

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	10
ВСТУП.....	11
1. СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ЗНЕСКОДЖЕННЯ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ.....	14
1.1. Радіоактивні відходи в гідросфері України.....	14
1.2. Характеристика сорбційних методів знешкодження радіоактивних відходів.....	24
1.2.1. Особливості сорбції урану, цезію і стронцію фітосорбентом 728.....	27
1.2.2. Іонообмінне очищення РРВ.....	33
1.2.3. Перспективи використання цеолітів для вилучення радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr	36
1.3. Загальна характеристика обладнання для знешкодження ра діоактивних відходів методом сорбції.....	41
1.4. Постановка задачі дослідження	45
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ^{137}CS І ^{90}SR З РРВ.....	47
2.1. Характеристика експериментальної установки.....	47
2.2. Методика проведення експериментальних досліджень.....	48
2.3. Особливості цеоліту Сокирницького родовища.....	50
2.4. Методика модифікації цеоліту.....	52
2.5. Аналіз результатів експериментальних досліджень.....	53
2.6. Висновки до розділу 2.....	55
3. РОЗРОБЛЕННЯ СТАТИСТИЧНИХ МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ.....	56
3.1. Алгоритм побудови статистичних моделей кінетики процесу за експериментальними даними.....	56
3.2. Розроблення математичних моделей процесу сорбційного вилучення радіонукліду ^{137}Cs різними сорбентами.....	60
3.3. Розроблення математичних моделей процесу сорбційного вилучення	70

радіонукліду ^{90}Sr різними сорбентами.....	
3.4. Висновки до розділу 3.....	79
4. РОЗРОБЛЕННЯ ДЕТЕРМІНОВАНИХ МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ^{137}Cs і ^{90}Sr З РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ.....	80
4.1. Обґрунтування припущень.....	80
4.2. Математичний опис.....	80
4.3. Ідентифікація коефіцієнтів математичних моделей.....	86
4.4. Перевірка адекватності математичної моделі.....	90
4.5. Порівняння статистичних і детермінованих математичних моделей.....	91
4.6. Висновки до розділу 4.....	92
5. РОЗРОБКА ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ПРОЕКТУВАННЯ ОБЛАДНАННЯ.....	94
5.1. Обґрунтування середовища програмування.....	94
5.2. Розробка алгоритму та програмна реалізація.....	96
5.2.1. Взаємодія між вікнами програми.....	98
5.2.2. Технічний опис програмного продукту.....	99
5.3. Верифікація програмного забезпечення.....	107
5.4. Висновки до розділу 5.....	108
ВИСНОВКИ.....	109
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	111
ДОДАТКИ.....	113

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

PPP – рідкі радіоактивні розчини

PPB – рідкі радіоактивні відходи

PB - радіоактивні відходи

AEC – атомна електростанція

ВВЕР - водо-водяний енергетичний реактор

ВЯП – відпрацьоване ядерне паливо

A, B – поправочні коефіцієнти, *б/р*

C_{вих} - вихідна концентрація

C_{кін} - кінцева концентрація

D – коефіцієнт внутрішньої дифузії, *см²/с*

D_м – коефіцієнт молекулярної дифузії, *м²/с*

D_к – коефіцієнт кнудсенівської дифузії, *м²/с*

D_{ефф} – ефективний коефіцієнт дифузії

F – швидкість дифузії, %

J_A – потік, *моль·с/см²*

Kδ - коефіцієнт розподілу, *б/р*

n – ряд цілих чисел 1, 2, 3, 4, ...

μ – динамічний коефіцієнт в'язкості, *мПа·с*

ρ – густина рідини, *кг/м³*

θ – доля вільного об'єму зерна каталізатора, *б/р*

δ – коефіцієнт звивистості пор, *б/р*

Qt – степінь насичення смоли через час *t*, %

Q_∞ – степінь насичення смоли через нескінченно великий час, %

σ - середньоквадратичне відхилення, *долі*

T – температура, *°C*

r – радіус зерен сорбенту, *см*

ВСТУП

За останні кілька десятиліть людина створила кілька сотень штучних радіонуклідів і навчився використовувати енергію атома в самих різних цілях: в медицині і для створення атомної зброї, для виробництва енергії і виявлення пожеж, для виготовлення світних циферблатів годин і пошуку корисних копалин. Все це призводить до збільшення дози опромінення як окремих людей, так і населення Землі в цілому. Індивідуальні дози, одержувані різними людьми від штучних джерел радіації, сильно розрізняються. У більшості випадків ці дози досить невеликі, але іноді опромінення за рахунок техногенних джерел виявляється у багато тисяч разів інтенсивніше, ніж за рахунок природних. Як правило, для техногенних джерел радіації згадана варіабельність виражена набагато сильніше, ніж для природних. Крім того, що породжується ними випромінювання звичайно легше контролювати, хоча опромінення, пов'язане з радіоактивними опадами від ядерних вибухів, майже так само важко контролювати, як і опромінення, зумовлене космічними променями або земними джерелами [1].

Зростання промисловості значно пов'язано зі збільшенням потреб людства в енергії. Через наявні темпи і масштаби розвитку ядерної енергетики виникає ряд проблем екологічного характеру. А саме: регенерація відпрацьованого ядерного палива; зберігання та знешкодження радіоактивних відходів [1].

Проблема знешкодження радіоактивних відходів виникла вже досить давно, саме тоді коли розпочали вивчати атомну енергетику, але ще дотепер не знайдено досконалих промислових методів, які позбавили б людство від впливу небезпечних рідких радіоактивних відходів (РРВ). Тому необхідно дослідити можливості знешкодження РРВ.

Важливість дослідження знешкодження і переробки РРВ на сьогодні очевидна, враховуючи їхню особливу небезпеку для біосфери і в першу чергу для людини. Це дослідження є перспективними не лише в контексті

визначення фізико-хімічних основ прогнозування поведінки радіонуклідів цезію та стронцію у навколишньому середовищі, але й при виборі ефективних технологій дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів довкілля.

Дисертаційна робота магістра виконувалася у Національному технічному університеті України «КПІ імені Ігоря Сікорського» згідно з планом науково-дослідних робіт кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів. За підтримки ДУ «Інституту геохімії навколишнього середовища НАН України».

Метою дослідження є моделювання поведінки сорбційного вилучення радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr з рідких радіоактивних відходів (РРВ), що дозволить якісно розробити програмне середовище для проектування процесу очищення РРВ від радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr а також прогнозувати поведінку знешкодження РРВ на АЕС.

Для реалізації поставленої мети були сформульовані наступні завдання дослідження, що визначили логіку дослідження та його структуру:

- Проаналізувати проблему очистки РРВ від радіонуклідів стронцію та цезію.
- Проаналізувати данні отримані шляхом експерименту
- Провести математичне моделювання даного процесу, результатом якого буде відтворення експериментальних даних з найменшою похибкою.
- Розробити програмний продукт, результатом роботи якого буде моделювання процесу сорбційного вилучення радіонуклідів стронцію та цезію при різних граничних умовах.

Об'єктом дослідження є моделювання процесу сорбційного вилучення радіонуклідів цезію і стронцію з рідких радіоактивних розчинів за допомогою природних та Na – модифікованих цеолітів.

Предметом дослідження є комп'ютерно-інтегрована система аналізу вилучення радіонуклідів цезію і стронцію з природніх та Na – модифікованих цеолітів.

1. СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ЗНЕСКОДЖЕННЯ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

1.2. Радіоактивні відходи в гідросфері України

Україна входить в першу десятку країн світу з виробництва електроенергії на АЕС і є однією з провідних країн за запасами, обсягами видобутку і переробки уранових руд.

При експлуатації атомних електростанцій (АЕС) України з активної зони водо-водяних енергетичних реакторів ВВЕР-440 та ВВЕР-1000 щорічно перевантажується в басейни витримки близько 290 тонн відпрацьованого ядерного палива: приблизно 32 тонни дають 2 блоки ВВЕР-440 Рівненської АЕС і більше 250 тонн - 11 блоків ВВЕР-1000 [1].

Зберігання відпрацьованого ядерного палива (ВЯП) на АЕС в басейнах витримки здійснюється під шаром води протягом трьох років для забезпечення радіаційного захисту та необхідного тепловідведення.

У зв'язку з тим, що ВЯП не є радіоактивним відходом і містить ряд цінних компонентів для виробництва стабільних ізотопів і свіжого палива, проводиться його радіохімічна переробка. За існуючою до розпаду СРСР схемою ВЯП блоків ВВЕР [1].

Практично у всіх країнах, де ведеться переробка ВЯП, кінцевим продуктом є оскловані високоактивні відходи, залиті в металеві каністри (питома сумарна активність цих відходів 40-50 Кі/л). При переробці однієї тонни ВЯП отримують від 200 до 400 літрів осклованих матриці в каністрах [1].

Після 25-30 річної витримки на підприємстві, де проводилася переробка, каністри повинні повертатися до країн-відправників ВЯП. За попередніми оцінками Україна, переробивши все накопичене ВЯП, повинна отримати на довгострокове зберігання в спеціальних сховищах з наступним захороненням в глибоких геологічних формаціях приблизно 10000 м³ високоактивних радіоактивних відходів (РВ) [1].

Таким чином однією з найактуальніших проблем розвитку атомної енергетики є пошук методів для очищення і утилізації радіоактивних відходів, що сприятимуть зменшенню технологічного навантаження на навколишнє природне середовище. Крім того, рішення цієї проблеми дозволить в значній мірі збільшити експлуатаційний термін використання енергетичних блоків.

По мірі вигорання ядерного палива в реакторі воно «виснажується» (зменшується кількість ізотопу ^{235}U , ^{239}Pu або ^{233}U), тобто акумулює в собі продукти поділу, поглинаючи нейтрони, змінюються його структурні ядерні властивості [1].

Це заважає повністю використовувати все ядерне паливо довільного одноразового завантаження в реактор. Воно повинно періодично видалятися з реактору до того як зміни стануть значними і зможуть завадити нормальній роботі реактора і зміні палива. В зв'язку з високим вмістом у відпрацьованому ядерному паливі здатних до поділу ізотопів урану і плутонію воно являє собою велику цінність і повинно бути регенероване. На ряду з плутонієм в різних областях народного господарства часто використовуються інші продукти поділу палива і перш за все ^{90}Sr і ^{137}Cs [1].

По суті, єдиної універсальної класифікації радіоактивних відходів не існує. Розподіл усього розмаїття РВ на класи (типи, групи) визначається тією чи іншою конкретною метою, обумовленою використанням в застосуванні класифікаційних ознак - характеристик, параметрів і критеріїв. Основними класифікаційними ознаками РВ є такі:

- фізичний стан;
- питома об'ємна активність;
- питома поверхнева активність;
- період напіврозпаду радіонукліду, що входить в їх склад;
- вид опромінення;
- токсичність;

- теплова потужність.

Залежно від фізичного стану радіоактивні відходи поділяються на тверді, рідкі та газоподібні [2].

Таблиця 1.1 - Параметри класифікації радіоактивних відходів

До твердих радіоактивних відходів відносяться будь-які речовини в твердому стані (в тому числі деталі машин, механізми, матеріали, вироби, біологічні об'єкти, пере-наведені в твердий стан рідкі радіоактивні відходи та ін.), Якщо вони мають одну з наступних радіаційних характеристик:

а) питома активність відходів:

- більше 10 кБк/кг для джерел гамма - випромінювання; більше 10 кБк/кг для джерел бета - випромінювання; більше 1 кБк/кг для джерел альфа - випромінювання;
- більше 0,1 кБк/кг для джерел альфа-випромінювання трансуранових радіонуклідів.

б) потужність поглиненої дози гамма-випромінювання перевищує 1,0 мкГр·год⁻¹ на відстані 0,1 м від поверхні відходів;

в) рівень радіоактивного забруднення, який визначається за площею 0,01м² доступної поверхні:

- перевищує 150 част.мін⁻¹см⁻² ($5 \cdot 10^4$ Бк/г²) для джерел бета і гамма випромінювання;
- перевищує 1,5 част.мін⁻¹см⁻² ($5 \cdot 10^2$ Бк/г²) для окремих альфа-активних нуклідів;
- перевищує 15 част.мін⁻¹см⁻² ($5 \cdot 10^3$ Бк/г²) для інших альфа-активних нуклідів.

Значення потужності дози і радіоактивного забруднення доступній поверхні відходів можуть бути використані при визначенні радіаційних характеристик великих об'єктів (деталей машин, механізмів будівельних

конструкцій та ін.), в іншому випадку повинні бути використані значення питомої активності відходів [2].

Відповідно до положень норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97/Д-2000), а також в залежності від цілей класифікації всі РВ поділяються на типи, групи, категорії і види.

Встановлюються три типи РВ:

- короткоживучі;
- довго живучі;
- визначаються за погодженням з органами державного регулювання.

Усі РВ поділяються на чотири групи, приналежність до яких визначається в залежності від значення «рівня випромінювання», встановленого для тієї чи іншої групи радіонуклідів, що міститься у РВ [2].

Таблиця 1.2 - Класифікація твердих РВ за критерієм «рівень вилучення»

Вводиться три категорії для що не підлягають вилученню твердих и рідких РВ, причому їх питома активність встановлюється в якості класифікаційного критерію віднесення даних РАВ до певної категорії [2].

Таблиця 1.3 - Класифікація категорій твердих радіоактивних відходів за критерієм питомої радіоактивності

Для гамма-випромінюючих РВ з невідомої питомою активністю допускається використання їх класифікації на «низько», «середньо» і «високоактивні» за критерієм потужності поглиненої в повітрі дози на відстані 0,1 м від подібних РВ відповідно до таблиці 4 [2].

До рідких радіоактивних відходів відносяться:

- а) розчини неорганічних речовин;

- b) пульпи фільтроматеріали, шлами;
- c) органічні рідини (масла, розчинники та ін.), що мають наступні радіаційні характеристики:
- вміст окремих радіонуклідів перевищує допустиму концентрацію, встановлену для води, використовуваної населенням для господарсько-питних цілей (по НРБУ-97).
 - склад суміші радіонуклідів такий, що сума співвідношення питомої активності кожного окремого нукліда до відповідного його значенням допустимої концентрації в питній воді (РС_{ingest}) перевищує одиницю.

Рідкі радіоактивні відходи поділяються на категорії.

Таблиця 1.4 - Класифікація категорій рідких радіоактивних відходів

У разі одночасної присутності в відходах альфа, бета, гамма-активних нуклідів категорія відходів визначається за найбільшим встановленим їх значенням [2].

За умовами утворення і виду радіоактивні відходи України представлені досить широким спектром, номенклатура їх представлена в Табл. 1.5.

Таблиця 1.5 - Характеристики РВ для різних типів енергоблоків АЕС

На всіх АЕС України було проведено дослідження за вмістом радіоактивних речовин в об'єктах навколишнього середовища в районі розташування атомних станцій - в воді поверхневих водойм, в атмосферному повітрі і ґрунтовий покрив прилеглих населених пунктів. Обсяг і методи контролю встановлені регламентами радіаційного контролю, що діють на АЕС [1].

Вміст радіоактивних речовин у воді поверхневих водойм Запорізької АЕС (водосховище, ставок) становило: по ^{137}Cs $<6,0$ Бк/м³, по ^{90}Sr змінювалося від 32 до 46 Бк/м³. Вміст стронцію у воді водосховища

обумовлено надходженнями аварійних викидів чорнобильського походження в р. Дніпро. За даними вимірів «нульового фону» концентрація радіонуклідів у воді Каховського водосховища до пуску ЗАЕС становила: ^{137}Cs - $(2,6 \pm 0,8)$ Бк/м³, ^{90}Sr - $(24,3 \pm 1,2)$ Бк/м³ [3].

