

РАЗДЕЛЕНИЕ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ДВИЖУЩИЙСЯ РАСТВОР

И. В. Шаманин¹, М. А. Казарян², В. Н. Гофман¹,
С. Н. Тимченко¹, И. В. Туксов¹

Приведены результаты экспериментов по возбуждению явления селективного дрейфа сольватированных ионов под действием внешнего “асимметричного” электрического поля на циркулирующий раствор солей хлоридов кальция и магния в полярном жидком диэлектрике – в воде. Целью экспериментов было установление закономерностей влияния частоты поля и амплитуды напряженности поля на возбуждение явления, а также изучение эксплуатационных характеристик опытного устройства – разделительной ячейки. Установлены зависимости эффективности разделения сольватированных катионов от частоты внешнего поля и порог возбуждения явления по напряженности поля в разделительной ячейке.

Ключевые слова: раствор, сольватация, ион, электрическое поле, разделение.

Состояние исследований. Обнаруженное ранее явление селективного дрейфа сольватированных ионов под действием внешнего “асимметричного” электрического поля [1] на сегодня нашло только одно практическое приложение в технологии разделения катионов церия и иттрия, образующихся в отработанном ядерном топливе [2]. При этом направления, в которых использование явления может принести значимый эффект, достаточно четко обозначены в ряде работ [3–5]. Основной причиной небольшого количества практических использований обнаруженного явления стали два фактора: неглу-

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Россия, Томск, пр. Ленина, 30; e-mail: shiva@tpu.ru.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kazar@sci.lebedev.ru.

бокая проработка вопроса аппаратурного исполнения технических систем, функционирующих на основе явления, и недостаток экспериментальной информации о влиянии частот электрического поля на эффективность процессов разделения сольватированных ионов в движущихся (циркулирующих) растворах.

В настоящей работе представлены результаты, которые еще раз подтверждают значимость обнаруженного явления, его устойчивость и воспроизводимость, а также позволяют создать относительно простую экспериментальную установку для поиска приложений явления селективного дрейфа сольватированных ионов под действием внешнего “асимметричного” электрического поля. Термин “асимметричное” электрическое поле был введен в экспериментах по возбуждению селективного дрейфа ионов [1] и имеет важную смысловую нагрузку, поскольку “обычный” синусоидальный потенциал не вызывает обнаруженного явления.

