

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНИХ ВЗАЄМОДІЙ НА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ІОНІВ РАДІОНУКЛІДІВ ПОБЛИЗУ ПОРИСТИХ ПОВЕРХОНЬ ЛАВОПОДІБНИХ ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ

Є. М. Сов'як

Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів

Розглянуто вплив електростатичних взаємодій на концентраційні та адсорбційні властивості розчинів іонів радіонуклідів поблизу пористих поверхонь лавоподібних паливовмісних матеріалів. Для опису поведінки розчину в такій системі запропоновано просторово неоднорідну двофазну модель точкових частинок іон-дипольної суміші в контакті з пористим середовищем. Розраховано внесок від електростатичних взаємодій у адсорбцію іонів та їх осмотичні тиски.

Наявність великої кількості води в об'єкті "Укриття" робить актуальними дослідження процесів вимивання радіоактивних речовин з лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ). Ядерна маґма та інші паливовмісні матеріали об'єкта "Укриття" – це пористі матеріалами з пористістю порядку (3 – 10 %) та поперечними розмірами пор до 5 нм. Тому при дослідженні процесів вимивання радіонуклідів, їх адсорбції, ефектів адгезії, дифузії частинок розчинів радіонуклідів з об'єму ЛПВМ на поверхню слід урахувувати пористість цих матеріалів. У пористих середовищах суттєву роль відіграють поверхневі ефекти, оскільки поверхня пор у кілька порядків разів перевищує поверхню самого зразка. Взаємодія поверхневих частинок пористої матриці з частинками рідини приводять до змін фізичних властивостей як матеріалу самої матриці, так і рідини у порівнянні з їх звичними об'ємними характеристиками. З цієї причини знання об'ємних даних про електролітичний розчин не дозволяє отримати повну картину його термодинамічних, структурних, адсорбційних та інших властивостей у пористих середовищах, а особливо поблизу їх поверхні.

ЛПВМ являють собою склоподібні матеріали, а тому їх структуру впродовж процесів, що відбуваються в рідині, можна вважати незмінною. Це дає змогу розглядати пористу матрицю ЛПВМ як систему із замороженою рівноважною конфігурацією частинок. Для теоретичного дослідження впливу пористості на структурні та термодинамічні властивості таких систем останнім часом широко використовується метод реплік. Окрім того у процесах проникнення радіоактивних елементів з об'ємної фази у пори ЛПВМ і навпаки необхідно враховувати просторову неоднорідність системи та ефекти, що виникають на пористій поверхні.

У даній роботі, подібно як у [1 – 4], розглянуто модель розчину електроліту в контакті з пористим середовищем. Електроліт являє собою точкові іони розчину (наприклад, іони PuO^{2+} , UO^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} , OH^- , як у [3]) у середовищі точкових дипольних молекул води з діелектричною сталою, рівною значенню ($\epsilon_+^f = \epsilon_{H_2O} = 81$), а пориста матриця складається з суміші точкових іонів та диполів, а її діелектрична стала залежно від виду ЛПВМ рівна ($\epsilon_-^m = 5 \div 15$). Надалі розглядатимемо систему, у якій у верхній фазі ($z > 0$) немає пористого середовища, а розчин електроліту являє собою електронейтральну суміш точкових іонів та диполів. Нижня фаза ($z < 0$) моделюється аналогічним розчином електроліту з іншою густиною частинок, який знаходиться в пористому середовищі. Останнє являє собою іон-дипольну суміш з відповідною густиною частинок. Вільний водний розчин іонів радіонуклідів та їх розчин у пористому середовищі перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Обмін між частинками різних фаз електроліту вимагає безпосереднього врахування рівності хімічних потенціалів для частинок кожного сорту a розчину

$$\mu_{+,a}^f = \mu_{-,a}^f. \quad (1)$$

У [3, 4] виконано аналітичний розрахунок вкладів від електростатичних міжчастинкових взаємодій у хімічні потенціали для контакту розчину електроліту з пористим середовищем при врахуванні ефектів екранування. Для прикладу наведемо вклад від іон-іонних взаємодій у хімічний потенціал іонних частинок сорту a

$$\frac{1}{T} \mu_{+,ai}^{f(ex)} = -\frac{1}{8\pi\rho_+^f} \lambda_{+,a}^f \varepsilon_+^f (\kappa_+^f)^3,$$

$$\frac{1}{T} \mu_{-,ai}^{f(ex)} = -\frac{1}{8\pi\rho_-^f} \lambda_{-,a}^f \varepsilon_-^f (\kappa_-^f)^3 - \frac{1}{16\pi\rho_-^f} (\kappa_-^f)^2 \frac{(\kappa_-^f + 2\kappa_-^m)[(\varepsilon_-^m - 1)(\kappa_-^f)^2 - (\kappa_-^m)^2]}{\varepsilon_-^m (\kappa_-^f + \kappa_-^m)^2}, \quad (2)$$

