

УДК 556.114

# КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ СОРБЦІ ЦЕЗІЮ-137 ГЛИНИСТИМИ МІНЕРАЛАМИ

Д.О. Колябіна\*

Кафедра «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології»

E-mail: amimo@i.ua

О.М. Жигір

Кандидат фізико-математичних наук, доцент

Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів\*

Контактний тел.: 097-045-43-45

E-mail: zhygir@rambler.ru

\*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»  
пр. Перемоги 37, м. Київ, 03056

*Встановлено, що обмінне та необмінне поглинання  $^{137}\text{Cs}$  як каоліном так і бентонітом відбувається на трьох типах активних центрів поверхні. Визначено, що необмінна сорбція  $^{137}\text{Cs}$  ефективніше відбувається на бентоніті*

*Ключові слова: геологічне сховище, цезій-137, математичне моделювання*

*Установлено, что обменное и необменное поглощение  $^{137}\text{Cs}$  как каолином так и бентонитом происходит на трех типах активных центров поверхности. Определено, что необменная сорбция  $^{137}\text{Cs}$  эффективнее происходит на бентоните*

*Ключевые слова: геологическое хранилище, цезий-137, математическое моделирование*

*In this work established that the exchangeable and nonexchangeable absorption of  $^{137}\text{Cs}$  by kaolin and bentonite occurs on three types of surface active centers. It was determined that non-exchange sorption of  $^{137}\text{Cs}$  in the bentonite is more effective*

*Key words: geological repository, cesium-137, mathematical modeling*

## 1. Вступ

Україна знаходиться на початкових стадіях реалізації програми створення геологічного сховища (ГС), тому має можливість використовувати передовий міжнародний досвід для вибору оптимального типу конструкції ГС. Більшість систем геологічної ізоляції передбачають створення сховища на глибині кількох сотень метрів у певних вміщуючих породах у сприятливому геологічному оточенні. Типовою складовою радіоактивних відходів (РАВ), що підлягають захороненню у сховищах геологічного типу є цезій-137, значна кількість якого утворюється в реакціях ядерного ділення, характеризується періодом напіврозпаду 30,17 років [1]. Виходячи з хімічних властивостей цезію слід очікувати, що у разі порушення цілісності контейнеру він буде надходити безпосередньо до геологічної складової сховища, оскільки він не буде утворювати важко розчинних сполук після виходу із матриці [1].

Таким чином, дослідження особливостей фіксації цезію глинистими мінералами надасть додаткові дані, які можуть бути використані при виконанні оцінки безпеки сховища.

## 2. Опис об'єкту та методу дослідження

При оцінці сорбційної здатності глин як потенційного матеріалу системи інженерних бар'єрів сховищ РАО, важливо врахувати наявність двох основних механізмів сорбції радіонуклідів - іонообмінної

і необмінної ( в результаті якої радіонукліди міцно фіксуються природним сорбентом.). Експериментальне дослідження фіксації  $^{137}\text{Cs}$  раніше було проведено на зразках бентоніту Черкаського родовища (2-й продуктивний горизонт Дашуківського кар'єру) та каоліну Глуховецького родовища. [2].

Загалом на поверхні каолініту виділяються п'ять типів поверхневих груп: дітригональні порожнини на поверхні тетраедричних шарів; алюмінільні групи на поверхні октаедричних шарів; сіланоільні та алюмінільні групи, розташовані на краях шарів та Льюїсові кислотні центри на краях. Проте, реакційно здатними є тільки три із перерахованих вище типів груп: сіланоільні та алюмінільні групи, розташовані на краях шарів, та Льюїсові кислотні центри на краях [3].

Особливості будови бентоніту зумовлюють виділення як мінімум трьох типів реакційних центрів на його поверхні: слабо кислі гідроксильні сіланоільні ( $>\text{SiOH}$ ) та алюмінільні ( $>\text{AlOH}$ ) групи на бокових гранях та ребрах [3].

Для дослідження особливостей сорбції  $^{137}\text{Cs}$  на глинистих мінералах нами були використано комп'ютерне моделювання.