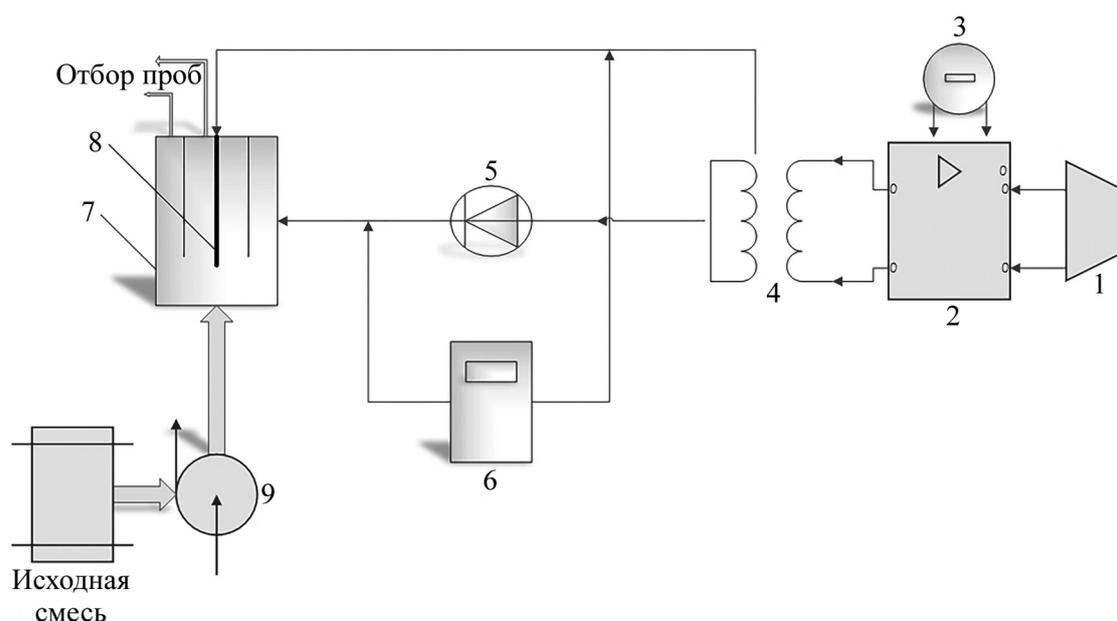


Рис. 1: Блок-схема экспериментального комплекса. Пояснения в тексте.

Экспериментальная часть. Блок-схема экспериментального комплекса представлена на рис. 1. Основным источником питания сигнала переменной частоты служил генератор звуковых сигналов ГЗ-109 (1), сигнал от которого поступал на вход предварительного усилителя RUB2250 (2) с собственным источником питания NES-100-12 (3).

Затем усиленный трансформатором (4) потенциал через устройство формирования сигнала асимметричной формы (5) подавался на центральный электрод (8) опытного

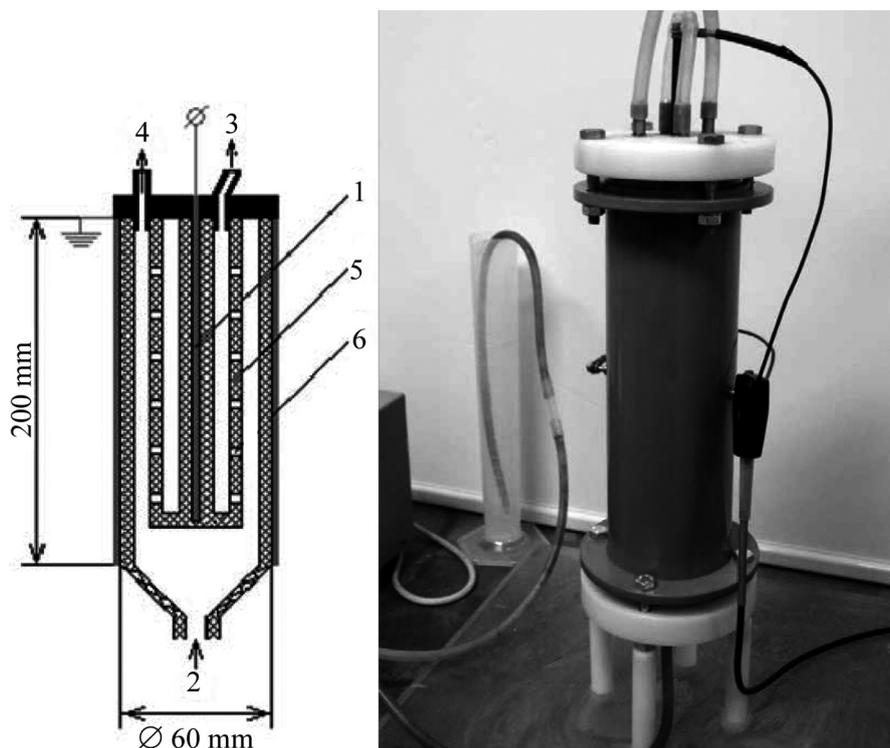


Рис. 2: Фотография и схематическое изображение опытной установки во фронтальном разрезе.

устройства (7). При этом второй электрод заземлялся. Сигнал регистрировался при помощи осциллографа (6). В процессе опытов рабочий раствор из ёмкости подавался перистальтическим насосом (9) в нижнюю часть опытного устройства. В опытах использовались разбавленные смеси растворов хлоридов кальция и магния марки “х.ч.”. Схема и общий вид опытного устройства, представляющего собой цилиндр, внутри которого коаксиально расположены основные конструктивные элементы, показаны на рис. 2.

