

Висновки. Нова технологія очистки викидних газів від оксидів азоту може знайти широке застосування в харчовій промисловості, зокрема для очистки газових викидів кавових жаровень, копильних та ін.

1. *Ostendorf R. G. (ed.), "Coffee Processing", Air Pollution Engineering Manual, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1992.*
2. *Source Test Report For Volatile Organic Compounds And Carbon Monoxide Emissions From The Coffee Roaster 7D Thermal Oxidizer At General Foods-Maxwell House Division, Hoboken, New Jersey, Air Consulting and Engineering, Inc., Gainesville, FL, May 9, 1991.*
3. *Prymyska S. Simulation of the behavior of the dynamic adsorption of NO_x over synthetic zeolites [Електронний ресурс] / Prymyska S., Beznosyk Yu., Reschetilowski W. et. al.// АСHEMA – 2009, Frankfurt am Main.*

ВСТАНОВЛЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ СОРБЦІЇ ЦЕЗІЮ-137 ГЛИНИСТИМИ МІНЕРАЛАМИ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Колябіна Д.О, Жигір О.М.

Національний технічний університет України «КПІ», amimo@i.ua

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. При оцінці сорбційної здатності глини 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 кінетики обмінної та необмінної адсорбції ¹³⁷Cs 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 (>SiOH) та алюмінільні (>AlOH) групи на бокових гранях та ребрах [3].

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

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

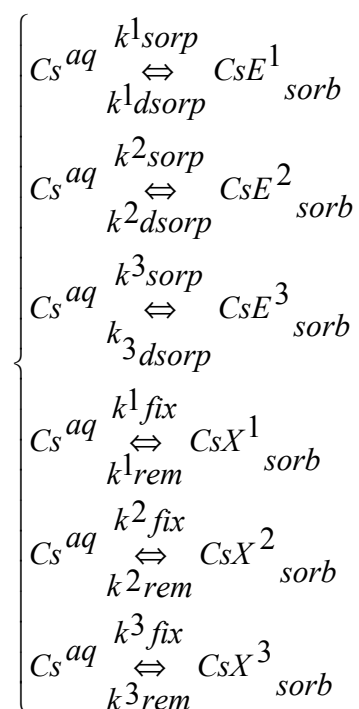
- на кожному типі центрів протікає два протилежно спрямованих процеси: адсорбція-десорбція на обмінних центрах та фіксація-ремобілізація на необмінних;

- загальний розподіл ^{137}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 Cs^{aq} – позначено цезій у розчині; $\text{CsE}_{sorb}^1, \text{CsE}_{sorb}^2, \text{CsE}_{sorb}^3$ – концентрація обмінного цезію на центрах першого, другого та третього типів відповідно; $k_{sorp}^1, k_{sorp}^2, k_{sorp}^3$ – константи швидкостей обмінної сорбції, відповідно, на першому, другому та третьому типах сорбційних центрів, моль/(г·доба); $k_{dsorp}^1, k_{dsorp}^2, k_{dsorp}^3$ – константи швидкості обмінної десорбції на першому, другому та третьому типах сорбційних центрів, моль/(г·доба); $\text{CsE}_{sorb}^1, \text{CsE}_{sorb}^2, \text{CsE}_{sorb}^3$ – концентрація необмінного цезію на центрах першого, другого та третього типів відповідно; $k_{fix}^1, k_{fix}^2, k_{fix}^3$ – константи швидкостей фіксації цезію на центрах першого, другого та третього типу відповідно, моль/(г·доба); $k_{rem}^1, k_{rem}^2, k_{rem}^3$ – константи швидкостей ремобілізації цезію з необмінних центрів першого, другого та третього типу відповідно, моль/(г·доба). Враховуючи закон збереження маси (в даному випадку розглядається замкнута система) можна записати:

$$\left\{ \begin{aligned}
 \frac{dC_{CsE^1_{sorb}}}{dt} &= k^1_{sorp} \cdot C_{Cs^{aq}} - k^1_{dsorp} \cdot C_{CsE^1_{sorb}} \\
 \frac{dC_{CsE^2_{sorb}}}{dt} &= k^2_{sorp} \cdot C_{Cs^{aq}} - k^2_{dsorp} \cdot C_{CsE^2_{sorb}} \\
 \frac{dC_{CsE^3_{sorb}}}{dt} &= k^3_{sorp} \cdot C_{Cs^{aq}} - k^3_{dsorp} \cdot C_{CsE^3_{sorb}} \\
 \frac{dC_{CsX^1_{sorb}}}{dt} &= k^1_{fix} \cdot C_{Cs^{aq}} - k^1_{rem} \cdot C_{CsX^1_{sorb}} \\
 \frac{dC_{CsX^2_{sorb}}}{dt} &= k^2_{fix} \cdot C_{Cs^{aq}} - k^2_{rem} \cdot C_{CsX^2_{sorb}} \\
 \frac{dC_{CsX^3_{sorb}}}{dt} &= k^3_{fix} \cdot C_{Cs^{aq}} - k^3_{rem} \cdot C_{CsX^3_{sorb}} \\
 C_{CsE} &= C_{CsE^1_{sorb}} + C_{CsE^2_{sorb}} + C_{CsE^3_{sorb}} \\
 C_{CsX} &= C_{CsX^1_{sorb}} + C_{CsX^2_{sorb}} + C_{CsX^3_{sorb}} \\
 C^0_{Cs} &= C_{Cs^{aq}} + C_{CsX} + C_{CsE} \\
 \frac{dC_{CsE^2_{sorb}}}{dt} &= 0 \quad \text{при } t < t^1_E \\
 \frac{dC_{CsE^3_{sorb}}}{dt} &= 0 \quad \text{при } t < t^2_E \\
 \frac{dC_{CsX^2_{sorb}}}{dt} &= 0 \quad \text{при } t < t^1_X \\
 \frac{dC_{CsX^3_{sorb}}}{dt} &= 0 \quad \text{при } t < t^2_X \\
 k^i_{sorp}, k^i_{dsorp}, k^i_{fix}, k^i_{rem}, C_{CsX^i_{sorb}}, C_{CsE^i_{sorb}}, C_{Cs^{aq}} &> 0, i=1,2,3
 \end{aligned} \right.$$

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

$$C^{aq}_{Cs} = C^0_{Cs} - C_{CsE^1_{sorb}} - C_{CsE^2_{sorb}} - C_{CsE^3_{sorb}} - C_{CsX^1_{sorb}} - C_{CsX^2_{sorb}} - C_{CsX^3_{sorb}},$$

математичну модель можна записати у вигляді:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_{CsE1sorb}}{dt} &= k_{sorp}^1 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{dsorp}^1 \cdot C_{CsE1sorb} \\ \frac{dC_{CsE2sorb}}{dt} &= k_{sorp}^2 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{dsorp}^2 \cdot C_{CsE2sorb} \\ \frac{dC_{CsE3sorb}}{dt} &= k_{sorp}^3 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{dsorp}^3 \cdot C_{CsE3sorb} \\ \frac{dC_{CsX1sorb}}{dt} &= k_{fix}^1 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{rem}^1 \cdot C_{CsX1sorb} \\ \frac{dC_{CsX2sorb}}{dt} &= k_{fix}^2 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{rem}^2 \cdot C_{CsX2sorb} \\ \frac{dC_{CsX3sorb}}{dt} &= k_{fix}^3 \cdot C_{Cs}^{aq} - k_{rem}^3 \cdot C_{CsX3sorb} \\ C_{Cs}^{aq} &= C_{Cs}^0 - C_{CsE1sorb} - C_{CsE2sorb} - C_{CsE3sorb} - C_{CsX1sorb} - C_{CsX2sorb} - C_{CsX3sorb} \end{aligned} \right.$$

Початкові умови ($t=0$):

$$\left\{ \begin{aligned} C_{CsE0sorb}^0, C_{CsE0sorb}^0, C_{CsE0sorb}^0, C_{CsX0sorb}^0, C_{CsX0sorb}^0, C_{CsX0sorb}^0 &= 0 \\ C_{Cs}^{aq,0} C_{Cs} &= C_{Cs}^0 C_{Cs} \end{aligned} \right.$$

де $C_{CsX1sorb}^0, C_{CsX2sorb}^0, C_{CsX3sorb}^0$ – концентрація не обмінного цезію, сорбованого на трьох типах центрів, відповідно, (моль/г) та $C_{CsE1sorb}^0, C_{CsE2sorb}^0, C_{CsE3sorb}^0$ – 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.