Виходячи із особливостей мінерального складу глинистих мінералів та структури бентоніту та каолініту, були зроблені наступні припущення [3]:

- обмінна та необмінна адсорбція  $^{137}\text{Cs}$  протікає одночасно на трьох типах активних центрів;

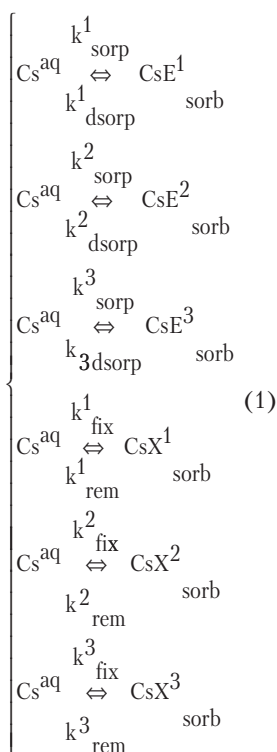
- на кожному типі центрів протікає два протилежно спрямованих процеси: адсорбція-десорбція на обмінних центрах та фіксація-ремобілізація на необмінних;

- загальний розподіл <sup>137</sup>Cs як між обмінними, так і необмінними центрами зумовлюється конкуренцією між зазначеними процесами.

- на першому етапі поглинання цезію протікає тільки на першому типі сорбційних центрів, на другому етапі - одночасно на двох типах сорбційних центрів, на третьому - на всіх типах одночасно.

- процеси сорбції/десорбції описуються кінетичними рівняннями першого порядку.

В загальному вигляді процес поглинання цезію формально можна формально описати наступною системою реакцій:



де  $C_{Cs}^{aq}$  - позначено цезій у розчині;  $C_{CsE}^1, C_{CsE}^2, C_{CsE}^3$  - концентрація обмінного цезію на центрах першого, другого та третього типів відповідно;  $k_{sorb}^1, k_{sorb}^2, k_{sorb}^3$  константи швидкостей обмінної сорбції, відповідно, на першому, другому та третьому типах сорбційних центрів, моль/(г·доба);  $k_{dsorb}^1, k_{dsorb}^2, k_{dsorb}^3$  - константи швидкості обмінної десорбції на першому, другому та третьому типах сорбційних центрів, моль/(г·доба);  $C_{CsE}^1, C_{CsE}^2, C_{CsE}^3$  - концентрація необмінного цезію на центрах першого, другого та третього типів відповідно;  $k_{fix}^1, k_{fix}^2, k_{fix}^3$  - константи швидкостей фіксації Cs на центрах першого, другого та третього типу відповідно, моль/(г·доба);  $k_{rem}^1, k_{rem}^2, k_{rem}^3$  - константи швидкостей ремобілізації Cs з необмінних центрів першого, другого та третього типу відповідно, моль/(г·доба).

Враховуючи закон збереження маси (в даному випадку розглядається замкнута система) можна записати:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{CsE}^1}{dt} = k_{sorb}^1 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{dsorb}^1 \cdot C_{CsE}^1 \\ \frac{dC_{CsE}^2}{dt} = k_{sorb}^2 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{dsorb}^2 \cdot C_{CsE}^2 \quad \left( \frac{dC_{CsE}^2}{dt} = 0 \quad \text{при } t < t_E^1 \right) \\ \frac{dC_{CsE}^3}{dt} = k_{sorb}^3 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{dsorb}^3 \cdot C_{CsE}^3 \quad \left( \frac{dC_{CsE}^3}{dt} = 0 \quad \text{при } t < t_E^2 \right) \\ \frac{dC_{CsX}^1}{dt} = k_{fix}^1 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{rem}^1 \cdot C_{CsX}^1 \\ \frac{dC_{CsX}^2}{dt} = k_{fix}^2 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{rem}^2 \cdot C_{CsX}^2 \quad \left( \frac{dC_{CsX}^2}{dt} = 0 \quad \text{при } t < t_X^1 \right) \\ \frac{dC_{CsX}^3}{dt} = k_{fix}^3 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{rem}^3 \cdot C_{CsX}^3 \quad \left( \frac{dC_{CsX}^3}{dt} = 0 \quad \text{при } t < t_X^2 \right) \\ C_{CsE} = C_{CsE}^1 + C_{CsE}^2 + C_{CsE}^3 \\ C_{CsX} = C_{CsX}^1 + C_{CsX}^2 + C_{CsX}^3 \\ C_{Cs}^0 = C_{Cs}^{aq} + C_{CsX} + C_{CsE} \end{array} \right. \quad (2)$$