В центре расположен потенциальный электрод 1 из стального прутка, герметично изолированный от рабочего раствора поливинилхлоридной трубкой. Заземленный стальной электрод цилиндрической формы изолирован герметично от рабочего раствора полиэтиленовой плёнкой. Весь объём рабочего раствора, подаваемого в нижнюю часть установки, разделён полиэтиленовым перфорированным цилиндром 5 на внутреннюю и наружную зоны. Этот цилиндр выполняет функцию разделителя между зонами обогащения и обеднения раствора целевыми ионами.

Перфорация цилиндра 5 выполнена в виде продолговатых вертикальных отверстий, расположенных азимутально симметрично, длинной осью вдоль образующих цилиндра

по всей его поверхности. Отверстия позволяют перемещаться ионным компонентам рабочего раствора из одной зоны в другую. Подаваемый через штуцер 2 в нижнюю часть установки исследуемый раствор двигался вверх по обеим зонам с близкой линейной скоростью. Выход раствора в верхней части установки из каждой зоны осуществлялся автономно через штуцеры 3 и 4 и отводные шланги, снабжённые специальными винтовыми зажимами. С помощью этих зажимов производилось регулирование массового расхода раствора во внутренней и наружной зонах. При этом скорость движения раствора во внутренней зоне на 4–7% превышала скорость движения раствора в наружной зоне. Во всех опытах характер движения растворов соответствовал ламинарному режиму течения жидкости, а линейная скорость раствора составляла не более 4 см/мин.

В течение опытов через определённые промежутки времени брались пробы растворов, вытекающих как из внутренней, так и из наружной зон обрабатываемого раствора. Анализ проб на содержание ионов магния и кальция проводился на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивной связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных показали, что ошибка измерений во всех опытах не превышала в относительных долях 0.014 от средних значений. Следует отметить, что с помощью устройства (5) (рис. 1) формировалась положительная полуволна исходного синусоидального сигнала и объёмы растворов внутренней и наружной зон подвергались воздействию только положительного потенциального поля полусинусоидальной формы. Это обеспечивало скачкообразное перемещение положительно заряженных сольватированных катионов к электроду с нулевым потенциалом 6 от потенциального положительно заряженного электрода 1 (рис. 2).

Основная задача заключалась в том, чтобы в определённом диапазоне частот обнаружить изменение концентраций катионов магния и кальция в растворах внутренней и наружной зон. Такой факт свидетельствовал бы о селективном переносе одного типа катионов из наружной зоны во внутреннюю. С тем, чтобы обеспечить вынужденный переход катионов из наружной зоны во внутреннюю, линейная скорость перемещения раствора в ней должна быть несколько выше. Подобный режим движения раствора устанавливался с помощью зажимов в каждом из опытов. Ранее было показано [1], что эффекты изменения концентраций ионов в разбавленных растворах при наложении на них асимметричных электрических полей наблюдались в диапазоне частот в сотни герц. Учитывая это обстоятельство, в данной работе исследования проводились в диапазоне частот от 10 до 1500 Гц.

