



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-01-21U

Юрій Яремко*

ВИВЧЕННЯ МОЖЛИВОСТЕЙ І РІВНЯ ФЛОКУЛЯЦІЇ
В ПРОЦЕСІ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ
РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ ОБ'ЄКТУ "УКРИТТЯ"

*Інститут фізики конденсованих систем
Національної Академії Наук України
вул.Свенціцького 1, 79011 Львів, Україна

УДК: 532; 533; 533.9:530.182; 536.75

РАС: 05.60.+w, 05.70.Ln, 05.20.Dd, 75.50.Mm, 75.20.-g

Вивчення можливостей і рівня флокуляції в процесі магнітної сепарації радіоактивних відходів об'єкту "Укриття"

Ю.Г.Яремко

Анотація. Проаналізовано моделі флокуляції парамагнетних колоїдних частинок у сильному неоднорідному магнетному полі, у якій беруться до уваги електростатичні, ван-дер-Ваальсові та магнітні сили міжчастинкової взаємодії та враховано гідродинамічний опір середовища. У одній з моделей враховано гравітаційне поле Землі. Розглянуто технологію нанорівневої високоградієнтної магнетної сепарації (магнетної адсорбції), в основі якої лежить процес флокуляції слабкомагнетних матеріалів.

Investigation of flocculation level in the magnetic separation process of radioactive waste of the object "Shelter"

Yu.Yaremko

Abstract. Flocculation models of paramagnetic particles of colloidal size under the influence of strong magnetic field is analysed. Primary forces acting on individual particles, including gravity and magnetic attraction, as well as electrostatic, van der Waals, magnetic dipole, and hydrodynamic forces are taken into account. The technology of nanolevel high gradient separation (magnetic adsorption) which involves the magnetic flocculation of weakly magnetic materials is considered.

Подається в Українського фізичного журналу
Submitted to Ukrainian Journal of Physics

1. Вступ.

У роботі [1] кількість палива у зруйнованому реакторі та приміщеннях 4-го енергоблоку ЧАЕС оцінено ≈ 180 тонн. Приблизно 150 тонн міститься у зруйнованих нижніх приміщеннях реактора, в основному у складі лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ). У цій же роботі наведено приблизний хімічний склад ЛПВМ та вказано, що паливо знаходиться у вигляді дрібнодисперсних часток, вкраплених у силікатну матрицю.

У роботі [2] наведено результати експериментальних досліджень магнітних властивостей опроміненого палива та ЛПВМ об'єкта "Укриття". Поміряні значення магнетної сприйнятливості є різними для різних типів ЛПВМ (т.зв. чорної, коричневої та поліхромної керамік). Ці вимірювання свідчать, що вказані матеріали є парамагнетиками; величини їх магнетних сприйнятливостей суттєво відрізняються від магнетних сприйнятливостей бетону та граніту, від яких їх треба відділити (див. Таблицю). З огляду на це автор [2], для відділення радіоактивних речовин, пропонує скористатись технологіями магнетної сепарації [3].

Таблиця

№	Матеріал	Магнетна сприйнятливість χ (СІ)
1	Чорна кераміка	$3.8 \cdot 10^{-3}$
2	Коричнева кераміка	$7.0 \cdot 10^{-3}$
3	Поліхромна кераміка	$3.5 \cdot 10^{-3}$
4	Граніт	$0.3 \cdot 10^{-3}$
5	Бетон	$0.6 \cdot 10^{-3}$

Згідно з [4], у робочій зоні сепаратора на парамагнетні частинки діють сили двох типів: т.зв. зовнішні сили, що діють на кожну частинку зокрема, та бінарні сили міжчастинкової взаємодії. Зовнішніми є сила, спричинена магнетним полем сепаратора, та сила гравітаційного притягання Землі. Автори [4] вирізняють наступні сили міжчастинкової взаємодії:

- сила взаємодії між наведеними зовнішнім полем магнетними диполями;
- сила ван дер Ваальса;
- сила електростатичної взаємодії;

- сила гідродинамічного опору середовища.

