

Kinetic Modelling of ^{137}Cs Sorption on Bentonite

D. Koliabina¹, S. Dmitrieva², I. Koliabina²

¹ Cybernetics of Chemical Technology Processes Department, Faculty of Chemical Technology, National Technical University of Ukraine, 37 Peremoha Ave., Kyiv, UKRAINE, E-mail: amimo@i.ua

² Institute of Environmental Geochemistry of NASU, 34a Palladin Ave., Kyiv-142, 03680, UKRAINE, E-mail: kolira2004@yandex.ru

The capability of components of the engineering barriers system to immobilize radioactive nuclides is, on the one hand, determined by sorption capacity of bentonite; on the other hand, it depends on the strength of radioactive nuclides retention and kinetic particularities of the sorption process. Therefore, the research aims at development of the kinetic model of cesium sorption on bentonite. The kinetic modelling of ^{137}Cs sorption was based on using bentonite from the second productive level of the Dashukivske deposit. The model assumes that cesium sorption on bentonite occurs by two mechanisms – exchange and non-exchange. The exchange sorption [3] means part of the total amount of absorbed cesium which is leached by 1M ammonium acetate solution. The non-exchange cesium sorption is assessed as difference between the total amount of absorbed Cs and part of ^{137}Cs absorbed by exchange mechanism. It is assumed that on every site type two opposite processes proceed – ion exchange/desorption on exchange sites and immobilization/remobilization on non-exchange ones.

The modelling results showed that ^{137}Cs exchange sorption (Fig.1, 2) takes place on four types of active sites. Rate of sorption for each site type exceeds that of desorption. The maximum sorption rate is observed for the first-type sites and minimum for the fourth one.

Non-exchange sorption occurs on three types of sites. Immobilization rate for each site type is higher than that of remobilization. The maximum sorption rate is characteristic of the first type of active sites, while the minimum one for the third one (the last).

Rate constants for ^{137}Cs exchange sorption are higher than those for non-exchange sorption. The highest values of rate constants were obtained for the first type of both exchange and non-exchange sites.

Translated by Polyglot Translation Bureau
<http://www.polyglot-lviv.com>

Моделювання кінетики процесу сорбції ^{137}Cs бентонітом

Д.О. Колябіна¹,
С.В. Дмитрієва², І.Л. Колябіна²

¹ Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів, Національний Університет “Київський Політехнічний Інститут”, УКРАЇНА, м. Київ, пр. Перемоги, 37, E-mail: amimo@i.ua

² Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, УКРАЇНА, МСП 03680, м. Київ-142, пр. Палладіна, 34а, E-mail: kolira2004@yandex.ru

В даній роботі наведено результати моделювання кінетики процесу сорбції ^{137}Cs бентонітом II-го продуктивного горизонту Дашуківського родовища. Обмінне поглинання ^{137}Cs має місце на чотирьох типах активних центрів. Необмінне поглинання протікає на трьох типах активних центрів. Константи швидкості обмінного поглинання ^{137}Cs вищі за константи швидкості необмінного поглинання. Найбільш високі значення констант отримані для першого типу як обмінних так і необмінних центрів

Ключові слова – радіоактивні відходи, кінетика поглинання, моделювання, система інженерних бар'єрів сховищ РАВ.

I. Вступ

Бентоніти, основним компонентом яких є монтморилоніт, є важливою сировиною для створення системи бар'єрів сховищ радіоактивних відходів (РАВ) різного типу. Зокрема, більшість проектів геологічних сховищ РАВ у різних країнах світу передбачає використання бентоніту для створення буферу та засипки. В проектах приповерхневих сховищ РАВ бентоніт є складовою захисних шарів сховищ. Здатність зазначених компонентів системи інженерних бар'єрів затримувати радіонукліди з одного боку визначається сорбційною місткістю бентоніту, з іншого – міцністю фіксації радіонуклідів та особливостями кінетики процесу поглинання. Метою даної роботи є розробка кінетичної моделі поглинання цезію бентонітом.

II. Методика дослідження та вихідні данні

Наявність на поверхні активних центрів декількох типів активних центрів, які відрізняються за механізмом поглинання є загально відомим фактом [1, 2 та ін.]. Зокрема, в роботі [3] наведені результати експериментального дослідження обмінного та необмінного поглинання ^{137}Cs глинами різного походження. Під обмінною формою в зазначеній роботі розуміється частина загального поглинутого Cs, яка вилучується 1М розчином ацетату амонію. Частка необмінно поглинутого Cs оцінена як різниця загально поглинутого та обмінно поглинутого ^{137}Cs . В даній роботі моделювання кінетики поглинання ^{137}Cs виконано на прикладі бентоніту Дашуківського родовища, II-го продуктивного горизонту [3].

Модель припускає, що на кожному типі центрів протікають два протилежно спрямовані процеси: іонний обмін/десорбція на обмінних центрах, та фіксація/ремобілізація на необмінних.

Позначимо E_1 – обмінні центри 1-го, E_2 – обмінні центри 2-го, E_3 – обмінні центри 3-го та E_4 – обмінні центри 4-го типів.