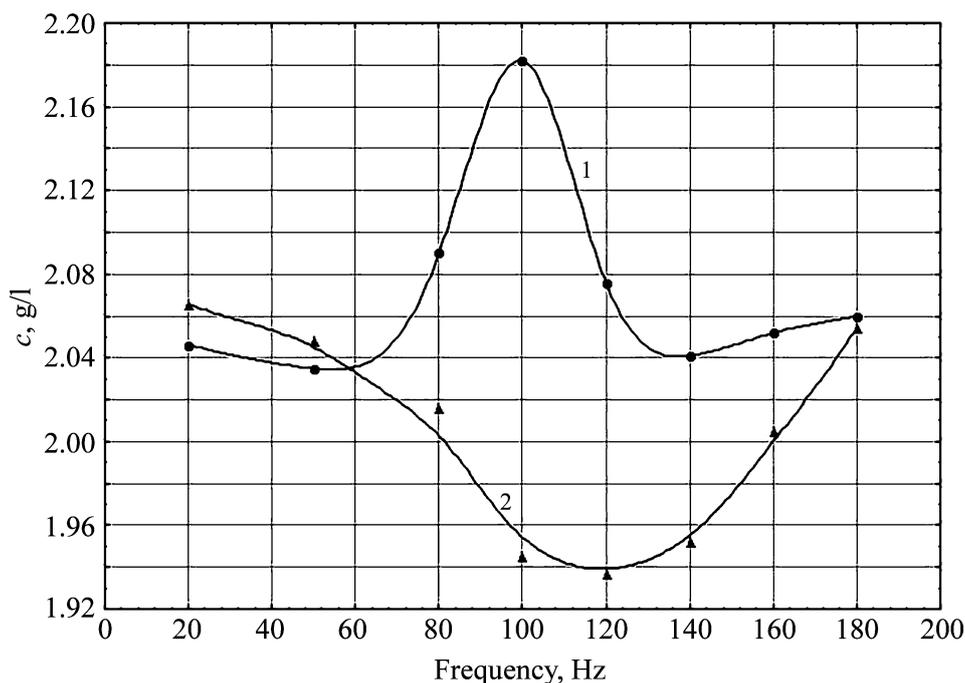


Рис. 3: Влияние частоты на содержание ионов кальция в зонах разделения при напряжении 285 В (амплитуда напряженности поля вблизи внешнего электрода ячейки 86.4 В/см) и исходной концентрации $c = 2.065$ г/л. Кружками обозначена концентрация во внутренней зоне, треугольниками — концентрация в наружной зоне.

Обсуждение экспериментальных результатов. На рис. 3 показан характер изменения концентрации ионов кальция во внутренней (кривая 1) и наружной (кривая 2) зонах в диапазоне частот от 20 до 180 Гц. Ранее теоретически было показано [1], что возбуждение явления следует ожидать при частотах в десятки герц, когда в растворе формируется самосогласованное поле, а размер сольватированного иона-кластера, образованного ионом и молекулами растворителя, образующего сольватную оболочку, обратно пропорционален квадратному корню из значения концентрации соли в растворителе. Значения частот, в свою очередь, обратно пропорциональны значению момента инерции кластера.

Как видно, в интервале 80–120 Гц наблюдается заметное увеличение содержания ионов кальция во внутренней зоне рабочего раствора с отчётливо выраженным максимумом. Важно отметить и соответствующее уменьшение их концентрации в наружной зоне, то есть имеет место перераспределение концентрации одного из ионных компонентов между зонами рабочего раствора, что по сути своей означает процесс их разделе-

ния. Вероятно, что в данном диапазоне частот имеют место деформационные сдвиги в структурах сольватных оболочек ионов кальция, а, возможно, и частичное разрушение внешних слоёв сольватации, где энергия связи молекул сольватной воды с центральным ионом имеет меньшее значение в сравнении с молекулами воды, составляющими первичные сольватные оболочки. Такое обстоятельство вызывает возникновение условий направленного переноса десольватированных ионов в потенциальном поле, что в соответствии с принятой ранее терминологией определяет эффект их селективного электроиндуцированного дрейфа [1]. Поскольку всякий раствор электролита обладает свойством электронейтральности, то любое изменение в локальном объёме его электрического заряда – положительного или отрицательного – должно приводить к мгновенной компенсации этого заряда путём перемещения в этот объём ионов соответствующего сорта. Так, если в нашем случае происходит перенос ионов кальция из наружной зоны разделения во внутреннюю, создавая в последней избыточное содержание ионов положительного заряда, то из внутренней зоны в наружную должен осуществляться перенос ионов магния в эквивалентном количестве. Данное явление можно интерпретировать и как процесс электромиграционного переноса, и как обменный процесс между ионами разного сорта. Таким образом, во внутренней зоне должно иметь место уменьшение содержания ионов магния, а в наружной зоне, наоборот, увеличение концентрации этих ионов. Действительно, если обратиться к рис. 4, то становится очевидным, что изменение концентрации ионов магния по отношению к содержанию ионов кальция во внутренней и наружной зонах разделения в указанном частотном диапазоне носит явно выраженный обратный характер.

