

На правах рукописи

Долгополов Сергей Юрьевич

**РАЗДЕЛЕНИЕ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ
ВОЗБУЖДЕНИИ КОЛЕБАНИЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЗАРЯДОВ
В РАСТВОРАХ**

Специальности:

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск-2011

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель:

д-р физ.-мат. наук, проф.

Шаманин Игорь Владимирович

Официальные оппоненты:

Д-р хим. наук, профессор

Поленов Евгений Александрович,

Д-р техн. наук, профессор

Гузеева Татьяна Ивановна

Ведущая организация:

Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат» (ФГУП «ГХК»), г. Железногорск, Красноярский край.

Защита состоится “27” апреля 2011 года в 14³⁰ на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ДС 212.025.03 при ГОУ ВПО НИ ТПУ по адресу 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 2, ауд. 332.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО НИ ТПУ.

Автореферат разослан “___” марта 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций

д-р хим. наук, профессор

И.И. Жерин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В среднесрочной перспективе перед атомной отраслью поставлена задача – сформировать новую технологическую базу атомной энергетики на основе замкнутого топливного цикла при использовании в качестве сырья урана и тория. Следовательно, особо остро стоит проблема переработки как уже накопленного, так и заново образующегося облученного ядерного топлива (ОЯТ). Существующие традиционные технологии переработки ОЯТ, основанные на экстракции, имеют существенные недостатки, связанные с образованием значительного количества жидких среднеактивных отходов и потерей дорогостоящих элементов.

В основе технологии выделения урана и плутония, их разделения и очистки от продуктов деления лежит процесс экстракции трибутилфосфатом (ТБФ). Он осуществляется на многоступенчатых экстракторах непрерывного действия. Существенным недостатком данного процесса является активация экстрагента, так как активность исходного водного раствора, поступающего на первый цикл экстракции, составляет 100 – 250 Ки/л. Под действием излучения (главным образом бета- и гамма-излучения продуктов деления), ТБФ разлагается с образованием дибутилфосфорной, монобутилфосфорной и фосфорной кислот, которые образуют труднорастворимые и нерезэкстрагируемые соединения.

Традиционный способ очистки экстрагента от продуктов радиолитического распада и их соединений с продуктами деления заключается в промывке его водными растворами карбоната натрия, гидроокиси натрия или их смесью. При этом образуется значительное количество соледержащих среднеактивных отходов, которые могут содержать и α -активные изотопы. Завод по переработке ОЯТ производительностью 1500 т/год ежегодно от операции промывки трибутилфосфата производит около 150 т нитрата натрия – главную часть среднеактивных отходов.

Недостатком существующей технологии является потеря накопленных в ОЯТ ценных металлов платиновой группы: рутения, родия и палладия. Их содержание в ОЯТ зависит от типа реактора, вида топлива, глубины его выгорания, времени выдержки отработанных ТВЭЛов и ряда других параметров. Для реакторов на тепловых нейтронах с топливом UO_2 и глубиной выгорания 33 ГВтсут/т после 10 лет выдержки в среднем на тонну топлива накапливается 2,1 кг рутения, 0,4 кг родия и 1,2 кг палладия. В топливе реакторов на быстрых нейтронах накопление этих

металлов возрастает на порядок. Таким образом, ОЯТ по содержанию платиновых металлов следует рассматривать, и в настоящее время рассматривается экспертами, как альтернативный источник данных металлов.

В связи с вышесказанным, актуален поиск инновационных, энергосберегающих методов переработки ОЯТ, позволяющих увеличить эффективность существующих технологий и сокращающих образование радиоактивных отходов. Таким методом может стать технология, базирующаяся на эффекте электроиндуцированного селективного дрейфа, заключающегося в возбуждении асимметричным электромагнитным полем процессов массопереноса в водных растворах солей металлов. Основной особенностью данного процесса является электроизоляция формирующих поле электродов от раствора, что предполагает низкие энергозатраты на разделение.

Целью настоящей работы является установление закономерностей разделения сольватированных катионов в растворе солей в полярной диэлектрической жидкости при возбуждении в объеме раствора колебаний поляризационного заряда действием внешнего электромагнитного поля.

Для достижения указанной цели потребовалось решение следующих задач:

- установление механизмов и разработка теоретической модели образования индуцированного внешним электромагнитным полем поляризационного заряда в объеме раствора соли в жидком полярном диэлектрике;
- расчетно-экспериментальное определение оптимальных параметров действия внешнего периодического электромагнитного поля для разделения сольватированных катионов металлов третьей группы и тяжелых металлов;
- определение параметров колебаний плотности поляризационного заряда в растворе соли в жидком полярном диэлектрике.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

- раствор соли в жидком полярном диэлектрике рассмотрен как система зарядово-нейтральных частиц (катионные и анионные кластеры, молекулы растворителя), которые под действием внешнего электромагнитного поля поляризуются и становятся носителями поляризационного заряда;
- установлено, что при концентрациях соли в растворах порядка единиц г/л и выше взаимодействие внешнего электрического поля с сольватированными ионами в растворе имеет коллективный характер, а корректное рассмотрение процесса взаимодействия может быть проведено в приближении существования в объеме раствора самосогласованного поля взаимодействующих частиц, которые являются носителями наведенного (поляризационного) заряда;
- определены диапазоны частот внешнего периодического электрического поля, в которых происходит интенсивное разделение сольватированных катионов в водных растворах солей (коэффициент разделения достигает значения 1,2).

