

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС РЕАКЦІЙНО-ЕЛЕКТРОДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ ІОНІВ, ЕЛЕКТРОНІВ, МОЛЕКУЛ ВОДИ У СИСТЕМІ “ВОДНИЙ РОЗЧИН-ЛПВМ”

П. А. Глушак, О. С. Захар'яш*, С. М. Мохняк*, Є. М. Сов'як, М. В. Токарчук

Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів

**Національний університет “Львівська політехніка”, Львів*

Отримано систему рівнянь переносу для іонів, електронів та молекул, що враховує електромагнітні, поляризаційні та механічні властивості системи “водний розчин - ЛПВМ”. Ця система рівнянь може бути основою прогнозу моделі для математичного моделювання комплексу фізико-хімічних процесів, у тому числі процесів вилуговування з урахуванням явищ радіаційного дефектоутворення та пороутворення в ЛПВМ.

Недавно опубліковані результати експериментальних досліджень емісії електронів із поверхні лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) [1] указують на наявність дуже сильної кореляції між електронними та іонними потоками, а також полями, що створюються ними в процесах α , β , γ -самоопромінення у приповерхній області. Експериментально було встановлено, що основний внесок в емісійний струм з поверхні ЛПВМ становлять високоенергетичні електрони β -спектра ізотопів ^{90}Sr (середня енергія спектра 196 кеВ) зі своїм дочірнім продуктом розпаду ^{90}Y (середня енергія спектра близько 900 кеВ) і ^{137}Cs (середня енергія спектра 178 кеВ). Тобто низькоенергетичні електрони практично не залишають поверхню ЛПВМ і тому беруть участь у всіх процесах, що відбуваються під поверхнею ЛПВМ. Як наслідок цього, при взаємодії ЛПВМ із атмосферою виявлено важливу особливість: існування несамостійного газового розряду, що забезпечує струм у повітрі (у 400 разів більший, ніж у вакуумі) за рахунок електронів або позитивних іонів залежно від анодного потенціалу. Очевидно, що в пористому просторі ЛПВМ також існують високоенергетичні електрони, що зумовлюють у присутності газової компоненти несамостійний розряд у порах. Цей процес супроводжується виділенням електромагнітної енергії, а також прискорених заряджених частинок, які здатні бомбардувати поверхню пор. Згадані процеси стають причиною руйнування пористої структури ЛПВМ. Одночасно руйнування буде виникати й унаслідок α , β , γ -самоопромінення. У [1] проведено якісний аналіз електромагнітної природи процесів, що пов'язані з α , β , γ -самоопроміненням у підповерхневій області ЛПВМ. Відповідно до запропонованої авторами [1] моделі під поверхнею існує деякий потенційний бар'єр, що перешкоджає низькоенергетичним електронам виходити за межі поверхні ЛПВМ. Активність α -випромінювачів (ізопів плутонію, америцію) у підповерхневій області ЛПВМ є такою, що крім утворення радіаційно-розупорядкованих областей за рахунок ядер віддачі та α -частинок забезпечує появу помітного числа електронних іонізацій. При цьому, як вважається в [1], профіль розподілу електричного заряду під поверхнею ЛПВМ буде смугастим: під поверхнею утворюється надлишок низькоенергетичних електронів, в основному за рахунок наявності α -частинок. Одночасно на глибині λ (0,1 - 0,2 мм) утворюється нестача електронів, оскільки β -електрони повністю виходять з об'єму ЛПВМ. Таким чином, у приповерхневому шарі ЛПВМ є потік електронів провідності, напрямлений у середину об'єму ЛПВМ до глибини λ (0,1 - 0,2 мм). Очевидно, взаємодія цих потоків електронів з іонами та атомами ЛПВМ може бути описана в рамках електрон-фононної моделі. Низькоенергетичні електрони під поверхнею ЛПВМ і високоенергетичні β -електрони, які залишають цю область, зумовлюють виникнення градієнтів електричних полів, які у відповідності до рівнянь Максвелла будуть впливати на ті ж електрони, а також на іон-атомну підсистему ЛПВМ.