За даними вимірів «нульового фону» концентрація ^{137}Cs у воді р. Стир до пуску Рівненської АЕС становила 3,7-22,2 Бк/м³. У 2004 році утримання цього радіонукліда у воді р. Стир (с. Маюничі) і контрольному створі (с. Сопачів) зареєстровано в межах $<2,2-3,2$ Бк/м³ [3].

За даними вимірів «нульового фону» концентрації радіонуклідів у воді р. Південний Буг до пуску Південно-Української АЕС становила по ^{137}Cs - 13 Бк/м³, по ^{90}Sr - 13-17 Бк/м³; в воді ставка-охолоджувача: ^{137}Cs - 31 Бк/м³, ^{90}Sr - 24,4 Бк/м³. У 2004 році концентрація радіонуклідів у воді складала по ^{137}Cs в ставку 10-25,8 Бк/м³, в річці - 14,6-22 Бк/м³, по ^{90}Sr в ставку - 29-33,1 Бк/м³, в річці - 21,8-25,3 Бк/м³ [3].

За даними вимірів «нульового фону» концентрація радіонуклідів у воді р.Гнилий Ріг до пуску Хмельницької АЕС ^{137}Cs становила 5,5 Бк/м³, по ^{90}Sr - 7,4 Бк/м³; в воді р. Горинь по ^{137}Cs - 7,4 Бк/м³, по ^{90}Sr - 14,8 Бк/м³. Концентрація радіонуклідів у воді ставка-охолоджувача по ^{137}Cs зареєстрована в межах 7,9-13 Бк/м³, в річці - 5,3-18,0 Бк/м³, по ^{90}Sr в ставку - 7,8-10,0 Бк/м³, в річці - 3,7-11,1 Бк/м³ [3].

Аналіз вмісту радіонуклідів цезію та стронцію у воді поверхневих водойм АЕС в порівнянні з «нульовим фоном» показує, що ці концентрації є величинами одного порядку і можуть відрізнятися в силу природних умов: час року, паводки, посуха і т.д. [3]

Після аварії на ЧАЕС (з 1986 р) в водосховище Дніпровського каскаду прийшло близько ^{137}Cs - $185 \cdot 10^{12}$ Бк та ^{90}Sr - $148 \cdot 10^{12}$ Бк [3].

З 1994 р концентрація ізотопів ^{90}Sr і ^{137}Cs в воді водосховищ Дніпра знизилася майже в 100 разів по відношенню до 1986 р але в 1995-1996 рр. вона все ще продовжувала в 35 разів бути більше, ніж в «до чорнобильський» період [3].

Багаторічні роботи з вивчення вмісту радіонуклідів у воді водойми-охолоджувача ЗАЕС і прилеглій акваторії Каховського водосховища показали, що до аварії на ЧАЕС концентрація ^{90}Sr і ^{137}Cs становила 8,26 Бк/м³ і 5,1 Бк/м³ відповідно. Влітку 1986 р. в результаті атмосферних опадів концентрація ^{90}Sr і ^{137}Cs сягала 15,93 і 5,52 Бк/м³. З осені 1986 р. нижньому Дніпрі спостерігалось постійне накопичення концентрацій ^{90}Sr , обумовлене просуванням по каскаду Дніпровського водосховища забруднених вод з району ЧАЕС; максимальні концентрації були відзначені навесні 1987 р. -740-925 Бк/м³, що в 10-100 разів перевищувало доаварійний рівень. Концентрація ^{137}Cs була істотно нижче -7 Бк/м³. У 1988-1991 рр. винос зазначених радіонуклідів водами Дніпра тривав [3].

У рідких скиданнях АЕС основна частина активності визначається тритієм і, в меншій мірі, ^{137}Cs [2].

Таким чином, поводження з радіоактивними відходами є надзвичайно важливим питанням і потребує особливого контролю безпеки. Тому в світі триває розробка та дослідження безпечних і довгострокових методів захоронення й обробки радіоактивних відходів.

Загальними принципами безпеки захоронення радіоактивних відходів є: захист здоров'я людини, охорона навколишнього природного середовища, захист за межами національних кордонів, надійність геологічного середовища [4].

Для України проблема дезактивації радіоактивних відходів особливо актуальна з точки зору подолання наслідків аварії на ЧАЕС та поводження з РРВ, що зберігають у сховищах [1].

Концепція екологічної безпеки передбачає необхідність професійної підготовки об'єктів, небезпечних з радіаційної точки зору, на випадок аварій. Одним з аспектів такої підготовки є впровадження технологій очищення РРВ, оскільки в результаті проведення дезактиваційних заходів основна частка активності зосереджується у рідкому стані [4].

Рідкі радіоактивні відходи, що видаляються як кубові залишки, представляють собою багатоконпонентні розчини високої концентрації (солі, радіонукліди, та інші) [3].

В результаті корозії активованих частин реактора в теплоносії накопичуються радіонукліди. Основні продукти поділу, що потрапляють на теплоносії, - ^{137}Cs ($T_{1/2}=30$ років) і ^{90}Sr ($T_{1/2}=29$ років) [2].

При нормальній роботі реактору активність теплоносія може досягати $3,7 \cdot 10^6$ Бк, а при появі дефектів в оболонці - $3,7 \cdot 10^8$ Бк [2].

Для запобігання накопичення в реакторі продуктів корозії частину теплоносія систематично виводять із апаратів, направляють на очистку через механічні фільтри від радіонуклідів і домішків і потім повертають в систему.

Для забезпечення мінімального вмісту в контурній воді продуктів корозії і розчинних солей її пропускають через механічні наливні фільтри, де в якості фільтруючого матеріалу використовують природні та синтетичні сорбенти, і через іонообмінні фільтри (змішаної або роздільної дії). Одночасно із контурної води при фільтрації виводяться також і радіонукліди [2].

Таким чином формується перша група гетерогенних відходів – пульпи відпрацьованих фільтроматеріалів, яка характеризується достатньо високим рівнем активності: до 10^{16} Бк/л. З цією групою відходів виводиться більш ніж 90% радіонуклідів [2].

Радіохімічний склад контурної води суттєво залежить від виходу продуктів поділу. Розподіл радіонуклідів між продуктами очистки контурної води закономірний: на іонообмінних смолах затримуються в основному розчинені радіонукліди, що знаходяться в іонній формі, і перш за все ^{137}Cs ; в кубових залишках залишаються всі не летючі радіонукліди, що знаходяться як в іонній формі ^{137}Cs так і у вигляді домішків (активовані продукти корозії) [2].

Преробка рідких радіоактивних відходів направлена на вирішення двох головних задач: очистки основної маси відходів від радіонуклідів і концентрація останніх в мінімальному об'ємі [2].

Для цього використовують мінімум три групи методів: термічні, мембранні і сорбційні. Термічні і сорбційні методи достатньо добре досліджені і широко застосовуються на практиці [2].

Методи коагуляції, флокуляції та мембранні методи, що застосовують у практиці очищення рідких радіоактивними відходами, мають ряд недоліків, а саме: недостатню ефективність вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr , низьку продуктивність та високі енергозатрати. Високоєфективні термічні методи недоцільно використовувати для дезактивації РРВ через високу вартість. На сьогоднішній день сорбційні методи привертають все більшу увагу дослідників провідних ядерних країн світу, як метод перероблення РРВ. У випадку очищення великих об'ємів РРВ доцільним є використання природних сорбентів. Проте за сорбційними характеристиками вони значно поступаються синтетичним аналогам. Тому перспективним напрямом є покращення сорбційних характеристик природних матеріалів шляхом хімічного модифікування їх поверхні з метою синтезу нових високоєфективних композиційних сорбентів [2].

1.2. Характеристика сорбційних методів знешкодження радіоактивних відходів

Традиційними методами переробки кубових залишків є бітумування, упарювання та цементування. Ці методи дозволяють перевести РРВ в інертну форму з подальшою утилізацією. Як відомо, коефіцієнти скорочення об'єму при вказаних методах утилізації мають такий порядок: для бітумування – 1,5...2,5; для упарювання – 2...3; для цементування – 0,9...1,3. Ці методи не дають значного скорочення об'єму РРВ, на відміну від сорбційних методів а саме селективної сорбції, що має коефіцієнт скорочення об'єму від 70 до 90. Використання селективної сорбції значно

скорочує кінцевий об'єм радіоактивного продукту і дозволяє сконцентрувати радіонукліди РРВ в невеликому об'ємі сорбенту [2].

Сорбційні методи передбачають поглинання радіонуклідів твердою фазою з будь-якого механізму: адсорбція, іонний обмін, кристалізація, оклюзія, адгезія і т.п. Це ширше традиційного визначення сорбції, але зручно при розгляді прикладної сторони питання, де більш важливий результат процесу, а не механізм його проходження [2].

Тому при очищенні РРВ більш ефективно використовувати селективну сорбцію. Радіоактивні речовини в кубових залишках знаходяться в вигляді простих і комплексних іонів, нейтральних молекул і колоїдних частинок. Основними радіонуклідами в РРВ є ^{137}Cs , ^{90}Sr . Кубовий залишок АЕС зазвичай має водневий показник рН від 8 до 13, тобто є лужним середовищем, для окиснення якого озонування є найбільш придатним способом. Озонування може застосовуватися практично на будь-якій стадії очищення РРВ без погіршення його загальних показників. Продукти, утворені в процесі саморозпаду озону і його взаємодії з молекулами води, мають потенціал окиснення вищій ніж у вихідної молекули озону. Це обумовлює високу ефективність використання озону в технологічних процесах обробки РРВ [1].

Таким чином, іонно-селективний метод може розглядатися як найбільш перспективний для очищення та утилізації РРВ атомних електростанцій. При цьому основною стадією даного дослідження є фільтрація вихідного розчину.

Сорбція, як правило, проводиться в динамічних або статичних умовах. Динамічна сорбція здійснюється шляхом безперервного фільтрування очищуємого розчину через шар сорбенту в насипних або намивних фільтрах. Статична сорбція виключає спрямований рух сорбенту який очищає розчину відносно один одного, а передбачає тимчасовий разовий контакт фаз при перемішуванні з подальшим їх поділом.

Динамічну сорбцію при очищенні відходів здійснюють в насипних або наливних фільтрах [2].

У першому випадку в якості завантаження фільтра застосовують сорбент у вигляді механічно міцного зернистого матеріалу. У наливних фільтрах завантаженням служить сорбент у вигляді порошку [2].

Як сорбент використовуються органічні і неорганічні матеріали природного і штучного походження. Органічні речовини зазвичай піддаються попередній обробці з метою їх активації, в результаті чого отримують, наприклад, такі сорбенти, як сульфовані вугілля і бітум, активоване вугілля і т.п. Якість таких сорбентів, як правило, невисока: невелика ємність, низька механічна міцність і термостійкість, тому будь-якого помітного застосування в практиці очищення РРВ вони не знайшли (не дивлячись на порівняно низьку вартість) [2].

Іонообмінний характер сорбції, яка розглядається як гетерогенна реакція, накладає свою специфіку на властивості сорбенту.

Оборотність іонообмінної гетерогенної реакції, з одного боку, дозволяє порівняно легко здійснювати регенерацію сорбенту, а з іншого - обумовлює створення умов для делокалізації (вимивання) радіонуклідів при зберіганні відпрацьованого сорбенту [2].

Для іонів, близьких за властивостями, не слід очікувати великої різниці констант рівноваги: такі іони будуть сорбуватись пропорційно вмісту їх в розчині. Отже, обмінна ємність іоніту в цьому випадку практично вся використовується не на сорбцію мікрокомпонентів, а на виведення з розчину іонів макрокомпонентів (солей), що призводить до частих регенерацій іонітів і великих витрат розчинів на їх регенерацію [2].

Типовий приклад такого стану - очищення від ^{137}Cs розчину, основними макрокомпонентами якого є солі близького за властивостями натрію: очистити такий розчин можна, тільки вилучивши з нього практично всі іони натрію, тобто знесолити його [2].

Для радіонуклідів з властивостями, відмінними від властивостей солей (макрокомпонентів), ситуація змінюється: багатовалентні радіонукліди завдяки більшому заряду задовільно сорбуються на катіоніті при наявності в розчині іонів натрію. Так, коефіцієнт очищення від ^{90}Sr з розчинів із загальним солевмістом 0,7 г/л становить 10000. Таким чином, очищення відходів від багатовалентних радіонуклідів можна в принципі проводити шляхом Na-катіонування. Іони натрію, що знаходяться у відходах, сорбуватись не будуть, і відповідно пропорційно частці натрію в сумі катіонів скоротиться обсяг регенераторів і частота регенерації. ^{137}Cs при цьому видаляють з відходів селективними органічними і неорганічними сорбентами [2].

1.2.1 Особливості сорбції урану, цезію і стронцію фітосорбентом 728

Величком Б.А. була досліджена сорбція урану, цезію і стронцію фітосорбентом 728. Вивчено вплив рН розчинів, отримані ізотерми сорбції урану, цезію і стронцію, оцінені кінетика сорбції та обмінна ємність фітосорбенту. На прикладі U (V1), досліджена сорбція в динамічних умовах в залежності від сольового складу розчинів. Перевірена можливість очищення середньо активних і низькоактивних вод різного рівня мінералізації. Рекомендовано застосування фітосорбенту 728 для очищення низькоактивних вод ($<1.46 \cdot 10^{-6}$ Кі/л) з низькою мінералізацією солей [2].

Однією, зі спадщин ядерної ери, коли необхідно було створити ядерну зброю за всяку ціну, є РВ, що представляють потенційну загрозу для людства і природи на сотні і тисячі років. До цієї проблеми тепер додалася проблема конверсії ядерно-космічного комплексу. В даний час проблема РВ є «ахіллесовою п'ятою» всієї атомної енергетики [1].

Проблема переробки, дезактивації та захоронення РРВ є виключно актуальною.

Пошук нових, більш ефективних сорбентів, виробництво яких не було б лімітовано сировинною базою (кількістю і сезонністю) і було б

вільно від недоліків, властивих неорганічним сорбентам, є актуальним завданням для всіх ядерних держав. Саме з цією метою і було синтезовано кілька нових біо і фітосорбент, переважаючих приблизно на порядок не тільки відомі в даний час біо і фітосорбент, але і більшість неорганічних сорбентів [2].

Однак ряд авторів [2] відзначають деякі труднощі з забезпеченням відносної селективності даних сорбентів, так як завдяки тому, що в складі сорбенту є кілька типів комплексно-утворюючих груп (а значить, має місце відразу кілька механізмів сорбції), то при очищенні багатоконпонентних розчинів даний сорбент витягує зі розчину усі компоненти поспіль і в результаті сорбційна здатність по відношенню до радіоактивних компонентів знижується [2].

Фітосорбент 728 отримано із відходів деревопереробної промисловості (тирси розміром 0.1-0.8 мм) і відрізняється певною селективністю до радіонуклідів і високими сорбційними властивостями по відношенню до важких металів, що дозволяє використовувати його при вирішенні цілого ряду екологічних проблем [2].

Фітосорбент 728 в воді практично не набухає (набухливість в дистильованій воді становить 1.01), значення рН води дорівнює 6.5, сорбційний матеріал має малу щільність ($0,15 \text{ г/см}^3$) [2].

Дослідження сорбційної здатності фітосорбенту проводили в статичних динамічних умовах, як на розчинах одного елемента в дистилляті, так і на реальних водах, якими володіє ВО «МАЯК», наприклад низькоактивними дезактиваційними водами з вихідної сумарною β -активністю $(1,46-2,23) \cdot 10^{-6} \text{ Ки/л}$.