Практическая значимость работы:

Разработанные подходы и методы позволяют определять размеры сольватированных ионов (кластеров), а также прогнозировать результаты действия внешних периодических электрических полей на системы, включающие растворы солей.

Полученные в процессе работы экспериментальные результаты и закономерности могут быть использованы в технологиях обогащения водных растворов солей металлов.

Результаты, методологические и технологические подходы, полученные и разработанные в ходе диссертационных исследований, используются в учебном процессе в Физико-техническом институте Томского политехнического университета при подготовке студентов физико-технического и технологического профилей.

Основные положения, выносимые на защиту:

- аналитические соотношения и определенные по ним значения радиусов и частот возбуждения отдельных составляющих вращательно-поступательного движения сольватированных катионов металлов в приближении существования самосогласованного поля в объеме раствора;

- модель колебаний плотности объемного поляризационного заряда в объеме раствора;
- параметры электромагнитного поля, обеспечивающие возбуждение эффекта электроиндуцированного селективного дрейфа и разделение сольватированных катионов цезия и свинца, а также цезия и никеля в водных растворах их солей.

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоит в непосредственном участии в разработке модели и экспериментальных установок, проведении экспериментов и расчетов, анализе полученных результатов, а также в написании статей, докладов и тезисов докладов.

Апробация диссертации и публикации

Результаты диссертационной работы были представлены на 11 Международных, Всероссийских и Отраслевых научно-технических и научно-практических конференциях. В том числе: на XIII Всероссийской (Международной) научной конференции “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул” (Звенигород, 2009), на «Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-13» (Ростов-на-Дону, Таганрог, 2007), на 4-й молодежной научно-практической конференции “Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы” (Озерск, 2007), на IV международной научно-практической конференции ФТПАЭ (Томск, 2007), на «II Открытой научно-практической конференции молодых работников ФГУП «ГХК» (Железнодорожск, 2007), на Итоговой конференции конкурса научных работ студентов ФГУП концерн «РОСЭНЕРГОАТОМ» «Знания молодых ядерщиков – атомным станциям» (Москва, 2008), на XII Всероссийской (Международной) научной конференции “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул” (Звенигород, 2008), на 9-й международной конференции «Корреляционная оптика 2009» (Украина, Черновцы, 2009), на симпозиуме «Лазеры на парах металлов» (Ростов-на-Дону, 2010) на II Международной научно-практической конференции молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений» (Томск, 2010), на XIV Всероссийской (Международной) научной конференции “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул” (Звенигород, 2010).

По теме диссертационной работы опубликовано 16 работ, в том числе 3 статьи в реферируемых международных изданиях, 4 статьи в

российских изданиях из перечня ВАК, 1 статья в российском издании, 3 доклада в трудах конференций, 5 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Материал работы изложен на 122 страницах, включая 27 рисунков и 15 таблиц. Библиографический список включает 92 наименования.

Краткое содержание работы

В первой главе диссертационной работы приведен обзор литературных источников, описывающих основные теоретические подходы, используемые при определении структурных свойств растворов. Рассмотрены модели эффектов электро- и магнитоиндуцированного селективного дрейфа. В основу модели электроиндуцированного селективного дрейфа положено предположение о возможности разделения вращательной и поступательной компонент движения поляризованного аквакомплекса. Поляризация и, следовательно, деформация сольватной оболочки приводит к образованию системы, подобной системе двух связанных разноименно заряженных частиц различной массы. Поляризованный катионный аквакомплекс может рассматриваться как система, центр инерции которой определяется отличающиеся массой положительной части и размером сольватной оболочки. При действии на такую систему асимметричного электромагнитного поля возбуждаются колебательная и вращательная компоненты движения. Асимметрия вызывает образование некомпенсированной части вращательного момента, которая трансформируется в поступательную компоненту движения центра инерции. Скорости поступательного движения (дрейфа) аквакомплексов, в силу различных инерционных свойств, также будут отличаться.

Проведено рассмотрение собственной частоты системы $\text{Me}(\text{OH}_2)_n$, а так же частот перехода колебательных движений аквакомплекса во вращательные.

Описаны различные представления о структуре раствора и размерах сольватированных ионов. Рассмотрены подходы при решении задачи определения свойств растворов. В определенном смысле все они подобны, а основным их различием являются особенности определения размеров надмолекулярных образований – кластеров, представляющих

собой совокупность молекул воды и иона, вокруг которого эти молекулы ассоциированы.

Во второй главе диссертационной работы описаны эффекты, вызванные действием периодических электрического и магнитного полей на водные растворы солей. Приведено описание экспериментов по определению параметров дрейфа катионных аквакомплексов в асимметричном электромагнитном поле с растворами смеси солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{CeCl}_3 + \text{NiCl}_2$.

В экспериментах по изучению процесса электроиндуцированного селективного дрейфа катионов церия и свинца использовался раствор их нитратов с концентрациями металлов 0,1 г/л. Для количественной оценки изменения концентраций металлов в растворах использовался спектрофотометрический анализ, позволяющий с высокой точностью оценить содержание элемента по интенсивности линии поглощения в характеристическом спектре.

Разработанная для изучения процесса электроиндуцированного селективного дрейфа экспериментальная установка включает в себя трехсекционную ячейку (рис. 1). Габаритные размеры ячейки: $10,2 \times 10 \times 10$ см. Полезный (внутренний) объем – 320 мл. Ячейка состоит из трех секций с1 – с3 (рис. 1, поз. 2).