де $\kappa_{\pm}^{f(m)} = \left(\sum_a c_{\pm,a}^{f(m)} (eZ_{\pm,a}^{f(m)})^2 \rho / (\varepsilon_0 \varepsilon_{\pm}^{f(m)} T) \right)^{1/2}$ – обернені радіуси іонного екранування; $\varepsilon_{\pm}^f, \varepsilon_{\pm}^m$ – діелектричні сталі рідинних підсистем (f) та пористої матриці (m) відповідно; $c_{\pm,a}^f$ – концентрації іонів у відповідних середовищах; $\lambda_{\pm,a}^f = c_{\pm,a}^f Z_{\pm,a}^f / \sum_b c_{\pm,b}^f Z_{\pm,b}^f$. Другий доданок останньої рівності відповідає вкладу від взаємодії іонів електролітичного розчину нижньої підсистеми з іонами пористої матриці.

Подібним чином розраховано інші складові парціальних хімічних потенціалів, що дозволило записати умову термодинамічної рівноваги як

$$\mu_{+,a}^{f(id)} + \mu_{+,ai}^{f(ex)} + \mu_{+,ad}^{f(ex)} = \mu_{-,a}^{f(id)} + \mu_{-,ai}^{f(ex)} + \mu_{-,ad}^{f(ex)}, \quad (3)$$

де $\mu_{\pm,a}^{id}$ – ідеальні частини хімічних потенціалів іонів радіонуклідів ($a = i$) або води ($a = d$).

Аналітичні вирази для відповідних величин хімічних потенціалів, отримані в [4], узагальнюють теорію слабо концентрованих розчинів електролітів на випадок контакту з пористим середовищем і, при відсутності останнього, повністю збігаються з відомими результатами [5, 6]. Рівняння (3) зіставляє густини іонів розчину радіонуклідів, який знаходиться поза пористим середовищем ЛПВМ, з їх густиною у водному розчині пор.

Для спрощення розрахунків уважатимемо, що відносний склад іонів в об'ємному розчині, розчині в порах та матриці однаковий. Умова загальної електронейтральності для розчину електроліту в кожній з фаз забезпечується присутністю у ньому негативно заряджених іонів гідроксильних груп.

Використавши умову термодинамічної рівноваги, розраховано залежність молярної густини іонів радіонуклідів у порах матриць ЛПВМ від їх густини в об'ємній фазі. В області наведених на рис. 1 молярних густин іонів залишається справедливим закон Генрі [7], узагальнений на випадок контакту об'ємного розчину електроліту з таким самим електролітом у пористому середовищі, що проявляється у лінійних залежностях густин. Наявність пористого середовища у нижній фазі системи приводить до ефекту контакту двох розчинів електролітів з незмішуваними розчинниками. У зразках матриць червоної або чорної керамік молярна густина іонів радіонуклідів у порах (крива 1) більша, ніж у зразках коричневої кераміки (крива 2). У випадку сильно іонізованих зразків матриць червоної або чорної керамік вона приблизно вдвічі більша від об'ємної густини (криві 3 та 4). Параметри для розрахунку кривих наведено в таблиці.