Таблиця 1.6 - Радіонуклідний склад розчину

Також були використані підземні води однієї зі свердловин на території ВО «МАЯК» із середньою сумарною β -активністю $\sim 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ Ки/л}$ (без урахування тритію) наступного радіонуклідного складу:

Таблиця 1.7 - Радіонуклідний склад підземні води

Хімічний склад цих вод: NO_3^- - 35,9 г/л; SO_4^{2-} - 470 мг/л; Cl^- - 133 мг/л; рН = 9,07 [2].

Для вивчення сорбції урану, цезію і стронцію готувалися розчини $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ і CsNO_3 в дистильованій воді, які попередньо доводили до потрібного значення рН азотною кислотою або їдким натрієм. Вимірювання рН проводили на іономірі І-130 зі скляними електродами ЕСЛ-63-07. Похибка вимірювання рН становила 0,05 [2].

Сорбцію в статичних умовах проводили при співвідношенні твердої і рідкої фаз 1:100, при цьому обсяг досліджуваного розчину становив 10 мл, а маса навішення повітряно-сухого сорбенту - 100 мг. Сорбцію в динамічних умовах проводили пропусканням розчинів через скляну сорбційну колонку діаметром 1,2 і висотою 12,5 см, об'ємом $\sim 14 \text{ см}^3$ зі швидкістю, що визначається на підставі кінетики іонного обміну кожного елемента [2].

Сорбційну здатність фітосорбенту оцінювали за допомогою наступних характеристик:

Відносна сорбція

де $C_{\text{вих}}$ і $C_{\text{кін}}$ - вихідна і кінцева концентрації елементів;

Сорбційна ємність

де $V_{\text{розч}}$ — обсяг досліджуваного розчину, л; $M_{\text{сорб}}$ — маса сорбенту, г;

Коефіцієнт розподілу

Коефіцієнт очищення

Спектральний аналіз фітосорбента 728 показав, що він насичений елементами в такій послідовності: $\text{Mg} > \text{Mn} > \text{Si} > \text{Ca}$.

Відомо, що форми знаходження кожного зі елементів у водних розчинах залежать від рН розчину. Тому спочатку була досліджена сорбція елементів в залежності від рН розчинів [2].

Видно, що для урану характерно максимальне значення коефіцієнта розподілу при $pH \sim 5$ (що, мабуть, пов'язано з утворенням комплексів по хелатного механізму), в той же час для ^{137}Cs і ^{90}Sr залежність в широкому інтервалі pH має практично лінійний характер.

Слід зазначити, що для урану, на відміну від цезію і стронцію, при $pH = 2 - 5$ характерне утворення опалесценційованих розчинів. При інших значеннях pH розчини урану прозорі [2].

У розчинах азотної кислоти з концентрацією $0,1 - 1,0$ моль/л досягнуті високі значення коефіцієнтів розподілу ($K_d \sim 2,5 \cdot 10^3$).

Висока спорідненість сорбенту 728 до урану не дозволяє проводити його десорбцію азотною кислотою з концентрацією понад 1 моль/л, в разі ж застосування Na_2CO_3 з концентрацією >10 г/л десорбція урану протікає на 60% , при повторній сорбції фітосорбент втрачає свої сорбційні властивості.

Дослідження кінетики сорбції фітосорбентом 728 показало, що для цезію і стронцію час досягнення сорбційної рівноваги встановлюється досить швидко, для Cs - протягом 5 хв, для Sr - протягом $10 - 15$ хв, для уран-іонів характерна більш уповільнена динаміка обміну - до 120 хв. [2].

Дослідження ізотерм сорбції кожного елемента показало, що сорбцію необхідно проводити тільки в тому концентраційному інтервалі, де відзначаються високі значення коефіцієнтів розподілу і ізотерма сорбції носить лінійний характер (виконується закон Генрі), так як в протилежному випадку, наприклад при сорбції із розчинів з вихідною концентрацією ~ 10 г/л, статична обмінна ємність хоча і досягає своїх максимальних значень, наприклад для урану ~ 555 мг/г, для Sr - 180 мг/г, для Cs - 195 мг/г, проте відсоток сорбції радіонуклідів зі розчинів при цьому різко знижується ($\sim 50\%$) [2].

У всіх випадках залежності сорбції від pH розчину, часу контакту, концентрації елемента, маси завантаження сорбенту для сорбенту 728 виявлено ряд спорідненості: $U > Sr > Cs$.

Вихідна концентрація урану в усіх розчинах була 1 г/л; рН~5. З результатів досліджень, визначено, що найбільш високі ємнісні характеристики отримані для розчину урану в дистилляті (динамічна обмінна ємність до повного виснаження сорбенту ПДОЕ = 718,52 мг/г, динамічна обмінна ємність ДОЕ = 348 мг/г; це значно більше ємності, що застосовуються зараз неорганічних сорбентів), сорбція із трехкомпонентного розчину (в якому присутні ^{137}Cs і ^{90}Sr) протікає гірше (ПДОЕ = 705,9 мг/л; ДОЕ = 243,4 мг/л). Більш низька сорбція спостерігається із багатоконпонентного виробничого розчину (ПДОЕ = 303,45 мг/г; ДОЕ = 55,17 мг/г) що, мабуть, можна пояснити тим фактором, що даний сорбент не відрізняється гострої селективність до урану, а вилучає із розчину усі елементи поспіль, в результаті чого сорбційна ємність сорбенту різко падає [2].

Аналогічно високі ємнісні характеристики отримані для стронцію і цезію. Для стронцію з вихідною концентрацією ~ 1г/л динамічна об'ємна ємність (ДОЕ) ~ 100 мг/г, повна динамічна об'ємна ємність (ПДОЕ) ~ 653,2 мг/г; для цезію з вихідною концентрацією 0,2 г/л ДОЕ ~ 103 мг/г, ПДОЕ ~ 120 мг/г [2].

Дане спостереження знайшло своє підтвердження і при очищенні реальних низько і середньо активних відходів. Відомо, що природні води, а також техногенні дезактиваційні розчини, забруднені радіонуклідами, є складними багатоконпонентними системами з різним рівнем мінералізації, в яких поведінка радіонуклідів в значній мірі визначається вмістом Ca і Mg (мікро аналоги Sr^{90}), K і Ma (мікро аналоги Cs^{137}), величиною рН і вмістом комплексоутворюючих аніонів CO_3^{-2} ; PO_4^{-3} ; SO_4^{-2} ; $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ (і можливо навіть органічними речовинами) [2].

Вивчення кінетики сорбції показало, що фітосорбент 728 набагато швидше і краще очищає низькоактивні води, ніж середньо активні. Рівновага в системі розчин - сорбент для низькоактивних вод настає через 120 хв, для середньо активних через 180 хв. Це пояснюється тим, що такі

макрокомпоненти, як кальцій, магній і інші, в надлишку знаходяться в рідких відходах низького і середнього рівня активності, «забивають» сорбційні центри фітосорбенту [2].

Фітосорбент 728 показав високі ємнісні характеристики для сорбенту, отриманого із вторинних матеріальних ресурсів у порівнянні з неорганічними сорбентами: для Sr^{90} - 190 мг/г; для Cs^{137} - 180 мг/г; для U - 555 мг/г (в динамічних умовах ПДЄ досягає 718,52 мг/г) [2].

На підставі вищевикладеного ми вважаємо, що при сучасному розвитку технології дезактивації РРВ, фітосорбент 728 доцільно використовувати для доочищення низькоактивних розчинів з низько сольовим рівнем мінералізації і при великому завантаженні сорбенту по масі [2].

В даний час важко оцінити економічну ефективність фітосорбенту 728. Однак ефективність використання подібних фітосорбентів при очищенні низькоактивних відходів з низько сольовим рівнем мінералізації (наприклад, води конденсатів систем газоочистки, води басейнів витримки ТВЕЛ) в порівнянні з іншими досить дорогими сорбентами органічного та неорганічного походження є економічно доцільним, так як дозволяє перетворити існуюче виробництво в маловідходне із замкнутим циклом [2].

1.2.2 Іонообмінне очищення РРВ

При розробці технології знешкодження рідких стоків, забруднених важкими металами, нітратами та радіоактивними елементами, які зберігаються на Київському МСК «Радон», були проведені дослідження іонообмінного методу їх очищення з використанням синтетичних і природних сорбентів [1].

Проби зі сховищ РРВ відбиралися спеціально розробленим і виготовленим вакуумним пристроєм для відбирання проб, що складається з збірника штангового типу змінної довжини і контрольного пристрою

рівня наповнення його ємності. Встановлено, що за глибиною сховищ хімічний та радіонуклідний склад РРВ відрізняється незначно.

Хімічний аналіз показав наявність в РРВ ряду важких металів (Cd, Pb, Ni, Al, Mn), вміст яких перевищує відповідні значення ГДК, встановлених для водойм культурно-побутового, господарсько-питного або рибно-господарського водовикористання [1].

Складний багатокomпонентний склад накопичених РРВ, низький вміст основних радіоактивних забруднювачів ($\sim n \cdot 10^{-8} \text{ мг/дм}^3$) на тлі макрокомпонентів, визначили необхідність проведення глибокого знесолення очищених розчинів, в результаті якого також відбувається їх очищення і від радіоактивних ізотопів практично до рівня фонових значень.

Розглядалося використання природних сорбентів (бентонітів, цеолітів) і похідних з природних органічних матеріалів (Мікотон-Сs, Хівіт-03), які мають різну ступінь вибіркової сорбції ^{137}Cs і ^{90}Sr . Їх використання з практичної точки зору визнано недоцільним як через невисоку сорбційну ємність і великих обсягів утворилися відходів, так і в зв'язку зі складністю відділення і подальшого знищення гелеподібної і тонко дисперсних колоїдних частинок [1].

При проведенні очищення РРВ були використані в умовах, наближених до динамічних, аніоніт АВ-17-8 (ДСТ 20301-74) і катіоніт КУ-2-8 (ДСТ 20298-74), приготовані попередньо (згідно з вимогами ДСТ 10896-78).

Використання суміші іонітів підвищило ефективність очищення РРВ, обумовлену збільшенням елементарних актів йодування і усуненням противоіонного ефекту. Питома витрата суміші іонітів (в співвідношенні 1:1) склав 17 г/дм^3 ($32\text{-}34 \text{ мол/дм}^3$).

Іонообмінна очистка проводилася з попередніми реагентним осадженням і без нього. Як засоби реагентного осадження

використовувалися: карбонатний і содовоізвестковий з додаванням мікрокількостей Fe^{3+} , сульфідний, фосфатний.

Результати досліджень показали, що ефективність іонообмінного очищення РРВ до необхідного залишкового вмісту радіонуклідів-забруднювачів (^{137}Cs , ^{90}Sr) не залежить від проведення попереднього реагентного осадження, що призводить до утворення об'ємних осадів, які важко ущільнюються і зневоднюються, вимагаючи додаткового проведення трудомістких операцій по їх знищенню [1].

Рисунок 1.1 - Ефективність іонообмінного очищення РРВ

При цьому зниження активності по ^{137}Cs відбувається більш, ніж в 1900 разів, по ^{90}Sr - в 520 разів, очистка від токсичних компонентів - до рівнів, які забезпечують дотримання санітарних норм.

Огляд попередніх досліджень і методів вилучення радіонуклідів з РРВ показали актуальність дослідження кінетики сорбції ^{137}Cs і ^{90}Sr як головних довго живучих радіонуклідів модифікованими українськими цеолітами Сокирницького родовища так як вони, селективні до найбільш небезпечних токсичних радіонуклідів: ^{137}Cs і ^{90}Sr .

1.2.3. Перспективи використання цеолітів для вилучення радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr

Стабільний інтерес до неорганічних сорбентів викликаний такими їх особливостями, як селективність до окремих радіонуклідів (міцна фіксація сорбованих радіонуклідів, висока стійкість до радіації) [5].

Це дозволяє видаляти з відходів усі радіонукліди, що знаходяться в іонній формі.

Природні сорбенти доступні і дешеві. Висока ж вартість штучних неорганічних сорбентів в певній мірі компенсується їх більшою ємністю і селективністю.

З природних мінералів хорошою сорбційною здатністю володіють алюмосилікати: глини, цеоліти. Вони, як правило, селективні до найбільш небезпечних токсичних радіонуклідів: ^{137}Cs і ^{90}Sr .

Цеоліт являють собою тверді зернисті матеріали, які мають вельми пористу структуру і володіють великою питомою поглинаючою поверхнею. Перевагою цеолітів є висока адсорбційна ємність при низьких концентраціях адсорбованих компонентів в суміші, що дозволяє здійснювати тонку очистку води [5].

Велике значення для здоров'я людей і тварин має якість питної води. Для фільтрації і кондиціонування води в даний час застосовуються природні цеоліти. Висока між зернова пористість цеолітових туфів але порівняно з кварцовим піском забезпечує збільшення брудоемності, зменшення втрат приросту напору, а, отже, збільшення тривалості циклу фільтрування та питомого навантаження на фільтр.

За кордоном природні цеоліти все частіше використовуються в якості стандартного наповнювача фільтрів при проектуванні очисних споруд.

У 1959 р Л. Аймс вперше використав цеоліти для видалення цезію та стронцію з води атомного реактора. У США цеоліти використовують для знезараження радіоактивних відходів, видалення з них цезію та поглинання продуктів радіоактивного розпаду перед закладкою в сховище [5].

В результаті багаторічної роботи кліноптілоліта як завантаження виробничого фільтру, можна помітити, що в процесі тривалої експлуатації він не змінює фізико-хімічні властивості, зберігає високу освітлюючу здатність і іонообмінну селективність до ряду нормованих елементів. Використання кліноптілоліта в якості фільтруючого завантаження в контактних освітлювачах дещо обмежено. Це обумовлено можливістю зважування дрібнодисперсного верхнього шару при

підвищених швидкостях фільтрації (більш 9-11 м/год) внаслідок відносно більш низького, ніж у кварцового піску, питомої ваги [5].

На практиці доведено, що цеолітові фільтри в 2 рази рідше промиваються для регенерації, ніж вугільно-піщані. Питома витрата води на промивку цеолітового туфу на 23% нижче, а обсяг води, необхідний для видалення 95% забруднень в 1,7 рази менше, ніж на промивку вугільно-піщаних фільтрів [5].

Були проведені випробування на можливість очищення цеолітових касет від радіонуклідів методом промивання [5].

Касета з початковою питомою активністю 318,7 Бк/кг промивалася дистильованою водою з розрахунку 0,0842 м³ на 1м² площі касети, що дозволяло знизити питому активність на 88,3 Бк/кг. При фільтраційній витраті 0,0058 л/хв, швидкості фільтрації 0,037 м/год касета втрачає 27,7% цезію від первісного змісту 318,7 Бк/кг. Зниження питомої активності на 1Бк/кг забезпечується подачею на 1м² касети 0,954 літра води. Регенерацію цеолітових касет можна прискорити подачею більшого обсягу води і, як рекомендується за літературними джерелами, подачею 3 - 5% розчину хлористого натрію протягом 1 – 2діб.

Для очищення забруднених радіонуклідом цезію цеолітових касет можна застосовувати метод випарювання попередньо замочених касет [5].

Випробуванню піддавалася касета з гранулами цеоліту до 2 мм, вихідної питомою активністю 696 Бк/кг. Касета заливалася кількістю води, в три рази більшому, ніж вага цеоліту. У замоченому стані касета дотримувалися 9 годин, потім випарювалася протягом 37 годин на електрокалорифері. Зниження питомої активності склало 88 Бк/кг або 12,6% [5].