Экспериментально установлено, что действие симметричного электрического поля с частотой 100 Гц и напряженностью поля 24 В/см не вызывает ориентированного дрейфа, концентрация катионов церия во всех точках отбора после действия поля отличается от исходной не более чем на 0,6 %. Эти изменения концентраций металлов не выходят за пределы погрешностей измерений. Интенсивный массоперенос возбуждается в случае асимметричного поля – при той же частоте электрического поля (100 Гц), коэффициенте асимметрии (отношении амплитуды отрицательного полупериода к амплитуде положительного) 0,5 и длительности воздействия поля 4 ч. 30 мин. Коэффициент разделения при этом достигает значения 1,054. Увеличение частоты электрического поля и изменение времени воздействия вызывало снижение интенсивности селективного дрейфа и уменьшение коэффициента разделения.

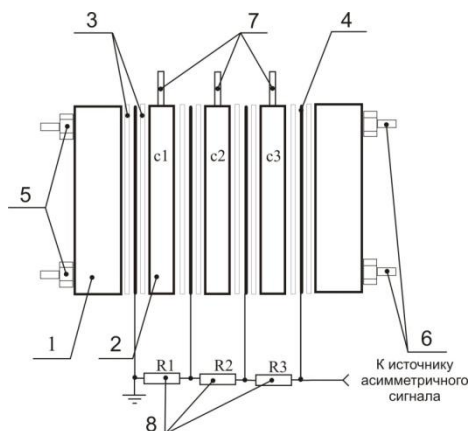


Рисунок 1 – Экспериментальная ячейка: 1-боковые крышки; 2-полая секция; 3- резиновые прокладки; 4- потенциальные сетки высокой прозрачности; 5- стяжные гайки; 6- стальные шпильки; 7- пластиковые патрубочки; 8- делитель напряжения

В серии экспериментов с растворами хлоридов церия (III) и никеля (II) в водном растворе были установлены параметры пространственного распределения сольватированных катионов в объеме экспериментальной установки.

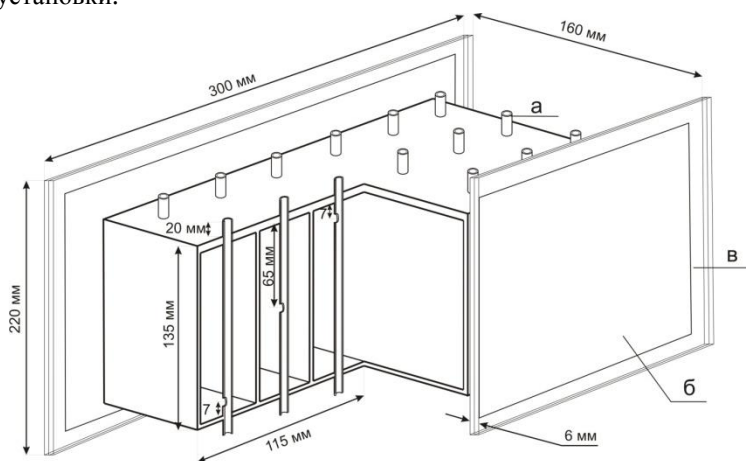


Рисунок 2 – Экспериментальная установка: а – патрубки для отбора раствора; б – плоский медный электрод; в – изоляция электрода

Используемая экспериментальная установка (рис. 2) представляет собой набор идентичных секций (высота – 135 мм, длина – 150 мм, ширина – 35 мм), размещенных между потенциальными электродами. Секции разделены непроницаемыми перегородками. Электроды, представляющие собой медную фольгу, находятся за пределами секций и изолированы полиметилметакрилатом. В силу того, что один из размеров секций значительно меньше остальных, в экспериментах анализируется распределение катионов только по плоскости, перпендикулярной электродам (рис. 2). Для этого из объема экспериментальной установки необходимо было отбирать пробы из девяти точек (рис. 3). Для того чтобы возмущение, вносимое в распределение катионов при отборе проб, было минимальным, пробы отбирались из трех секций, работающих в идентичных условиях: три пробы из верхней части, три – из центральной и три – из нижней части (рисунок 3).

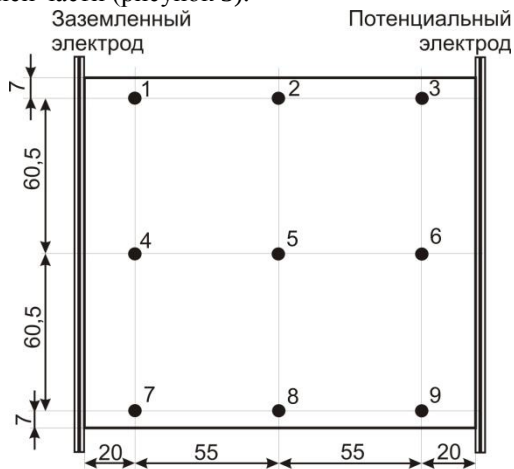


Рисунок 3 – Схема экспериментальной секции

Отбор проб проводился самотеком из жестко фиксированных пластиковых капилляров, размещенных в трех различных позициях в каждой секции. В результате определялись параметры распределения катионов металлов в плоскости, перпендикулярной плоскости электродов (гомеотропная геометрия).