Для розрахунково-теоретичних оцінок приповерхневих процесів вилуговування при взаємодії водних розчинів з поверхнею і пористим простором ЛПВМ важливо окреслити

сукупність параметрів, які можна визначити дослідним шляхом. Одним із цікавих загально-прийнятих підходів теоретичних оцінок у випадках взаємодії електролітів з електропровідними системами є вимірювання електрохімічного імпедансу [2]. Важливо розглянути можливість використання методів електрохімічного імпедансу для дослідження електрохімічних реакцій, процесів дифузії, адсорбції в приповерхневій області у процесах вилуговування ЛПВМ. Експериментально одержані значення електрохімічного імпедансу можуть бути враховані у реакційно-дифузійних рівняннях при аналізі процесів взаємодифузії іонів, молекул та їх адсорбції. Методи електрохімічного імпедансу використовувались раніше в деяких дослідженнях процесів корозії металів при взаємодії з високоактивними водними розчинами [3]. Суть методу базується на зв'язку частотно залежних електричних струмів $I(\omega)$, напруг $U(\omega)$ на електродах і опором $R(i\omega)$. Роль одного з електродів у нашому випадку може відігравати поверхня ЛПВМ, заряджена негативно. Існують добре апробовані моделі, що визначають зв'язок $R(i\omega)$ з кінетичними та структурними характеристиками, важливими для розуміння процесів. Зокрема, для опису реакційно-дифузійних процесів у приповерхневій області товщиною d межі розділу "водний розчин – ЛПВМ" може використовуватися дифузійний імпеданс Ватбурга [2]

$$R_{BW}(i\omega) = R_{ct} k_f (i\omega D_0)^{-1/2} \operatorname{th}(i\omega \delta^2 / D_0)^{1/2}. \quad (1)$$

Для опису перебігу процесів, що виникають на межі розділу "водний розчин – ЛПВМ", які визначають характер окислювально-відновних реакцій, провідність електроліту та ємність C подвійного шару, дифузійних та адсорбційних процесів, і взаємно корелюють між собою, зручно використовувати драбинкову модель (ladder model) [2]:

$$R_{Ladd}(i\omega) = R + \frac{1}{i\omega C + \frac{1}{R + \frac{1}{i\omega C + \dots}}}. \quad (2)$$

Параметри цих моделей далі необхідно зв'язати з термодинамічними, кінетичними та гідродинамічними параметрами за допомогою методів нерівноважної термодинаміки [4]. Для якісного опису механізмів вилуговування радіонуклідів з ЛПВМ у водні розчини можна використовувати макроскопічну модель, в якій процеси розглядаються за трьома етапами: дифузія іона i -го радіонукліда з об'єму ЛПВМ до поверхні, що описується рівнянням:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i = D_i \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_i, \quad (3)$$

де $C_i(z;t)$ – об'ємна концентрація радіонукліда в ЛПВМ; D_i – коефіцієнт ефективної дифузії i -го радіонукліда в ЛПВМ; вихід іона з поверхневого об'ємного шару на поверхню ЛПВМ, при цьому поверхнева концентрація $n_i(t)$ може бути представлена у вигляді $n_i(t) = H C_i(z=0;t)$, де H – деякий функціонал; перехід іона i -го радіонукліда з поверхні ЛПВМ за одиницю часу – швидкість вилуговування i -го радіонукліда:

$$R_i(t) = \frac{m}{A_{0i}} [K_p^i n_i(t) - K_d \tilde{C}_i(t)], \quad (4)$$

де m – маса зразка; A_{0i} – початкова радіоактивність зразка; K_p^i – швидкість розчинення сполук i -го радіонукліда у воді; K_d – константа розподілу i -го радіонукліда між водою і ЛПВМ; $\tilde{C}_i(t)$ – концентрація i -го радіонукліда в контакті з водою. Перший доданок у цій формулі описує швидкість розчинення сполук радіонуклідів у воді. Другий доданок показує, що швидкість вилуговування зменшується при збільшенні вмісту солі в контактній воді.

Зміну поверхневої концентрації $n_i(t)$ можна описати рівнянням реакційно-дифузійних процесів

$$\frac{dn_i}{dt} = -K_p^i n_i + \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial Z} \right)_{Z=0} - \lambda_i n_i \quad (5)$$

з початковими умовами $n_i(0) = n_{0i}$, λ_i - стала розпаду радіонукліда, n_{0i} - початкова концентрація радіонуклідів на поверхні ЛПВМ. Оцінка товщини поверхневого шару ЛПВМ, на якій може суттєвим чином проявитися градієнт концентрації за час, співмірний із часом життя продуктів поділу за формулою $\Delta Z \sim \sqrt{D_i t}$, дає значення $\approx 10^{-6}$ м, що є набагато меншою за геометричні розміри ЛПВМ. У цьому випадку дифузію в тонкому поверхневому шарі ЛПВМ можна моделювати одномірною дифузією іонів з поверхні розділу "водний розчин - ЛПВМ". У випадку дифузійного механізму вилуговування величину $R_i(t)$ можна означити співвідношенням

$$R_i(t) = e^{-\lambda_i t} \left(K_p^i n_{0i} e^{-K_p^i t} + \frac{C_{0i} \sqrt{D_i}}{\sqrt{\pi t}} \right). \quad (6)$$