Криві	1	2	3	4
$\frac{\rho_-^m}{N_A}$	10^{-5}	10^{-5}	10^{-2}	10^{-2}
ε_{-,H_2O}	7,0	7,0	1,0	11,0
ε_-^m	5,0	16,0	5,0	16,0
ξ_-	7,5 %	7,5 %	15 %	15 %

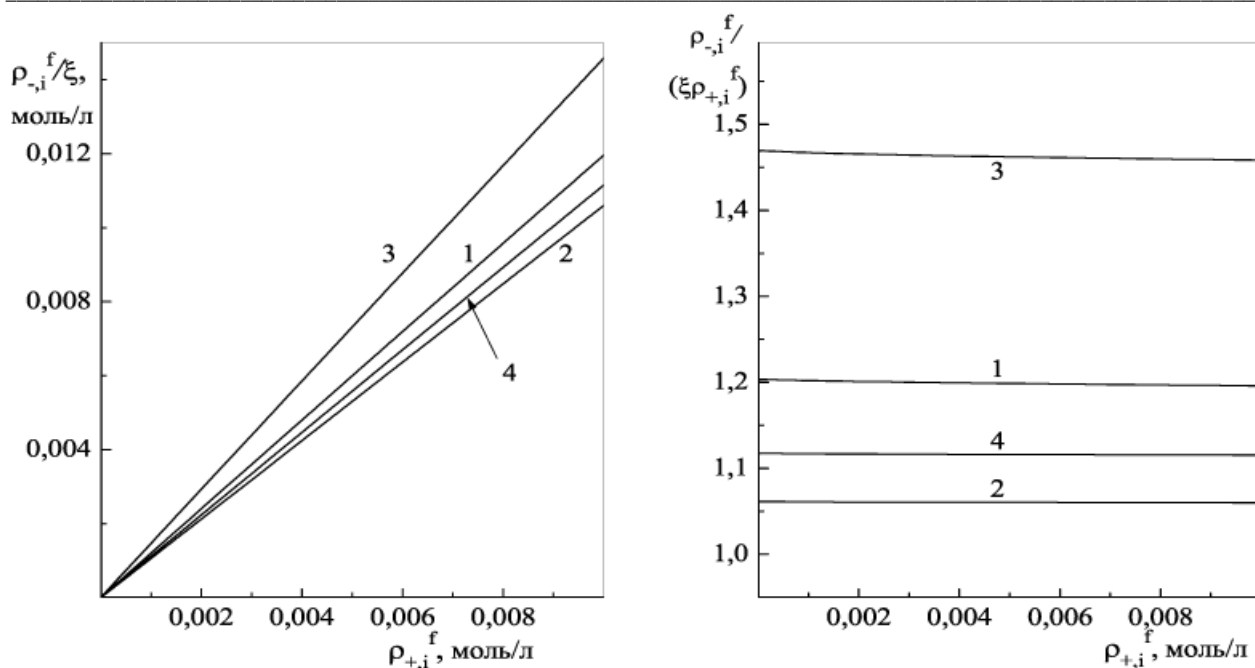


Рис. 1. Залежності реальної густини іонів радіонуклідів у розчині в порах $\rho_{-,i}^f / \xi$ від їх молярної густини в об'ємі $\rho_{+,i}^f$. Справа відносна густина $\rho_{-,i}^f / \rho_{+,i}^f \xi$ наведена в логарифмічному масштабі.

Для адсорбції іонів радіонуклідів на пористій поверхні $\gamma_{\pm,a}^f$, обмежуючись ефективним врахуванням розмірів частинок, отримаємо вираз

$$\gamma_{\pm,a}^f = \rho_{\pm,a}^{(bulk)f} \int_{z_a^{eff}}^{\infty} dz G_{\pm,a}^f(z) \quad (4)$$

де z_a^{eff} – ефективна віддаль, на яку може наблизитися іон до поверхні (приблизно кілька діаметрів іона); $\rho_{\pm,a}^{(bulk)f}$ – густина іонів радіонуклідів у відповідному середовищі; $G_{\pm,a}^f(z)$ – потенціал екранованої взаємодії іона з пористою поверхнею ЛПВМ, розрахований нами раніше в [1, 2]). Значна різниця між у екрануванням електростатичних взаємодій в об'ємній фазі та пористому середовищі приводить до відмінності адсорбційних властивостей іонів радіонуклідів в об'ємному розчині та порах ЛПВМ.