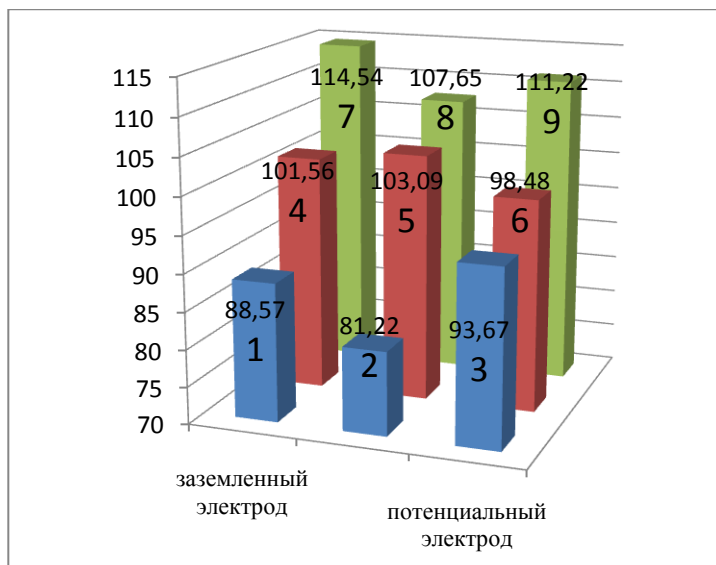


Рисунок 4 – Распределение катионов церия

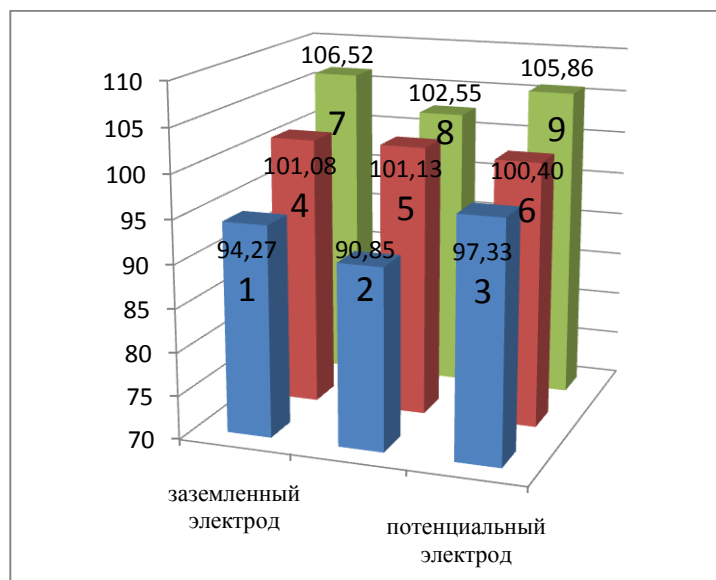


Рисунок 5 – Распределение катионов никеля

На рисунках 4, 5 приведены сводные диаграммы результатов экспериментов, после часового воздействия электромагнитного поля на раствор хлоридов церия и никеля. Значения концентраций представлены в процентах от значения концентрации исходного раствора.

Анализ полученных результатов показал, что воздействие электромагнитного поля частотой 100 Гц, напряженностью 56 В/см вызывает интенсивный дрейф компонент раствора. Дрейф катионов церия и никеля имеет схожий характер и направлен, главным образом, к донной части экспериментальной установки. Интенсивность дрейфа к потенциальным электродам менее существенна. Наблюдается снижение концентраций катионов, как церия, так и никеля в центральной части секций и возрастание у электродов (более значимое – у потенциального электрода). Погрешность определения концентраций не превышает 9%. Увеличение частоты электромагнитного поля приводит к снижению скорости массопереноса сольватированных ионов.

Максимальный коэффициент разделения достигается, если за отбор принять точку 9 (донная часть секции у потенциального электрода), а за отвал – точку 2 (центральная верхняя часть секции). Таким образом, после часового воздействия поля с напряженностью $E^+ = 56$ В/см, коэффициенте асимметрии 0,2, с частотой 100 Гц на водный раствор смеси солей CeCl_3 и NiCl_2 коэффициенты разделения в элементе без циркуляции раствора составляют: в отборе $\alpha_{ij} = 1,0755$; в отвале $\beta_{ij} = 1,1186$; полный $q_{ij} = \alpha_{ij} \cdot \beta_{ij} = 1,2027$.

Основываясь на данных, полученных в экспериментах с неподвижным раствором, была проведена серия экспериментов с циркуляцией раствора через секцию экспериментальной установки. Прокачка солевого раствора обеспечивалась с помощью перистальтического насоса, подача раствора производилась в центр секции (точка 5), отбор осуществлялся из точек 1, 3, 7, 9. Эксперименты проводились при напряжении асимметричного электрического поля 750/150 В, частота 100 Гц.

По значениям, полученным в приведенных экспериментах были рассчитаны значения коэффициентов разделения. За «отбор» был взят патрубок 3, в котором наблюдается максимальная разность в концентрациях катионов церия и никеля, за отвал патрубок 2. Максимальный коэффициент разделения составил 1,036 и был получен при скорости прокачки раствора 7 литров в час.

В третьей главе для теоретического объяснения наблюдаемого в экспериментах интенсивного массопереноса при частоте поля порядка 100 Гц проведено рассмотрение раствора соли в рамках предположения о существовании в объеме раствора самосогласованного электрического поля. Проведены теоретические оценки, указывающие на возможность образования ассоциатов-кластеров из сольватированных ионов в растворах солей в полярных диэлектрических жидкостях. Показано, что действие электромагнитной волны на раствор соли в жидком, полярном диэлектрике вызывает разделение зарядов и приводит к колебаниям плотности распределенного в объеме раствора поляризационного заряда.

Раствор соли можно рассматривать как систему взаимодействующих катионов, анионов, положительно и отрицательно поляризованных молекул воды.