Лабораторні та дослідно-промислові випробування в системі Московського комунального господарства і в інших організаціях з очищення вод питного і промислового водопостачання показали високу ефективність використання природних цеолітів для очищення вод від

катионів металів (в тому числі радіоактивних Cs, Sr, Rb) та інших шкідливих компонентів. Ступінь очищення вод від іонів амонію досягає 100%, причому цей спосіб є найбільш ефективним і економічним; води нафтопереробки очищаються на 64 - 66% [5].

За результатами багаторічної роботи кліноптілоліта як завантаження виробничого фільтру, можна зробити висновок, що в процесі тривалої експлуатації він не змінює фізико-хімічні властивості, зберігає високу освітлюючу здатність і іонообмінну селективність до ряду нормованих елементів.

Цеоліт в процесі тривалої експлуатації не змінює своїх фізико-хімічних властивостей, зберігаючи високу освітлюючу здатність і іонообмінну селективність до ряду нормованих елементів. Перевага цеолітів перед іншими іонообмінними речовинами полягає в тому, що вони не обсмолюють і не втрачають незворотно поглинаючої ємності і селективної здатності поглинання.

Для підвищення ефективності використання природних сорбентів в технологічних процесах широко застосовуються різні види їх активації: кислотна, лужна, гідротермальна і інші [5].

Для поліпшення властивостей селективності природним неорганічним сорбентам по відношенню до певних радіонуклідів проводиться їх модифікація.

З мінералів з цеолітової структурою представлені цеоліти – природного, лужно- та кислотно-модифіковані цеоліти Сокирницького родовища.

Так, для підвищення селективності сорбенту по відношенню до іонів цезію та стронцію його поверхня може бути модифікована шляхом щеплення таких хімічних сполук. Високу обмінну ємність по відношенню до іонів лужних металів мають фероціанідно-алюмосилікатні сорбенти, отримані на основі кліноптілоліту і фероціанідів заліза, нікелю, міді [5].

Синтетичні сорбенти - пористий матеріал, тому він володіє хорошими кінетичними показниками. Однак якщо в відходах, що надходять на очистку, містяться органічні речовини з великими молекулами або колоїди, відбувається забивання ними пір іоніту і сорбція погіршується. Процес цей, як правило, є незворотним і виводить сорбент з ладу [5].

Недолік іонообмінної сорбції на органічних синтетичних сорбентах в тому, що радіонукліди, що знаходяться в молекулярній і колоїдній формі, з відходів не видаляються, для очищення від них вимагається застосовувати додатковий метод.

Практично усі рідкі радіоактивні відходи містять в тій чи іншій мірі колоїдні і органічні речовини. У зв'язку з цим зазвичай перед іонним обміном колоїди видаляють коагуляцією, а органічні речовини рекомендується виводити сорбцією на макропористих сорбентах або ультрафільтрацією. Останнім часом намічається тенденція до заміни коагуляції, фільтруванням, наприклад, на наливних фільтрах, які забезпечують хороше видалення колоїдів [5].

Необхідність в попередній підготовці відходів - недолік іонного обміну. Неорганічні сорбенти, як правило, не володіють необхідними для динамічних умов (найбільш вигідний режим) механічними і фільтраційними властивостями, тому часто їх доводиться застосовувати в статичних умовах або в наливних фільтрах, де до них таких жорстких вимог не висувають. Для штучних неорганічних сорбентів через їх досить високу вартість і обмежених масштабів застосування такі рішення зазвичай неприйнятні. Тому для використання цих сорбентів в насипних фільтрах їх доводиться спеціально наносити на зернистий інертний механічно міцний матеріал тонким шаром (маса сорбенту не повинна перевищувати 10% маси гранули). Такі тонко плівкові сорбенти забезпечують високі коефіцієнти розподілу основних радіонуклідів ^{137}Cs і

⁹⁰Sr. В якості носія зазвичай застосовують зерна силікагелю, активованого вугілля, синтетичних іонітів [5].

Взагалі по селективності до цезію і вивченості фізико-хімічних і сорбційних властивостей умовно можна визначити три групи неорганічних сорбентів: цеоліти (алюмосилікати), важкорозчинні кислі солі багатовалентних металів і гексаціаноферат металів [5].

Слід зазначити, що селективність деяких цеолітів до цезію помітно знижується в присутності іонів натрію і особливо амонію.

Зазвичай іонообмінному очищенню піддають первинні низькоактивні відходи з засоленістю, вимірюваною сотнями міліграм на літр, або вторинні - конденсати від розпарювання середньо активних відходів. Щоб домогтися кращого очищення, процес здійснюють у дві стадії: на першій з відходів виводять солі і частково радіонукліди, а на другий, куди надходять вже знесолені відходи, проводять основну очистку від радіонуклідів. В цьому випадку забезпечується очищення від основних радіонуклідів, що знаходяться в іонній формі, приблизно на 4 рази [5].

При очищенні вторинних безсолевих відходів необхідність в регенерації іонітових фільтрів мінімальна, що обумовлено створенням умов для переходу на використання сорбентів без регенерації. Це дає можливість застосовувати більш ефективні фільтри змішаної дії, регенерація яких зазвичай ускладнена, і наливні нерегенеруючі фільтри.

Сорбент вигідно використовувати в динамічних умовах, так як при цьому досягається краще очищення і більш повно використовується сорбційна ємність. Однак, як зазначалося раніше, неорганічні сорбенти, як правило, не володіють необхідними для застосування їх в насипних фільтрах механічними і фільтраційними властивостями. Тому часто природні неорганічні сорбенти доводиться застосовувати в статичних умовах або в наливних фільтрах, де до них таких жорстких вимог не висувають.

Через селективність до окремих радіонуклідів сорбцію на неорганічних сорбентах не можна розглядати як основний метод очищення. Однак є умови, сприятливі для використання цих сорбентів, особливо селективних до ^{137}Cs , так як останній, перебуваючи, як правило, у відходах в іонній формі, погано вилучається при коагуляції, пом'якшенні і механічному фільтруванні [5].

1.3. Загальна характеристика обладнання для знешкодження радіоактивних відходів методом сорбції

Процес сорбції може бути реалізований як в статичних, так і в динамічних умовах. Найбільш поширений і ефективніший варіант статичної сорбції - хімічне осадження. З області водо підготовки для очищення РРВ запозичені такі класичні методи хімічного осадження, як коагуляція і пом'якшення. Перший метод призначається для виведення з розчинів колоїдів, другий - солей жорсткості. При цьому одночасно відбувається очищення від радіонуклідів, що знаходяться як в колоїдній, так і в молекулярній іонній формах [2].

Часто для виведення будь-яких конкретних радіонуклідів з відходів них додають селективні сорбенти. В якості колекторів часто використовують солі заліза, гідроксиду манія і марганцю. Хороші результати дає фосфатна коагуляція, в основі якої лежить отримання практично нерозчинного з'єднання гідроксипатиту, що володіє високими сорбційними властивостями по відношенню до тих радіонуклідів, які можуть заміщати кальцій в структурі цього з'єднання осадження ферроціанідів заліза нікелю, міді і цинку. Застосування конкретного матеріалу колектора вимагає відповідного регулювання рН розчину, оскільки від цього залежить ефективність процес [2].

Відстійники - малопродуктивні апарати, в яких виходить пульпа високого ступеня вологості (97-98%). З цієї причини вони виходять з ужитку. Для цієї мети зазвичай використовують освітлювачі (Рис. 1.2) куди відходи, що містять суспензію, подаються знизу і фільтруються

через шар фіксованого осаду, що дозволяє працювати з великими швидкостями, отримувати більш щільний осад і забезпечувати кращу якість освітлення і як наслідок, кращу очистку [2].

Рисунок 1.2 – Схема контактного освітлювача

Для повного освітлення відходів часто після освітлювачів передбачається операція фільтрування. Зазвичай для цих цілей використовують напірні насипні або наливні фільтри. Для доочистки вже освітлена рідина широкого поширення набули насипні фільтри зі змішаною завантаженням, де використовують пісок, подрібнений кокс, антрацит, гравій, стружку. Вони прості і надійні, проте утворюють значну кількість вторинних відходів. Область застосування хімічного осадження - переробка відходів низького рівня активності.

Сорбція в динамічних умовах безумовно, є найбільш широко використовуваним технічним способом організації сорбційного процесу в технологічних системах очищення радіоактивних розчинів.

В насипних фільтрах застосовують сорбент у вигляді механічно міцного зернистого матеріалу. В наливних фільтрах завантаженням служить сорбент у вигляді порошку [2].

Існує безліч конструкцій насипних фільтрів, що пояснюється необхідністю адаптації до специфіки виробництв, де вони використовуються, а також прагненням підвищити ефективність використання конкретного сорбенту.

У динамічних умовах процес сорбції реалізується шляхом фільтрування очищуваного розчину через нерухомий шар сорбенту. При зростанні зміни тиску потоку рідини, причиною якого є згущення сорбенту (як правило внаслідок «замулювання» домішками), відбувається його розпушування механічним і гідравлічним способами [2].

Свого часу, велися роботи по створенню конструкції фільтрів, що дозволяють здійснювати іонообмін в режимі безперервного руху

сорбенту і оброблюваного продукту (по суті в гомогенному режимі). Переваги такого оформлення процесу сорбції очевидні (робоча поверхня сорбенту використовується в повній мірі). Він реалізується в пульсаційних сорбційних колонах, які потребують розробки спеціальних пульсаційних приладів.

При товщині фільтруючого шару 0,3-1см ємність сорбенту використовується цілком. Намивні фільтри успішно використовують при очищенні конденсаторів АЕС, що забезпечує ефективне здійснення цього процесу при мінімальних кількостях концентратів (пульпи іонообмінників), направлених на затвердіння і зберігання. Питання про доцільність використання намивних фільтрів в конкретному випадку вирішується в контексті з вартістю необхідного за умовами роботи сорбенту, оскільки використання його є одноразове [2].

В даний час існують дві основні конструкції намивних фільтрів: патронні і листові (роторні) що зображений на (Рис. 1.3) [2].

Рисунок 1.3 – Схема намивного фільтру Фунда

де 1 – циліндричний корпус; 2 – повний вертикальний вал; 3 – горизонтальні диски; 4 – конічне дно; 5 – трубопровід відводу фільтру; 6 – трубопровід відведення залишків суспензії; 7 – трубопровід передачі вихідної суспензії; 8 – трубопровід подачі газу.

Сорбційне очищення як метод рідко використовується самостійно, так як правило, РРВ являють собою розчини складного фізичного, хімічного і радіохімічного складів, переробка якого вимагає технології, що включає в себе комплекс методів, збудованих в певній послідовності. Чисто сорбційних методом вирішуються виключні задачі: водо підготовка і підтримка водного режиму АЕУ і дослідницьких реакторів, очищення конденсатів АЕС, очищення малосолевих відходів низького рівня активності після відбору з них суспензій, селективне вилучення радіонуклідів [2].

1.3. Постановка задачі

Забезпечення надійних умов зберігання, транспортування і захоронення рідких радіоактивних відходів (РРВ) передбачає їх обов'язкове переведення в затверділу форму, що спроможна впродовж тривалого часу міцно утримувати найбільш небезпечні радіонукліди. Це забезпечить зменшення технологічного навантаження на навколишнє природне середовище. Крім того, рішення цієї проблеми дозволить в значній мірі збільшити експлуатаційний термін використання енергетичних блоків АЕС, так як данні довго живучі радіонукліди ^{137}Cs і ^{90}Sr активно накопичуються на теплоносії реактора, що в свою чергу збільшує питому активність теплоносія в 100 разів.

Існуюча на сьогодні на українських атомних електростанціях схема переробки забруднених радіонуклідами розчинів шляхом глибокого упарювання і наступною кристалізацією у вигляді розчинних солей радіонуклідів має ряд суттєвих недоліків, а кінцеві продукти переробки (кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав) не відповідають критеріям їх приймання для довгострокового зберігання і захоронення.

Однією з перспективних схем переробки РРВ вважають схему, в якій використовують методи селективної сорбції. В даному методі вилучення радіонуклідів із розчинів використовують як природні, так і синтетичні сорбенти. Через свою селективність до найбільш довго живучих радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr сорбція на цеолітах не розглядається як головний метод очистки. Але за даних умов, сприятливих для використання цих сорбентів, особливо селективних до ^{137}Cs , так як останній, перебуваючи, як правило, у відходах в іонній формі, погано вилучається при коагуляції, пом'якшенні і механічному фільтруванні, доцільно розглядати цеоліти та його модифіковані форми, як основний сорбент в данному дослідженні.

Таким чином, перед нами постає задача дослідження кінетики сорбції ^{137}Cs і ^{90}Sr українськими сорбентами, а саме, цеолітами Сокирницького родовища та його модифікованих формами і промислово-модифікованим натрієм бентонітом Черкаського родовища. Отримання адекватних математичних моделей, розробка програмного забезпечення, автоматизації процесу побудови математичних моделей сорбції та ідентифікації параметрів моделі.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ^{137}CS І ^{90}SR З РРВ

2.1. Характеристика експериментальної установки

Забезпечення безпеки зберігання, транспортування і захоронення РРВ передбачає їх обов'язкове переведення в затверділу форму, що спроможна впродовж тривалого часу міцно утримувати найбільш небезпечні радіонукліди [8]. Існуюча на сьогодні на українських атомних електростанціях схема переробки забруднених радіонуклідами розчинів шляхом глибокого упарювання і наступною кристалізацією у вигляді розчинних солей радіонуклідів має ряд суттєвих недоліків, а кінцеві продукти переробки (кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав) не відповідають критеріям їх приймання для довгострокового зберігання і захоронення. Однією з перспективних схем переробки РРВ вважають схему, в якій використовують методи селективної сорбції. Для селективного вилучення радіонуклідів із розчинів використовують як природні, так і синтетичні сорбенти. Природні сорбенти значно дешевші, ніж синтетичні та мають досить високу сорбційну здатність. Особливу увагу серед природних матеріалів викликають алюмосилікати: глини (зокрема бентоніти) та цеоліти. Для підвищення швидкості та ступеню сорбції використовують різні методи модифікації природних сорбентів [2].

Таким чином, метою даної роботи було дослідження кінетики сорбції ^{137}Cs і ^{90}Sr модифікованими цеолітами Сокирницького родовища та визначення форм його фіксації. Висока іонна сила є характерною для РРВ АЕС, тому сорбцію ^{90}Sr проводили з децимолярного розчину NaCl , щоб створити умови, наближені до реальних. У зв'язку з тим, що РРВ містять окрім ^{137}Cs і ^{90}Sr ще і стабільний стронцій, його також вносили у розчин на рівні концентрації, характерної для природних вод ($0,1 \text{ мг/дм}^3 \text{ Sr}$). Вперше подібна методика описана в роботі «Методы определения микроэлементов в природных объектах»[5]. Відповідно до цієї методики

вміст фізико-хімічних форм визначали методом послідовного вилуження дистильованою водою (водорозчинна форма фіксації), ацетатно-амонійним буферним розчином з рН=5 (іонообмінна форма) та одномолярним розчином соляної кислоти (кислото розчинна форма) [7].