У зв'язку з тим, що реально в об'єкті "Укриття" ЛПВМ постійно взаємодіють з водними розчинами, що протікають через них, важливо оцінити зміну концентрації радіонуклідів $\tilde{n}_i(t)$ від надходження з ЛПВМ у розчин шляхом вилуговування і зменшення її за рахунок виносу водопотоками в об'єкті:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{n}_i(t) &= \frac{S}{V} R_i(t) - \left(\lambda_i + \frac{q}{V} \right) \tilde{n}_i(t), \\ \tilde{n}_i &= 0, \end{aligned} \quad (7)$$

де S - ефективна поверхня вилуговування ЛПВМ; V - об'єм води, що контактує з ЛПВМ; q - швидкість водопотоку через ЛПВМ. Розв'язок цього рівняння має такий вигляд:

$$\tilde{n}_i(t) = \frac{S}{V} e^{-\left(\lambda_i + \frac{q}{V}\right)t} \left[\frac{n_{0i} K_p^i}{\frac{q}{V} - K_p^i} e^{-\left(K_p^i - \frac{q}{V}\right)t} + \frac{2C_{0i} \sqrt{D_i t}}{\sqrt{\pi}} {}_1F_1\left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{q}{V}; t\right) \right]. \quad (8)$$

де ${}_1F_1\left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{q}{V}; t\right)$ - вироджена гіпергеометрична функція Куммера. Вираз (8) може бути корисним з точки зору прогнозування процесів вилуговування ЛПВМ водопотоками у випадках, коли може бути виміряна величина q , а параметри K_p^i , K_d і D_i можуть бути визначені методами електрохімічного імпедансу [2]. Розглянута вище модель, що описується рівняннями (3) - (8), є макроскопічною і відповідно не описує електрон-іонні та молекулярні реакційно-дифузійні процеси в явищах гідролізу, радіолізу в адсорбційних і десорбційних процесах на межі розділу "водний розчин радіоактивних елементів - пористі ЛПВМ". Саме у цих процесах, опис яких не знайшов відображення в рамках розглянутої моделі, розкривається фізичний зміст явищ руйнування поверхні ЛПВМ та утворення на ній ядерного пилу. Тому наступним важливим завданням є опис процесів переносу частинок водного розчину в пористому просторі ЛПВМ. Електролітична провідність і дифузія іонів в порах може бути представлена виразом:

$$\sigma^E = \phi^{3/2} \sigma, \quad D^E = \phi^{3/2} D,$$

де ϕ - пористість ЛПВМ. Зміна концентрації іонів в пористому просторі ЛПВМ може бути описана в рамках узагальненої дифузійної моделі. Ця зміна визначається рушійною силою, якою є різниця потенціалів Φ_E електроліту і Φ_s ЛПВМ $U = \Phi_s - \Phi_E$, а також градієнтами концентрацій:

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C} = D \nabla^2 \tilde{C} + \frac{(1-t^+)}{F} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_E - K_{ad} \tilde{C} \Theta + K_d \tilde{C} \Theta - \lambda \tilde{C}, \quad (9)$$

$$\vec{j}_E = -\sigma \vec{\nabla} \Phi_E + \frac{\sigma R_B T}{F} (1-t^+) \frac{1}{\tilde{C}} \vec{\nabla} \tilde{C}, \quad (10)$$

де \vec{j}_E - електричний струм аніонів (Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , PuO_2^{2+}) розчину; \tilde{C} - концентрація іонів; t^+ - число переносу іонів; D - їх коефіцієнт дифузії; R_B - газова стала; F - число Фарадея; K_{ad} - константа адсорбції іонів на поверхні пор ЛПВМ; K_d - константа десорбції іонів з поверхні пор ЛПВМ. У ЛПВМ зміна густини заповнення Θ іонами радіонуклідів розчину може бути описана рівнянням

$$\frac{\partial}{\partial t} \Theta = D_s \vec{\nabla} \cdot \left[\left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln \Theta} \right) \vec{\nabla} \Theta \right] + K_{ad} \tilde{C} \Theta - K_d \tilde{C} \Theta - \lambda \Theta, \quad (11)$$

де D_s - коефіцієнт дифузії іонів у ЛПВМ; γ - коефіцієнт активності іонів. При цьому потенціал Φ_s ЛПВМ та електричний струм однозначно виражаються формулою

$$\vec{j}_s = -\sigma_s \vec{\nabla} \cdot \Phi_s, \quad (12)$$

де σ_s - електрична провідність пористої матриці ЛПВМ.

