

УДК 538.69:331.45

А.Ф. ЛАЗУТСЬКИЙ, канд. військ. наук (НЮАУ, Харків),

А.В. ПИСАРЄВ, канд. військ. наук (НЮАУ, Харків),

В.О. ТАБУНЕНКО, канд. техн. наук (академія Внутрішніх Військ МВС України, Харків)

ЩОДО ПИТАННЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ГЛИБИННОГО РАДІОАКТИВНОГО ЗАБРУДНЕННЯ

У статті розглянуто деякі аспекти визначення фізико-хімічних процесів глибинного радіоактивного забруднення. В результаті проведеного аналізу встановлено, що по мірі збільшення експозиції забруднення можлива іонообмінна адсорбція і в подальшому дифузія радіонуклідів, яка визначає глибинне забруднення та вимагає застосування відповідних способів дезактивації.

Some aspects of determination of physical and chemical processes of deep radiocontaminant are considered in the articles. As a result analysis it is set that as far as the increase of display of contamination adsorption is possible in future diffusion which determines deep contamination and requires application of the proper methods of decontamination.

Радіоактивні забруднення обумовлені тими фізико – хімічними процесами, які в подальшому визначають вибір способу дезактивації і ефективність обробки.

В залежності від умов закріплення радіоактивних (РА) речовин утворюються поверхневі і глибинні РА забруднення. Можливі об'ємні забруднення газового і рідинного середовища.

В умовах поверхневого забруднення радіонукліди (РН) знаходяться тільки на зовнішній частині поверхні різних об'єктів. Деякі аспекти фізико – хімічних процесів поверхневого РА забруднення розглянути авторами раніше [1]. В випадку глибинного забруднення РА речовини проникають в глибину матеріалу внаслідок дифузії (1, рис. 1), проникнення в пори і нерівності поверхні (2—5), а також проникнення в капілярно-пористі дисперсні системи і матеріали б (грунт, пісок, цегла й ін.).

Дифузією називають самочинне поширення речовин у виді іонів, молекул і колоїдних частинок з області більшої концентрації в область меншої концентрації. Для РН варто розрізняти в основному іонну і молекулярну дифузію.

Стосовно до процесу глибинного РА забруднення РН поширюються з області більшої концентрації, тобто з забрудненого поверхневого шару, в область меншої концентрації, що знаходиться в глибині матеріалу. Чисельно масу M РН, що дифундують, можна представити з урахуванням основного рівняння дифузії [2], яке у диференціальній формі має вигляд:

$$dM = -D \cdot S \cdot dc/dx \cdot d\tau \quad (1)$$

де D - коефіцієнт дифузії, S - площа, по якій поширюється дифузійний потік; dc/dx - градієнт концентрації; x - глибина проникнення РН у матеріал; τ - час процесу.

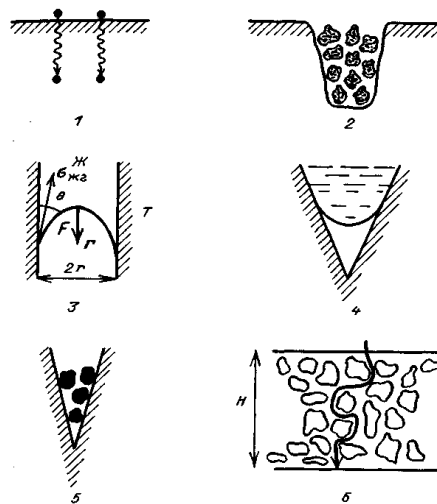


Рис. 1. Глибинні РА забруднення в результаті дифузії РН 1, потрапляння дрібних частинок у поглиблення поверхні 2, капілярного змочування 3, капілярної конденсації в порах 4, молекулярного заповнення пір 5, проникнення в глибину капілярно-пористого тіла 6

За умов стаціонарної дифузії, коли $dc/dx = const$, після інтегрування основне рівняння дифузії (1) прийме наступний вигляд:

$$M = -D \cdot S \cdot dc/dx \cdot \tau \quad (2)$$

Фактично процес дифузії в умовах РА забруднення значно складніше, ніж його стаціонарне протікання відповідно до рівняння (2). Проте, рівняння (2)

якісно, а коефіцієнт дифузії кількісно характеризує процес проникнення РА речовин у глибину матеріалу.