Природні та модифіковані сорбенти, використані в дослідженні:

- 1) ПБА-20 - промислово-модифікований натрієм бентоніт Черкаського родовища;
- 2) Цеоліт Сокирницького родовища;
- 3) Лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища;
- 4) Кислотно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища;

2.2. Методика проведення експериментальних досліджень

1. Підготовано модельний розчин не упарених РРВ, склад якого наведено в (Табл. 2.1);

Таблиця 2.1 - Склад вихідного модельного розчину РРВ

* - значення отримані гравіметрично

2. Подрібнений цеоліт був просіяний крізь серію сит. Для дослідів відбиралася фракція від 0,25 до 0,5 мм. Цеоліт промивався дистильованою водою для того, щоб позбутися пилової фракції. Цеоліт модифіковано двома різними методами (кислотна і лужна модифікація) [10];

3. Підготовлено 10 наважок по 0,25г цеоліту. Кожну наважку заливали 25мл модельного розчину, що також містив 0,1 мг/дм³ стабільного стронцію та мітки ⁹⁰Sr активністю 3450Бк/дм³ і ¹³⁷Cs активністю 3200Бк/дм³. Проби залишали на різні інтервали часу від 1 до 360 годин (14 доби) з періодичним перемішуванням при температурі 20±1°C;

4. Вимірювання залишкової активності ⁹⁰Sr і ¹³⁷Cs проводилось β-спектрометричним методом за дочірнім радіонуклідом – ⁹⁰Y. Для цього по закінченні відповідного інтервалу часу розчини відфільтровували та

витримували протягом 14 днів для встановлення ізотопної рівноваги ^{137}Cs і ^{90}Sr ;

5. З проби відбирали аліквоту 10 мл, випарювали в скляній чашці Петрі та вимірювали активність ^{137}Cs і ^{90}Sr ; за допомогою бета-спектрометра СЕБ-01 [6];

6. Відфільтрований цеоліт промивали 5 мл дистильованої води і заливали 20 мл дистильованої води, для визначення частки водорозчинного стронцію, та витримували в контактi впродовж однієї доби при періодичному перемішуванні. Далі суміш відфільтровували, а цеоліт заливали 20 мл ацетатно-амонійного буферного розчину ($\text{pH}=5$) та витримували в контактi впродовж однієї доби, для визначення обміннопоглиненого цезію і стронцію. Суміш відфільтровували, а цеоліт заливали 20 мл децимолярного розчину соляної кислоти, для визначення кислотнo-розчинного стронцію. В кожному фільтраті, аналогічно до п.4, визначали ступінь десорбції цезію і стронцію, вимірюючи активність ^{137}Cs і ^{90}Sr в пробі [6].

Схема проведення експерименту з дослідження сорбції ^{137}Cs і ^{90}Sr на природному та модифікованих цеолітах наведена на Рис.2.1.

2.3. Особливості цеоліту Сокирницького родовища

Бентоніти — різновид пластичних вибілюючих глин, складаються в основному з мінералів групи монтморилоніту ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) або бейделіту ($\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_9 \cdot (\text{OH})](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), колір — від білого до ясно-зеленого і ясно-синього, іноді — кремовий, жовтий, червоний або коричневий. Бентоніти містять не менше 60% мінералів монтморилонітової групи, інші 40% домішок це гідрослюди, змішаношарові утворення, каолінит, палигорскіт та ін. Бентоніти є середньо пористими породами (коефіцієнт пористості 0,48 - 0,80; в середньому - 0,55). Щільність бентонітів змінюється від 2,66 до 2,84 г/см³, що пов'язано із вмістом заліза. Набряклість гідротермальних бентонітів

становить 12,8 разів, вулканогенно-осадових - 8,1 разів, у тому числі лужних різновидів в 10 і лужноземельних у 3 рази. Лужноземельні бентоніти осадового і елювіального типів характеризуються низькою набряклістю (не перевищує 25%) [9].

Сорбційні властивості бентонітових глин головним чином визначаються складом і кількісним вмістом смектитів (монтморилонітів). Високі ємнісні і сорбційні властивості смектитів визначаються дуже великою їх дисперсністю та наявністю дефектів у структурі, що визначає існування значної кількості активних центрів на їх поверхні. Бентоніт має високу сорбційну здатність по відношенню до катіонів металів, що може бути використано для сорбційного вилучення радіонуклідів з РРВ. Бентоніт є доступним та дешевим матеріалом для використання в якості сорбенту [9].

Цеоліти – мінерали з групи каркасних водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних елементів з тетраедричним структурним каркасом, що включає сорбційні центри, зайняті катіонами і молекулами води. За визначенням Smith J.V. та Брек Д. цеоліти – алюмосилікатні структури, які містять іонообмінні катіони і зворотно сорбують та десорбують воду [10].

Емпірична формула цеоліту може бути записана як $M_{2n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ [6] або $x/n \cdot (AlO_2) \cdot x(SiO_2) \cdot y \cdot zH_2O$ [5], де М – катіони з валентністю n (зазвичай це Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} та ін.), z - число молекул води, а відношення y/x може змінюватися від 1 до 5 для різних видів цеолітів.

Сокирницьке родовище цеолітів є клиноптилолітового типу. За даними паспорту родовища вміст клиноптилоліту складає понад 60%; домішки - монтморилоніт, кварц, польовий шпат, опал, вулканічне скло. Питома поверхня – 50-65 м²/г, ємність катіонного обміну – 150 мг-екв/г. Доля вільного внутрішньо кристалічного об'єму для клиноптилоліту складає 34% від загального об'єму. Для клиноптилоліту характерна

висока спорідненість до крупних катіонів Cs^+ , Rb^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , доведена їх спроможність поглинати Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} . Цеоліт Сокирницького родовища – мікропористий каркасний алюмосилікат. Хімічний склад цеоліту наведено у Табл. 2.2 [7].

Таблиця 2.2 - Хімічний склад досліджуваного цеоліту

Фізико-хімічні характеристики цеоліту: пористість 44%; щільність 2,37 кг/м³; питома поверхня 50 – 65 м²/г; катіонообмінна ємність 1,5 мг–екв/г; стійкість до дії лугів рН 7–13; сумарна питома активність природних радіонуклідів 144,5 Бк/кг.

2.4. Методика модифікації цеоліту

Так як кінетика сорбції ^{137}Cs і ^{90}Sr на природньому цеоліті є повільною в умовах підвищеної іонної сили, тому для підвищення швидкості та сорбційної ємності проводять модифікацію цеоліту декількома способами:

1) Кислотна модифікація: реагент – 20% соляна кислота HCl , час обробки - 2 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником, співвідношення фаз Т:Р = 1:2.

2) Лужна модифікація: концентрація NaOH – 5,5 %, час активації 2,75 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз Т:Р = 1:2.

2.5. Аналіз результатів експериментального дослідження

Максимальний ступінь сорбції стронцію Табл. 2.3, спостерігається на промислово-модифікованому натрієм бентоніті досягається за 14 діб і складає близько 85%, а на цеоліті, на кислотно-модифікованому найгірше – за перші 24 години досягає рівноваги і складає близько 20%, в той час як на інших зразках, натуральному і лужно-модифікованому цеоліті максимальна сорбція досягається за 236 годин та не перевищує 60%. Отримані результати Рис.2.2 показали, що за експериментальних умов

найбільш ефективними сорбентами щодо ^{90}Sr є цеоліти, лужно-модифікований цеоліт NaOH та промислово-модифікований натрієм бентоніт.

Таблиця 2.3 – Експериментальні дані зміни активності ^{90}Sr за часом

Також можна зробити висновок, що для всіх використаних в роботі зразків цеолітів кінетика сорбції ^{90}Sr є дуже повільною в статичних умовах, що можна пояснити підвищеною іонною силою (0,1 моль), наявністю в розчині, окрім мітки ^{90}Sr , стабільного стронцію (0,1 мг/дм³) та досить високою крупністю фракції сорбентів (0,25–0,5 мм).

Рис. 2.2 - Кінетика поглинання ^{90}Sr різними сорбентами

З результатів дослідження кінетики сорбції ^{90}Sr на природному та лужно-модифікованому цеоліті а також промислово-модифікований натрієм бентоніті видно, що при сорбції стронцію сорбційну криву умовно можна розділити на два етапи, перший – триває приблизно 4 доби, другий – від 4,5 діб до закінчення експерименту. Тенденція збільшення частки необмінної форми поглинання і зменшення обмінної зберігалась практично під час всього експерименту до моменту досягнення рівноваги.

Таблиця 2.4 – Експериментальні дані зміни активності ^{137}Cs за часом

В результаті експерименту виявлено, що сорбція ^{137}Cs найкраще відбувається на лужно-модифікованому цеоліті за 14 діб і досягає 98,7%, аналогічних результатів можна спостерігати на інших зразках цеоліту та його модифікації а також Черкаського бентоніту 90%, 82% та 70% відповідно. Отримані результати зображені на Рис.2.3.

Рис.2.3 - Кінетика поглинання ^{137}Cs різними сорбентами

2.6. Висновки до розділу 2.

Сорбційна рівновага ^{90}Sr та ^{137}Cs при поглинанні з модельного розчину РРВ всіма дослідженими зразками сорбентів встановлюється

протягом чотирьох - семи діб. Промислова модифікація бентоніту натрієм лабораторна кислотна та лужна (NaOH) модифікація цеоліту значно підвищує ступінь сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs в порівнянні з їх природними аналогами. Встановлено, що найефективнішими в даних умовах сорбентами що до ^{90}Sr є промислово-модифікований натрієм бентоніт Черкаського родовища в той час як ^{137}Cs даний сорбент поглинає гірше ніж цеоліти. Сорбційне вилучення ^{137}Cs найкраще проходить на лужно-модифікованому цеоліті. У всіх аналізованих зразках цеоліту водорозчинна форма сорбції становить незначну частку і не перевищує кількох відсотків.

3. РОЗРОБЛЕННЯ СТАТИСТИЧНИХ МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ

3.1. Алгоритм побудови статистичних моделей кінетики процесу за експериментальними даними

Нехай дослідним шляхом отримані значення деякої величини y для заданих значень величини x та подані у вигляді (Табл. 3.1) [13].

Таблиця 3.1 - Дослідні данні

На підставі отриманих даних розв'язують такі задачі:

1. Формула, що виражає функціональну залежність y від x , відома; потрібно визначити числові значення параметрів, що входять у цю формулу;
2. Характер функціональної залежності між величинами y та x , невідомий; потрібно знайти аналітичний вираз залежності між y та x , який називають емпіричною формулою [13].

Побудову емпіричної формули поділяють на два основні етапи: знаходження загального вигляду цієї формули і визначення найкращих її параметрів [13].

Геометрично задача побудови емпіричної формули полягає в проведенні такої кривої, що була б досить близько розташована до дослідних точок (x_i, y_i) ($i = 1, 2, \dots, n$). Відповідно квадратичне відхилення повинно бути мінімальним [13].

Рисунок 3.1 - Точковий графік, побудований за дослідними даними, і графік функції $y = f(x)$, яка наближено виражає залежність між x та y .

Для визначення емпіричної формули потрібно за дослідними даними побудувати точковий графік. Потім варто провести плавну лінію, що проходить через точки графіка (Рис.3.1) [13]. Це буде графік функції, що наближено виражає залежність між величинами x та y , а рівняння побудованої в такий спосіб залежності буде шуканою емпіричною

формулою. Якщо проведена лінія пряма тоді можна припустити що залежність x та y лінійна:

де a і b – сталі.

Для нелінійної залежності вигляд емпіричної формули можна визначити порівнянням кривої з відомими кривими [13].

Існує аналітичний критерій для перевірки лінійної залежності між x та y .

Щоб визначити, яка з цих функцій найкраще описує дослідні дані, потрібно визначити:

За даними таблиці знайти:

Таблиця 3.2 – Розрахунок середніх значень

За наближено побудованим графіком функції чи за даними Табл.3.2 знайти значення $y_{ар}^*$, $y_{геом}^*$, $y_{гарм}^*$, що відповідають $x_{ар}$, $x_{геом}$, $x_{гарм}$. При цьому, якщо наприклад, $x_{ар}$, $x_{геом}$, $x_{гарм}$ збігаються з табличними x_i , то відповідне значення $y_{ар}^*$, $y_{геом}^*$, $y_{гарм}^*$ дорівнюватиме y_i . В іншому випадку $y_{ар}^*$ можна визначити за формулою лінійної інтерполяції:

де x_i, x_{i+1} – значення даних Табл. 3.1, між якими знаходиться $x_{ар}$; $y_{ар}^*$.

Знайти величини: $\varepsilon_1 = |y_{ар}^* - y_{ар}|$, $\varepsilon_2 = |y_{ар}^* - y_{геом}|$, $\varepsilon_3 = |y_{ар}^* - y_{гарм}|$, $\varepsilon_4 = |y_{геом}^* - y_{ар}|$, $\varepsilon_5 = |y_{геом}^* - y_{геом}|$, $\varepsilon_6 = |y_{гарм}^* - y_{ар}|$, $\varepsilon_7 = |y_{гарм}^* - y_{гарм}|$ і серед них визначити мінімальне значення $\varepsilon = \min\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_7\}$ [13].

Вибрати емпіричну формулу серед функцій 1-7 в (Табл. 3.3). Шукана емпірична формула має вигляд:

Таблиця 3.3 – Вигляд емпіричних формул

Варто врахувати що функції 1-7 монотонні, і, отже, відповідні їм дослідні упорядковані данні (x_i, y_i) повинні мати постійний знак приросту. В іншому випадку залежності 1-7 небажані [13].

Такий спосіб вибору вигляду емпіричної формули є грубо орієнтованим, оскільки він не враховує поведження проміжних даних (x_i, y_i) [13].

Після того як вигляд емпіричної формули обрано, розв'язуючи задачу визначення найкращих коефіцієнтів, що входять у цю формулу. Для цього зазвичай застосовують три методи: метод вибраних точок, метод середніх і метод найменших квадратів. Останній метод є найточнішим, однак і найбільш громіздкий. Тому його використовують під час обробки отриманих дослідних даних високої точності, коли необхідно також одержати дуже точні значення параметрів [13].

Нехай емпірична формула має вигляд №1 (Табл. 3.3). Потрібно знайти значення коефіцієнтів a і b [13].

Наносимо на координатну площину дослідні точки (x_i, y_i) , якнайближче до цих точок проводимо пряму (наближаючи пряма). На цій прямій вибираємо дві довільні точки $N_i(x_i, y_i)$ і , що не обов'язково збігаються з точками (x_i, y_i) і якнайбільше віддалені одна від одної. Координати цих точок підставляємо в рівняння (3.1), одержуємо систему:

Розв'язуючи її, знаходимо коефіцієнти a і b .

Рисунок. 3.2 - Точковий графік, який відповідає дослідним даним і графік наближеної прямої [13].

В результаті отримано необхідну емпіричну формулу з необхідними коефіцієнтами, що описує криву, яка досить близько розташована до дослідних точок.

3.2. Розроблення математичної моделі процесу сорбційного вилучення радіонукліду ^{137}Cs різними сорбентами

Залежність ступеня активності радіонукліду ^{137}Cs при взаємодії з промисловим бентонітом ПБА-20 від часу, отримана дослідним шляхом і виражається такими експериментальними даними (Табл. 3.4):

Таблиця 3.4 – Залежність ступеня активності радіонукліду ^{137}Cs від часу

Необхідно апроксимувати ці данні та оцінити похибку апроксимації. Апроксимуємо експериментальні данні функцією вигляду:

Логарифмуючи формулу матимемо:

Прийнявши умовні позначення $y = \lg p$, $a_0 = \lg b$, $x = \frac{a}{T}$, $a_1 = \lg e$, отримаємо лінійну залежність:

Для обчислення коефіцієнтів нормальної системи (3.5) складаємо таблицю.

Таблиця 3.5 – Розрахунок параметрів системи

Щоб не оперувати з великими числами вводимо як аргумент

Тепер запишемо нормальну систему рівнянь.

Знайдемо коефіцієнти рівнянь за формулами Крамера:

Підставивши значення в формулу (3.3), отримаємо остаточний вигляд апроксимуючої функції:

Оцінка точності апроксимації за методом найменших квадратів.