Для більш детального опису реакційно-електродифузійних явищ у системі “водний розчин радіоактивних елементів – пористі ЛПВМ” з метою отримання даних для більш глибокого розуміння цих складних процесів ми використали метод нерівноважного статистичного оператора [4]. У результаті було отримано узагальнені реакційно-електродифузійні рівняння переносу для іонів, електронів і молекул води та продуктів радіолізу, узгоджені з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних процесів:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}_l(\vec{r}, t) = 0,$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}_l(\vec{r}, t) = \sum_{a=1}^N Z_a e n_a^l(\vec{r}, t) + e n_e^l(\vec{r}, t) + \sum_f \vec{d}_f \cdot \vec{\nabla} n_f^l(\vec{r}, t) + e n_\beta^l(\vec{r}, t),$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_l(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_l(\vec{r}, t), \quad (13)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_l(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}_l(\vec{r}, t) + \vec{j}_i^l(\vec{r}, t) + \vec{j}_d^l(\vec{r}, t) + \vec{j}_e^l(\vec{r}, t) + \vec{j}_\beta^l(\vec{r}, t),$$

де $\vec{B}_l(\vec{r}, t)$, $\vec{E}_l(\vec{r}, t)$, $\vec{D}_l(\vec{r}, t)$, $\vec{H}_l(\vec{r}, t)$ - напруженості, електричне зміщення та індукції електричного та магнітного полів водного розчину відповідно, що утворюються іонами з густиною $n_a^l(\vec{r}, t)$ сорту a ; електронами - $n_e^l(\vec{r}, t)$, які утворюються внаслідок радіолізу водного розчину β -електронами, випроміненими поверхнею ЛПВМ із густиною $n_\beta^l(\vec{r}, t)$ у розчин, і молекулами води; продуктами радіолізу H_2O_2 , HO_2 з густиною $n_f^l(\vec{r}, t)$ сорту f і

дипольним моментом \vec{d}_f ; Z_a - валентність іонів сорту a ; $\vec{j}_i^l(\vec{r}, t)$, $\vec{j}_e^l(\vec{r}, t)$, $\vec{j}_\beta^l(\vec{r}, t)$, $\vec{j}_d^l(\vec{r}, t)$ - відповідні середні потоки зарядів іонів, низькоенергетичних і β -електронів, а також дипольного моменту поляризованих молекул, вирази для яких отримано методом нерівноважного статистичного оператора. Для іонів у наближенні постійних коефіцієнтів переносу вони мають таку структуру:

$$\begin{aligned} \vec{j}_i^l(\vec{r}, t) = & \sum_a Z_a e \left[- \sum_\xi D_{aa}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_a^\xi(\vec{r}, t) - \sum_\xi \sum_b D_{ab}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - \right. \\ & - \sum_f D_{af} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \sum_\xi D_{ab}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) + \sum_\xi D_{a\beta}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + \\ & \left. + n_a^l(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t) \right] + \sum_{ab} \sigma_{ab} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_{af} \frac{1}{m_f} \vec{\sigma}_{af} \cdot \vec{\nabla} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \\ & + \sum_a \sigma_{ae} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_a \sigma_{a\beta} \vec{E}_l(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (14)$$

де індекс ξ приймає значення l - водний розчин, s - ЛПВМ. Іонний потік зарядів задовільняє закон збереження

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i(\vec{r}, t),$$

де $\rho_i(\vec{r}, t) = \sum_a Z_a e n_a(\vec{r}, t)$ - повна густина заряду іонів, $\sigma_{ab} = Z_a e D_{ab} Z_b e$ - парціальна електропровідність іонів сорту a і b ; D_{ab} - коефіцієнт взаємної дифузії; $\vec{\sigma}_{af} = Z_a e D_{af} \vec{d}_f$ - парціальна електропровідність іонів сорту a і молекул сорту f ; D_{af} - коефіцієнти взаємної дифузії іонів і молекул; $\vec{v}_l(\vec{r}, t)$ - усереднена швидкість частинок електроліту. Потік для молекул розчинника має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \vec{j}_d^l(\vec{r}, t) = & \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{d}_f \cdot \vec{\nabla} \left[- D_{ff} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \right. \\ & - \sum_\xi \sum_b D_{fb}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - \sum_\xi D_{fe}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) - \sum_\xi D_{f\beta}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + \\ & \left. + n_f^l(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t) \right] + \sum_{bf} \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_{fb} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_{ff} \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{m_f} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \\ & + \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_{fe} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_{f\beta} \vec{E}_l(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (15)$$

