УДК 541.183

В.А.АВРАМЕНКО

Дальневосточный технологический центр Министерства образования РФ, г.Владивосток

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ СОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАЩЕНИЯ С ВЫСОКОСОЛЕНЫМИ ЖИДКИМИ РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ (МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

На примере сорбционно-реагентных материалов (СРМ) на основе неорганических гидроксидов рассмотрены факторы, влияющие на эффективность процесса сорбции стронция. Показано, что образование малорастворимого осадка в пористой системе матрицы сорбента возможно либо в форме микрокристаллов в объеме поры, либо в виде тонких рентгеноаморфных слоев на поверхности поры, что в свою очередь влияет на селективность извлечения стронция. Рассмотрены особенности динамики сорбции стронция СРМ. Приведена математическая модель динамики сорбции стронция в сорбционно-реагентных системах, позволяющая не только предсказать сорбционное поведение материала, содержание форм всех компонентов системы в любой момент времени и в любой точке колонки, но и объяснить отличительные особенности процесса.

The factors influencing the efficiency of the strontium sorption properties have been considered on the example of sorption-reagent materials on the basis of hydroxides. It was shown that the formation of a low-soluble precipitate in a porous system of the sorbent matrix is possible either in the form of microcrystals in the pore bulk volume or as thin X-ray-amorphous layers on the pore surface that, in its turn, has an effect on the selectivity of strontium uptake from high-salinity solutions. Peculiarities of the dynamics of strontium sorption by sorption-reagent materials have been examined. The mathematical model of the dynamics of strontium sorption in sorption-reagent systems has been developed. This model enables one not only to predict the material sorption behavior and the components contents at any moment in any point of a column but also to explain the process specific features.

Одним из факторов, приводящих к экологическим проблемам при эксплуатации объектов атомной энергетики, является большой объем жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Переработка их, в частности извлечение долгоживущих радионуклидов (в том числе стронция-90), – весьма актуальная проблема. Для этих целей были получены и изучены сорбционно-реагентные системы (СРС), которые характеризуются протеканием одновременно с ионным обменом химической реакции между сорбентом и компонентами раствора, в результате которой образуется мелкокристаллический осадок активного к стронцию вещества в пористой структуре матрицы. Это влечет за собой значительное изменение селективности извлечения стронция. Именно это увеличение сорбции, связанное с образованием осадка в сорбенте, является отличительной чертой СРС и основной причиной их эффективности.

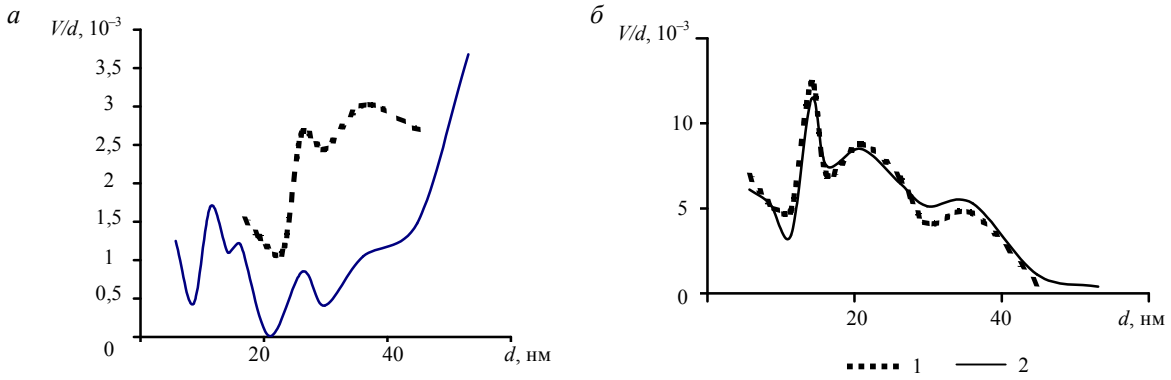


Рис.1. Распределение пор по размеру, рассчитанное согласно данным по конденсации паров воды

1 и 2 – до и после обработки сульфатом; V и d – соответственно объем и диаметр пор

Одним из факторов, определяющих свойства образующихся композитных сорбентов, является пористость матрицы. Были проведены термодинамические расчеты изменения свободной энергии в процессе образования малорастворимого вещества, в результате было получено выражение для минимального радиуса зародыша, образующегося в объеме поры. Очевидно, что если радиус кривизны поры меньше чем $r_{мин}$, то осадок будет образовываться вне поры. Экспериментально показано, что величина среднего эффективного диаметра пор сорбента на основе силиката ($SiBaO_4$) находится в интервале 25-45 нм. И объем пор этого размера заметно уменьшается после обработки сульфатом (рис.1, *а*). А для образца титаната марки TiBaO средний эффективный диаметр пор 15-25 нм и их объем существенно не изменяется после обработки