Флокуляція ("злипання") двох частинок відбувається тоді, коли, під дією зовнішніх сил вони зближуються настільки, що сили притягання між ними переважають усі інші сили.

У роботах [4,5] теоретично обґрунтовано і експериментально перевірено можливість т.зв. селективної флокуляції. Показано, що, змінюючи зовнішнє магнетне поле, можна добитись, що частинки з певною магнетною сприйнятливістю флокулюватимуть лише між собою і випадатимуть в осад, тоді як частинки іншого сорту, з меншою магнетною сприйнятливістю, на поле не реагуватимуть. Механізм селективної флокуляції лежить в основі т.зв. високоградієнтної магнетної сепарації (магнетної адсорбції) [6], що дозволяє очищати колоїдний розчин від парамагнетних частинок радіусом 20 – 80нм.

Стійкість колоїдних систем визначається балансом між броунівським рухом частинок і переліченими взаємодіями. Скажімо, якщо переважає сила гравітаційної взаємодії, то частинки випадають в осад. Для феромагнетиків у зовнішньому магнетному полі робочої зони сепаратора спостерігають лавиноподібну флокуляцію [3], коли частинки "злипаються" у гігантські конгломерати, які включають значну кількість немагнетних зерен. Це значно утруднює процес сепарації. Магнетна сприйнятливість парамагнетиків у мільйони разів менша, ніж феромагнетиків, тому ніде у літературі [4]– [8] не згадується, що процес флокуляції у парамагнетиків може бути лавиноподібним. Хоча для описаних там експериментів використовувались надпровідні магнети, в робочій зоні яких магнетна індукція досягала 15T.

2. Теоретичні моделі флокуляції парамагнетиків у неоднорідному магнетному полі.

У роботі [7] побудовано теоретичну модель магнетної флокуляції парамагнетних частинок діаметром $< 0.2\mu m$. Наступна робота цих авторів [8] фактично присвячена тому, щоб обґрунтувати теоретично і підтвердити експериментально тезу про те, що для частинок діаметром $0.8\mu m$ ця модель не працює.

Початковий етап процесу флокуляції моделюють, помістивши одну частинку у початок координатної системи і поклавши, що всі інші частинки флокулюють лише з нею. Більше того, центр флокуляції залишається незмінним під час процесу, що означає, що частинки просто зникають, побільшуючи центр флокуляції. Початкова

стадія флокуляції описується наступним рівнянням неперервності

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}, \quad (1)$$

де n є густина числа частинок, а \vec{j} - потік частинок:

$$\vec{j} = -D_{12} \left(\vec{\nabla} n + n \frac{\vec{\nabla} V}{kT} \right). \quad (2)$$

Тут D_{12} — відносний коефіцієнт дифузії, який враховує броунівський рух центральної частинки (як правило, він береться рівним двом коефіцієнтам дифузії Ейнштейна для однієї частинки), а V - потенціал взаємодії між двома частинками, що є сумою потенціалу ван дер Ваальса, потенціалу електростатичної взаємодії та взаємодії між двома магнетними диполями (див.[7]).

Суттєвим є те, що для частинок з діаметром $d < 0.2 \mu m$ процес флокуляції швидко досягає стадії стабільності, де $\partial n / \partial t = 0$ (це підтверджується експериментально). В стадії стабільності дивергенція потоку \vec{j} рівна нулю, і повний потік частинок через сферичну поверхню радіуса з r центром у початку координат є стале число J . Це є число частинок, які "збагачують" поверхню центральної флокули за одиницю часу. У роботі [7] цей потік було пораховано:

$$J = \frac{8\pi D n_0 d}{W}, \quad (3)$$

де величина

$$W = \frac{3.014678}{(2728\chi B)^{3/2} d} \quad (4)$$

є т.зв.фактор стабільності, який показує, як взаємодія змінює повний потік порівняно з ситуацією, де взаємодії немає (тоді $W = 1$). Отже потік пропорційний до модуля індукції зовнішнього магнетного поля B в степені $2/3$. Отримана у роботі [7] ця залежність там же підтверджена експериментально для сильних магнетних полів.

