в камерах осмометра при фиксированном исходном объеме легкой и тяжелой вод в них сопровождается снижением уровня легкой воды в камере 1 и повышением уровня тяжелой воды в камере 2. Концентрация каждого отдельного компонента в легкой и тяжелой водах после завершения осмоса будет зависеть от селективности мембранны по этим компонентам. Так, известно, что в порядке убывания селективности мембран типа ESPA некоторые из ионов, представленных в табл. 1, располагаются в следующий ряд: Cr³⁺ > Cu²⁺ > Co²⁺ > Cd²⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > Ba²⁺ > Na⁺ > K⁺. Следовательно, в условиях, когда диффузионный поток компонента q^d совпадает с q^k , повышение концентрации в воде Cr, Co и Mg

до 25 ppm в обеих камерах осмометра после осмоса вызвано в основном высокой задерживающей способностью этих компонентов мембраной. Если q^x направлен навстречу q^k , то фиксируется интегральная величина концентрации компонента в камерах, в которой вычленить вклад селективности и диффузионного переноса экспериментально не представляется возможным. Кроме этого, по нашему мнению, существует вклад и высокой гидратирующей способности воды, облегченной по дейтерию. Можно предположить, что за счет высокой гидратации легкой воды размеры гидратированного иона могут быть соизмеримыми или даже превышать размеры пор в подложке мембранны и не переносятся через мембрану осмотическим потоком.

Опосредованно это подтверждают изменения концентраций элементов в экспериментах с легкой водой с D/H = 25 ppm. В данном случае проявляется высокий вклад осмотического потока, который возникает из-за концентрационного различия Na, Ca, K, Mg в легкой и тяжелой водах (см. рис. 2, кривая 2, табл. 1).

Исходя из классических представлений о влиянии гидратирующей способности ионов на ионную проницаемость мембран, следовало бы ожидать, что проницаемость ионов в этом случае будет увеличиваться в ряду: Mg > Ca > Na > K. Однако в действительности, как видно из табл. 1, ионы располагаются в такой ряд: K > Mg > Na > Ca. Причем только для калия, имеющего самую низкую энергию гидратации $\Delta H = 339$ кДж/(моль-ионов), фиксируется заметное снижение его концентрации в камере 1 и рост в камере 2. Можно предположить, что наблюдаемые изменения проницаемости ионов вызваны, прежде всего, высокой активностью легкой воды, изменяющей степень гидратации данных ионов. Ее преимущественный осмотический поток показан на рис. 3 (кривые 2, 2').

Рассматривая осмос как процесс, который приближает систему к равновесию путем выравнивания концентраций по обе стороны полу-проницаемой мембранны, полученные результаты позволяют прийти к заключению, что в условиях осмоса обедненной по дейтерию воды и тяжелой воды движущей силой осмотического переноса является различие концентраций изотопологов воды. Это подтверждают также данные, полученные при измерении концентрации дейтерия и кислорода-18 в камерах осмотической ячейки после завершения прямого осмоса (табл. 2).

Таблица 2. Изменение концентраций изопотологов и уровня воды в камерах осмотической ячейки в процессе прямого осмоса

№	Исходная концентрация изопотологов, D/H: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, абс. ат. %		Концентрация изопотологов, D/H: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, абс. ат. % после прямого осмоса		Изменение уровня воды в камере 2, см	Продолжительность прямого осмоса, ч
	В камере 1	В камере 2	В камере 1	В камере 2		
1	$4,2 \cdot 10^{-4}$: $910 \cdot 10^{-4}$	99,96%	Не опр.	Не опр.	$0,95 \pm 0,01$	1504
2	$2,5 \cdot 10^{-4}$	99,96%	Не опр.	Не опр.	$0,90 \pm 0,01$	1348
3	$144,7 \cdot 10^{-4}$: $1966 \cdot 10^{-4}$	99,96%	$41,48 \cdot 10^{-4}$	$41,99 \cdot 10^{-4}$	$0,45 \pm 0,01$	363
4	6,10	42%	21,90	23,00	$0,10 \pm 0,01$	408

Как видно из данных табл. 2, равновесие по дейтерию (№3, 4) и кислороду-18 (№ 3) в системе вода с D/H << 99,96% – мембрана – тяжелая вода с D/H = 99,96% устанавливается практически за одинаковое время, несмотря на существенное различие дейтерия в водах, разделенных полимерной мембранный.

Приближенная оценка величины изотопного осмотического давления, выполненная по максимальному приросту массы воды в камере 2 (см. табл. 2) за время проведения эксперимента, составляет $\pi \sim 0,09$ кПа. Истинное значение осмотического давления тяжелой воды может быть получено, если мембрана является абсолютно непроницаемой по компонентам, содержащимся в этой воде. Оно может быть занижено из-за частичной проницаемости дейтерия через мембрану ESPA1, а также из-за влияния внешней и внутренней КП мембранны.

Выводы. Впервые исследован процесс прямого осмоса через полимерную полупроницаемую мембрану, разделяющую воды с различным содержанием изотопологов воды – дейтерия и кислорода-18. Изучено влияние концентраций химических компонентов, растворенных в легкой с D/H < 89 ppm и тяжелой с D/H = 99,96 абс. ат.% водах. Показано, что осмотический перенос воды – изотопный осмос – определяется различием концентраций дейтерия и кислорода-18 в водах. Установлено, что изотопный осмос подавляет осмотический поток, который существует из-за разницы концентраций химических компонентов, растворенных в легкой и тяжелой водах. Показано, что в результате изотопного осмоса через полимерную полупроницаемую мембрану, раз-

деляющую воды с различным содержанием дейтерия и кислорода-18, достигается равенство концентраций по обе стороны мембраны (как по дейтерию, так и кислороду-18). Концентрации химических компонентов, растворенных в водах в процессе изотопного осмоса, зависят от селективности мембран к каждому из контролируемых компонентов. По высоте подъема тяжелой воды в камере осмотической ячейки оценено осмотическое давление тяжелой воды.

Резюме. Досліджено осмотичне перенесення через полімерну напівпроникну мембрани води з різною концентрацією дейтерію в процесі прямого осмосу. Вперше виявлено осмотичне перенесення ізотопологів води – дейтерію і кисню-18 крізь полімерну напівпроникну мембрани, що розділяє легку і важку води. Експериментально обґрунтовано, що рушійною силою осмотичного перенесення – ізотопного осмосу – є відмінність концентрації ізотопологів води. Показано, що ізотопний осмос пригнічує осмотичний потік, який виникає через різницю концентрацій хімічних компонентів, розчинених у легкій та важкій водах.

*V.V. Goncharuk, T.N. Burdeinaya, I.Yu. Romanukina,
M.D. Skilskaya, V.Ya. Demchenko, A.A. Kavitskaya*

THE ISOTOPIC OSMOSIS – OSMOSIS TRANSFER OF WATER ISOTOPOLOGUES THROUGH THE POLYMERIC MEMBRANE DURING THE FORWARD OSMOSIS PROCESS

Summary

Osmosis transfer through a polymeric semipermeable membrane of water with different concentration of deuterium during the process of forward osmosis is studied. For the first time osmosis transfer of water isotopologues – deuterium and oxygen-18 through the semipermeable polymeric membrane separating light and heavy water is found. Experimentally substantiated that the driving forces of osmosis transfer (the isotopic osmosis) – is distinction of concentration of water isotopologues. It is shown that the isotopic osmosis suppresses osmotic flow which occurs due to the difference of concentration of the chemical components, which dissolved in light and heavy water.

Список использованной литературы

- [1] Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы. – М.: Наука, 1983. – 217с.
- [2] Craig H. // Science. – 1961. – 133. – P. 1833–1834.
- [3] Phillips F.M.; Bentley H.W. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1987. – **51**. – P. 683–695.
- [4] De Wit J.C., Van der Straaten C.M., Mook W.G. // Geostandards Newsletter. – 1980. – **4**, N1. – P. 33–36.
- [5] Krempels K., Somlyai I., Somlyai G. // Integr. Cancer Ther. – 2008. – 7, N3. – P. 172–181.
- [6] Somlyai G. // Biokemia. – 2007. – **31**. – P. 28–32.
- [7] Somlyai G. // FEBS Lett. – 1993. – 7, N1. – P. 344–366.
- [8] Somlyai G., Molnár M., Laskay G. et al. // Orvosi Hetilap. – 2010. – **151**, N36. – P. 1455–1460.
- [9] Барышев М.Г., Басов А.А., Болотин С.Н. и др. // Изв. РАН, Сер. Физ. – 2012. – 76, №12. – С. 1507–1510.
- [10] Ульянцев А.С. //Автореф. дис.... канд. биол. наук. – М., 2010. – 20 с.
- [11] Goncharuk V., Lapshin B., Burdeinaya T. et al. // J. Water Chemistry and Technol. – 2011. – **33**, N1. – P. 8–13.
- [12] Goncharuk V.V., Kavitskaya A.A., Romanyukina I.Y. et al. // Chem. Central J. – 2013. – 7, N103. – P. 1–5.
- [13] Bartels C., Wilf M., Casey W. et al. // Desalination. – 2008. – **221**. – P. 158–167.
- [14] Соботович Э.В., Пушкарев А.В., Литовченко А.С. и др. // Доп. НАН України. – 2007. – №1. – С. 179–183.
- [15] Starkweather H.W., Jr., Water in Polymers // S. P. Rowland Ed. – ACS Symposium Series 127, American Chemical Society, Washington, D. C., 1980. P. 433.
- [16] Cath T.Y., Childress A.E., Elimelech M. // J. Membr. Sci. – 2006. – **281**. – P. 70–87.
- [17] Chung T.-S., Zhang S., Wang K.Y. et al. // Desalination. – 2012. – **287**. – P. 78–81.
- [18] Zhaoa S., Zoua L., Chuyang Y. et al. // J. Membr. Sci. – 2012. – **396**. – P. 1–21.
- [19] Xie M., Nghiem L.D., Price W.E. et al. // Water Res. – 2013. – **47**, N13. – P. 4567–4575.
- [20] Kloppmann W., Vengosh A., Guerrot C. et al. // Environ. Sci. Technol. – 2008. – **42**. – P. 4723–4731.

Поступила в редакцию 15.11.2013 г.