Відносно обмінних форм ^{137}Cs система кінетичних рівнянь має вигляд:

$$\frac{d[\text{Cs}E_1]}{dt} = k_1^E [\text{Cs}][E_1] - k_2^E [\text{Cs}E_1]$$

$$\frac{d[\text{Cs}E_2]}{dt} = k_3^E [\text{Cs}][E_2] - k_4^E [\text{Cs}E_2]$$

$$\frac{d[\text{Cs}E_3]}{dt} = k_5^E [\text{Cs}][E_3] - k_6^E [\text{Cs}E_3]$$

$$\frac{d[\text{Cs}E_4]}{dt} = k_7^E [\text{Cs}][E_4]$$

$$[\text{Cs}E] = [\text{Cs}E_1] + [\text{Cs}E_2] + [\text{Cs}E_3] + [\text{Cs}E_4]$$

де $[\text{Cs}E]$ – загальна концентрація обмінного поглинутого Cs моль/г; $[\text{Cs}E_1], [\text{Cs}E_2], [\text{Cs}E_3], [\text{Cs}E_4]$ – концентрація обмінно поглинутого Cs на центрах 1-го, 2-го, 3-го та 4-го типів центрів відповідно, моль/г; $k_1^E, k_2^E, k_3^E, k_4^E, k_5^E, k_6^E, k_7^E$ – константи швидкостей відповідних реакцій, моль/(г*доба) $^{-1}$; $[\text{Cs}]$ – концентрація Cs в розчині, моль/л.

Позначимо X_1 – необмінні центри 1-го, X_2 – необмінні центри 2-го, X_3 – необмінні центри 3-го типів.

Відносно необмінних форм ^{137}Cs система кінетичних рівнянь має вигляд:

$$\frac{d[\text{Cs}X_1]}{dt} = k_1^X [\text{Cs}][X_1] - k_2^X [\text{Cs}X_1]$$

$$\frac{d[\text{Cs}X_2]}{dt} = k_3^X [\text{Cs}][X_2] - k_4^X [\text{Cs}X_2]$$

$$\frac{d[\text{Cs}X_3]}{dt} = k_5^X [\text{Cs}][X_3]$$

$$[\text{Cs}X] = [\text{Cs}X_1] + [\text{Cs}X_2] + [\text{Cs}X_3]$$

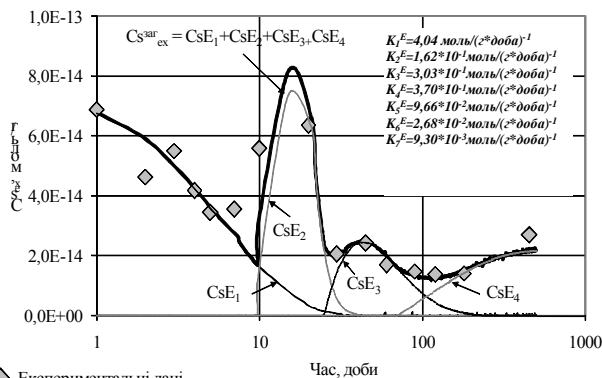
де $[\text{Cs}X]$ – загальна концентрація необмінного поглинутого Cs моль/г; $[\text{Cs}X_1], [\text{Cs}X_2], [\text{Cs}X_3]$ – концентрація Cs, поглинутого на центрах 1-го, 2-го та 3-го типів центрів відповідно, моль/г; $k_1^X, k_2^X, k_3^X, k_4^X, k_5^X$ – константи швидкостей відповідних реакцій, моль/(г*доба) $^{-1}$; $[\text{Cs}]$ – концентрація Cs в розчині, моль/л.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати моделювання показали, що (рис. 1, рис. 2) обмінне поглинання ^{137}Cs має місце на чотирьох типах активних центрів. Швидкість сорбції для кожного типу центрів вища ніж швидкість десорбції. Максимальна швидкість поглинання характерна для першого типу активних центрів. Мінімальна – для останнього, четвертого.

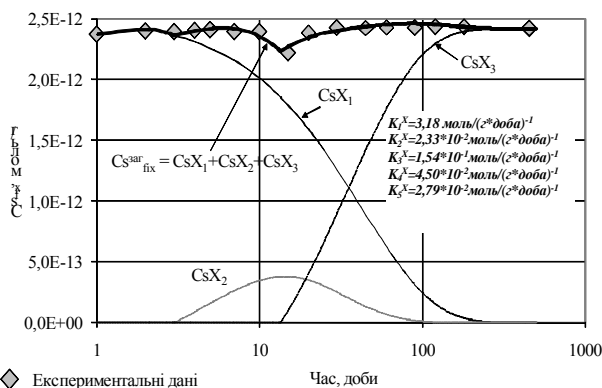
Необмінне поглинання протікає на трьох типах активних центрів. Швидкість фіксації для кожного

типу центрів вища ніж швидкість ремобілізації. Максимальна швидкість поглинання характерна для першого типу активних центрів. Мінімальна – для останнього, третього.



◆ Експериментальні дані

Рис. 1. Кінетика обмінного поглинання ^{137}Cs бентонітом



◆ Експериментальні дані

Рис. 2. Кінетика необмінного поглинання ^{137}Cs бентонітом

Висновок

Обмінне поглинання ^{137}Cs має місце на чотирьох типах активних центрів. Необмінне поглинання протікає на трьох типах активних центрів. Константи швидкості обмінного поглинання ^{137}Cs вищі за константи швидкості необмінного поглинання. Найбільш високі значення констант отримані для першого типу як обмінних так і необмінних центрів.

Література

- [1] Onodera Y., Iwasaki T., Ebina T., Hayashi H., Torii K., Chatterjee A., Mimura H. Effect of layer charge on fixation of cesium ions in smectites // Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 35, N 1-3, pp. 131-140
- [2] Poinsot C., Baeyens B., Bradbury M.H. Experimental studies of Cs, Sr, U and Ue sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption. Technical Report PSI Bericht Nr 99-06, Villigen, Nagra NTB 99-04, Wetingen, Switzerland, 1999, p.66
- [3] Кононенко Л.В., Колябина И.Л., Маничев В.И., Коромысличенко Т.И. Кинетика сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr глинами // Минералогический журнал, 2010, т.32, №3, стр. 89-95.