У роботі [8] показано, що коли діаметр частинок зростає до $0.8 \mu m$, стадія стабільності (де $\partial n / \partial t = 0$) не досягається миттєво і описана вище модифікована модель Фуша не працює. Цей теоретичний висновок підтверджено експериментально.

У роботах [4,5] для опису флокуляційних процесів у дрібнодисперсному розчині твердих парамагнетних частинок мікронних розмірів застосовано модель, за допомогою якої раніше [9] описувалась

еволюція крапель рідини, "розпорошених" у іншій рідині таким чином, щоб утворилась слабоконцентрована, статистично однорідна емульсія. Парамагнетні частинки моделюються твердими сферами різних радіусів. Флокуляція двох частинок, радіусом r_i та r_j , відбувається, коли відстань r між їх центрами стає рівною сумі їхніх радіусів $r_i + r_j$. Вважається, що при цьому виникає нова сферична частинка з масою, що рівна сумі мас частинок (саме так стається з крапельками рідини). Часова еволюція флокул описується системою рівнянь балансу заселеності [5,9]:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} F_{j,i-j} n_j n_{i-j} - \sum_{j=1}^N F_{ij} n_i n_j, \quad (5)$$

де n_i та n_j — концентрація (кількість частинок на одиницю об'єму суспензії) у i -ій та j -ій флокулах, N — загальна кількість флокул, а F_{ij} — флокуляційна частота, або кількість зіткнень частинок i -го розміру із частинками j -го розміру на одиницю об'єму суспензії. Ця величина є добутком функції частоти зіткнень

$$\beta_{ij} = \frac{2 kT}{3 \eta} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j}, \quad (6)$$

та т.зв. функції ефективності зіткнень E_{ij} . У рівнянні (6) $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град — стала Больцмана, T — абсолютна температура, а η — в'язкість середовища. Коли частота зіткнень — величина, характерна для Броунівської дифузії незважених частинок, то функція ефективності зіткнень враховує взаємодію між частинками та протидію середовища процесові їхнього зближення (гідродинамічний опір).

Перший доданок у правій частині рівняння (5) задає кількість утворених флокул i -го розміру внаслідок зіткнення менших флокул (множник $1/2$ дозволяє уникнути подвійного рахунку), а другий доданок описує втрати i -их флокул внаслідок зіткнень та формування більших флокул.

У роботі [5] функція ефективності зіткнень є розв'язком узагальненого рівняння Смолуховського, що описує дифузійний рух частинок під дією сил міжчастинкової взаємодії та враховує протидію середовища процесові їхнього зближення (гідродинамічний опір):

$$E_{ij} = \left[\left(1 + \frac{r_j}{r_i} \right) \int_{1+r_j/r_i}^{\infty} \frac{ds}{s^2} \frac{D_{\infty}}{D_{ij}} \exp \frac{U}{kT} \right]^{-1}, \quad (7)$$

де U є сума електростатичного і магнетного потенціалів та потенціалу ван дер Ваальса. Тут $s = 2r/(r_1 + r_2)$ — т.зв. параметр роз'єднаності частинок. Гідродинамічна взаємодія між частинками врахована у відношенні D_∞/D_{ij} де

$$D_\infty = D_i + D_j = \frac{kT}{6\pi\eta} \frac{r_i + r_j}{r_i r_j}, \quad (8)$$

є коефіцієнт дифузії для невзаємодіючих твердих сфер, а $D_{ij} = bkT$ — коефіцієнт відносної (міжчастинкової) дифузії. Величина b описує відносну рухливість частинок; вона залежить від параметра розділеності частинок. Для малих значень цього параметра відношення D_∞/D_{ij} апроксимується наступним чином:

$$\frac{D_\infty}{D_{ij}} = \frac{r_i + r_j}{r_i r_j} \frac{1}{h} \quad (9)$$

де $h = r/(r_i + r_j) - 1$ має бути менше 0.001.