На рис. 2 наведено залежності адсорбції іонів радіонуклідів від їх молярної густини іонів в об'ємній фазі для об'ємного розчину (зліва) та розчину в порах (справа). При розрахунку адсорбції ефективна віддаль взаємодії іонів з поверхнею вибиралася рівною $z_i^{eff} = 8 \cdot 10^{-10}$ м, що відповідає врахуванню товщини гелмгольцівського молекулярного шару на поверхні пористої матриці. Як видно із залежності адсорбції, у поверхневій області об'ємної фази розчину спостерігається значна негативна адсорбція, яка пов'язана з відштовхувальним характером взаємодії між іоном і поверхнею, який зумовлений силами електростатичних відображень. При цьому в області малих іонних концентрацій адсорбція є незначною і з ростом молярної густини іонів, починаючи з 10^{-4} кмоль/м³, стрімко зростає за абсолютною величиною. У пористому середовищі адсорбція позитивна й також росте із збільшенням іонної густини. Для зразків червоної та чорної керамік вона більша, ніж для коричневої кераміки. Слід зазначити, що наведені адсорбційні криві розраховані на всю поверхню контакту об'ємного розчину з пористою матрицею, тоді як іони розчину радіонуклідів нижньої фази перебувають лише в порах матриці, а тому реальна адсорбція іонів на порядок вища. Область іонних густин більша за 10^{-2} кмоль/м³ вимагає коректного врахування близькосяжних взаємодій між частинками, а тому наявність екстремумів на кривій адсорбції у цій області викликає сумнів.

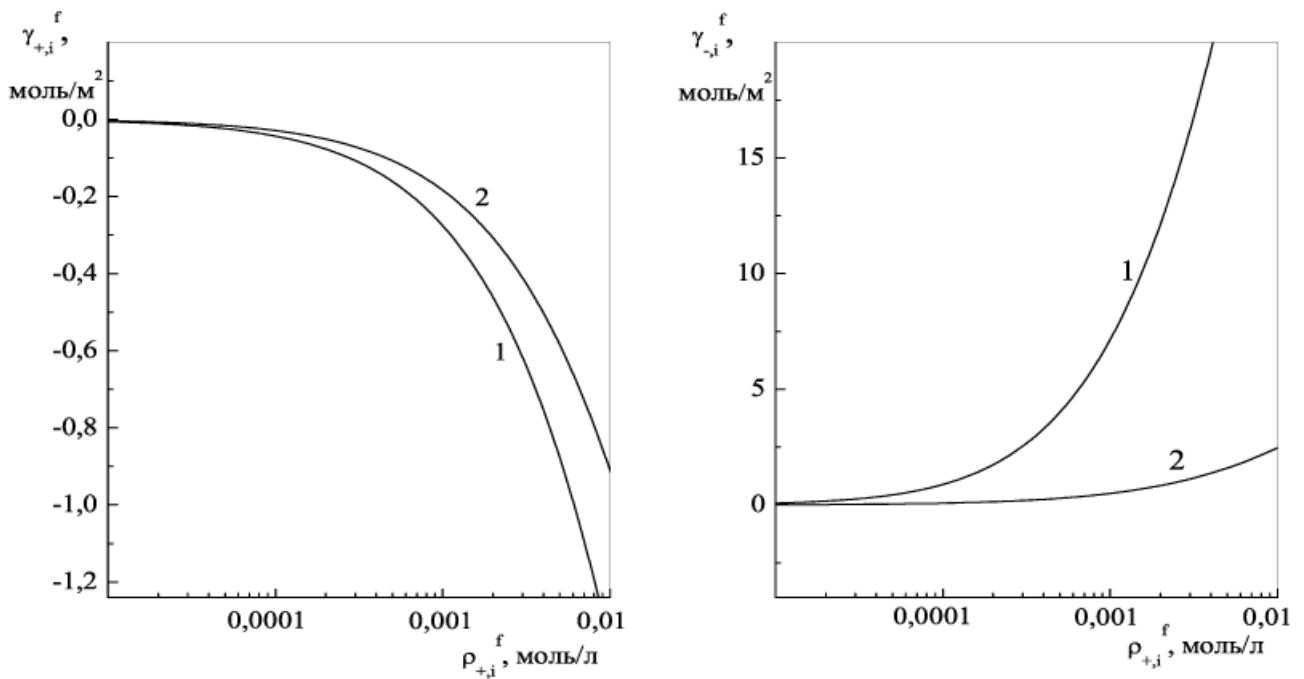


Рис. 2. Залежності адсорбції одновалентних іонів радіонуклідів $\gamma_{\pm i}^f$ від їх молярної густини в об'ємному розчині (справа – об'ємна фаза, зліва – розчин радіонуклідів у порах ЛПВМ).