По своему виду частотная зависимость содержания ионов кальция имеет резонансный характер, то есть концентрационные экстремумы для этих ионов определены в достаточно узком интервале частот. То же самое можно сказать и о частотной зависимости содержания ионов магния (рис. 4, 5). Однако экстремальные значения концентраций ионов магния в зонах разделения наблюдаются в области более высоких частот, превышающих пороговые значения тех же резонансных явлений для ионов кальция. Это обусловлено, по-видимому, различием в длине связи сольватной оболочки с центральным ионом. Радиус внешней электронной оболочки у иона магния меньше, чем у иона кальция, поэтому кулоновское взаимодействие иона магния с молекулами воды, входящими в состав сольватных оболочек, образует более короткую связь, что соответствует большей собственной частоте связи. Катионы оказывают лишь координирующее влияние на молекулы растворителя в первой и второй сольватных сферах [6], а количество

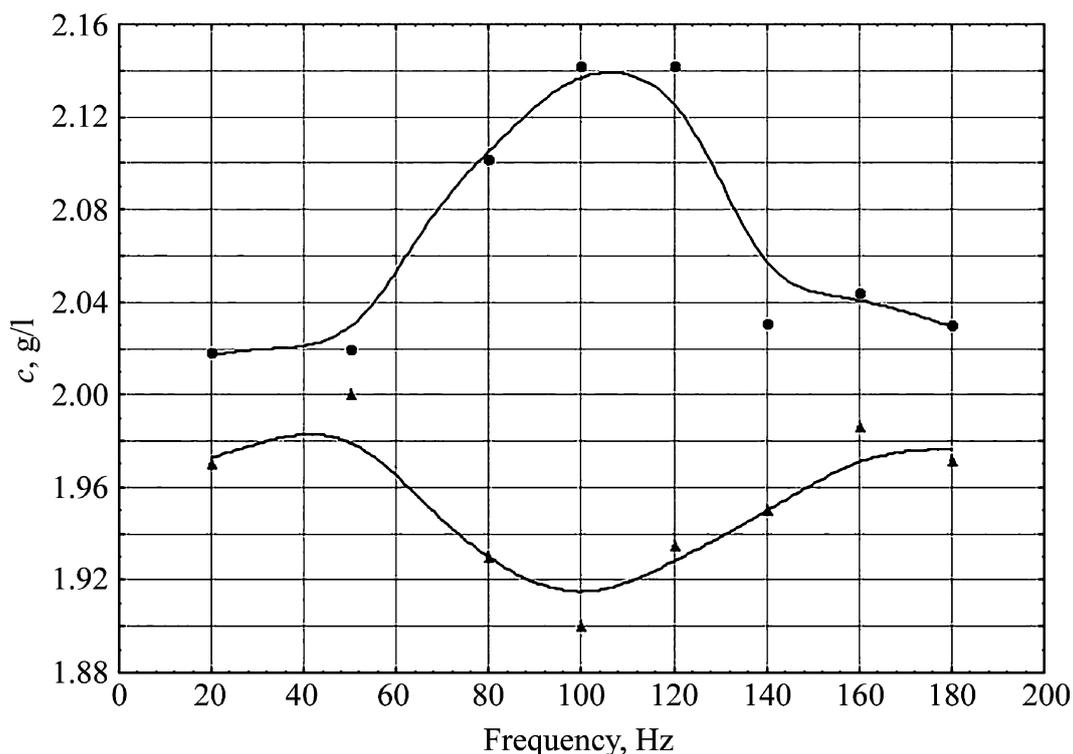


Рис. 4: Изменение концентрации ионов магния в разделительных зонах при напряжении 285 В (напряженность поля вблизи внешнего электрода ячейки 86.4 В/см) и исходном содержании $c = 1.986$ г/л. Кружками обозначена концентрация во внутренней зоне, треугольниками – концентрация в наружной зоне.