У роботі [4] для функції ефективності зіткнень запропоновано простий вираз:

$$E_{ij} = \frac{y_{coll}^*{}^2}{(r_i + r_j)^2}, \quad (10)$$

де y_{coll}^* — максимальне відхилення центра більшої, i -ої, частинки від вертикальної осі, що проходить через центр меншої, j -ої, частинки, за якого ці частинки флокулюють (див.[4, рис.1]). Коли частинки не взаємодіють, то $y_{coll}^* = r_i + r_j$ і $E_{ij} = 1$. При врахуванні взаємодії функція ефективності зіткнень стане відмінною від 1.

2.1. Зовнішні сили.

У моделі флокуляції парамагнетних частинок у неоднорідному магнетному полі, котра розвинута у [4], важливе значення відіграють зовнішні сили: гравітаційне притягання Землі та сила, з якою магнетне поле сепаратора діє на кожну частинку (магнетний диполь) зокрема. Розглянемо дві частинки на деякій відстані одна від одної, де силами взаємодії між ними можна знехтувати. Для флокуляції їм необхідно зблизитись настільки, щоб сили міжчастинкової взаємодії стали суттєво великими. Якщо зовнішні сили впливатимуть на частинки однаково, вони рухатимуться з однаковою швидкістю і ніколи не наблизяться одна до одної. Якщо ж ні, то одна частинка може наздогнати другу. У моделі флокуляції шляхом магнетного зерну-утворення, розвинутій у [4], центральну роль відіграє саме відносна швидкість частинок.

2.1.1. Гравітаційне притягання Землі.

На i -ту частинку діє гравітаційна сила

$$\vec{F}_g = \rho_i V_i \vec{g}, \quad (11)$$

де ρ_i — густина частинки, V_i — її об'єм, а \vec{g} — прискорення вільного падіння. Діє також сила Архімеда

$$\vec{F}_A = -\rho V_i \vec{g}, \quad (12)$$

де ρ — густина середовища (води). Вважаємо, що частинка миттєво досягає сталої швидкості

$$v_i = \frac{2(\rho_i - \rho)gr_i^2}{9\eta}. \quad (13)$$

Для цього покладемо, що число Рейнольдса

$$Re = \frac{2\rho v_i r_i}{\eta} \quad (14)$$

набагато менше за одиницю, так що потік є ламінарним. Величину швидкості (13) отримуємо із припущення, що рівнодійна гравітаційної сили (11) та сили Архімеда (12) зрівноважується пропорційною до швидкості силою опору середовища:

$$\vec{F}_d = -C_D \rho s_i \frac{v_i^2}{2} \vec{e}_g, \quad (15)$$

де s_i — площа поперечного перерізу частинки (сферичної), \vec{e}_g — одиничний вектор у напрямку \vec{g} , а $C_D = 24/Re$.

З формули (13) видно, що більші частинки падатимуть швидше, ніж частинки менших розмірів. Відносна швидкість $\vec{v}_i - \vec{v}_j$ двох частинок рівна

$$\vec{V}_{i,j,g} = \frac{2 [(\rho_i - \rho)r_i^2 - (\rho_j - \rho)r_j^2] \vec{g}}{9\eta}. \quad (16)$$

2.1.2. Зовнішня магнетна сила.

Магнетне поле задається напруженістю \vec{H} або вектором магнетної індукції \vec{B} . Для діамагнетних або парамагнетних матеріалів ці два вектори пов'язані співвідношенням

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (17)$$

з магнетною проникністю μ як коефіцієнтом пропорційності. (У вакуумі проникність $\mu = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{Гн/м.}$) Поміщений у магнетному полі матеріал намагнічується, причому індукована намагніченість \vec{M} пропорційна до вектора напруженості:

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad (18)$$

де χ — магнетна сприйнятливість матеріалу. Для парамагнетиків магнетна сприйнятливість є додатною і лежить у діапазоні від 10^{-5} до 10^{-3} ; у вакуумі $\chi = 0$.