Для нахождения самосогласованного поля используется уравнение Пуассона и распределение Больцмана

$$\Delta\varphi = -4\pi q$$

$$n_k = \tilde{n}_k \exp\left(-\frac{Z_k e\varphi}{kT}\right)$$

где n_k – концентрация частиц с зарядовым числом Z_k в точке с потенциалом φ . $\tilde{n}_k$ – это концентрация частиц с зарядовым числом Z_k в точке с нулевым потенциалом, равная средней концентрации этих частиц по всему объему раствора.

Учитывая условия баланса зарядов, распределение Больцмана и используя разложение экспоненциальной функции в ряд уравнение Пуассона примет вид:

$$\Delta\varphi = -\frac{8\pi Z^2 e}{kT} \cdot \varphi$$

Его решение для сферически симметричного распределения потенциала вокруг точечного заряда (катиона или аниона) имеет вид:

$$\varphi = \frac{C}{r} \exp(-\chi r)$$

где постоянная экранирования равна

$$\chi = \left(\frac{8\pi e^2}{kT} Z^2 n_m \right)^{0,5}$$

Обратная величина $l = 1/\chi$ называется длиной экранирования и можно считать, что ее значение определяет радиус сферы в объеме растворителя, в пределах которой выстраиваются поляризованные молекулы воды. Они и экранируют поле иона.

Таким образом, значение радиуса кластера (сольватированного катиона или аниона) можно оценить, воспользовавшись соотношением:

$$r_{кл} \approx \left(\frac{8\pi e^2}{kT} Z^2 n_m \right)^{-0,5}$$

В таблице 1 приведены значения частот, соответствующих различным составляющим вращательно-поступательного движения катионных аквакомплексов, и значения частот, соответствующих переходу колебательных движений во вращательные. При этом радиусы кластеров определялись по приведенному соотношению при температуре 298 К и концентрации ионов металлов в воде 2 г/л.

Таблица 1. Частоты колебаний сольватированных ионов Y^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} при температуре 298 К (в приближении самосогласованного поля)

Катион	Y^{3+}	Ce^{3+}	La^{3+}
Радиус сольватной оболочки, $r_{кл}$, мкм	12,73	13,86	13,84
Число молекул H_2O в сольватной оболочке, 10^{14} шт.	2,891	3,732	3,716
Кооперативное вращательное движение молекул H_2O , объединенных в сольватную оболочку относительно оси, проходящей на расстоянии $R = r_{кл}$ от центра тяжести, $K_r = 1,4$; Гц	0,496	0,266	0,268
Кооперативное вращательное движение молекул H_2O , объединенных в сольватную оболочку относительно центра тяжести, $K_r = 0,4$; Гц	1,73	0,93	0,94
Частота вращательного движения кластера как целого, Гц	0,86	0,46	0,46
Частота перехода колебательного движения во вращательное, Гц; $K_r = 0,4$	0,87	0,47	0,47

При высоких концентрациях соли характерные значения частот возбуждения массопереноса составляют десятки – сотни герц, из чего следует, что свойства сольватированных ионов не могут описываться только в вышеуказанных приближениях. Остается предположить, что их движение, возбуждаемое действием внешнего асимметричного электрического поля, носит более сложный характер или то, что кластеры формируются не одним ионом и ассоциированными вокруг него молекулами растворителя, а несколькими ионами.

При определении радиуса кластера по приведенным выше выражениям следует иметь в виду, что в пределах этого радиуса могут находиться и другие ионы. При высоких значениях концентрации солей радиусы действия отдельных ионов перекрываются, кластер образован не одним, а несколькими ионами, имеющими “обобщенную” сольватную оболочку.

Можно оценить количество ионов, находящихся в пределах такой обобщенной сольватной оболочки. Для этого необходимо определить электростатическую энергию ассоциата, образованного заданным количеством сольватированных ионов, считая, что энергия кулоновского взаимодействия одноименно заряженных ионов компенсируется энергией взаимодействия молекул растворителя, находящихся в пределах обобщенной сольватной оболочки.

Суммарная электростатическая энергия ассоциата в первом приближении определяется как сумма электрической энергии взаимодействия всех пар ионов, суммарной энергии притяжения молекул растворителя и энергии диполь – дипольного взаимодействия всех пар молекул растворителя. Минимум значения данной энергии должен соответствовать оптимальной конфигурации ассоциата, образованного n_i ионами, находящимися в пределах сферы радиуса r_{cl} . Минимум значений электростатической энергии определяется простым дифференцированием общего выражения для U .

Решение уравнения $\frac{dU}{dn_i} = 0$ при заданном r_{cl} позволяет определить количество ионов объединенных обобщенной сольватной оболочкой:

$$n_i \approx \frac{b + c + d - 2d \left(\frac{r_{cl}}{r_s} \right)^3}{2b - 2d \left(\frac{r_*}{r_s} \right)^3},$$

что позволяет определить оптимальное число катионов, образующих ассоциат радиусом r_{cl} . Константы, входящие в последнее выражение определяются по соотношениям:

$$b = \frac{3}{5} \cdot \frac{(z_i \cdot e)^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{cl}}; \quad c = 81 \cdot \frac{\alpha\epsilon_0}{r_* r_s^3} \cdot \left[\ln \frac{3^a C_1}{r_s^a} \right]^2; \quad d = \frac{27}{125} \cdot \left(\frac{r_*}{r_s} \right)^3 \cdot \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{cl}^3}.$$

Для случая водного раствора соли церия при концентрациях порядка единиц г/л для радиуса кластера (ассоциата) 10 мкм количество ионов в пределах обобщенной сольватной оболочки составляет $n_i \approx 10^5$.