де $\vec{\sigma}_{ff} = \vec{d}_f D_{ff} \vec{d}_f$ - провідність дипольних частинок розчинника; D_{ff} - коефіцієнт дифузії молекул. Вираз для електричного потоку електронів має структуру, аналогічну до виразу для потоку іонів

$$\begin{aligned} \vec{j}_e^l(\vec{r}, t) = & -e \sum_\xi \sum_b D_{eb}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - e \sum_f D_{ef} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - e \sum_\xi D_{ee}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) - \\ & - e \sum_\xi D_{e\beta}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + e n_e^l(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t) + \\ & + \sum_b \sigma_{eb} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\sigma}_{ef} \cdot \vec{\nabla} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sigma_{ee}^l \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{e\beta}^l \vec{E}_s(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (16)$$

де σ_{ee}^l $\sigma_{e\beta}^l$ - електропровідність електронів і β -електронів в електроліті. Потік високоенергетичних β -електронів має таку ж структуру, що й $\vec{j}_e^l(\vec{r}, t)$, при цьому формально необхідно замінити індекс e на β . Однак, ураховуючи, що β -електрони несуть значну енергію, то кореляції їх з молекулами розчину будуть незначними в порівнянні з динамічними кореляціями з електронами та іонами як у розчині, так і в ЛПВМ. Тому для $\vec{j}_\beta^l(\vec{r}, t)$ можна записати вираз:

$$\begin{aligned} \vec{j}_\beta^l(\vec{r}, t) = & -e \sum_{\xi} \sum_b D_{\beta b}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - e \sum_{\xi} D_{\beta e}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) - \\ & - e \sum_{\xi} D_{\beta\beta}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + \\ & + en_e^l(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t) + \sum_b \sigma_{\beta b} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sigma_{\beta e}^l \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{\beta\beta}^l \vec{E}_s(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (17)$$

$\vec{j}_e^l(\vec{r}, t)$, $\vec{j}_\beta^l(\vec{r}, t)$ так само як і потоки електронів задовільняють закони збереження заряду.

Аналогічна система рівнянь для усереднених електромагнітних полів і потоків отримується для підсистеми „ЛПВМ”:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{B}_s(\vec{r}, t) &= 0, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{D}_s(\vec{r}, t) &= \sum_{a=1}^N Z_a en_a^s(\vec{r}, t) + en_e^s(\vec{r}, t) + en_\beta^s(\vec{r}, t), \\ \vec{\nabla} \times \vec{E}_s(\vec{r}, t) &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_s(\vec{r}, t), \\ \vec{\nabla} \times \vec{H}_s(\vec{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}_s(\vec{r}, t) + \vec{j}_i^s(\vec{r}, t) + \vec{j}_e^s(\vec{r}, t) + \vec{j}_\beta^s(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (18)$$

де потоки електронів та іонів в ЛПВМ мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \vec{j}_i^s(\vec{r}, t) = & \sum_a Z_a e \left[-\sum_{\xi} D^{s\xi}{}_{aa} \vec{\nabla} \cdot n_a^\xi(\vec{r}, t) - \sum_{\xi} \sum_b D^{s\xi}{}_{ab} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - \right. \\ & - \sum_f D^{sl}{}_{af} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \sum_{\xi} D^{s\xi}{}_{ae} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) - \sum_{\xi} D^{s\xi}{}_{a\beta} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + \\ & \left. + n_a^s(\vec{r}, t) \vec{v}_s(\vec{r}, t) \right] + \sum_{ab} \sigma_{ab} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sum_a \sigma_{ae} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sum_a \sigma_{a\beta} \vec{E}_s(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}_e^s(\vec{r}, t) = & -e \sum_{\xi} \sum_b D^{s\xi}{}_{eb} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - e \sum_f D_{ef} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \\ & - e \sum_{\xi} D^{s\xi}{}_{ee} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) - e \sum_{\xi} D^{s\xi}{}_{e\beta} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + \\ & + en_e^s(\vec{r}, t) \vec{v}_s(\vec{r}, t) + \sum_b \sigma_{eb} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{ee}^s \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{e\beta}^s \vec{E}_s(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}_\beta^s(\vec{r}, t) = & -e \sum_{\xi} \sum_b D^{s\xi}{}_{\beta b} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - e \sum_{\xi} D^{s\xi}{}_{\beta e} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) - \\ & - e \sum_{\xi} D^{s\xi}{}_{\beta\beta} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + \\ & + en_\beta^s(\vec{r}, t) \vec{v}_s(\vec{r}, t) + \sum_b \sigma_{\beta b} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sigma_{\beta e}^s \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{\beta\beta}^s \vec{E}_s(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (21)$$