Магнетна індукція \vec{B} у матеріалі може бути записана як

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (19)$$

де \vec{M} — намагніченість матеріалу. Порівнюючи формули (19) та (17) знаходимо співвідношення між магнетною проникністю та магнетною сприйнятливістю:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi). \quad (20)$$

У i -ій (сферичній) частинці з магнетною сприйнятливістю χ_i зовнішнє магнетне поле \vec{B} індукує дипольний магнетний момент

$$\vec{\mu}_i = \frac{4}{3}\pi r_i^3 \frac{\chi_i \vec{B}}{\mu_0}. \quad (21)$$

З боку поля на нього діє сила

$$\vec{F}_m = \vec{\mu}_i(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}). \quad (22)$$

Покладемо, що частинка миттєво досягає сталої швидкості

$$\vec{v}_i = \frac{2\vec{B}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B})\chi_i r_i^2}{9\eta\mu_0} \quad (23)$$

при якій магнетна сила зрівноважується пропорційною до швидкості силою опору середовища. Відносна швидкість двох частинок, спричинена різним впливом на них зовнішньої магнетної сили, рівна

$$\vec{v}_{ij,m} = \frac{2\vec{B}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B})(\chi_i r_i^2 - \chi_j r_j^2)}{9\eta\mu_0} \quad (24)$$

де χ_i та χ_j — магнетні сприйнятливості частинок різного сорту.

Відносна швидкість двох частинок, на які діє як сила тяжіння, так і зовнішнє магнетне поле, рівна векторній сумі відносних швидкостей (16) та (24). Коли вектор індукції магнетного поля колінеарний із вектором прискорення земного тяжіння, додавання векторів зводиться до звичайного додавання або віднімання.

2.2. Сили міжчастинкової взаємодії.

Автори [4,5] вирізняють наступні сили міжчастинкової взаємодії: сила взаємодії між наведеними зовнішнім полем магнетними диполями; сила ван дер Ваальса; сила електростатичної взаємодії; сила гідродинамічного опору середовища.

2.2.1. Взаємодія магнетних диполів.

Потенціал взаємодії між двома (пара)магнетними диполями, наведеними зовнішнім полем, має найбільший радіус дії (див.[4, рис.3], [5, рис.6] де його порівнювали з електростатичним потенціалом та потенціалом ван дер Ваальса). Цей потенціал виглядає наступним чином:

$$V_{mag} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[(\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j) - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r})}{r^2} \right], \quad (25)$$

де μ_i та μ_j — магнетні дипольні моменти (21) i -ої та j -ої частинок відповідно, \vec{r} — радіус-вектор між центрами цих частинок. На відстанях порядку кількох радіусів частинок, де ця взаємодія є суттєвою, зовнішнє поле може вважатись однорідним. Тому наведені ним магнетні моменти μ_i та μ_j є співнапрямленими. Внаслідок цього рівняння (25) набуває вигляду [4]:

$$V_{mag} = \frac{4\pi B^2 r_1^3 \chi_1 r_2^3 \chi_2}{9\mu_0 r^3} (1 - 3 \cos^2 \psi), \quad (26)$$

де ψ — кут між магнетними дипольними моментами, які спрямовані вздовж вектора магнетної індукції, та \vec{r} (див.[4, рис.1]).

У роботі [5] використовується ефективний інтерполяційний потенціал, отриманий на основі (26) усередненням за орієнтаціями частинки в магнетному полі:

$$\begin{aligned} \frac{V_{mag}}{kT} &= f(x) \left(-\frac{x^2}{3} \frac{1}{1 + 7x^2/150} \right) + \\ &+ (1 - f(x)) \left(-2x + \log(6x^2) - \frac{2}{3x} - \frac{7}{9x^2} \right), \end{aligned} \quad (27)$$

де

$$f(x) = \exp \left[-\log(2) \left(\frac{x}{2.4} \right)^8 \right], \quad x = \frac{1}{kT} \frac{4\pi B^2 r_1^3 \chi_1 r_2^3 \chi_2}{9\mu_0 r^3}. \quad (28)$$

Ця формула дає похибку не більше 0.75% у всьому діапазоні можливих значень аргумента.