де

$$k_{sorb}^i, k_{dsorb}^i, k_{fix}^i, k_{rem}^i, C_{CsX}^i, C_{CsE}^i, C_{Cs}^{aq} > 0$$

при  $i=1,2,3$ ;

$C_{Cs}^0$  - початкова концентрація цезію;  $C_{Cs}^{aq}$  - концентрація цезію у розчині на момент часу  $t$ , (моль/л);  $C_{CsX}^1, C_{CsX}^2, C_{CsX}^3$  - концентрація необмінного цезію, сорбованого, відповідно, на першому, другому та третьому типах сорбційних центрів на момент часу  $t$ , (моль/г);  $C_{CsE}^1, C_{CsE}^2, C_{CsE}^3$  - концентрація обмінного цезію, сорбованого, відповідно, на першому, другому та третьому типах сорбційних центрів на момент часу  $t$ , (моль/г);  $C_{CsE}$  - загальна концентрація обмінного цезію на всіх трьох типах центрів;  $C_{CsX}$  - загальна концентрація необмінного цезію на всіх трьох типах центрів.

Оскільки:

$$C_{Cs}^{aq} = C_{Cs}^0 - C_{CsE1_{sorb}} - C_{CsE2_{sorb}} - C_{CsE3_{sorb}} - C_{CsX1_{sorb}} - C_{CsX2_{sorb}} - C_{CsX3_{sorb}}$$

математичну модель можна записати у вигляді:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_{CsE1_{sorb}}}{dt} &= k_{sorp}^1 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{dsorp}^1 \cdot C_{CsE1_{sorb}} \\ \frac{dC_{CsE2_{sorb}}}{dt} &= k_{sorp}^2 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{dsorp}^2 \cdot C_{CsE2_{sorb}} \\ \frac{dC_{CsE3_{sorb}}}{dt} &= k_{sorp}^3 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{dsorp}^3 \cdot C_{CsE3_{sorb}} \\ \frac{dC_{CsX1_{sorb}}}{dt} &= k_{fix}^1 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{rem}^1 \cdot C_{CsX1_{sorb}} \\ \frac{dC_{CsX2_{sorb}}}{dt} &= k_{fix}^2 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{rem}^2 \cdot C_{CsX2_{sorb}} \\ \frac{dC_{CsX3_{sorb}}}{dt} &= k_{fix}^3 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{rem}^3 \cdot C_{CsX3_{sorb}} \\ C_{Cs}^{aq} &= C_{Cs}^0 - C_{CsE1_{sorb}} - C_{CsE2_{sorb}} - C_{CsE3_{sorb}} - C_{CsX1_{sorb}} - C_{CsX2_{sorb}} - C_{CsX3_{sorb}} \end{aligned} \right. \quad (3)$$

Початкові умови (t=0):

$$\left\{ \begin{aligned} C_{CsE1_{sorb}}^0, C_{CsE2_{sorb}}^0, C_{CsE3_{sorb}}^0, C_{CsX1_{sorb}}^0, C_{CsX2_{sorb}}^0, C_{CsX3_{sorb}}^0 &= 0 \\ C_{Cs}^{aq,0} &= C_{Cs}^0 \end{aligned} \right.$$

де  $C_{CsX1_{sorb}}^0, C_{CsX2_{sorb}}^0, C_{CsX3_{sorb}}^0$  - концентрація не обмінного цезію, сорбованого на трьох типах центрів, відповідно, (моль/г) та  $C_{CsE1_{sorb}}^0, C_{CsE2_{sorb}}^0, C_{CsE3_{sorb}}^0$  - концентрація обмінного цезію, сорбованого на трьох типах центрів, відповідно (моль/г) при t=0;  $C_{Cs}^{aq,0}$  - концентрація цезію у розчині (моль/л) при t=0;  $t_E^1, t_E^2, t_X^1, t_X^2$  - час початку другого та третього етапів для обмінного та необмінного цезію, год.

### 3. Результати та обговорення

Для вирішення системи диференційних рівнянь нами було використано метод Річардсона [4]. Перевагою методу є змінний крок і можливість змінювати порядок опорного чисельного методу (Рунге-Кута), що

дозволяє отримувати результати з високою точністю. Ідея методу полягає в багаторазовому подрібненні кроку інтегрування, і також в багаторазовому застосуванні процесу обчислення.