Поляризованные за счет деформации сольватной оболочки аквакомплексы, находящиеся во внешнем электрическом поле, смещаются. В результате происходит разделение аквакомплексов, испытывающих большее и меньшее смещение. Поляризационные заряды разделившихся аквакомплексов отличаются, как минимум, по абсолютному значению. Таким образом, возникают разделение зарядов и электростатические силы в объеме раствора. Последние должны приводить к возбуждению собственных электростатических колебаний в объеме нейтрального в среднем раствора.

Уравнение, описывающее колебания поляризационного заряда имеет вид:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = - \frac{8\pi n_m p^2}{m} q,$$

где p – поляризационный заряд одного кластера; n_m – число диссоциированных молекул соли в единице объема раствора; m – масса поляризованного аквакомплекса.

Полученное уравнение описывает простое гармоническое колебание с круговой частотой

$$\omega_0 = \alpha \cdot \epsilon_0 \cdot \text{div} E \cdot \sqrt{\frac{8\pi n_m}{m}}.$$

Таким образом, плотность объемного поляризационного заряда в растворе будет колебаться с круговой частотой ω_0 ($\nu_0 = \omega_0/2\pi$) после действия на раствор внешнего электромагнитного поля. При этом частота колебаний определяется не амплитудой напряженности этого поля, а дивергенцией напряженности поля в объеме раствора.

Отношение напряженностей внешнего и ослабленного внутри среды электрического поля в растворе $E/E' < 1$. Следовательно, для раствора диэлектрическая проницаемость $\varepsilon < 1$. Схожая картина наблюдается со свободными электронами в плазме, что используется в технике зондирования плазмы радиоволнами. В случае плазмы существует критическое значение частоты ω_k радиоволн, при котором диэлектрическая постоянная плазмы $\varepsilon = 0$. Значение этой частоты совпадает со значением ленгмюровской частоты плазмы. В нашем случае аналогом ленгмюровской частоты является частота колебаний поляризационного заряда в объеме раствора ω_0 .

Диэлектрическая постоянная плазмы определяется соотношением:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_k^2}{\omega^2}$$

где ω – частота внешнего радиоизлучения. Если эта частота $\omega < \omega_k$, то $\varepsilon < 0$.

Коэффициент преломления электромагнитной волны в веществе $\gamma = \sqrt{\varepsilon}$. При $\varepsilon < 0$ электромагнитные волны не могут распространяться в веществе и должны полностью отражаться от него. Поэтому по отношению к волнам с частотой $\omega < \omega_k$ плазма является идеальным отражателем.

По аналогии можно предположить, что раствор соли в жидком, полярном диэлектрике будет являться отражателем для волн с частотой

$$\omega < \alpha \cdot \varepsilon_0 \cdot \operatorname{div} E \sqrt{\frac{8\pi n_m}{m}},$$

где E – напряженность электрического поля в волне.

Если провести эксперименты, в которых при фиксированных параметрах лазерного излучения измерять коэффициент отражения излучения от раствора соли, то по мере увеличения концентрации при определённом её значении (назовем его критическим) следует ожидать резкого возрастания коэффициента отражения. Обозначим это значение

как $C^{\text{крит}}$. Ему соответствует значение $n_m^{\text{крит}}$. Тогда радиус кластера, образованного центральным ионом соли в растворе, можно будет определить из соотношения:

$$r_{\text{кл}} \approx \left(\frac{n_m^{\text{крит}}}{\alpha} \right)^{1/3} \left(\frac{\lambda \alpha \varepsilon_0 \text{div} E}{2\pi c} \right).$$

В ходе экспериментов было определено критическое значение концентрации NaCl в растворе, которому соответствует резкое изменение интенсивности отраженного излучения $n_m^{\text{крит}} \approx 27 \text{ г/л}$. Установленное в эксперименте критическое значение концентрации позволяет определить значение радиуса кластера по приведенному выше уравнению. Таким образом, для водного раствора NaCl радиус кластера, образованного центральным ионом составляет $r_{\text{кл}} = 2 - 8 \text{ мкм}$. Разброс определенных значений радиуса сольватированного иона обусловлен тем, что для определения расходимости электромагнитного поля (дивергенции) в объеме раствора использовались разные полуэмпирические соотношения.

В четвертой главе описаны предложения по усовершенствованию традиционной технологии переработки облученного ядерного топлива.

Результаты проведенных исследований показывают возможность и целесообразность использования эффекта электроиндуцированного селективного дрейфа в традиционном пурекс-процессе. Разделительные каскады, действующие на основе эффекта электроиндуцированного селективного дрейфа, предполагается ввести в общую технологическую схему пурекс-процесса на двух этапах (рис. 6).

Первый разделительный каскад предполагается ввести перед первым циклом экстракции для извлечения из состава азотнокислого раствора наиболее активных радионуклидов. В их число входят такие продукты деления, как Zr, Nb, Sr, Ce и другие РЗЭ. Извлечение перечисленных продуктов деления, являющихся жесткими γ -излучателями, не только снизит радиационную нагрузку на экстрагент, увеличивая тем самым его емкость, но и снизит его деструкцию за счет действия γ -излучения. Данная мера позволит существенно снизить радиационное воздействие на химические реагенты и растворители в процессе переработки облученного ядерного топлива, следовательно,

снизить количество среднеактивных отходов и уменьшить набор элементов, от которых должны быть очищены основные продукты. Использование второго разделительного каскада в технологической схеме пурекс-процесса предполагается для извлечения из азотнокислых растворов (водно-хвостовых растворов) после первого экстракционного цикла платиновых металлов.