Таблиця 3.6 – Перевірка точності отриманих результатів

де σ – середньоквадратичне відхилення D – дисперсія.

Графічна інтерпретація отриманих результатів.

Таким чином отримана статистична математична модель має вид (3.14):

де x – тривалість процесу сорбції; y – ступінь сорбції.

Експериментальні данні ступеня активності радіонукліду ^{137}Cs від часу при взаємодії з цеолітом, що отримані дослідним шляхом (Табл. 3.7):

Таблиця 3.7 – Залежність ступеня активності радіонукліду ^{137}Cs від часу

Необхідно апроксимувати ці данні та оцінити похибку апроксимації. Апроксимуємо експериментальні данні функцією вигляду:

Логарифмуючи формулу матимемо:

Прийнявши умовні позначення отримаємо лінійну залежність:

Для обчислення коефіцієнтів нормальної системи (3.19) складаємо таблицю.

Таблиця 3.8 – Розрахунок параметрів системи

Щоб не оперувати з великими числами вводимо як аргумент

Тепер запишемо нормальну систему рівнянь.

Знайдемо коефіцієнти рівнянь за формулами Крамера:

Підставивши значення в формулу (3.17), отримаємо остаточний вигляд апроксимуючої функції:

Оцінка точності апроксимації за методом найменших квадратів.

Таблиця 3.9 – Перевірка точності отриманих результатів

де σ – середньоквадратичне відхилення D – дисперсія.

Графічна інтерпретація отриманих результатів.

Таким чином отримана статистична математична модель має вид (3.28):

де x – тривалість процесу сорбції; y – ступінь сорбції.

Експериментальні данні ступеня активності радіонукліду ^{137}Cs від часу при взаємодії з лужно-модифікованим цеолітом Сокирницького родовища, що отримані дослідним шляхом (Табл. 3.10):

Таблиця 3.10 – Залежність ступеня активності радіонукліду ^{137}Cs від часу:

Необхідно апроксимувати ці данні та оцінити похибку апроксимації.

Апроксимуємо експериментальні данні функцією вигляду:

Логарифмуючи формулу матимемо:

Прийнявши умовні позначення $y = \lg p$, $a_0 = \lg b$, $x = \frac{a}{T}$, $a_1 = \lg e$, отримаємо лінійну залежність:

Для обчислення коефіцієнтів нормальної системи (3.33) складаємо таблицю.

Таблиця 3.11 – Розрахунок параметрів системи

Щоб не оперувати з великими числами вводимо як аргумент

Тепер запишемо нормальну систему рівнянь.

Знайдемо коефіцієнти рівнянь за формулами Крамера:

Підставивши значення в формулу (3.31), отримаємо остаточний вигляд апроксимуючої функції:

Оцінка точності апроксимації за методом найменших квадратів.

Таблиця 3.12 – Перевірка точності отриманих результатів

де σ – середньоквадратичне відхилення D – дисперсія.

Таким чином отримана статистична математична модель має вид (3.42):

де x – тривалість процесу сорбції; y – ступінь сорбції.

Графічна інтерпретація отриманих результатів:

Експериментальні данні ступеня активності радіонукліду ^{137}Cs від часу при взаємодії з кислотно-модифікованим цеолітом Сокирницького родовища, що отримані дослідним шляхом (Табл. 3.13):

Таблиця 3.13 – Залежність ступеня активності радіонукліду ^{137}Cs від часу:

Необхідно апроксимувати ці данні та оцінити похибку апроксимації. Апроксимуємо експериментальні данні функцією вигляду:

Логарифмуючи формулу матимемо:

Прийнявши умовні позначення отримаємо лінійну залежність:

Для обчислення коефіцієнтів нормальної системи (3.47) складаємо таблицю.

Таблиця 3.14 – Розрахунок параметрів системи

Щоб не оперувати з великими числами вводимо як аргумент

Тепер запишемо нормальну систему рівнянь.

Знайдемо коефіцієнти рівнянь за формулами Крамера:

Підставивши значення в формулу (3.45), отримаємо остаточний вигляд апроксимуючої функції:

Оцінка точності апроксимації за методом найменших квадратів.

Таблиця 3.15 – Перевірка точності отриманих результатів

Графічна інтерпретація отриманих результатів:

де σ – середньоквадратичне відхилення D – дисперсія.

Таким чином отримана статистична математична модель має вид (3.45):

де x – тривалість процесу сорбції; y – ступінь сорбції.

3.3. Розроблення математичної моделі процесу сорбційного вилучення радіонукліду ^{90}Sr різними сорбентами

Експериментальні данні ступеня активності радіонукліду ^{90}Sr від часу при взаємодії з промисловим бентонітом ПБА-20, що отримані дослідним шляхом (Таблиця 3.16):

Таблиця 3.16 – Залежність ступеня активності радіонукліду ^{90}Sr від часу:

Необхідно апроксимувати ці данні та оцінити похибку апроксимації. Маємо нелінійну залежність вигляду:

Позначаємо $q = \ln x$, отримаємо лінійну залежність:

Потрібно знайти значення коефіцієнтів a і b методом вибраних точок.

Для обчислення коефіцієнтів нормальної системи (3.60) складаємо таблицю.

Таблиця 3.17 – Розрахунок параметрів системи

Обираємо на прямій точки $N_1(q_1; y_1)$ і $N_2(q_2; y_2)$, що віддалені якнайдалі одна від одної. Координати цих точок ($q_1 = 0,6029$, $q_2 = 2,5263$, $y_1 = 19,3$, $y_2 = 5,06$) підставимо в рівняння, отримаємо систему:

звідки знаходимо $a = -0,74035$; $b = 23,7637$. Тоді емпірична формула матиме вигляд

Отримані значення занесемо до таблиці де порівняємо їх зі значеннями, що отримані дослідним шляхом:

Таблиця 3.18 – Перевірка точності отриманих результатів

де σ – середньоквадратичне відхилення D – дисперсія.

Графічна інтерпретація отриманих результатів.

Таким чином отримана статистична математична модель має вид (3.62):

де x – тривалість процесу сорбції; y – ступінь сорбції.

Експериментальні данні ступеня активності радіонукліду ^{90}Sr від часу при взаємодії з цеолітом Сокирницького родовища, що отримані дослідним шляхом (Табл. 3.19):

Таблиця 3.19 – Залежність ступеня активності радіонукліду ^{90}Sr від часу:

Необхідно апроксимувати ці данні та оцінити похибку апроксимації.

Нехай функція $y = f(x)$ задана своїми значеннями $y_1 = f(x_1), \dots, y_n = f(x_n)$.

Потрібно знайти апроксимуючий багаточлен першого степеня

такий, щоб квадратичне відхилення

було мінімальним.

Для обчислення коефіцієнтів нормальної системи (3.65) складаємо таблицю.

Таблиця 3.20 – Розрахунок параметрів системи

Тепер запишемо нормальну систему рівнянь.

Знайдемо коефіцієнти рівнянь за формулами Крамера:

Отже шуканий апроксимуючий багаточлен має вигляд:

Оцінка точності апроксимації за методом найменших квадратів.

Таблиця 3.21 – Перевірка точності отриманих результатів

де σ – середньоквадратичне відхилення D – дисперсія.

Таким чином отримана статистична математична модель має вид (3.72):

де x – тривалість процесу сорбції; y – ступінь сорбції.

Графічна інтерпретація отриманих результатів.

Експериментальні данні ступеня активності радіонукліду ^{90}Sr від часу при взаємодії з лужно-модифікованим цеолітом Сокирницького родовища, що отримані дослідним шляхом (Табл. 3.21):

Таблиця 3.22– Залежність ступеня активності радіонукліду ^{90}Sr від часу:

Необхідно апроксимувати ці данні та оцінити похибку апроксимації.

Маємо нелінійну залежність вигляду:

Позначаємо $q = \ln x$, отримаємо лінійну залежність:

Потрібно знайти значення коефіцієнтів a і b методом вибраних точок.

Для обчислення коефіцієнтів нормальної системи (3.76) складаємо таблицю.

Таблиця 3.23 – Розрахунок параметрів системи

Обираємо на прямій точки $N_1(q_1; y_1)$ і $N_2(q_2; y_2)$, що віддалені якнайдалі одна від одної. Координати цих точок ($q_1 = 0,6029$, $q_2 = 2,5263$, $y_1 = 30,1$, $y_2 = 13,8$) підставимо в рівняння, отримаємо систему:

звідки знаходимо $a = -8,4745$; $b = 35,209$. Тоді емпірична формула матиме вигляд

Отримані значення занесемо до таблиці де порівняємо їх зі значеннями, що отримані дослідним шляхом:

Таблиця 3.24 – Перевірка точності отриманих результатів

де σ – середньоквадратичне відхилення D – дисперсія.

Графічна інтерпретація отриманих результатів.

Таким чином отримана статистична математична модель має вид (3.78):

де x – тривалість процесу сорбції; y – ступінь сорбції.

Експериментальні данні ступеня активності радіонукліду ^{90}Sr від часу при взаємодії з кислотно-модифікованим цеолітом Сокирницького родовища, що отримані дослідним шляхом (Табл. 3.25):

Таблиця 3.25 – Залежність ступеня активності радіонукліду ^{90}Sr від часу:

Необхідно апроксимувати ці данні та оцінити похибку апроксимації.

Апроксимуємо експериментальні данні функцією вигляду:

Логарифмуючи формулу матимемо:

Прийнявши умовні позначення отримаємо лінійну залежність:

Для обчислення коефіцієнтів нормальної системи (3.83) складаємо таблицю.

Таблиця 3.26 – Розрахунок параметрів системи

Тепер запишемо нормальну систему рівнянь.

Знайдемо коефіцієнти рівнянь за формулами Крамера:

Підставивши значення в формулу (1), отримаємо остаточний вигляд апроксимуючої функції:

Оцінка точності апроксимації за методом найменших квадратів.

Таблиця 3.27 – Перевірка точності отриманих результатів

де σ – середньоквадратичне відхилення D – дисперсія.

Графічна інтерпретація отриманих результатів.

Таким чином отримана статистична математична модель має вид (3.91):

де x – тривалість процесу сорбції; y – ступінь сорбції.

Таблиця 3.28 – Результати моделювання

Таким чином усі отримані результати статистичного математичного моделювання наведені в Табл.3.27. Точність отриманих результатів характеризує середньоквадратичне відхилення σ . Порівнюючи експериментальні данні з результатами статистичного математичного моделювання можна вважати що моделі є адекватними і чудово описують експериментальні залежності.

3.4. Висновки до розділу 3.

В даному розділі була проведена обробка даних, що були отримані в ході проведеного експерименту. На основі цих результатів були отримані статистичні моделі кінетики процесу, визначений вигляд емпіричної формули а також знайдені її коефіцієнти, побудовані графічні залежності зміни концентрації за часом, розраховане середнє квадратичне відхилення, що характеризує точність отриманих результатів.

4. РОЗРОБЛЕННЯ ДЕТЕРМІНОВАНИХ МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ^{137}Cs і ^{90}Sr З РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

4.1. Обґрунтування припущень

Даний процес відбувається за нормальних умов 1 атм. і при постійній температурі $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Рівень $\text{pH}_{\text{PPR}} = 11.5$, що дає нам підстави вважати, що дане середовище є лужним. Тонкий шар сорбенту (бентоніт або цеоліт), як правило, тонше 1 см і розміром часток, як правило, від 0.25 до 0.5 мм, розміщений у невеликій колонці на фільтр із пористого скла або на платинову сітку. В цьому випадку дуже важливо, щоб використовувати частинки однакового розміру.

Фізико-хімічні характеристики бентоніту: пористість 48%-80%, в середньому - 55%; щільність від 2,66 до 2,84 г/см³; набряклість лужних різновидів бентонітів становить 10 разів [9].

Фізико-хімічні характеристики цеоліту: пористість 44%; щільність 2,37 г/см³; питома поверхня 50 – 65 м²/г; катіонообмінна ємність 1,5 мг–екв/г; стійкість до дії лугів рН 7–13; сумарна питома активність природних радіонуклідів 144,5 Бк/кг. Доля вільного внутрішньо кристалічного об'єму для клиноптилоліту складає 34% від загального об'єму [9].

Через колонки передається PPR, склад якого наведено в (Табл. 2.2). Через певний час сорбент промивають водою і аналізують. В цих умовах склад пропущеного PPR залишається постійним.

4.2. Математичний опис

Транспорт реагентів всередину пір, а продуктів з пір може здійснюватися потоками речовини внаслідок різниці тисків конвекційного і дифузійного. Роль конвекційного потоку в цих випадках зазвичай незначна. Вирішальну роль в транспорті реагуючих речовин грає дифузія [14].

Щоб розрахувати швидкість реакції необхідно знати значення швидкості дифузії (швидкості транспорту речовини), яка визначається коефіцієнтом дифузії. Молекулярна дифузія являє собою область дифузійної кінетики коли перенесення маси речовини здійснюється молекулами в об'ємі речовини. Перенесення тепла всередині зерна відбувається як за рахунок теплопровідності реакційної суміші, що заповнює пори, так і за рахунок теплопереносу в твердому каркасі пористого матеріалу. Так як теплопровідність твердої речовини набагато вище теплопровідності газових сумішей, ефективні коефіцієнти теплопровідності зазвичай на порядок перевищують коефіцієнт теплопровідності реакційної суміші. При проведенні деяких процесів з незначними тепловими ефектами можна знехтувати існуючими малими температурними градієнтами і розглядати перенесення маси як ізотермічний процес. Отже, при математичному описі процесів перенесення, що визначають проведення екзотермічних реакцій з помітними швидкостями, великими тепловими ефектами і значної енергією активації, необхідно використовувати рівняння пов'язаного переносу тепла і маси [14].

Дифузія в пористих матеріалах особливо важлива. Знання коефіцієнтів дифузії в таких матеріалах необхідно для того, щоб повністю застосувати розроблену Тіле теорію дифузії з одночасного протікаючою хімічною реакцією в пористій масі речовини [14].

Дифузія в пористих твердих тілах може проходити по одному з трьох механізмів або відразу по декількох з них. Ці механізми наступні: звичайна («об'ємна»), кнудсенівська і поверхнева дифузія. За відсутності поверхневої дифузії близьке розташування пористих стінок не суттєво, якщо пори великі щодо середнього вільного пробігу молекул в газі, то процес аналогічний звичайній молекулярній дифузії в газі або рідині, що містяться в порах [14].

Процес перенесення маси в пористих тілах аналізувати значно складніше, ніж перенесення теплоти. Це пов'язано з тим, що крім перенесення за рахунок молекулярної дифузії в великих порах має місце кнудсенівське перенесення в порах малого діаметра, причому обидва типи перенесення супроводжуються локальними адсорбційно - десорбційними процесами. Перенесення маси у великих порах, діаметр яких багато більше довжини вільного пробігу молекул, добре описується рівнянням молекулярної дифузії. Перенесення маси в порах, діаметр яких рівний довжині вільного пробігу молекул, визначається кнудсенівською дифузією. Різниця між коефіцієнтами молекулярної і кнудсенівської дифузії може досягати двох порядків [14].

Для реальних пористих речовин використовується поняття ефективного коефіцієнта дифузії, що враховує макро і мікропори в зерні [14].

Крім молекулярної дифузії в великих порах (зіткнення молекул в об'ємі), можливий кнудсенівський потік (зіткнення молекул зі стінками вузьких пір) і фольмерівській потік по поверхні твердої речовини [14].

Для будь-якого дифузійного потоку справедливий закон Фіка, що використовують в більшості досліджень дифузії:

де J_A – кількість речовини, що переноситься дифузійним потоком через поверхню за одиницю часу моль/с; l – довжина, м; c – концентрація, кг/м³; D – коефіцієнт внутрішньої дифузії, см²/с.