Коефіцієнт дифузії чисельно дорівнює швидкості переносу маси речовини, що дифундується; мова йде в даному випадку лише про чисельну рівність, тому що коефіцієнт дифузії має розмірність $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Найбільш інтенсивний процес дифузії газоподібних РН, коли коефіцієнт дифузії при температурі 20°C и нормальному тиску має значення порядку $10^{-4} \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. У рідинному середовищі коефіцієнт дифузії РН, що знаходяться в іонній і молекулярній формі, складає відповідно 10^{-8} і 10^{-9} , а у твердих тілах він ще менший $10^{-10} \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Коефіцієнт дифузії РН ^{137}Cs в полімерні матеріали на основі полівінілового спирту змінювався на два порядки від $6,14 \cdot 10^{-17}$ до $2,6 \cdot 10^{-15} \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в залежності від складу композиції і температури [3].

Дифузія РН походить із глибини на поверхню гарячих частинок паливного походження [4]. В наслідок взаємодії лужних реагентів ґрунтового розчину і РН спостерігається видалення їх з поверхні частинок і дифузія РН ^{90}Cr і ^{137}Cs на поверхню. РН, що надходять на поверхню знаходяться у водорозчинній формі.

Коефіцієнт дифузії РН на збіднену поверхню гарячих частинок радіусом 50 мкм для різних ґрунтів дорівнює:

Ґрунт	Дернова – слабопідзолиста глеювата	Дернова опідзолена супіщана	Торф'яна – болотна
Коефіцієнт дифузії РН, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ^{137}Cs ^{90}Cr	$1 \cdot 10^{-13}$ $1 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$ $8 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-13}$ $8 \cdot 10^{-11}$

Коефіцієнт дифузії РН дорівнює: ^{137}Cs $(0,1 \dots 6) \cdot 10^{-12} \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, для ^{90}Cr $(0,1 \dots 8) \cdot 10^{-11} \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Не випадково, тому час повного виходу РН ^{90}Cr із гарячих частинок паливного походження менше, ніж час виходу РН ^{137}Cs .

Отримані дані дозволили прогнозувати вивільнення РН стронцію і цирконію у водорозчинній формі з паливних частинок, а отже можливість їхнього включення в ґрунтовий розчин, а потім у геохімічні харчові ланцюжки [4].

Реальні тверді поверхні, що піддаються РА забрудненню, енергетично і геометрично неоднорідні [5]. Енергетична неоднорідність викликана неоднаковою питомою поверхневою енергією $\sigma_{\text{ТГ}}$ [1] у різних точках однієї і тієї ж поверхні, а геометрична – наявністю виступів, виїмок, тріщин, пір, сколів та інших вад поверхні.

Процес РА забруднення визначається розмірами виїмок шорсткуватої поверхні. У порівняльно великі пори і виїмки 2 (рис. 1) проникають відносно дрібні РА частинки й утримуються там за рахунок значної адгезії, що властива частинкам невеликих розмірів. Подібний процес мав місце при РА забрудненні в Чорнобилі, коли дрібні частинки графіту, а також паливного, конденсаційного й іншого походження забивали виїмки поверхні і створювали тим самим труднощі при їхньому видаленні в процесі дезактивації.

Шорсткість і нерівності поверхонь істотно змінюють умови змочування й адгезію рідини. Крайовий кут змочування Θ''' на шорсткуватій поверхні можна представити в такий спосіб [6]:

$$\cos \Theta''' = R_A \cdot \cos \Theta \quad (3)$$

де Θ''' , Θ — крайові кути однієї і тієї ж рідини на шорсткуватій і гладкій поверхнях; R_A — коефіцієнт, що показує збільшення поверхні поділу фаз на шорсткуватій поверхні в порівнянні з гладкою.

Рівняння (3) відображає рівноважний процес змочування; воно отримано експериментально Венцелем і обґрунтоване теоретично Б.В. Дерягіним і називається рівняння Венцеля - Дерягіна.

Коефіцієнт R_A завжди більше одиниці. Тоді для гідрофільних поверхонь, коли $0 \leq \Theta \leq 90^\circ$, одержимо:

$$\cos \Theta''' > \cos \Theta; \Theta''' < \Theta \quad (4)$$

Для гідрофобних поверхонь, коли $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, при негативному значенні $\cos \Theta$, відповідно з рівнянням (3) одержимо:

$$\cos \Theta''' < \cos \Theta; \Theta''' > \Theta \quad (5)$$

Умови (4) і (5) показують зміни крайового кута й умов змочування шорсткуватої поверхні. У випадку гідрофобної поверхні шорсткість погіршує змочування, знижує площу контакту РА рідини з поверхнею й адгезію взаємодію рідини; тим самим знижується РА забруднення.

Гідрофобізація шорсткуватої поверхні знижує адгезію рідких РА забруднень і тим самим рівень самого забруднення.