Зворотна задача кінетики полягає у визначенні параметрів кінетичного рівняння при відомому профілі концентрацій, що отримано експериментально [2].

Для вирішення системи диференціальних рівнянь був використаний метод Річардсона [4]. Перевагою методу є змінний крок і можливість змінювати порядок опорного чисельного методу (Рунге-Куты), що дозволяє отримувати результати з високою точністю. Ідея методу полягає в багаторазовому подібненні кроку інтегрування, і також в багаторазовому застосуванні процесу обчислення. Алгоритм, що реалізовано для визначення значень констант швидкостей :

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

- 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 рис1. Діапазон середньоквадратичного відхилення і номери констант обираються користувачем при натисненні кнопки Customise.

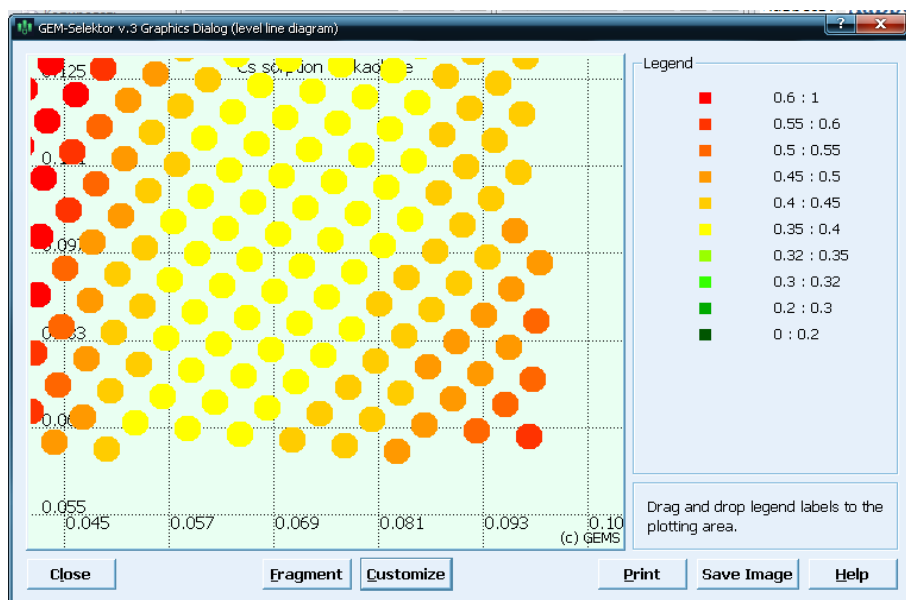


Рис. 1 – Вікно графічного виводу

Алгоритм реалізовано у програмі StartKinetic[5]. На рис.2 наведено вікно графічного виводу програми, де представлено зміну концентрації ^{137}Cs з часом за результатами розрахунків (суцільна лінія) та експериментальні дані для випадку сорбції ^{137}Cs каолінітом Глуховецького родовища.