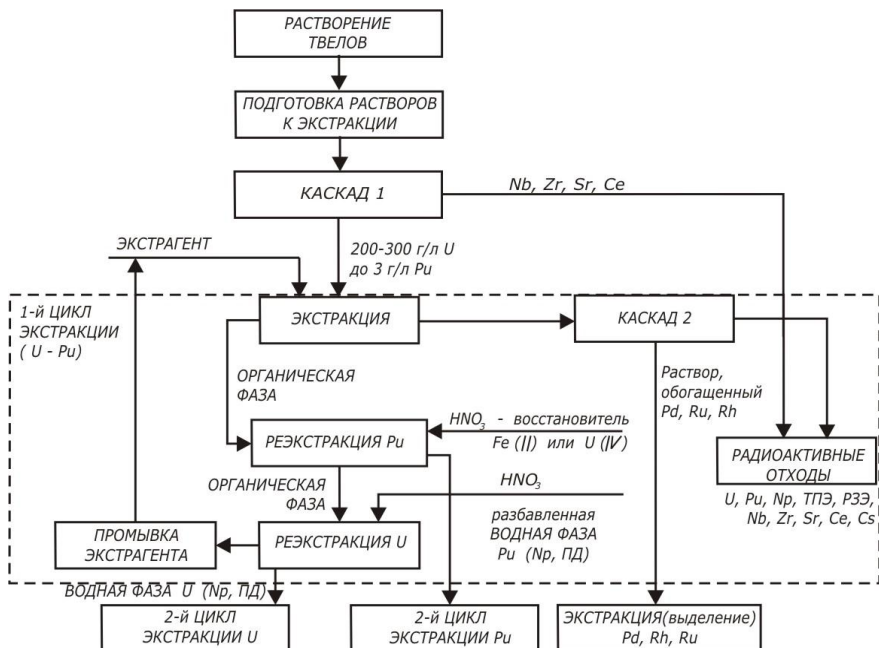


Рисунок 6 – Усовершенствованная схема первого экстракционного цикла пурекс-процесса

Основные результаты работы

В результате исследований построена модель раствора соли в жидком полярном диэлектрике, учитывающая наличие в нем четырех носителей наведенных внешним периодическим электрическим полем поляризационных зарядов: сольватированных катионов, сольватированных анионов, положительно и отрицательно поляризованных молекул растворителя.

Показано, что действие электромагнитной волны на раствор соли в жидком, полярном диэлектрике вызывает разделение зарядов и приводит к колебаниям плотности распределенного в объеме раствора поляризационного заряда. Установлено, что преобладающий механизм сепарации катионов металлов – это не взаимодействие электрического поля с отдельным сольватированным катионом, а коллективное взаимодействие электрического поля с распределенным в объеме поляризационным зарядом.

Определены значения радиусов сольватных оболочек катионных аквакомплексов в приближении существования в объеме раствора самосогласованного электрического поля, что позволило определить ожидаемые значения частот электрического поля, при которых проявление эффекта электроиндуцированного селективного дрейфа катионных аквакомплексов максимально. При концентрациях катионов металлов порядка единиц г/л размеры аквакомплексов, образованных металлами третьей группы, составляют микрометры, а значения частот возбуждения эффекта – от единиц до десятков герц.

Проведенные теоретические оценки указывают на возможность образования ассоциатов-кластеров из сольватированных ионов в растворах солей в полярных диэлектрических жидкостях. Вероятно, действие внешнего периодического электрического поля с различными амплитудами напряженностей в полупериодах, сначала вызывает движение не отдельных сольватированных ионов, а ассоциатов-кластеров, образованных группами сольватированных ионов. Уже затем происходит перераспределение общего количества движения ассоциата между сольватированными ионами, имеющими различные инерционные свойства. Значительно большая масса ассоциата и, соответственно, большее значение момента инерции, объясняет смещение диапазона проявления эффекта электроиндуцированного дрейфа сольватированных ионов в сторону меньших частот при концентрациях солей до 10 г/л, что хорошо согласуется с результатами экспериментов как в случае нитратов церия и свинца, так и в экспериментах с хлоридами церия и никеля.

Проведена серия экспериментов по разделению сольватированных катионов свинца и церия в азотнокислых водных растворах при концентрациях солей металлов 0,1 г/л в условиях электроизоляции от раствора электродов, формирующих поле. Экспериментально установлено, что воздействие электромагнитного поля частотой 100 Гц с коэффициентом асимметрии 0,2 при напряженности

около 80 В/см обеспечивает устойчивую сепарацию катионных аквакомплексов. Максимальный коэффициент разделения составил 1,054.

Определен оптимальный частотный диапазон для организации разделения катионов церия и никеля в экспериментах с водным раствором их хлоридов. Максимальный коэффициент разделения 1,203 был достигнут в экспериментах без циркуляции раствора при воздействии электрического поля напряженностью $E^+ = 56$ В/см в течение часа, коэффициенте асимметрии $k_{ac} = 0,2$, частоте 100 Гц. Концентрации компонент в растворе (CeCl_3 и NiCl_2) не превышали 5 г/л.

Теоретически установлено, что при определенных сочетаниях параметров электромагнитной волны и раствора можно ожидать частичного или полного ее отражения от среды, образованной раствором, что позволяет использовать электромагнитные волны для определения параметров растворов, включая размеры сольватированных ионов.