У наведених рівняннях не враховується потік молекул води і продуктів радіолізу. Таке спрощення є допустимим у випадку поліхромних ЛПВМ, які на відміну від чорних і коричневих ЛПВМ не мають молекулярно ситових властивостей щодо молекул води. Пористий простір чорних і коричневих ЛПВМ може бути заповнений частинками водного розчину, такими як молекули води, продукти радіолізу, що виникли внаслідок α , β , γ -самоопромінення. У цьому випадку систему рівнянь (13) - (21) необхідно доповнити густинами та потоками молекул розчину у пористому просторі відповідних ЛПВМ:

$$\begin{aligned} \vec{j}^s_d(\vec{r}, t) = & \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{d}_f \cdot \nabla [-\tilde{D}_{ff} \nabla \cdot n^s_f(\vec{r}, t) - \\ & - \sum_{\xi} \sum_b \tilde{D}^{l\xi}_{fb} \nabla \cdot n^{\xi}_b(\vec{r}, t) - \sum_{\xi} \tilde{D}^{l\xi}_{fe} \nabla \cdot n^{\xi}_e(\vec{r}, t) - \sum_{\xi} \tilde{D}^{l\xi}_{f\beta} \nabla \cdot n^{\xi}_{\beta}(\vec{r}, t) + \\ & + n^s_f(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t)] + \sum_{bf} \frac{1}{m_f} \nabla \cdot \tilde{\sigma}_{fb} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \nabla \cdot \tilde{\sigma}_{ff} \cdot \nabla \frac{1}{m_f} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \\ & + \sum_f \frac{1}{m_f} \nabla \cdot \tilde{\sigma}_{fe} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \nabla \cdot \tilde{\sigma}_{f\beta} \vec{E}_s(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (22)$$

де \tilde{D}_{ff} , $\tilde{D}^{l\xi}_{fb}$, $\tilde{D}^{l\xi}_{f\beta}$, $\tilde{\sigma}_{ff}$, $\tilde{\sigma}_{fe}$ - коефіцієнти взаємної дифузії і провідності іонів та молекул у пористому просторі ЛПВМ. Таким чином, у системі рівнянь (13) - (21) є коефіцієнти взаємної дифузії, самодифузії та провідності іонів, електронів, молекул, продуктів радіолізу в розчині, матриці ЛПВМ і пористому просторі ЛПВМ. Напруженості та індукції електричного та магнітного полів зв'язані співвідношеннями $\vec{B}_{\xi} = \mu_0 \vec{H}_{\xi}$, $\vec{D}_{\xi} = \epsilon_0 \epsilon_{\xi} \vec{E}_{\xi}$, ϵ_{ξ} - узагальнена діелектрична функція відповідної підсистеми.

Обидві системи рівнянь для розчину електроліту і ЛПВМ за структурою взаємодії взаємозв'язані міжфазними парціальними коефіцієнтами дифузії $D^{\xi\xi}_{\alpha\beta}$ ($\xi, \xi' = l, s$; $\alpha, \beta = a, f, e$) і граничними умовами на межі розділу „розчин електроліту – ЛПВМ“:

$$\begin{aligned} \vec{n} \cdot (\vec{B}_s - \vec{B}_l) &= 0, \\ \vec{n} \cdot (\vec{D}_s - \vec{D}_l) &= Q(\vec{S}_{\omega}, t), \\ \vec{n} \times (\vec{E}_s - \vec{E}_l) &= 0, \\ \vec{n} \times (\vec{H}_s - \vec{H}_l) &= Q(\vec{S}_{\omega}) \vec{v}_s(\vec{S}_{\omega}, t), \end{aligned}$$

де $Q(\vec{S}_{\omega}, t)$ - повний поверхневий електричний заряд на межі розділу „розчин електроліту – ЛПВМ“, який задовольняє закон збереження

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(\vec{S}_{\omega}, t) = \vec{n} \cdot \vec{j}_i(\vec{S}_{\omega}, t), \quad \vec{v}_s(\vec{S}_{\omega}, t) = \vec{v}_l(\vec{S}_{\omega}, t),$$

де \vec{n} - одиничний вектор, направлений перпендикулярно до поверхні розділу „розчин електроліту – ЛПВМ“.