Незначне порушення умови термодинамічної рівноваги робить систему квазірівноважною. Подібна ситуація реалізується в об'єкті "Укриття" внаслідок коливань водного балансу. Це спричинює до виникнення осмотичних тисків на межі контакту поверхонь ПВМ та ЛПВМ з водними резервуарами об'єкта "Укриття". Осмотичний тиск ΔP_a^f іонів радіонуклідів сорту a у випадку запропонованої моделі визначатиметься за співвідношенням

$$\Delta P_a^f = P_{+,a}^{(bulk)} - P_{-,a}^{(bulk)} - P_{-,a}^{(pore)}, \quad (5)$$

де $P_{+,a}^{(bulk)}$, $P_{-,a}^{(bulk)}$, $P_{-,a}^{(pore)}$ – позначають парціальні тиски іонів далеко від поверхні у вільних розчинах та вклад у парціальний тиск пористого середовища.

Отримані в [4, 5] результати дали змогу знайти аналітичні вирази для вкладу електростатичних взаємодій в осмотичні тиски іонів радіонуклідів у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \Delta P_{-,a}^{f(el)} = & \frac{1}{8\pi} c_{+,a}^f \epsilon_+^f (\kappa_+^f)^3 - \\ & - \frac{1}{8\pi} c_{-,a}^f \epsilon_-^f (\kappa_-^f)^3 - \frac{1}{16\pi} (\kappa_-^f)^2 \frac{(\kappa_-^f + 2\kappa_-^m)[(\epsilon_-^m - 1)(\kappa_-^f)^2 - (\kappa_-^m)^2]}{\epsilon_-^m (\kappa_-^f + \kappa_-^m)^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Використовуючи результати виконаних раніше досліджень, нами розраховано вклади від електростатичних взаємодій в осмотичний тиск іонів радіонуклідів у випадку незначного відхилення їх концентрацій у вільному водному розчині та розчині в порах від термодинамічно рівноважних значень.

Проведені числові розрахунки дали змогу отримати залежності осмотичних тисків іонів радіонуклідів від їх густини у вільному водному розчині для різних ПВМ та ЛПВМ. Густина води в порах і об'ємній фазах практично збігаються.

Як видно з рис. 3 та даних, наведених у таблиці, внески електростатичних взаємодій в осмотичні тиски є від'ємними, що означає посилення вимивання іонів з пор ПВМ та ЛПВМ. (Від'ємний осмотичний тиск указує на напрям тиску з пористого середовища у вільний водний розчин.)

З ростом іонізованості матриці (див. рис. 3, криві 3 та 4) посилюється вплив іон-іонних взаємодій між іонами водного розчину та іонами матриці, які значно сильніші за іон-дипольні взаємодії. Сили електростатичних відображень починають носити притягальний

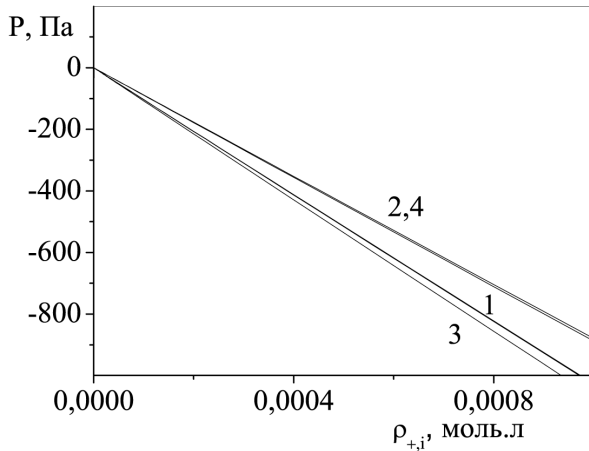


Рис. 3. Залежність осмотичного тиску одновалентних іонів радіонуклідів від їх густини у вільному водному розчині.

(подібний, як для металічної поверхні) характер, що приводить до зростання за абсолютною величиною осмотичного тиску. При цьому він більший у матеріалах з більшою пористістю. У результаті для сильно іонізованих ($\rho_{+}^m / N_A = 10^{-2}$ кмоль/м³) матриць внесок у тиск, пов'язаний з пористістю, достатньо великий. В області малих іонних концентрацій осмотичний тиск незначний і з ростом молярної густини іонів, починаючи з 10^{-4} кмоль/м³, зростає за абсолютною величиною. Для зразків червоної та чорної керамік він більший, ніж для коричневої кераміки.