2.2.2. Сила ван дер Ваальса.

Потенціал ван дер Ваальса для двох неднакових сферичних частинок рівний [4]:

$$V_{vdW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{8\lambda}{(s^2 - 4)(1 + \lambda)^2} + \frac{8\lambda}{s^2(1 + \lambda)^2 - 4(1 - \lambda)^2} + \ln \left(\frac{(s^2 - 4)(1 + \lambda)^2}{s^2(1 + \lambda)^2 - 4(1 - \lambda)^2} \right) \right], \quad (29)$$

де A — константа Хамакера (у [4,5] $A = 4 \cdot 10^{-20}$ Дж), $s = 2r/(r_1 + r_2)$ — т.зв. параметр роз'єднаності частинок, а $\lambda = r_2/r_1$ — відношення радіусів частинок.

У роботі [4] наведено графіки потенціалів для $T = 293^\circ K$, $r_1 = 5\mu m$, $r_2 = 0.5r_1$ та $\chi_1 = \chi_2 = 0.001$ (див.(рис.3)). Видно, що магнетна сила суттєва аж до відстаней порядку 10 сумарних радіусів частинок, тоді як сила ван дер Ваальса вже на відстані 1 сумарного радіуса між поверхнями частинок спадає практично до нуля.

2.2.3. Електростатична сила.

Згідно з [4], електростатичний потенціал задається двома окремими формулами: однією для відносно великих відстаней між частинками (*linear superposition approximation (LSA)*), іншою — для малих відстаней (*Derjaguin approximation*). Для тонких подвійних шарів, симетричних електролітів і (безрозмірного) параметра електростатичної роздільності $\kappa l > 4$ (де κ є обернена довжина Дебая-Хюкеля, а $l \cong (s - 2)(r_i + r_j)/2$ — міра розділеності частинок), маємо

$$V_{el} = \varepsilon \left(\frac{kT}{e} \right)^2 Y_i Y_j \frac{r_i r_j}{r} \exp(-\kappa l), \quad (30)$$

$$Y_i = 4 \operatorname{th}(\Phi_i/4), \quad \Phi_i = \frac{ze\Psi_{0i}}{kT},$$

де z — валентність електроліту, дисоційованого в розчин, ε — діелектрична сприйнятливність середовища, e — заряд електрона, а Ψ_{0i} — поверхневий потенціал i -ої частинки. Довжина Дебая-Хюкеля рівна

$$\kappa \cong 5.552 \cdot 10^{-6} \sqrt{I/\varepsilon kT}, \quad (31)$$

де I — т.зв. йонна сила розчину.

Для менших значень параметра l , де не працює *LSA*, використовується наближення Derjaguin:

$$V_{el} = \frac{\varepsilon r_i r_j (\Psi_{0i}^2 + \Psi_{0j}^2)}{4(r_i + r_j)} \left[\frac{2\Psi_{0i}\Psi_{0j}}{\Psi_{0i}^2 + \Psi_{0j}^2} \ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa l)}{1 - \exp(-\kappa l)} \right) + \ln(1 - \exp(-2\kappa l)) \right]. \quad (32)$$

У випадку однакових поверхневих потенціалів, $\Psi_{0i} = \Psi_{0j} = \Psi_0$, цей вираз суттєво спрощується:

$$V_{el} = \frac{\varepsilon r_i r_j \Psi_0^2}{r_i + r_j} \ln(1 + \exp(-\kappa l)). \quad (33)$$

Обидва співвідношення (30) та (32) отримані у припущенні, що потенціал частинки не збурюється у присутності інших частинок.

3. Полідисперсність-монодисперсність.