молекул растворителя в сольватной оболочке определяется радиусом экранирования заряда катиона совокупным зарядом поляризованных молекул растворителя [1, 7].

Теоретически было показано [1], что направленный дрейф сольватированных ионов возбуждается также на частотах, соответствующих различным составляющим вращательно-поступательного движения системы “ион – сольватная оболочка”, и на частотах, соответствующих переходу колебательных движений во вращательные. При этом значения частот составляют единицы килогерц. Резонанса можно ожидать

- на частоте кооперативного вращательного движения молекул H_2O , объединенных в сольватную оболочку, относительно оси, проходящей на расстоянии от центра тяжести, равном внешнему радиусу сольватной оболочки;

- на частоте кооперативного вращательного движения молекул H_2O , объединенных в сольватную оболочку, относительно центра тяжести сольватированного иона-кластера;

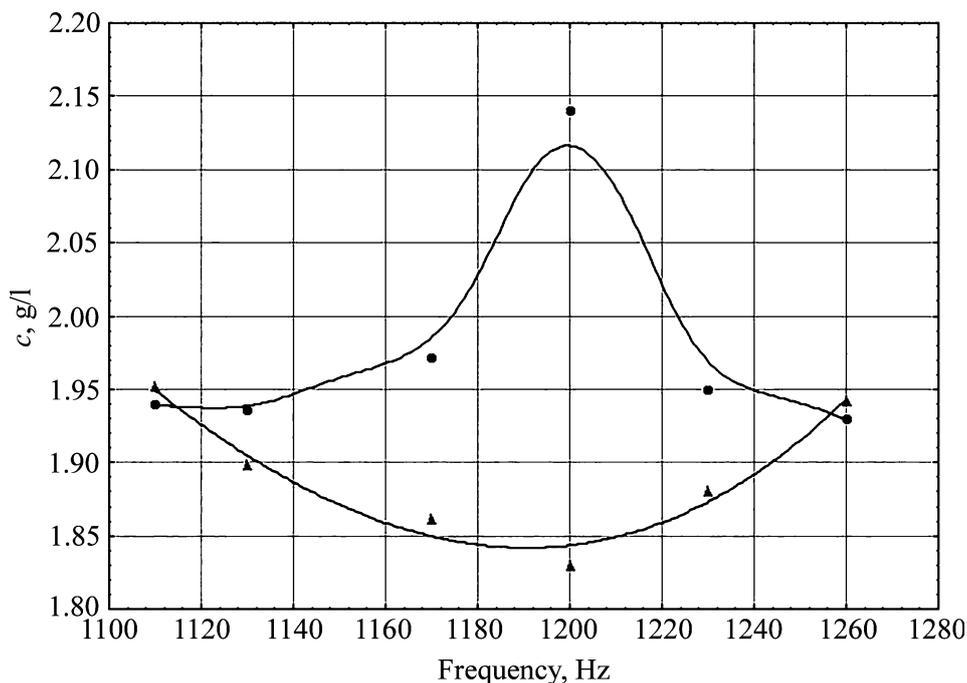


Рис. 5: Частотная зависимость содержания ионов магния в разделительных зонах при напряжении 285 В (напряженность поля вблизи внешнего электрода ячейки 86.4 В/см) и исходной концентрации 1.931 г/л. Кружками обозначена концентрация во внутренней зоне, треугольниками – концентрация в наружной зоне.

- на частоте вращательного движения кластера как целого;
- и на частоте перехода колебательного движения во вращательное.

Формулы для расчёта значений указанных частот получены и приведены в монографии [1].