Отримані результати дають змогу оцінити вплив електростатичних взаємодій та пористості ЛПВМ на розподіл густини іонів радіонуклідів у порах. Розрахунок залежностей

густини іонів радіонуклідів у пористих матрицях ЛПВМ показує, що в області малих іонних густин справедливий закон Генрі, узагальнений на випадок контакту розчину електроліту з пористим середовищем. Цей ефект може бути використаний для оцінки густини іонів радіонуклідів у порах матриці за їх густиною у воді об'єкта "Укриття". Теоретичний розрахунок адсорбції іонів радіонуклідів, виконаний у даній праці, показує, що зі сторони об'ємного розчину на пористих поверхнях спостерігається негативна адсорбція, а в поверхневій області існує збіднений іонами шар з оціночною товщиною в один радіус дебаївського екранування, який для слабо концентрованих розчинів ($10^{-5} - 10^{-3}$ кмоль/м³) знаходиться в інтервалі $10^{-8} - 10^{-7}$ м. При цьому для іонів розчину в порах спостерігається позитивна адсорбція, тобто на межі з об'ємною фазою розчин збагачений іонами, густина іонів поблизу виходу з пор матриці значно більша, ніж у середині пористого середовища.

На основі отриманих результатів можна розглянути певний механізм активного вимивання радіонуклідів з пористих ЛПВМ, а також описати один із можливих процесів їх руйнування. У мезоскопічних порах ЛПВМ густина молекул води за рахунок іонізованості пористої матриці, зумовленої розпадом радіонуклідів, більша, ніж в об'ємі. Ущільнення рідини приводить до зменшення віддалей між молекулами H_2O , руйнування частини молекул і виникнення гідроксильних груп OH , які здатні утворювати комплекси з різними хімічними елементами та молекулами. Хімічноактивні гідроксильні групи разом з енергетично слабо зв'язаними за рахунок механічних дефектів поверхневими атомами та молекулами (у тому числі й зі слабо розчинними у воді радіонуклідами) утворюють метастабільні сполуки, які стають енергетично незв'язаними з поверхнею матриці й вимиваються з поверхні в розчин у порах. Усередині пор такі сполуки під дією молекул води дисоціюють на катіони та аніони. Більшість таких іонів (серед них також вимиті з поверхні матриці іони радіонуклідів) знаходяться внаслідок їх позитивної адсорбції поблизу виходу пори з матриці ЛПВМ. Таким чином з боку пористої матриці утворюється шар розчину, збагачений іонами радіонуклідів, тоді як з боку об'ємного розчину поверхнева область збіднена ними. У результаті цього дифузійні процеси, а також осмотичний тиск спричиняють транспорт іонів із розчину в пористому середовищі в об'ємну фазу вільного водного розчину. Такий процес приводить до неперервного вимивання радіонуклідів із пористої матриці, поступового збільшення розмірів пор та руйнування матриці.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Головка М.Ф., Сов'як Є.М.* Екрановані потенціали просторово неоднорідної системи: іон-дипольна суміш - пористе середовище. - Львів, 1999. - 34 с. - (Препр. / Ін-т фізики конденсованих систем; ІСМР-99-11U).
2. *Головка М.Ф., Сов'як Є.М.* Екрановані потенціали просторово неоднорідної системи: іон-дипольна суміш - пористе середовище // Журн. фіз. досл. - 2000. - Т. 4, № 4. - С. 391 - 402.
3. *Сов'як Є.М.* Адсорбція іонів радіонуклідів на пористих поверхнях об'єкта "Укриття" - Львів, 2002. - 28 с. - (Препр. / Ін-т фізики конденсованих систем; ІСМР-02-6U).
4. *Сов'як Є.М.* Вплив електростатичних взаємодій на іонну адсорбцію на контакті розчину електроліту з пористим середовищем // Журн. фіз. досл. - 2003. - Т. 7, № 3. - С. 253 - 267.
5. *Юхновский И.Р., Головка М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. - К.: Наук. думка, 1980.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. - М: Наука, 1964.

Надійшла до редакції 15.06.07

Вибачте за затримку статті. Публікацію статті дозволяю.

З повагою Є. Сов'як.