Кнудсенівська дифузія зустрічається в порах, що містять газ, при низькому тиску або малих розмірах пір. Якщо середній вільний пробіг молекул газу великий у порівнянні з діаметром пори, то молекули набагато частіше стикаються з її стінками ніж один з одним. Відображення від стінки не дзеркальне, а по суті дифузне; молекули відскакують хаотично практично у всіх напрямках. При цьому опір дифузії молекул уздовж пори обумовлено головним чином зіткненнями молекул зі стінками, а не між

собою, як при звичайній дифузії. У певному діапазоні зміни щільності газу і розмірів пор важливі обидва типи зіткнень [14].

Поверхнева дифузія відбувається при адсорбції дифундуючого компонента твердою речовиною. Рівноважна поверхнева концентрація збільшується зі зростанням концентрацій цієї речовини в газі. Тому в поверхневому шарі є тенденція до виникнення градієнта поверхневої концентрації того ж знака і в тому ж напрямку, що і градієнт концентрації газу в порі. При деяких варіантах процесу адсорбований шар рухливий і прагне переміщатися уздовж твердої поверхні, так що поверхнева дифузія протікає паралельно з дифузією в газі. Загальний потік дифундуючого компонента в цьому випадку буває більше, ніж якщо б адсорбція не відбувалася [14].

При звичайній молекулярній дифузії щільність потоку дифундуючої речовини, віднесена до загальної зовнішньої поверхні пористого тіла, зазвичай знижується, оскільки вільне, або відкрите, поперечний переріз пір є лише частка загальної поверхні тіла. Якщо градієнт концентрації виражений через відстань по нормалі до зовнішньої поверхні тіла, то коефіцієнт дифузії теж занижений внаслідок того, що шлях дифузії вздовж звивистої пори більше, ніж по нормалі до зовнішньої поверхні. Слід також враховувати що площа поперечного перерізу пори в напрямку дифузії менше, ніж площа перерізу потоку, паралельного зовнішньої поверхні [14].

Коефіцієнт молекулярної дифузії для рідин при $T=20^{\circ}\text{C}$ можна розрахувати наступним чином:

де D_m – коефіцієнт молекулярної дифузії m^2/c ; A і B – поправочні коефіцієнти для дифундуючої речовини і розчинника. Для газів $A=1$; для води $B=4,7$; μ – динамічний коефіцієнт в'язкості при $T=20^{\circ}\text{C}$; ρ – густина рідини, $\text{кг}/\text{м}^3$; T – температура, $^{\circ}\text{C}$.

Кнудсенівська дифузія зустрічається в порах, що містять газ, при низькому тиску або малих розмірах пір. Якщо середній вільний пробіг молекул газу великий у порівнянні з діаметром пори, то молекули набагато частіше стикаються з її стінками, ніж один одним. Відображення від стіни не дзеркальне, а по суті дифузне; молекули відскакують хаотично практично у всіх напрямках. При цьому опір дифузії молекул уздовж пори обумовлено головним чином стиканням молекул зі стінками, а не між собою, як при звичайній дифузії. Коефіцієнти дифузії газу в рідині приблизно на 10^4 раз менше, ніж коефіцієнт дифузії в газах [14].

Дифузійний потік Кнудсена спостерігається, коли радіус пір менший ніж довжина вільного пробігу молекули [14].

Таким чином коефіцієнт кнудсенівської дифузії рікний:

де r – радіус пір, м; D_K – коефіцієнт кнудсенівської дифузії $\text{м}^2/\text{с}$.

Для неоднорідного пористого середовища розраховують ефективний коефіцієнт дифузії:

У випадку невеликих за розміром пор у кнудсенівській дифузії хороша відповідність при розрахованих і експериментальних значень для ефективного коефіцієнту дифузії виходить при використанні співвідношення:

де θ – доля вільного об'єму зерна; δ – коефіцієнт звивистості пор.

Ефективний коефіцієнт дифузії мало залежить від температури.

Якщо швидкість обміну визначається дифузією в зерні, то рівняння для швидкості досить складне:

де Q_t – степінь насичення смоли через час t , секунд, Q_∞ – степінь насичення смоли через нескінченно великий час, F – відношення $\frac{Q_t}{Q_\infty}$, n – ряд цілих чисел 1, 2, 3, 4, ..., D – коефіцієнт внутрішньої дифузії, $\text{см}^2/\text{с}$ і r – радіус зерен сорбенту, см.

Якщо V визначається як

Відношення F може бути розраховане для будь-якого значення Vt ; в літературі наводяться таблиці значень F як функції Vt . На основі експериментально визначених значень F за таблицями знаходять величини Vt будують залежність Vt від t . Для будь-якого даного іонообмінного процесу D , r і i , отже, в практично постійні. Тому лінійна залежність від t служить доказом того, що повільною стадією є дифузія в середині сорбенту [14].

Отже, можна допустити, що шукана детермінована математична модель має наступний вигляд (4.11):

де F – відношення степеню насичення смоли через час t , до степеню насичення смоли через нескінченно великий час; D_m – коефіцієнт молекулярної дифузії m^2/c ; A і B – поправочні коефіцієнти; μ – динамічний коефіцієнт в'язкості при $T=20^\circ C$; ρ – густина рідини, kg/m^3 ; T – температура, $^\circ C$.

Таким чином отримана модель, яка описує швидкість обміну, що визначається дифузією в зерні та процес дифузії в пористих частинках сорбенту.

4.3. Ідентифікація коефіцієнтів математичної моделі

Для моделювання даного процесу необхідно визначити коефіцієнти дифузії для кожного з сорбентів.

Коефіцієнт молекулярної дифузії для процесу сорбційного вилучення ^{90}Sr бентонітом [14].

Визначаємо параметри рівняння для необхідних умов.

Таблиця 4.1 – Параметри рівняння дифузії для сорбційного вилучення ^{90}Sr бентонітом ПБА-20

Отримані параметри підставляємо до формули (4.12).

Використовуючи формулу (4.8) розраховуємо зміну концентрації іонів ^{90}Sr за часом в модельному розчині під час взаємодії з бентонітом ПБА-20.

Таблиця 4.2 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{90}Sr бентонітом ПБА-20

Для знаходження коефіцієнту молекулярної дифузії (4.12) для процесу сорбційного вилучення ^{90}Sr цеолітом визначаємо параметри рівняння для необхідних умов.

Таблиця 4.3 – Параметри рівняння дифузії для сорбційного вилучення ^{90}Sr цеолітом

Отримані параметри підставляємо до формули (4.12).

Використовуючи формулу (4.8) розраховуємо зміну концентрації іонів ^{90}Sr за часом в модельному розчині під час взаємодії з бентонітом ПБА-20.

Таблиця 4.4 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{90}Sr Na- модифікованим цеолітом

Для знаходження коефіцієнту молекулярної дифузії (4.12) для процесу сорбційного вилучення ^{137}Cs бентонітом визначаємо параметри рівняння для необхідних умов.

Таблиця 4.5 – Параметри рівняння дифузії для сорбційного вилучення ^{137}Cs бентонітом

Отримані параметри підставляємо до формули (4.12).

Використовуючи формулу (4.8) розраховуємо зміну концентрації іонів ^{90}Sr за часом в модельному розчині під час взаємодії з бентонітом ПБА-20.

Таблиця 4.6 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{137}Cs бентонітом ПБА-20

Для знаходження коефіцієнту молекулярної дифузії (4.12) сорбційного вилучення ^{137}Cs цеолітом визначаємо параметри рівняння для необхідних умов.

Таблиця 4.7 – Параметри рівняння дифузії для сорбційного вилучення ^{137}Cs цеолітом

Отримані параметри підставляємо до формули (4.12).

Використовуючи формулу (4.8) розраховуємо зміну концентрації іонів ^{90}Sr за часом в модельному розчині під час взаємодії з бентонітом ПБА-20.

Таблиця 4.8 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{137}Cs Na-модифікованим цеолітом

4.4. Перевірка адекватності математичної моделі

Перевірити адекватність математичної моделі можна знайшовши середньоквадратичне відхилення отриманих результатів.

Таблиця 4.9 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{90}Sr бентонітом ПБА-20

Таблиця 4.10 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{90}Sr Na-модифікованим цеолітом

Таблиця 4.11 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{137}Cs бентонітом ПБА-20

Таблиця 4.12 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{137}Cs Na- модифікованим цеолітом

4.5. Порівняння статистичних і детермінованих математичних моделей

Для визначення адекватності отриманих результатів

Таблиця 4.13 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{90}Sr бентонітом ПБА-20

Таблиця 4.14 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{90}Sr Na-модифікованим цеолітом

Таблиця 4.15 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{137}Cs бентонітом ПБА-20

Таблиця 4.16 – Результати моделювання сорбційного вилучення ^{137}Cs Na- модифікованим цеолітом

Таким чином усі отримані результати детермінованого математичного моделювання наведені в Табл.4.17. Точність отриманих результатів характеризує середньоквадратичне відхилення σ .

Таблиця 4.17 – Порівняння статистичних і детермінованих математичних моделей

Порівнюючи отримані результати можна припустити, що похибка є значною через недосконалість обраного для моделювання механізму, так як дифузія в пористих тілах може проходити по одному із трьох механізмів: звичайна, кнудсенівська і поверхнева дифузія. Або одразу по декількох із них.

4.6.Висновки по розділу 4.

Так як середньоквадратичне відхилення отриманих моделей відрізняється від середньоквадратичного відхилення статистичних моделей, то можна вважати, що в даному процесі можуть бути присутні інші механізмами взаємодії або одразу декілька з них. Порівняння статистичних і детермінованих математичних моделей зображені в Табл. 4.17.

5. РОЗРОБКА ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ПРОЕКТУВАННЯ ОБЛАДНАННЯ

5.1. Обґрунтування середовища програмування

Для розробки програмного забезпечення була обрана мова об'єктно-орієнтованого програмування Object Pascal, що більш відома як основна мова програмування середовища Delphi (нині Embarcadero Delphi), що входить до групи засобів розробки Embarcadero RAD Studio [15].

Embarcadero RAD Studio — це інтегроване середовище швидкої розробки програмного забезпечення виробництва компанії Embarcadero, яке працює під Microsoft Windows і підтримує розробку застосунків для операційних систем Microsoft Windows x86 та x64, Mac OS x86, Apple iOS та Android [16].

Уся розробка програмного забезпечення проводилася в Embarcadero RAD Studio Delphi 10.1 Berlin, що була впроваджена з квітня 2016. Тобто середовище розробки є досить сучасним [16].

Embarcadero RAD Studio 10.1 Berlin дозволяє:

- Створювати нативні застосунки для Windows, Mac і мобільних iOS та Android з використанням єдиної бази коду;
- Компілювати 64-бітні застосунки Windows;
- Зв'язувати будь-які контролі з іншими об'єктами або наборами даних за допомогою LiveBindings;
- Отримувати універсальний доступ до баз даних рівня підприємства за допомогою FireDAC;
- Модернізувати застосунки Windows використовуючи нові компоненти і стилі;
- Розширювати застосунки Windows за допомогою мобільних супутніх застосунків;
- Отримувати доступ до хмарних BaaS і REST сервісів.

Delphi – це інтегроване середовище розробки (IDE – Integrated Development Environment), яке використовується для створення й

підтримки додатків, які можуть працювати під будь-якою 32 розрядною операційною системою типу Windows. Delphi дає можливість створювати програми в стилі візуального конструювання, тобто користувач оформляє свою майбутню програму, і бачить результати своєї роботи ще до запуску самої програми. Це досить легке у вивченні середовище, і в той же час досить складне [17].

Delphi має користувальницький графічний інтерфейс, подібний Visual Basic й C++. Весь вихідний текст програми на Delphi пишеться мовою Object Pascal (об'єктний Паскаль), практично нічим не відрізняється від принципів, закладених в Turbo Pascal. Синтаксис, принцип модульності, процедури, функції все взято за основу [15].

Технологія роботи у середовищі Delphi базується на ідеях об'єктно-орієнтованого та візуального програмування. В основі об'єктно-орієнтованого програмування (ООП) лежить ідея об'єднання в одній структурі даних і дій, які виконуються над цими даними. В Object Pascal існує спеціальний тип, який містить поля, методи і властивості. Такий тип називається класом. Класи містять в собі як дані, так і дії над цими даними. Конкретною змінною певного класу є об'єкт. Прикладами об'єктів можуть бути елементи керування у вікні: кнопки, списки, текстові поля тощо. Структурною одиницею в Delphi є візуальний об'єкт із заданим набором властивостей і методів, який називається компонентом [15].

Компоненти мають певні властивості. Властивості можуть набувати значення з деякого заздалегідь фіксованого набору чи значення, надані користувачем. Користувач розв'язує різноманітні задачі шляхом добирання компонентів і надання потрібних значень їхнім властивостям [17].

Для опрацювання числових та інших даних, складають підпрограми-процедури. Такі процедури називають методами об'єктів [17].

Отже, суть візуального програмування полягає в конструюванні розв'язку поставленої задачі методом вставляння компонентів (візуальних заготовок) у форму, наданні значень їхнім властивостям і в застосуванні чи створенні методів, потрібних для розв'язування задачі [17].

5.2. Розробка алгоритму та програмна реалізація

В процесі розробки програмного забезпечення був розроблений алгоритм Рис. 5.1, який проводить розрахунок коефіцієнтів дифузії і потім проводить моделювання сорбційного вилучення радіонуклідів з РРР.

Спочатку (блок №1) задаються усі необхідні параметри для розрахунку: A , B – поправочні коефіцієнти; μ – динамічний коефіцієнт в'язкості; δ – коефіцієнт звивистості пор; $V_{mA,B}$ – мольний об'єм; $M_{A,B}$ – молекулярна маса; r – радіус пір; δ – пористість; T – температура.

Наступним кроком послідовно розраховується молекулярний коефіцієнт дифузії (блок №2), потім коефіцієнт кнудсенівської дифузії (блок №3) і ефективний коефіцієнт дифузії (блок №4). Потім відбувається виведення даних (блок №5).

Починається відлік часу а також відлік кількості ітерацій (блок №6). Розрахунок за формулою (4.8) (блок №7). Відбувається виведення даних в таблицю результатів (блок №8). Перевірка часу після 336 години процес припиняється (блок №9). У випадку невиконання умови відбувається зміна за часом та рахується кількість ітерацій (блок №10) і потім повторення розрахунків з блоку №7.

Якщо час дифузії добігає кінця тоді відбувається перехід до наступної умови (блок №11), в якій відбувається перевірка на новизну використовуваного сорбенту. Якщо сорбент новий тоді алгоритм розрахунку добігає кінця. В протилежному випадку відтворюються результати експерименту з відповідним сорбентом (блок №12, 13, 14). Потім відбувається порівняння отриманих результатів з

експериментальними даними за допомогою розрахунку середньоквадратичного відхилення.

Рисунок 5.1 – Алгоритм розрахунку програми

Даний алгоритм реалізований в програмі «Pure waste 2017», що написана на мові об'єктно-орієнтованого програмування Object Pascal в середовищі RAD Studio 10.1 Berlin.

5.2.1. Взаємодія між вікнами програми

Програма складається з семи діалогових вікон, які виконують різну функцію. Взаємодія між діалоговими вікнами показана на Рис. 5.2, тут вказані зв'язки між формами і можливості переходу між ними.