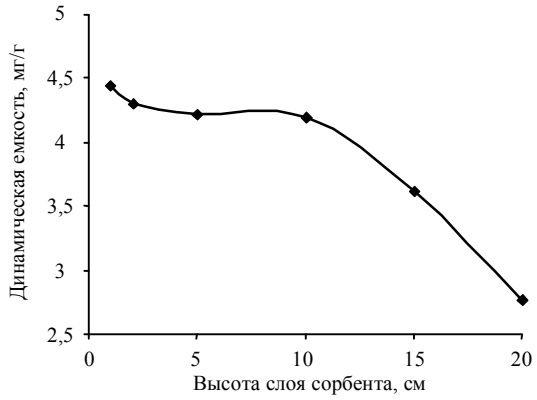


Рис.2. Зависимость динамической емкости СРМ от высоты слоя сорбента

сульфатом (рис.1, *б*). Для сульфата бария $r_{мин}$ = 14 нм. Данная величина согласуется с размерами пор в силикате и превосходит радиус пор титаната.

Благодаря сочетанию ионного обмена и химических реакций образования осадка, СРС позволяют использовать преимущества процесса осаждения (извлечение неионных форм радионуклидов) без усложнения технологической схемы процесса очистки ЖРО в целом. СРМ можно успешно использовать в наиболее технологически простом и экономичном динамическом режиме (с фильтрацией раствора через неподвижный слой сорбента). Однако протекание одновременно большого количества реакций обусловливает особенности поведения СРС в динамическом режиме. Эти особенности таковы: статическая емкость больше динамической и разница эта растет с увеличением длины слоя сорбента (рис.2), и уменьшением содержания кальция в растворе. Например, статическую и динамическую емкость сорбента SSW по стронцию характеризуют следующие данные:

Содержание Ca в растворе, мг/л	37	145	320
Емкость по стронцию, мг/г:			
статическая	12,7	11,6	10,9
динамическая	2,8	3,6	4,6
Отношение динамической емкости к статической, %	22,0	31,4	42,1

Объяснить эти факты можно, если принять во внимание, что в колонке с сорбентом происходит движение нескольких фронтов: а) фронта реагента – сульфат-иона, расходуемого на образование нерастворимого осадка; б) фронта образования осадка сульфата бария в матрице сорбента; в) фронтов движения обменных ионов натрия, кальция, стронция и бария; г) фронта гидролиза матрицы сорбента; д) фронта изменения pH раствора.

С учетом этого создана математическая модель динамики сорбции щелочноземельных металлов на силикатном сорбенте с обменными ионами Ba^{2+} в присутствии сульфат-ионов, которая позволяет не только предсказать форму нахождения всех компонентов системы в любой точке колонки и в любой момент времени, но и объяснить неожиданные, на первый взгляд, факты. Так, по результатам моделирования видно, что нетипичный для сорбционных систем эффект уменьшения динамической емкости при увеличении высоты слоя зависит от константы скорости гидролиза матрицы сорбента (рис.3).

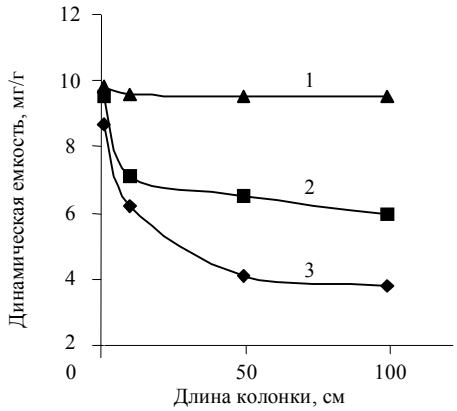


Рис.3. Моделирование зависимости динамической емкости от длины колонки

1, 2 и 3 – при константах гидролиза матрицы, равных 1000, 10 и 0,01 соответственно

Это происходит потому, что фронт движения ионов кальция и, тем более, стронция, отстает по времени от фронта движения сульфат-ионов и материал сорбента подвергается «сульфатному старению» с потерей сорбционных свойств. Это отставание тем больше, чем меньше концентрация кальция в растворе, и чем выше слой сорбента.