Основные результаты работы представлены в следующих публикациях

1. Казарян М.А., Шаманин И.В., Ломов И.В., Долгополов С.Ю. Размеры сольватированных ионов – кластеров в растворах солей. Краткие сообщения по физике ФИАН, 2007, - № 8. - с. 35-43.
2. Казарян М.А., Шаманин И.В., Мельник Н.Н., Ломов И.В., Долгополов С.Ю. Структура и радиофизические свойства растворов солей в жидких полярных диэлектриках. Химическая физика, 2009 - т. 28, - № 2. - с. 20-26.
3. M. Kazaryan, I. Shamanin, N. Melnik, I. Lomov, A. Lobanov Oscillations of Polarized Charge in Solution of Salt in Polar Dielectric: Possible Application in Element and Isotope Separation in Biology and Nanotechnology. Сборник статей: Silicon Versus Carbon: Fundamental Nanoprocesses, Nanobiotechnology and Risks Assessment NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Springer Science 2009, C.137–148.
4. Казарян М.А., Шаманин И.В., Ломов И.В., Долгополов С.Ю., Дьяченко А.Н., Лобанов А.Н., Муравьев Е.Н. Электро- и магнитоиндуцированный перенос сольватированных ионов в изолированном растворе соли в полярном диэлектрике. Теоретические основы химической технологии, 2010 - т. 44, - № 1. - с. 60-68.
5. Kazaryan M.A., Shamanin I.V., Lomov I.V., Dolgopopolov S.Yu.,

- D`Yachenko A.N., Lobanov A.N., Murav`Ev E.N. Transient heat and mass transfer at the ignition of vapor and gas mixture by a moving hot particle. Bulletin of the Lebedev Physics Institute, 2007 - т. 34, - № 8. - с. 239-234.
6. Шаманин И.В., Ломов И.В., Долгополов С.Ю., Занин М.К. Разделение катионов церия и свинца в водном растворе посредством эффекта селективного электроиндуцированного дрейфа. Известия вузов. Физика, 2010. - т.53 - № 11/2. - с. 19-21.
 7. Долгополов С.Ю., Казарян М.А., Ломов И.В., Шаманин И.В. Разделение сольватированных катионов церия и свинца в водном растворе смеси нитратов под действием асимметричного электрического поля малой напряженности. Перспективные материалы- Вып. Специальный выпуск (8), 2010. - с. 270-273.
 8. Kazaryan M.A., Shamanin I.V., Mel`nik N.N., Lomov I.V., Dolgoplov S.Yu. The structure and radiophysical properties of solutions of salts in liquid polar dielectrics. Russian Journal of Physical Chemistry B. - 2009 - v. 3, - № 1. - p. 40-45.
 9. Долгополов С.Ю., Ломов И.В., Пинегин В.И., Шаманин В.И. Электроиндуцированное разделение катионов редкоземельных металлов в водных растворах нитратов. Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы: Тезисы докладов 4-й молодежной научно-практической конференции - Озерск, 18-20 апреля 2007. - Озерск: Маяк, 2007. - с. 66-68.
 10. Шаманин И.В., Ломов И.В., Долгополов С.Ю., Пинегин В. И. Электроиндуцированный дрейф катионов редкоземельных металлов. ФТПАЭ-2007: сборник тезисов докладов IV международной научно-практической конференции. – Томск: Изд. ТПУ, 2007.– С. 122.
 11. Шаманин И.В., Ломов И.В., Долгополов С.Ю., Пинегин В.И. Электроиндуцированное элементное разделение РЗЭ в водных растворах солей. I Открытая научно-практическая конференция молодых работников ГХК: Сборник докладов - Железногорск, 26-28 сентября 2007. - Железногорск: ГХК, 2007.
 12. Шаманин И.В., Ломов И.В., Долгополов С.Ю., Пинегин В. И. Частотные характеристики пространственно-распределенной системы: катион-сольватная оболочка. ВНКСФ-13. XIII Тринадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: Тезисы докладов - Ростов-на-Дону, 29 марта-2 апреля 2007. - Ростов-на-Дону: РДГУ, 2007. - с. 287-288.

13. Долгополов С.Ю., Дьяченко А.Н., Казарян М.А., Ломов И.В., Шаманин И.В. Магнитоиндуцированный массоперенос в изолированном растворе соли. Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных и нанотехнологиях: Сборник докладов XIII Международной научной конференции - Звенигород (Ершово), 31 марта-4 апреля 2008. - Москва; Троицк: ЦНИИАтоминформ; ТРИНИТИ, 2008. - с. 343-345.
14. Казарян М.А., Шаманин И.В., Мельник Н.Н., Ломов И.В., Долгополов С.Ю., Колебания поляризационного заряда в растворе соли в полярном диэлектрике: возможные приложения. Сборник материалов XII Всероссийской (Международной) научной конференции "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул". Звенигород, 2008 г. С. 62.
15. Пинегин В.И., Сеницын И.С., Кузнецов Д.А., Долгополов С.Ю. Параметры селективного дрейфа катионов редкоземельных металлов в растворе ториевого концентрата // Тезисы докладов Итоговой конференции конкурса научных работ студентов ФГУП концерн «РОСЭНЕРГОАТОМ» «Знания молодых ядерщиков – атомным станциям». – Москва, 2008. – С. 62 – 63.
16. Казарян М.А., Шаманин И.В., Ломов И.В., Долгополов С.Ю., Морозова Е.А., Лобанов А.Н., Дементьева Д.В. Образование ассоциатов сольватированных катионов в растворах солей в полярных диэлектрических жидкостях и их взаимодействие с лазерным излучением. Сборник трудов симпозиума «Лазеры на парах металлов», Ростов-на-Дону, 2010г., С. 49.