Система нелінійних диференційних рівнянь першого порядку (5) вимагає задання початкових умов, у даному випадку - задання початкового розкиду розмірів частинок. У [5] встановлено, що це один із суттєвих параметрів, що впливає на перебіг процесу флокуляції. Експериментальні дані, наведені у [5, рис.13], свідчать, що флокуляція йде інтенсивніше, коли розкид початкових розмірів частинок є широкий (полідисперсність). Тобто коли у суспензії є певна кількість відносно великих ($1 - 2\mu m$) частинок. Справді, згідно з формулами (21), (22) та (25) сила притягання магнетних диполів пропорційна до кубу їх діаметрів.

4. Лужність-кислотність (pH).

Експериментальні дані, підтвержені теоретичними передбаченнями, показують що, коли zeta-потенціал є нульовим, флокуляція йде навіть за відсутності зовнішнього магнетного поля (див. [5, рис. 2a,2б,9,11a]). У цьому випадку електростатичне відштовхування між частинками відсутнє і флокуляція йде під дією (притягальних) сил ван-дер-Ваальса, яким доводиться долати гідродинамічний опір. Так, порівнюючи два експерименти, проведені для нульового магнетного поля, бачимо, що у суспензії Fe_2O_3 концентрацією $95mg/liter$ і pH рівним 3 флокуляція йде, а у суспензії з такою самою концентрацією але pH рівним 11 флокуляції нема. Причина в

тому, що у першому випадку zeta-потенціал рівний 0, а у другому випадку він є -50mV . Показник рН розчину регулювався додаванням гідроокису натрію чи соляної кислоти та кухонної солі.

5. Зовнішнє магнетне поле.

Зовнішнє магнетне поле є найбільш ефективним інструментом селективної флокуляції. У розвинутій теоретичній моделі магнетний потенціал є найбільш далекодіючий із врахованих сил міжчастинкової взаємодії (див.[5, рис.6],[4, рис.3]). Згідно експериментальних даних, для суспензії частинок Fe_2O_3 з рН 11 флокуляція починається вже при 3Т, а при 6Т йде швидко флокуляція (див.[5, рис.2а, 2б]).

У роботі [5] встановлено, що для колоїдних частинок фіксованих розмірів з різною магнетною сприйнятливістю можна досягти селективної флокуляції, змінюючи силу зовнішнього магнетного поля. Так частинки з $\chi = 0.7 \cdot 10^{-3}$ (бетон) у діапазоні від 0Т до 5Т не флокулюють ні з якими іншими частинками суспензії. Подібно, для полів від 3Т до 3.6Т частинки з $\chi = 2 \cdot 10^{-3}$ флокулюють лише між собою.

6. Нанорівнева високоградієнтна магнетна сепарація.

Кожна з теоретичних моделей [4]-[8], які описують процес магнетної (спричиненої зовнішнім магнетним полем) флокуляції, придатна для певного діапазону початкових розмірів зерен частинок. Винятково важливе значення має тепловий броунівський рух, який протидіє флокуляції. Робота зовнішніх сил (магнетної та гравітаційної) повинна бути набагато вищою за енергію хаотичного руху частинок (відношення цих величин називається числом Пекле). Оскільки наведений у парамагнетних зернах магнетний момент пропорційний до об'єму, для ініціації процесу флокуляції наночастинок ($20 - 80\text{nm}$) використовувть феримагнетний порошок магнетиту (моделюється сферами радіуса порядку 500nm) [6]. Зовнішнє поле індукує у них сильний магнетний момент і високоградієнтне магнетне поле цих сфер захоплює наночастинки, котрі утримуються на поверхні цих сфер. Порошок магнетиту знаходиться у твердій немагнетній пористій матриці (радіус пор від $0.1\mu\text{m}$ до $1.6\mu\text{m}$). Частинки парамагнетика вільно проникають у пори, прилипають до магнетитових сфер і залишаються там доти, доки поле включене. Як тільки поле

вимикають, частинки адсорбату розмагнічуються, і рухливі колоїдні частинки покидають матрицю внаслідок теплового (Броунівського) руху, тоді як набагато більші та менш рухливі частинки магнетиту залишаються. У [6] показано, що наночастинки - межа можливостей магнетної сепарації.