Представлена система рівнянь (13) – (22) описує складні фізико-хімічні процеси на межі розділу “ водний розчин радіонуклідів – ЛПВМ“. Оскільки ЛПВМ може просочуватися водним розчином, то, очевидно, частинки розчину будуть впливати на механічні характеристики ЛПВМ, що спостерігається експериментально [5]. Тому систему рівнянь (13) – (22) необхідно доповнити законами збереження імпульсів розчину й пористої матриці ЛПВМ, які у частотному представленні мають вигляд

$$-i\omega \rho_l \vec{v}_l = \nabla \cdot \tilde{\sigma}_l + \sum_j Z_j e (n_l^0 \vec{e}_l + n_l^0 \vec{E}_s^0), \quad (23)$$

$$-i\omega\rho_s\vec{v}_s = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_s,$$

де $\vec{\sigma}_l$, $\vec{\sigma}_s$ – тензори напруг розчину і матриці, а ρ_l , ρ_s – їх повні густини відповідно. Сума в правій частині означає електричну силу, яка діє на надлишковий заряд, без врахування сили Лоренца. Для тензорів напруг маємо відповідні вирази:

$$\begin{aligned}\vec{\sigma}_l &= K_l \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_l - i\omega\eta(\nabla\vec{v}_l + \nabla\vec{v}_l^T - \frac{2}{3}\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_l \vec{I}), \\ \vec{\sigma}_s &= K_s \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_s + G(\nabla\vec{v}_s + \nabla\vec{v}_s^T - \frac{2}{3}\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_s \vec{I}),\end{aligned}\quad (24)$$

де \vec{I} – одиничний тензор; K_l , η - коефіцієнти об'ємної і зсувної в'язкості розчину; K_s , G - модулі об'ємних і зсувних напружень ЛПВМ. Граничні умови на границі розділу фаз мають вигляд

$$\begin{aligned}\vec{n} \cdot (\vec{\sigma}_l - \vec{\sigma}_s) &= Q^0 \vec{e}_s, \\ \vec{v}_l - \vec{v}_s &= 0.\end{aligned}$$

Для наведених вище рівнянь (13) - (24) може бути проведена процедура просторового усереднення за об'ємом V_A , який є набагато більшим від геометричних деталей матриці

$$\bar{A} = \frac{1}{V_l} \int_{V_l} A_l dV + \frac{1}{V_s} \int_{V_s} A_s dV,$$

де $V_l \cup V_s = V$. Пропускаючи символ усереднення над змінними, систему макроскопічних рівнянь (13) –(24) можна переписати як

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \phi\rho_z, \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= i\omega\vec{B}, \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega\vec{D} + \vec{J}, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_B &= -\omega^2(\rho_B\vec{v}_s + \rho_s\vec{W}), \\ \vec{J} &= \sigma(\omega)\vec{E} + L(\omega) \times (-\vec{\nabla}p + \omega^2\rho_l\vec{v}_s), \\ -i\omega\vec{W} &= L(\omega)\vec{E} + \frac{K(\omega)}{\eta}(-\vec{\nabla}p + \omega^2\rho_l\vec{v}_s), \\ \vec{D} &= \varepsilon(\omega) \cdot \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu_0\vec{H}, \\ \vec{\sigma}_B &= (K_G \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_s + C\vec{\nabla} \cdot \vec{W})\vec{I} + G_{fr}(\vec{\nabla}\vec{v}_s + \vec{\nabla}\vec{v}_s^T - \frac{2}{3}\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_s \vec{I}), \\ p &= -C\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_s - M\vec{\nabla} \cdot \vec{W},\end{aligned}\quad (25)$$

де ρ_z - повна густина заряду; $L(\omega)$, $K(\omega)$ - узагальнені коефіцієнти Онсагера для електроліту, $\rho_B = \phi\rho_l + (1-\phi)\rho_s$, $\vec{\sigma}_B = \phi\vec{\sigma}_l + (1-\phi)\vec{\sigma}_s$,

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega) &= \frac{\phi}{\alpha_\infty}(\varepsilon_l - \varepsilon_s) + \varepsilon_s, \\ \sigma(\omega) &= \frac{\phi\sigma_l}{\alpha_\infty} \left[1 + \frac{2(C_{em} + C_{os}(\omega))}{\sigma_l\Lambda} \right]\end{aligned}\quad (26)$$

- діелектрична сприйнятливість і провідність системи відповідно; $\vec{W} = \phi(\vec{v}_l - \vec{v}_s)$ – фільтраційна швидкість (потік розчину за одиницю часу через одиницю площі пористих ЛПВМ); p - тиск; C_{em} - ємність подвійного електричного шару, що пов'язана з електроміграцією іонів у шарі; C_{os} - електроосмотична ємність. Параметри C і M , K_G - визначаються через відповідні коефіцієнти переносу

$$M = \frac{1}{\phi} \frac{K_l}{1 + \Delta}, \quad C = \frac{K_l + K_s \Delta}{1 + \Delta},$$

$$K_G = \frac{K_{fr} + \phi K_l + (1 + \phi) K_s \Delta}{1 + \Delta},$$

$$\Delta = \frac{K_l}{\phi K_s^2} [(1 - \phi) K_s - K_{fr}],$$

де K_{fr} , G_{fr} - модулі об'ємних і зсувних напружень пористих ЛПВМ у випадку відсутності водного розчину. У системах рівнянь (25), (26) параметри ϕ , α_∞ , Λ є характеристиками пористого простору:

$$\alpha_\infty = 1 + \frac{\epsilon}{V_l} \int_{S_w} \vec{n} \cdot \Gamma d\vec{S}$$