Следовательно, для резонансной деформации сольватных оболочек ионов магния потребуется более высокое значение частоты внешнего электрического поля. Теоретические представления об электроиндуцированном дрейфе сольватированных ионов указывают на то, что одним из факторов, вызывающих данное явление, является значение амплитуды электрического потенциала, определяющего напряжённость электрического поля. Опыты, проведённые при значениях напряжения 40 В (напряженность поля вблизи внешнего электрода ячейки 12.1 В/см), показали, что в пределах ошибки измерений концентрации ионов магния и кальция не изменялись и оставались на уровне своих исходных значений. Поскольку потенциал является основной энергетической характеристикой электрического поля, то существует, по-видимому, некоторое пороговое значе-

ние напряженности электрического поля, определяющего тот энергетический минимум, который в определённом диапазоне частот вызывает эффект деформации сольватных оболочек ионов и, соответственно, их селективный электроиндуцированный дрейф. В рассматриваемом случае пороговое значение напряженности электрического поля лежит в интервале от 12 до 100 В/см. Применительно к исследованному способу разделения определены общие коэффициенты разделения конкурирующих катионов кальция и магния. Чтобы говорить об однократном коэффициенте разделения, необходима полная информация о всех возможных механизмах селективного массопереноса. Предположительно, преобладающим является процесс электроиндуцированного дрейфа на границе раздела наружной и внутренней зон, приводящий к обмену разносортными ионами между этими зонами. Дополнительной движущей силой, обеспечивающей, наряду с электромиграционным переносом, перемещение ионов из наружной зоны во внутреннюю, может служить избыток гидродинамического давления, который возникает за счет разности скоростей движения растворов во внутренней и наружной зонах. В этой связи вопрос о том, как влияет соотношение скоростей движения растворов в зонах на эффект разделения, требует отдельного рассмотрения. Одновременный массоперенос некоторой доли конкурирующих ионов в течение определённого промежутка времени через границу наружной и внутренней зон на всей площади их соприкосновения можно, по-видимому, интерпретировать как однократный коэффициент разделения.

Выводы.

1. Выполненные эксперименты доказывают возможность использования ранее обнаруженного явления электроиндуцированного селективного дрейфа сольватированных ионов в растворах солей под действием асимметричного электрического поля для организации технологического процесса обогащения растворов по целевому металлу.

2. Обнаружено, что возбуждение эффекта селективного электроиндуцированного дрейфа сольватированных ионов может наблюдаться как минимум в двух интервалах частот. В пределах каждого из интервалов находятся частоты, соответствующие собственным частотам колебаний системы “ион – сольватная оболочка” как сферического ротатора (вращение сольватной оболочки относительно центрального иона) или как системы жестко связанных центрального иона и полый оболочки.

3. Изучена частотная зависимость изменения содержания ионов кальция и магния в смеси их хлоридных растворов и показано, что для каждого из конкурирующих ионов существует определённый диапазон частот, в котором скорость направленного дрейфа одного из них значительно возрастает.

4. Показано, что эффект разделения ионов существенно зависит от величины подаваемого потенциала – основной характеристики внешнего электрического поля.

5. Разработана технологическая схема процесса разделения ионных смесей методом селективного электроиндуцированного дрейфа при наложении переменного электрического поля и сконструирована экспериментальная установка, реализующая данный процесс.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] М. А. Казарян, И. В. Ломов, И. В. Шаманин, *Электрофизика структурированных растворов солей в жидких полярных диэлектриках* (М., Физматлит, 2011), 190 с.
- [2] П. М. Гаврилов, А. Л. Гусев, Ю. А. Трутнев, и др. Способ разделения ионов металлов. Патент РФ № 2428759 (2011).
- [3] М. А. Казарян, И. В. Шаманин, Н. Н. Мельник и др., *Химическая физика* **28**(2), 20 (2009).
- [4] I. V. Shamanin and M. A. Kazaryan, *British Journal of Applied Science and Technology* **4**(18), 2538 (2014).
- [5] I. V. Shamanin, M. A. Kazaryan, and D. F. Sidko, *Advanced Materials Research* **1084**, 97 (2015).
- [6] Ю. П. Пуховский, Д. В. Сахаров, Л. П. Сафонова, *Журнал структурной химии* **43**(2), 307 (2002).
- [7] J. Burgess, *Metal ions in solutions* (Ellis Horwood: Chichester, UK., 1978).

Поступила в редакцию 26 апреля 2016 г.