Рисунок 5.2 - Взаємодія між вікнами програми

де 1 – головне меню програми; 2 – вікно перегляду результатів експерименту; 3 – вікно індивідуального моделювання процесу; 4 – вікно для внесення даних про новий сорбент; 5 – вікно візуалізації результатів моделювання; 6 – довідка користувача; 7 – інформація про експеримент

Інтерфейс програми є доволі зручний. Користувач у будь-який момент може перейти в довільний розділ програми або повернутися до вікна головного меню. Якщо під час моделювання процесу або ознайомлення з експериментальними даними у користувача виникнуть питання щодо користування програмою, тоді з довільного вікна можливий перехід до перегляду інструкцій користування програмою.

5.2.2. Технічний опис програмного продукту

Програма «Pure waste 2017» складається з семи діалогових вікон за допомогою яких користувач може виконувати певні задачі.

Після запуску програми користувача зустрічає головне вікно Рис. 5.3, де він може обрати наступні необхідні опції:

1) «Результати експерименту» - відбувається виклик нового вікна де користувач може переглянути результати експерименту.

2) «Розрахувати коефіцієнти дифузії» - відбувається виклик нового вікна де проводиться розрахунок коефіцієнтів дифузії та швидкості вилучення іонів ^{137}Cs і ^{90}Sr з РРВ новими або вже відомими сорбентами.

3) «Про дослідження» - в даному вікні користувач може дізнатися інформацію про дослідження сорбційного вилучення радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr з РРВ бентонітом Черкаського родовища (ПБА-20) а також звичайними та модифікованими цеолітами Сокирницького родовища.

4) «Інструкція користувача» - в даному вікні користувачеві надається детальна інформація про користування програмою «Pure waste 2017».

Рисунок 5.3 – Головне вікно програми

При виборі пункту «Результати експерименту» на екрані впливає вікно Рис. 5.4, в якому існує два елементи ComboBox, від стану яких залежить вигляд даних в таблиці результатів і на графіку залежності концентрації від часу.

Складові елементу ComboBox1 (Радіонуклід):

- $(^{137})\text{Cs}$
- $(^{90})\text{Sr}$
- Всі радіонукліди

Складові елементу ComboBox2 (Сорбент):

- ПБА-20
- Цеоліт
- Цеоліт NaOH
- Цеоліт HCl
- Всі сорбенти

За замовчуванням стоять значення «Всі радіонукліди» і «Всі сорбенти».

При натисненні клавiші «Завантажити дані», в залежності від обраних значень ComboBox1 і ComboBox2, в таблицю завантажуються результати експерименту. В таблиці результатів можливе одночасне виведення всіх отриманих експериментальних даних, а саме степiнь вилучення ^{137}Cs і ^{90}Sr усіма видами сорбентів. Але для більшої зручності необхідно обрати лише один радіонуклід.

При натисненні клавiші «Будувати графік», в залежності від даних в таблиці, на графіку будуються кінетичні криві. Залежності концентрації від часу. Поруч з графіком показані значення кінцевої концентрації радіонукліду у модельному розчині в звичайному та відсотковому вигляді.

При натисненні клавiші «Очистка» дані видаляються з таблиці і побудований графік зникає, що дозволяє здійснити перегляд інших довільних даних.

При виборі в головному вікні програми опції «Розрахувати коефіцієнти дифузії» на екрані з'являється вікно Рис. 5.5, де користувач може провести моделювання процесу сорбційного вилучення стронцію або цезію як вже відомими сорбентами так і новими видами сорбентів. Для цього необхідно провести розрахунки за формулами, що наведені у вікні.

В першу чергу необхідно обрати необхідний радіонуклід і сорбент, за якими буде відбуватися моделювання. Зробити це можна за допомогою елементів ComboBox з відповідними позначеннями. Після цього в секцію «Параметри рівняння» будуть занесені значення всіх необхідних для розрахунку коефіцієнтів дифузії параметрів. При зміні сорбенту чи радіонукліду значення в даній секції автоматично змінюються.

Рисунок 5.4 – Результати експерименту

де 1 – елемент ComboBox, що дозволяє обрати необхідний сорбент або радіонуклід; 2 – таблиця результатів; 3 – графічна інтерпретація результатів; 4 – кнопка для завантаження даних; 5 – кнопка очистки

графічної і табличної області; 6 – Кнопка побудови графіка; 7 – Залишкові концентрації.

Рисунок 5.5 – Розрахунок швидкості обміну

де 1 – розрахункові формули; 2 – елемент ComboBox, що дозволяє обрати необхідний сорбент або радіонуклід; 3 – область параметрів рівняння; 4 – меню додаткових опцій; 5 – кнопка для переходу до результатів експерименту; 6 – кнопка розрахунку коефіцієнтів дифузії; 7 – значення коефіцієнтів дифузії; 8 – кнопка розрахунку швидкості вилучення; 9 – очистка форми для нових розрахунків; 10 – посилання на довідку.

В першу чергу необхідно обрати необхідний радіонуклід і сорбент, за якими буде відбуватися моделювання. Зробити це можна за допомогою елементів ComboBox з відповідними позначеннями. Після цього в секцію «Параметри рівняння» будуть занесені значення всіх необхідних для розрахунку коефіцієнтів дифузії параметрів. При зміні сорбенту чи радіонукліду значення в даній секції автоматично змінюються.

Для того щоб провести моделювання сорбційного вилучення радіонуклідів ^{137}Cs або ^{90}Sr іншим, новим сорбентом необхідно обрати в меню «Файл» пункт «Новий розрахунок» після чого користувач побачить нове вікно Рис. 5.6. В цьому діалоговому вікні користувач повинен вказати назву нового сорбенту а також наступні необхідні параметри: поправочний коефіцієнт, маса сорбенту, густина, молекулярна маса сорбенту, коефіцієнт звивистості. Коли усі необхідні параметри вказані, блокування кнопки «Завантажити данні» відміняється і користувач може завантажити всю вказану інформацію про новий сорбент в секцію «Параметри рівняння».

Для розрахунку коефіцієнтів необхідно натиснути відповідну кнопку, що під час завантаження форми виділена за замовчуванням. Після того, як коефіцієнти дифузії будуть отримані користувач може

перейти до моделювання процесу сорбційного вилучення обраного радіонукліду з РРВ обраним сорбентом.

Після натиснення кнопки «Розрахувати швидкість» на моніторі користувача з'явиться нове вікно Рис. 5.7. Це вікно відповідає за розрахунок швидкості вилучення радіонуклідів з розчину та візуалізацію отриманих результатів.

Рисунок 5.6 – Параметри нового сорбенту

де 1 – поле для введення назви нового сорбенту; 2 – параметри нового сорбенту; 3 – кнопка для розрахунку об'єму сорбенту; 4 – кнопка для завантаження даних в область параметрів рівняння.

У верхньому правому куті користувач бачить радіонуклід і сорбент за якими відбувається моделювання. Нижче показані отримані у попередньому вікні коефіцієнти дифузії.

При натисненні клавіші «Рахувати зміну концентрації» в таблиці справа починається розрахунок, що моделює процес вилучення необхідного радіонукліду з РВВ новим або вже відомим видом сорбенту.

Рисунок 5.7 – Моделювання сорбційного вилучення

де 1 – поле де вказані елементи, за якими проходить моделювання; 2 – таблиця результатів моделювання; 3 – значення коефіцієнтів дифузії; 4 – кнопка для завантаження даних; 5 – для побудови графіку; 6 – графічна інтерпретація результатів

При переході до 3 пункту головного меню на екрані користувача з'являється вікно, що зображене на Рис. 5.8 де він, гортаючи сторінки, має можливість дізнатися всю детальну інформацію про проведений експеримент.

При переході до 4 пункту головного меню на екрані користувача з'являється вікно, що зображене на Рис.5.9 де він, гортаючи сторінки інструкції, має можливість ознайомитися з принципом роботи програми та її основними функціями.

Рисунок 5.8 – Інформація про дослідження

Програмний код даного продукту не є складний і користувач, що знайомий з основами програмування і раніше мав досвід в об'єктно-орієнтованому програмуванні може легко вдосконалити або змінити програму. Програмний код показаний в Додатку Б.

Рисунок 5.9 – Інструкція користувача

5.3. Верифікація програмного забезпечення

За замовчуванням в програмі задане моделювання іонів ^{137}Cs вже відомим сорбентом ПБА-20. На відміну від моделювання за новими сорбентами, якщо обрати моделювання сорбційного вилучення радіонуклідів ^{90}Sr або ^{137}Cs вже відомими сорбентами, такими як бентоніт чи цеоліт, тоді у вікні Рис. 5.10, з'явиться дві додаткові таблиці Рис. 5.11. Користувач буде мати можливість порівняти результати моделювання з результатами експерименту а також оцінити точність моделювання сорбційного вилучення радіонуклідів ^{90}Sr або ^{137}Cs .

Рисунок 5.10 – Моделювання сорбційного вилучення

де 1 – поле де вказані елементи, за якими проходить моделювання; 2 – таблиця результатів моделювання; 3 – значення коефіцієнтів дифузії; 4 – кнопка для завантаження даних; 5 – для побудови графіку; 6 – графічна інтерпретація результатів; 7 – область порівняння з експериментальними даними; 8 – оцінка точності моделювання

Рисунок 5.11 – Моделювання сорбційного вилучення та порівняння результатів з експериментальними даними

5.4. Висновки до розділу 5.

В цьому розділі був створений і описаний програмний продукт, що моделює процес сорбційного вилучення радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs з РРВ цеолітами Сокирницького родовища та Na-модифікованим бентонітом Черкаського родовища. В даній програмі розраховуються коефіцієнти дифузії, концентрація ^{90}Sr і ^{137}Cs в РРВ, а також існує можливість

порівняння отриманих результатів та експериментальних даних безпосередньо в самій програмі.

Також існує можливість моделювати процес вилучення радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs з РРВ новим сорбентом.

ВИСНОВКИ

Під час написання дисертації були виконані наступні завдання

1. Проаналізовані проблеми очистки РРВ від радіонуклідів стронцію та цезію. Поставлена задача дослідження кінетики сорбції радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr українськими сорбентами, а саме, цеолітами Сокирницького родовища та його модифікованих формами і промислово-модифікованим натрієм бентонітом Черкаського родовища.

2. Проаналізовані данні отримані шляхом експерименту. Сорбційна рівновага ^{137}Cs і ^{90}Sr при поглинанні з модельного розчину РРВ всіма дослідженими зразками сорбентів встановлюється протягом чотирьох - семи діб. Промислова модифікація бентоніту натрієм лабораторна кислотна та лужна модифікація цеоліту значно підвищує ступінь сорбції ^{137}Cs і ^{90}Sr в порівнянні з їх природними аналогами. Встановлено, що найефективнішими в даних умовах сорбентами що до ^{90}Sr є промислово-модифікований натрієм бентоніт Черкаського родовища в той час як ^{137}Cs даний сорбент поглинає гірше ніж цеоліти. Сорбційне вилучення ^{137}Cs найкраще проходить на лужно-модифікованому цеоліті. На основі цих результатів були отримані статистичні моделі кінетики процесу, визначений вигляд емпіричної формули а також знайдені її коефіцієнти, побудовані графічні залежності зміни концентрації за часом, розраховане середнє квадратичне відхилення, що характеризує точність отриманих результатів.

3. Проведене математичне моделювання даного процесу. Були отримані детерміновані моделі, що описують даний процес, оцінена точність розрахунків за допомогою середньоквадратичне відхилення а також порівняння отриманих статистичних моделей з детермінованими.

Так як середньоквадратичне відхилення отриманих моделей відрізняється від середньоквадратичного відхилення статистичних моделей, то можна допустити, що в даному процесі можуть бути присутні інші механізмами взаємодії або одразу декілька з них.

4. Розроблений програмний продукт, результатом роботи якого є моделювання процесу сорбційного вилучення радіонуклідів стронцію та цезію при різних граничних умовах. В даній програмі розраховуються коефіцієнти дифузії, концентрація ^{90}Sr і ^{137}Cs з РРВ, а також існує можливість порівняння отриманих результатів та експериментальних даних безпосередньо в самій програмі. Також існує можливість моделювати процес вилучення радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs з РРВ новим сорбентом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Радіоактивні відходи АЕС і методи поводження з ними / А. А.Ключников, Е. М. Пазухин, Ю. М. Шигера, В. Ю. Шигера. – Чорнобиль: ИПБ АЕС НАН України, 2005. – 489 с.
2. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов.– М.: Энергоатомиздат, 1985.– 184 с.
3. Савин С. Л. Захист вод від радіоактивного забруднення / С. Л. Савин, Н. Н. Беляев, В. Д. Птренко. – Дніпропетровськ: Ліра, 2016. – 477 с.
4. Оценка влияния атомно-промышленного комплекса на подземные воды и смежные природные объекты – Сосновый Бор: С.-Петербургского университета, 2003. – 249 с.
5. Байдакова Е. В. Цеоліти як засіб очистки води від радіонуклідів : УДК 556.114.679 / Байдакова Е. В. – Брянск, 2004. – 6 с.
6. Пантелеев Ю. А. Аналітичні методи визначення компонентів рідких радіоактивних відходів / Ю. А. Пантелеев. // Аналітичні методи визначення компонентів РРВ. – С. 123 – 147.
7. Кононенко Л.В., Колябина И.Л., Маничев В.И., Коромысличенко Т.И. Кинетика сорбции цезия-137 и стронция-90 глинами // Мінералогічний журнал – 2010.– 32.– №3.– С.89-95.
8. Разработка национальной стратегии и концепции по обращению с радиоактивными отходами в Украине, включая стратегию обращения с радиоактивными отходами НАЭК «Энергоатом»: проект ТАСИС U4.03/04 // под общей редакцией В.М. Шестопалова. – К.: Вид-во «Промінь», 2008.– Т. –1.– 500 с. Т. –2.– 320 с.
9. Кірсанов Н.В. Генетичні типи і закономірності поширення родовищ бентонітів в СРСР / Н.В.
10. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976.– 781 с.
11. Никашина В. А. Про особливості іонного обміну і математичному моделюванні і розрахунку динамічних іонообмінних процесів на

природніх клиноптилолітах / В. А. Никашина. // 8. – 2008. – №2. – С. 227 – 240.

12. Методы определения микроэлементов в природных объектах.– М.: МГУ, 1968.– 400 с.

13. Брановицька С. В. Обчислювальна математика та програмування / С. В. Брановицька, Р. Б. Медведєв. – Київ: Політехніка, 2004. – 220 с.

14. Шервуд Т. Масопередача / Т. Шервуд, Р. Піфорд, Ч. Уилки. – Москва: Хімія, 1982. – 694 с.

15. Embarcadero Delphi [Електронний ресурс]. – 2017. – Режим доступу до ресурсу: 15.

[https://ru.wikipedia.org/wiki/Delphi_\(%D1%81%D1%80%D0%B5%D0%B4%D0%B0_%D1%80%D0%B0%D0%B7%D1%80%D0%B0%D0%B1%D0%BE%D1%82%D0%BA%D0%B8\)#Delphi_10.1_Berlin](https://ru.wikipedia.org/wiki/Delphi_(%D1%81%D1%80%D0%B5%D0%B4%D0%B0_%D1%80%D0%B0%D0%B7%D1%80%D0%B0%D0%B1%D0%BE%D1%82%D0%BA%D0%B8)#Delphi_10.1_Berlin).

16. Embarcadero RAD Studio [Електронний ресурс]. – 2017. – Режим доступу до ресурсу: https://uk.wikipedia.org/wiki/Embarcadero_RAD_Studio.

17. Основи роботи з сучасними інтегрованими програмними комплексами. Основи створення прикладного програмного забезпечення. Курс лекцій для студентів напряму підготовки 6.050202 – «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» [Електронний ресурс] / [уклад. Бендюг В.І., Комариста Б.М.]. – К: 2014. – 286 с.