7. Висновки.

Беручи до уваги норми радіаційної безпеки, необхідно застосовувати "мокру" сепарацію. Оскільки сепаратор, після завершення роботи, експлуатувати буде неможливо, слід вибрати дешевий серійний агрегат. Наприклад, електромагнетний валковий сепаратор 4ЕВМ-38/275А, описаний у [3], призначений для "мокрого" збагачення слабомагнетних зернистих руд. З огляду на це ЛПВМ мають бути подібнені до субміліметрових зерен; їх водна суспензія — пропущена через робочу зону сепаратора.

Ефективна сепарація речовин із магнетними сприйнятливостями, характерними для ЛПВМ ОУ, можлива. Вона має бути багатостадійною. Перша ствдія повинна передбачати використання промислового магнетного сепаратора, на якому вловлюються крупні (порядку 0.1mm) частинки чорної, коричневої та поліхромної керамік. "Хвості" слід відфільтрувати, щоб усунути крупні частинки бетону і граніту, а колоїдний розчин з частинками ЛПВМ субмікронних розмірів доочищувати шляхом використання технології нанорівневої високоградієнтної магнетної сепарації. Ця технологія не потребує надто сильних полів (у роботі [6] використовувався електромагнет з індукцією до 2Т), проте вилловлює колоїдні частинки парамагнетика розмірами аж до $20 - 50\text{nm}$.

Технологія нанорівневої високоградієнтної магнетної сепарації дозволяє усувати частинки чорної, коричневої та поліхромної кераміки субмікронних розмірів, що дасть змогу здійснити доочистку водної суспензії від колоїдних частинок ЛПВМ.

Література

1. С.С.Абалін, В.Г.Бар'яхтар та ін., Забезпечення екологічної безпеки об'єкту "Укриття" (дослідження 1990-91 рр.). *Доп. АН Украни* 1992, N 1, с.116-121.
2. А.В.Жидков, Ферримагнетизм топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". *Проблеми Чорнобиля*, вип. 6. Чорнобиль, МНТЦ "Укриття" НАН України, 2000, с.6-12.

3. В.И.Кармазин, В.В.Кармазин, *Магнитные методы обогащения*. М., "Недра", 1984.
4. S.Yiacoumi, D.A.Rountree, and C.Tsourist, Mechanism of particle flocculation by Magnetic Seeding. *J.Coll.Interface Sci.* **184** (1996), pp.477-88.
5. C.Tsourist and T.C.Scott, Flocculation of paramagnetic particles in a magnetic field. *J.Coll.Interface Sci.* **171** (1995), pp.319-30.
6. A.D.Ebner, J.A.Ritter, and H.J.Ploehn, Feasibility and limitation of nanolevel high gradient magnetic separation. *Sep.Pur.Techn.* **11** (1997), pp.199-210.
7. J.J.M.Janssen, J.J.M.Baltussen, A.P. van Gelder, and J.A.A.J.Perenboom, Kinetics of magnetic flocculation I: Flocculation of colloidal particles. *J.Phys.D:App.Phys* **23** (1990), pp.1447-54.
8. J.J.M.Janssen, J.J.M.Baltussen, A.P. van Gelder, and J.A.A.J.Perenboom, Kinetics of magnetic flocculation II: Flocculation of coarse particles. *J.Phys.D:App.Phys* **23** (1990), pp.1455-60.
9. H.Wang and R.H.Davis, Droplet growth due to Brownian, gravitational, or thermocapillary motion and coalescence in dilute dispersions. *J.Coll.Interface Sci.* **159** (1993), pp.108-18.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Юрій Григорович Яремко

Вивчення можливостей і рівня флокуляції в процесі
магнетної сепарації РАВ ОУ

Роботу отримано 30 листопада 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії металів та сплавів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені