УДК 541.183

В.А. АВРАМЕНКО
Дальневосточный технологический центр Министерства образования и науки РФ, г.Владивосток

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ СОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАЩЕНИЯ С ВЫСОКОСОЛЕНЫМИ ЖИДКИМИ РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

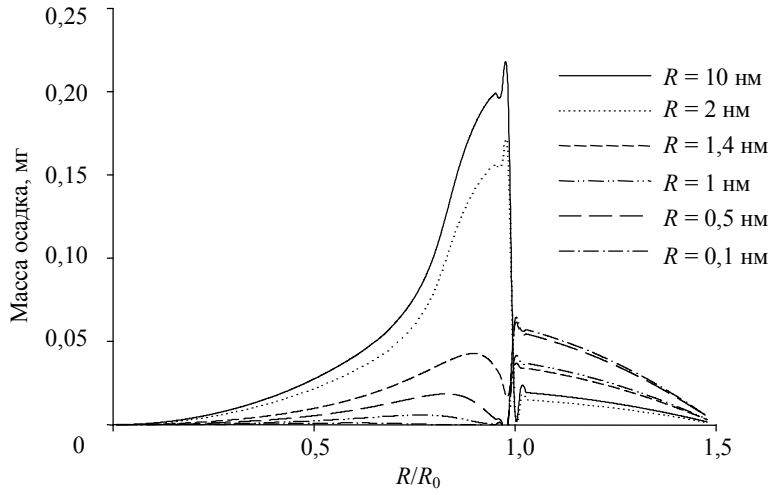
Разработана теоретическая модель синтеза наноразмерных сорбентов в пористой среде ионообменных ксерогелей, учитывающая протекание одной или нескольких параллельных реакций образования нерастворимых соединений. Модель учитывает диффузионный перенос реагирующих веществ в пористой среде ксерогеля и образование нерастворимых соединений как в порах ксерогеля, так и на внешней поверхности пористой частицы. Проведены модельные расчеты образования сульфата бария в порах аморфного пористого силиката бария. Определены условия, при которых процесс образования нерастворимого сульфата бария происходит в пористой среде ксерогеля. Результаты расчетов согласуются с оценками, сделанными на основании равновесных термодинамических расчетов.

A theoretical model of synthesis of nanosize sorbents in porous media of ion-exchange xerogels taking into account the occurrence of one or several parallel reactions of insoluble substances formation has been developed. The model describes the diffusion transfer of interacting substances in the xerogel porous medium and the formation of insoluble substances as in xerogel pores as on the outer surface of a porous matrix. Model calculations of the barium sulfate formation in pores of the amorphous porous barium silicate have been performed. The conditions for the process of the insoluble barium sulfate formation to occur in a porous xerogel medium have been determined. The calculation results are in good agreement with estimations made on the basis of equilibrium thermodynamics data.

Процесс образования осадка в пористой частице, кроме термодинамических ограничений, имеет кинетические ограничения, связанные с диффузией веществ из раствора через пограничный слой. Моделирование такого процесса возможно с помощью решения дифференциального уравнения переноса компонентов осадка в пористую частицу с учетом протекающих реакций ионного обмена и образования осадка. Например, при осаждении сульфата бария в реакции раствора сульфата натрия с пористой матрицей, содержащей обменные ионы бария, процесс диффузии в сорбенте и пограничном слое соответствует уравнению

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_{i,p|s}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial C_i}{\partial r}\right) + \sum v_j ,$$

где C_i – концентрации ионов Na^+, SO_4^{2-}, Ba^{2+}; $D_{i,s}$ и $D_{i,p}$ – коэффициент продольной диффузии i-го иона в пограничном слое и в сорбенте соответственно; r – расстояние от центра гранулы сорбента; $\sum v_j$ – суммарная скорость изменения концентрации иона в результате химических реакций, для Na^+



Моделирование распределения осадка в гранулах матрицы сорбента

$\sum v_j = 0$, для Ba^{2+} соответственно в пограничном слое и в сорбенте

$$\sum v_j = \begin{cases} k_S^d - k_S^a \left[Ba^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right]; \\ k_S^d - k_S^a \left[Ba^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right] + k_{Si}^d - k_{Si}^a \left[Ba^{2+}\right]\left[SiO^-\right]. \end{cases}$$

Здесь k_S^d и k_S^a – константы скоростей ассоциации и диссоциации сульфата бария (их значения в общем случае не совпадают для пограничного слоя и сорбента); k_{Si}^d и k_{Si}^a – константы скоростей диссоциации и ассоциации силиката бария.

Изменение концентрации непереносимых компонентов $BaSO_4$, $SiOBa^+$, SiO^- и $SiOH$ описывается следующими кинетическими уравнениями:

- в пограничном слое и сорбенте

$$\frac{\partial\left[BaSO_4\right]}{\partial\tau} = k_S^a \left[Ba^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right] - k_S^d;$$

- в сорбентае

$$\frac{\partial\left[SiOBa^+\right]}{\partial\tau} = k_{Si}^a \left[Ba^{2+}\right]\left[SiO^-\right] - k_{Si}^d;$$

$$\frac{\partial\left[SiO^-\right]}{\partial\tau} = k_{Si}^d + k_H^d - k_{Si}^a \left[Ba^{2+}\right]\left[SiO^-\right];$$

$$-k_H^a \left[H^+\right]\left[SiO^-\right];$$

$$\frac{\partial\left[SiOH\right]}{\partial\tau} = k_H^a \left[H^+\right]\left[SiO^-\right] - k_H^d,$$

где k_H^d и k_H^a – константы скоростей ассоциации и диссоциации $SiOH$ соответственно.

Концентрации ионов H^+ и OH^- вычисляются из условия электронейтральности раствора в любой момент времени:

$$\left[Na^+\right] + \left[H^+\right] + 2\left[Ba^{2+}\right] + \left[SiOBa^+\right] =$$

$$= K_w / \left[H^+\right] + \left[SiO^-\right] + 2\left[SO_4^{2-}\right];$$

$$\left[OH^-\right] = K_w / \left[H^+\right],$$

где K_w – ионное произведение воды.

Решение этих уравнений при заданных концентрациях сульфата натрия и обменных ионов бария, толщине пограничного слоя, радиусе гранул и плотности сорбента, известных значениях коэффициентов диффузии в растворе и в сорбенте, константах скорости ассоциации и диссоциации и произведении растворимости находилось методом Рунге – Кутта четвертого порядка. Оценка влияния радиуса пор R на распределение осадка в гранулах приведена на рисунке. Видно, что при уменьшении радиуса пор до критического радиуса образования зароды-

ша R_0, т.е. при $R/R_0 = 1$, выпадение осадка сульфата бария происходит на внешней поверхности гранулы пористой матрицы.

Наши расчеты косвенно подтверждают данные электронной микроскопии. Рост кристаллов на образцах с преобладающим диаметром пор ниже критического значения происходит на внешней поверхности сорбента, а на образцах с крупнопористой структурой подобного роста не наблюдается.

На следующих этапах работы будет проведено моделирование систем с параллельными реакциями образования нерастворимых соединений и проведено экспериментальное изучение таких систем.