Алгоритм визначення констант систем кінетичних рівнянь реалізовано StartKinetic[5]:

1. Задається приблизне значення констант швидкостей згідно раніш отриманим даним у [2].

2. Задаються діапазони, в яких може відбуватися зміна значень констант [3].

3. Задається кількість розіграшів і крок зміни констант.

4. Відбувається генерація набору значень констант швидкостей в заданому діапазоні.

5. Далі задається система диференційних рівнянь

6. Системи диференційних рівнянь вирішуються з використанням методу Річардсона [4].

7. Отримані значення концентрацій для кожного набору порівнюються з експериментальними. Відбувається розрахунок середньоквадратичного відхилення. На графік виводяться кольорове зображення пар констант з набору.

Для кожної пари значень виводиться точка кольору, який відповідає діапазону значення похибки для цієї пари.

Це наведено на рис. 1. Діапазон середньоквадратичного відхилення і номера констант обираються користувачем при натисненні кнопки Customise.

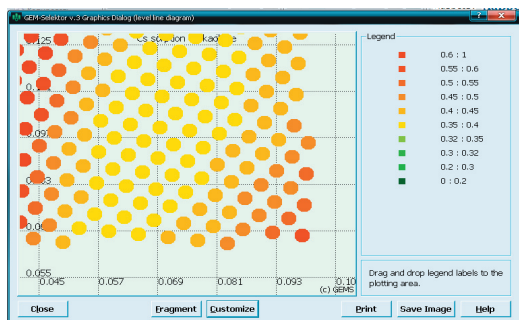


Рис. 1. Вікно графічного виводу

На рис. 2 представлено вікно графічного виводу програми, де представлено зміну концентрації <sup>137</sup>Cs з часом за результатами розрахунків (суцільна лінія) та експериментальні дані для випадку сорбції <sup>137</sup>Cs каолінітом Глуховецького родовища.

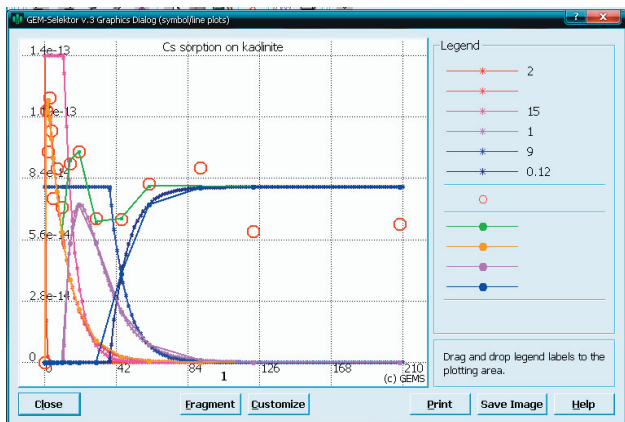


Рис. 2. Вікно графічного виводу

На першому етапі обмінне поглинання <sup>137</sup>Cs обома глинами визначається сорбцією – десорбцією на першому типі центрів (рис. 3, 4).

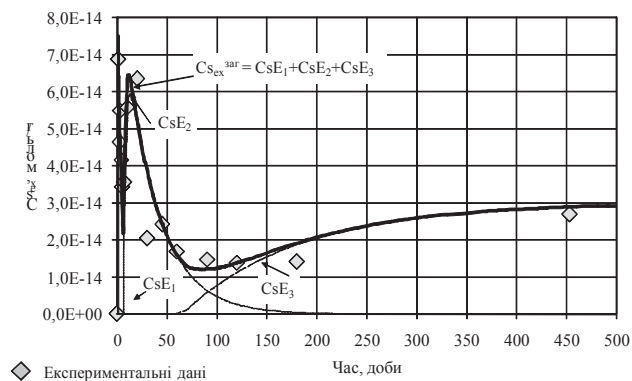


Рис. 3. Кінетика обмінного поглинання <sup>137</sup>Cs бентонітом Черкаського родовища

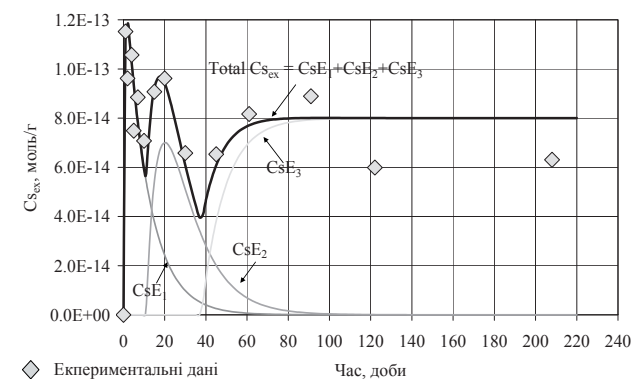


Рис. 4. Кінетика обмінного поглинання <sup>137</sup>Cs каоліном Глухівського родовища

На другому етапі, який починається на 6 добу для бентоніту та на 11 добу для каоліну, поглинання визначається сорбцією – десорбцією одночасно на першому та другому типах центрів. На третьому етапі, який починається з 70-ої доби для бентоніту та на 38 добу для каоліну, загальне обмінне поглинання <sup>137</sup>Cs бентонітом визначається сорбцією – десорбцією на всіх трьох типах центрів одночасно.

Дослідження показали, що 99.6-99.8% <sup>137</sup>Cs поглинається глинами впродовж першої доби, при цьому частки іонообмінної та необмінної сорбції варіюють залежно від мінерального складу глин. Так, частка обмінно-сорбованого цезію на бентоніті зі першу добу складала 2.8%, а на каоліні 5.8%. Далі співвідношення обмінно-сорбованого та необмінно-сорбованого <sup>137</sup>Cs змінювалася з часом: спочатку впродовж 2-3 діб відбувалося зростання частки необмінно-сорбованого цезію за рахунок іонообмінної форми, потім спостерігався інверсійний перехід необмінно-сорбованої форми <sup>137</sup>Cs в іонообмінну (рис. 3-6). Необмінна сорбція <sup>137</sup>Cs ефективніше відбувається на бентоніті, досягаючи після 30-денного контакту 99.4%.

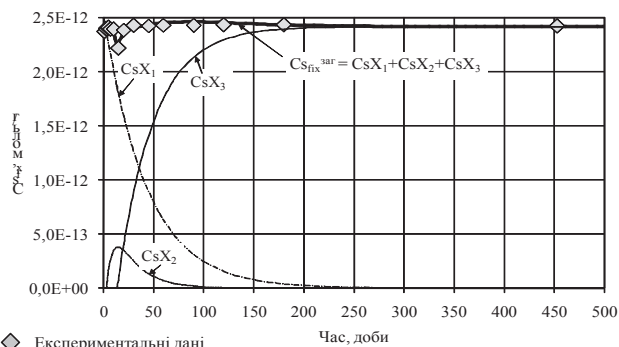


Рис. 5. Кінетика необмінного поглинання <sup>137</sup>Cs бентонітом Черкаського родовища

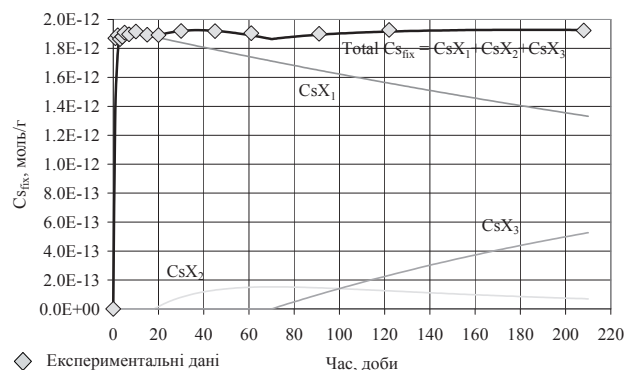


Рис. 6. Кінетика необмінного поглинання <sup>137</sup>Cs каоліном Глухівського родовища

Результати дослідження сорбції <sup>137</sup>Cs глинистими мінералами, що є потенційним матеріалом засипки геологічного сховища а саме каоліном та бентонітом показали, що поглинання <sup>137</sup>Cs, як каоліном так і бентонітом протікає по двом механізмам : обмінне та необмінне поглинання. Обидва типи поглинання протікають у три етапи, що відповідає наявності трьох типів активних центрів на поверхні.

Встановлено, що необмінна сорбція <sup>137</sup>Cs ефективніше відбувається на бентоніті. Виявлено ефект ремобілізації <sup>137</sup>Cs у фіксованій формі, тобто спостерігається зворотній перехід <sup>137</sup>Cs із фіксованої форми в іонообмінну, яка є потенційно здатною до міграції. Процеси тимчасової ремобілізації характерні навіть для сорбції <sup>137</sup>Cs бентонітом на тлі його потужної сорбційної здатності.

## Література

- 1 В.Бревитц, Изоляция радиоактивных отходов в недрах Украины (проблемы и возможные решения) [Текст] / В.Бревитц, Ю.А.Шибецкий, Ю.Ф.Руденко, Н.Б.Кастельцева.- Киев, 2006. –с.398.
- 2 Кононенко Л.В., Кинетика обменного и необменного поглощения цезия-137 дерново-подзолистой почвой [Текст] / Кононенко Л.В., Колябина И.Л., Маничев В.И., Коромысличенко Т.И / Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища.- К.,2007.-вип.14. – с.48-55.
- 3 Колябіна І «Мінеральні сорбенти для захисного шару при поверхневих схвищ радіоактивних відходів» [Текст] / Колябіна І., Субботін А., Деревська К, Шумлянський В.-К.:Логос,2011-208с.
- 4 Фельдман Л.П «Параллельные алгоритмы экстраполяциянных методов решения задачи Коши для компьютеров с распределенной памятью» [Текст] / Л.П. Фельдман, И.А. Назарова.- Наукові праці ДонНТУ. 2010 – 180с.
- 5 .Koliabina, I. Kinetic parameters of elementary processes of Cs-137 sorption on clay minerals [Text] / Book of Abstracts of European Clay Conference-EUROCLAY 2011, I.Koliabina, D.Koliabina, S.Dmitrieva, L.Kononenko.- June 26-July 1, 2011, Antalya, Turkeyю-р. 391.

*У даній роботі розглянуто моделювання та дослідження системи блочно-го знесолення турбінного конденсату із застосуванням методів імітаційного моделювання*

*Ключові слова: математичне моделювання, імітаційна модель, блочна знесолююча установка, атомна електростанція*

*В данной работе рассмотрено моделирование и исследование системы блочного обессоливания турбинного конденсата с использованием методов имитационного моделирования*

*Ключевые слова: математическое моделирование, имитационная модель, блочная обессоливающая установка, атомная электростанция*

*This article represents modeling and analysis of the system of condensate purification plant using the simulation methods*

*Key words: simulation analysis, simulating model, condensate purification plant, nuclear power plant*

УДК 628.16

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СИСТЕМИ ЗНЕСОЛЕННЯ ТУРБІННОГО КОНДЕНСАТУ АЕС ІЗ РЕАКТОРОМ ВВЕР-1000

**Р.Б. Медведєв**

Кандидат технічних наук, професор\*

Контактний тел.: (044) 454-97-83

E-mail: medvedev@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

**О.В. Сангінова**

Кандидат технічних наук, доцент\*

Контактний тел.: (044) 454-97-83

E-mail: olga.sanginova@gmail.com

**С.Л. Мердух**

Аспірант\*

Контактний тел.: (044) 454-97-83

E-mail: merdukh.svetlana@yandex.ru

\*Кафедра кібернетики хіміко-технологічний процесів  
Національний технічний університет України «Київський  
політехнічний інститут»  
пр. Перемоги, 37, Київ, Україна, 03056

**1. Вступ**

Матеріал, що представлений у даній статті, відноситься до області хімічної кібернетики, одним із методів дослідження якої є математичне моделювання – ефективний інструмент вивчення хіміко-технологічних систем (ХТС), що дозволяє прогнозувати їх оптимальне функціонування та створювати алгоритми керування процесами.

Особливим класом математичних моделей є імітаційні моделі, що надають можливість відтворювати події, які відбуваються в об'єктах дослідження. Імітаційні моделі систем незамінні при дослідженні процесів атомної енергетики, так як проведення експериментів на реальному об'єкті неможливе, тому що може призвести до аварійної ситуації.

Проведення модельних експериментів дозволяє підвищити надійність та стабільність експлуатацій-