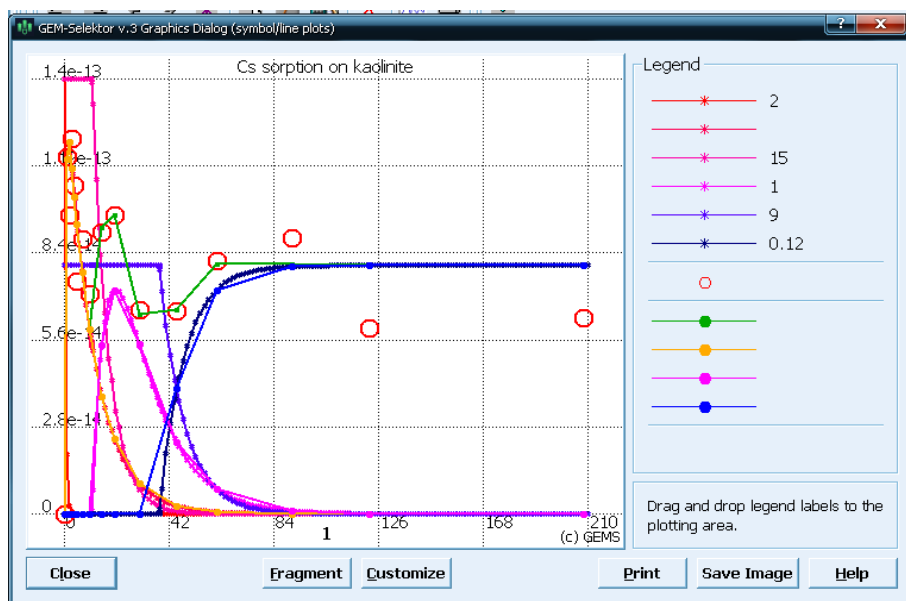


Рис. 2 – Вікно графічного виводу

Результати дослідження сорбції ^{137}Cs глинистими мінералами, що є потенційним матеріалом засипки геологічного сховища а саме каоліном та бентонітом показали, що поглинання ^{137}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 ^{137}Cs ефективніше відбувається на бентоніті. Виявлено ефект ремобілізації ^{137}Cs у фіксованій формі, тобто спостерігається зворотній перехід ^{137}Cs із фіксованої форми в іонообмінну, яка є потенційно здатною до міграції. Процеси тимчасової ремобілізації характерні навіть для сорбції ^{137}Cs бентонітом на тлі його потужної сорбційної здатності.

1. Брєвитуц В. Изоляция радиоактивных отходов в недрах Украины (проблемы и возможные решения) [Текст] / В.Брєвитуц, Ю.А.Шибєцкий, Ю.Ф.Руденко, Н.Б.Кастельцева.- Киев, 2006. – 398 с.
2. Кононенко Л.В.. Кинетика обменного и необменного поглощения цезия-137 дерново-подзолистой подвой [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 сховищах радіоактивних відходів [Текст] / Колябіна І., Субботін А., Деревська К, Шумлянський В.-К.:Логос, 2011 - 208с
4. Фельдман Л.П. Параллельные алгоритмы экстраполяционных 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 [Текст] / Book of Abstracts of European Clay Conference-EUROCLAY 2011, I.Koliabina, D.Koliabina, S.Dmitrieva, L.Kononenko.- June 26-July 1, 2011, Antalya, Turkey - p. 391.

ДО ПИТАННЯ ПРОГНОЗУВАННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТІВ

Статюха Г.А., Бойко Т.В., Запорожець Ю.А.

Національний технічний університет України «КПІ», kxtp@list.ru

Головною метою нашого суспільства має бути прагнення захисту навколишнього природного середовища від будь-яких забруднень, особливо хімічних. Мінімізація хімічних викидів в навколишнє природне середовище можливо на підґрунті концепцій сталого розвитку суспільства[1], який передбачає помірне і обмежене використання природних ресурсів, використання альтернативних джерел енергії з метою оптимізації життя майбутніх і сучасних поколінь.

З трьох основних складових природного середовища - ґрунтового шару, атмосфери та гідросфери, складніше за все піддається відновленню порушений забруднений ґрунт. Що є складною гетерогенною системою, при оцінці якості якої необхідне використання часто не визначеної інформації.

Особливо важливим є оцінювання внесення хімічних забруднювачів із водою, що виходять з промислового об'єкта. Одним з факторів забруднення ґрунтового шару є просочування поверхні ґрунту сумішами. Процес фільтрації компонентів речовин в ґрунті залежить від багатьох факторів: кліматичних умов, температури, в'язкості, пористості, складу ґрунту і т.п. Фільтраційна і/або сорбційна спроможність ґрунтів, є одним з головних факторів при оцінюванні змін гідрогеологічних умов під впливом людської діяльності. Для оцінювання впливу людської діяльності на порушення існуючого і формування нового гідродинамічного і гідро-геохімічного режимів підземних вод, потрібно дослідити основні характеристики будови територій [2].