Виїмки, пори і тріщини на поверхні об'єкта можуть бути різного розміру. У залежності від цього процес РА забруднення рідиною і заповнення пір відбувається по-різному.

У порах, що мають незначні капілярні розміри, менш 1 мкм, проникнення рідких РА забруднень відбувається в результаті капілярного змочування 3 (рис. 1). Рідина попадає в пори під впливом сили F , яка сприяє проникненню її в глиб пір. Цю силу можна визначити за допомогою наступного рівняння:

$$F = 2 \cdot \sigma_{ЖГ} \cdot \cos \Theta / r \quad (6)$$

де Θ — крайовий кут; r — радіус пір; $\sigma_{ЖГ}$ — поверхневий натяг рідини на границі з повітряним середовищем.

Необхідною умовою виникнення сили F є не тільки незначний радіус пір, але і гарне змочування, що визначається відносно невеликим значенням крайового кута. Капілярне змочування характерне для глибинного забруднення бетону. Із суміші РН ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{134}Cs 90 % внеску в глибинне забруднення відбувається за рахунок капілярного змочування розчином РН ^{137}Cs .

У дрібних, так званих мезопорах, розміром 1,2 ... 4 нм проникнення РН із повітряного середовища відбувається в результаті капілярної конденсації. Якщо після конденсації утвориться рідина, що змочує поверхню пір, то в них виникає увігнутий меніск 4 (рис. 1) . Тиск насиченої пари над увігнутою поверхнею менше в порівнянні з плоскою. У зв'язку з цим у порах відбувається капілярна конденсація при тиску пару РН, значно менших у порівнянні з тиском пару над плоскою поверхнею.

Самі дрібні мікропори мають розмір менш 1,2 нм (5, рис. 1). У середині цих мікропор діє поле адсорбційних сил. Заповнення цих пір і утримання там РН визначається вже розмірами, а не поверхнею мікропор. У зв'язку з цим адсорбція Γ пропорційна об'єму мікропор V , тобто $\Gamma \sim V$ [5]. Подібні мікропори за своїми розмірами сумірні з молекулами адсорбата, а процес утримання РН відбувається в результаті об'ємного заповнення мікропор.

Радіоактивні забруднення за рахунок пір і проникнення РН у глибину матеріалу особливо характерні для РА частинок сажового і паливного походження аварійних викидів на АЕС, що зайвий раз свідчить про унікальності РА забруднень після Чорнобильської катастрофи.

Специфічний характер РА забруднень виникає у відношенні капілярно-пористих тіл 6 (рис. 1). За час τ рідкі РА забруднення можуть проникнути в такі тіла, як ґрунт, штукатурка, цегла і т.д. на глибину H . Швидкість такого проникнення дорівнює [6]:

$$v = \frac{H}{\tau} = \frac{r \cdot \sigma_{жг}}{2 \cdot H \cdot \eta} \cdot \cos \Theta \quad (7)$$

де r - радіус пір для капілярно-пористих тіл або порового простору для шару частинок η , $\sigma_{жг}$, Θ - в'язкість, поверхневий натяг і крайовий кут стосовно порошку або пір забруднюючого рідкого середовища.

За допомогою формули (7) можна розрахувати швидкість і час проникнення рідких РА забруднень у капілярно-пористі тіла, якщо процес проникнення не обтяжений іншими фізико-хімічними явищами.

По мірі збільшення експозиції забруднення можлива іонообмінна адсорбція і в подальшому дифузія РН, яка визначає глибинне забруднення, вимагає застосування відповідних способів дезактивації.

Список літератури: 1. Ковжого С. О., Писарєв А. В., Тузіков С. А., Молодцов В. А. Деякі аспекти фізико – хімічних процесів поверхневого забруднення. Materiały III Międzynarodowej naukowi - praktycznej konferencji "Wiadomości naukowej myśli - 2007". Тум 9. Rolnictwo. Ekologia. Chemia i chemiczne technologie. Radiacyjne bezpieczeństwo I społeczne – ekologiczne problemy. Przemysł. Nauka i studia. 2007. С. 29 – 33. 2. Зимон А.Д., Пикалов В.К. Дезактивация. - М.: ИздАТ, 1994. – 336 с. 3. Анисимов А.И., Осминин В. // Исследования по химии и техн. применению РА веществ. Л.: Изд. Лен. техн. ин-т, 1988. С. 94-98. 4. Долин В.В., Бондаренко Г.И., Соболевич Э.В. // ДАН УССР. 1990. Сер. Б. № 12. С. 6-10. 5. Зимон А.Д. Мир частиц – коллоидная химия для всех. М.: Наука, 1988. 6. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974.

Поступила в редколлегию 11.05.2009