- коефіцієнт викривлення (tortuosity) пористого простору, який визначається полем Γ , що пов'язаний з потенціалами Φ_E електроліту та Φ_s ЛПВМ на границі розділу

$$\Phi_E = \Gamma \frac{\Delta \Phi}{d},$$

де d - товщина подвійного електричного шару

$$\Phi_E = \begin{cases} \Delta \Phi, & z = d, \\ 0, & z = 0, \end{cases}$$

причому $\Phi_E = \Phi_s$ на поверхні S_ω розділу. Параметр Λ зв'язаний з α_∞ співвідношенням

$$\frac{2}{\Lambda} = \frac{\alpha_\infty}{V_l} \int_{S_\omega} \hat{z} \cdot \nabla \Gamma d\vec{S}.$$

Крім цього, усі три параметри ϕ , α_∞ , Λ зв'язані й визначають діелектричну функцію

$$\epsilon(0) = \frac{1}{m} \frac{\phi}{\alpha_\infty} \Lambda^2$$

на нульовій частоті. Тут m геометричне число пористого простору ЛПВМ, причому $4 \leq m \leq 8$.

Система рівнянь переносу (25) враховує електромагнітні, поляризаційні, механічні властивості в системі “водний розчин - ЛПВМ” і може бути основою прогнозу моделі для математичного моделювання фізико-хімічних процесів, включаючи процеси вилуговування з врахуванням явищ радіаційного дефектоутворення, пороутворення в ЛПВМ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гончар В.В., Жидков О.В., Маслов Д.М. Емісія електронів з поверхні лавоподібних паливовмісних матеріалів та якісна картина розподілу електричних полів в їх приповерхневому шарі // Проблеми Чорнобиля. - 2004. - Вип. 15. - С. 78 - 82.
2. Стойнов З.Б., Графов В.М., Савова-Стойнова Б.С., Елкін В.В. Электрохимический импенданс. - М.: Наука, 1991. - 336 с.
3. Bellanger G., Rameau J.J. Interpretation of Inconel 600 behavior in the active region in tritiated water containing chloride-fluoride ions between pH 1 and 3.5 // Jour. Nucl. Mater. - 1997. - Vol. 240, No. 2. - P. 83 - 99.
4. Zubarev D.N., Morozov V.G., Ropke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes, vol. 1. – Berlin, Akademie Verlag, 1997.
5. Отчет о НИР. Получение актуальных новых данных о характеристиках ТСМ экспериментальным путем (СИР ФСМР 02/АМІ 02 01) / Консорциум МНТЦ „Укрытие”, РНЦ „Курчатовский институт”. - Чернобыль, 2004.

Надійшла до редакції 16.05.07

8 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ИОНОВ, ЭЛЕКТРОНОВ, МОЛЕКУЛ ВОДЫ В СИСТЕМЕ “ВОДНЫЙ РАСТВОР - ЛТСМ”

П. А. Глушак, А. С. Захарьяш, С. М. Мохняк, Е. М. Сосьяк, М. В. Токарчук

Получена система уравнений переноса для ионов, электронов и молекул, которая учитывает электромагнитные, поляризационные, механические свойства системы “водный раствор - ЛТСМ”. Эта система уравнений может быть основой прогнозной модели для математического моделирования физико-химических процессов, которые включают процессы выщелачивания с учетом явлений радиационного дефектообразования, порообразования в ЛТСМ.

8 THEORETICAL DESCRIPTION OF REACTIONARY-ELECTRODIFFUSION TRANSPORT PROCESSES OF IONS, ELECTRONS, WATER MOLECULES IN SYSTEM “AQUEOUS SOLUTION - LFCM”

P. A. Hlushak, O. S. Zachar'yash, S. M. Mokhnyak, E. M. Soviak, M. V. Tokarchuk

The system of transport equations for ions, electrons and molecules, which takes into account the electromagnetic, polarization and mechanical properties of the system “aqueous solution – LFCM” is obtained. This system of equations can be used as a basis of the prognostic model for mathematical modeling of physicochemical processes (including leaching) with taking into account phenomena of the radioactive defect formation and pore formation in the LFCM.