

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ОКСИДОВ ТИТАНА, ОЛОВА И ЦИРКОНИЯ

3.1. ХИМИЧЕСКАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АДСОРБЕНТОВ В ВОДЕ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ

Основным показателем, определяющим применение термостойкого сорбента для высокотемпературной очистки вод АЭС, является его химическая устойчивость, под которой понимается количество продуктов разложения, поступающих из сорбента в теплоноситель. Сорбент считается химически устойчивым, если содержание продуктов его разложения в воде первого контура не превышает предельно допустимых норм. Причем под содержанием продуктов разложения сорбента подразумевается суммарная концентрация основных компонентов сорбента, находящихся в любых формах: грубодисперсном, коллоидном и истинно-растворенном видах. Выбранные в качестве объектов исследования гидратированные оксиды титана, циркония и олова – одни из самых трудно растворимых в воде химических соединений. Однако малая истинная растворимость материала является хотя и основным, но далеко не достаточным условием их применения для внутриконтурной очистки. Если гранулы сорбента обладают малой механической прочностью или способны к пептизации, то в динамическом режиме фильтр коллоидной составляющей сорбента может загрязняться. Такой материал будет непригодным для очистки воды высоких параметров.

Другой важной характеристикой сорбента является его термическая устойчивость в воде высоких параметров. В физике существует понятие разности уровней, которое чаще всего имеет энергетический смысл [254]. Если молярную, свободную энергию оксида идеальной кристалличес-

кой структуры обозначить через G_0 , а свободную энергию оксида той же химической природы в высокодисперсном состоянии через G^* , то разность положительна; величина A получила название термодинамической активности твердого тела [266]:

$$G^* - G_0 = A > 0. \quad (24)$$

Состояние высокодисперсного тела при постоянных значениях давления и температуры неравновесное, и свободная энергия в нем уменьшается. Скорость этого процесса определяется не величиной A , а энергией активации. Гидратированные оксиды обладают значительным запасом свободной энергии, и в гидротермальных условиях в них протекают разнообразные химические и физические процессы. Термическая устойчивость неорганического сорбента может быть оценена по скорости изменения его физико-химических свойств в воде высоких параметров. В качестве контролируемых параметров, которые оказывают наибольшее влияние на работоспособность сорбента, предложены удельная поверхность, ионообменная емкость, фазовый состав, механическая прочность и размер гранул. Наиболее удобный показатель – удельная поверхность.

Скорость изменения удельной поверхности силикогидрогеля в гидротермальных условиях описана при помощи полуэмпирического уравнения [212]:

$$-\frac{dS}{dt} = KS^n, \quad (25)$$

где K – константа скорости процесса; n – величина, которой приписывают значение, аналогичное порядку реакции. Интегрированием выражения (25) при предположении, что константа скорости процесса не зависит от кривизны поверхности (размера первичных частиц) и для начальных условий $t_0 = 0$, $S = S_0$, получена формула в линейной форме:

$$\ln S = \frac{1}{1-n} \ln K(n-1) + \frac{1}{1-n} \ln t. \quad (26)$$

Аналогичное уравнение использовано для описания паровой обработки алюмосиликатного катализатора [267], термической и гидротермальной обработки силиката магния [268].

Согласно теории поверхностных явлений, растворимость малых частиц зависит от их размеров [208, 269]. Эта зависимость дается известным уравнением Фрейндлиха–Освальда:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{4\sigma v}{RTD}, \quad (27)$$

где c – растворимость частицы диаметра D , ммоль/л; c_0 – растворимость бесконечно большой частицы, ммоль/л; σ – межфазное поверхностное натяжение, эрг/см². Уменьшение растворимости частиц с увеличением их размеров, естественно, должно привести к изменению константы K . Однако выражение (26) может быть полезным при оценке изменения удельной поверхности во времени, так как процесс гидротермальных испытаний является длительным и трудоемким. Уравнения, аналогичные (25), могут быть написаны для скорости изменения других отмеченных параметров сорбента. Будем считать сорбент термически устойчивым, если его основные параметры не изменяются или изменяются незначительно во времени. Практически термическую устойчивость неорганических сорбентов можно оценить температурным или температурно-временным пределом ее применения.

Изучим гидратированные аморфные оксиды титана, циркония и олова с позиций термической устойчивости. Гидратированные оксиды в гидротермальных условиях значительно изменяют свои физико-химические свойства. Наиболее существенные изменения соответствуют их переходу в кристаллическое состояние. Одновременно с изменением фазового состава сокращаются удельная поверхность, ионообменная емкость и механическая прочность гранул. Отмеченные изменения протекают с достаточно большой скоростью. Гидратированные оксиды титана, циркония и олова, полученные традиционным гелевым методом, прежде всего неустойчивы к фазовым превращениям при параметрах первого контура АЭС. Требование устойчивости по отношению к фазовым изменениям является главным, поскольку при фазовых превращениях наблюдаются максимальные изменения всех других важных параметров сорбента. Гидратированные оксиды, кроме того, термически неустойчивы по отношению к изменениям

удельной поверхности, ионообменной емкости и прочности гранул. Из рассмотренного следует, что в качестве сорбента при параметрах первого контура АЭС не подходят индивидуальные гидроксиды, оксигидроксиды, а также аморфные гидратированные оксиды, полученные традиционным гелевым методом. Поэтому дальнейшее исследование было сосредоточено на кристаллических модификациях оксидов титана, олова и циркония.

3.2. ДИОКСИД ТИТАНА АНАТАЗНОЙ И РУТИЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИЙ

В данном подразделе приведены результаты исследования гидротермальной устойчивости при параметрах первого контура АЭС двух кристаллических модификаций диоксида титана: анатазной и рутильной.

Из рис. 17 (см. главу 2) следует, что максимум экзотермического эффекта на кривой ДТА, отвечающего за кристаллизацию аморфного диоксида титана, соответствует температуре 375 °С. Поэтому для перевода аморфного диоксида титана в кристаллическое состояние проводили термообработку на воздухе при 400 °С в течение 6 ч. Рентгенографическими исследованиями, а также дифференциально-термическим анализом установлено, что прокаленный образец представлял собой анатазную модификацию диоксида титана. Исходные параметры анатаза были следующими: удельная поверхность – 52,6 м²/г, удельный объем пор – 0,25 см³/г, эффективный радиус горла пор – 26 Å, механическая прочность – 170 кг/см². Образцы сорбента подвергнуты статической автоклавной обработке при 300 °С в течение 5 и 10 сут. В табл. 12 показано изменение свойств анатаза в зависимости от времени гидротермальной обработки. Уже в момент извлечения материала из автоклава замечено, что механическая прочность гранул сорбента значительно уменьшилась, гранулы легко разрушились. Содержание титана в виде тонкой взвеси в воде составило в среднем 40,5 мг/л. Механическая прочность гранул снизилась согласно оценке (см. табл. 12) более чем на порядок по сравнению с таковой исходных гранул. В результате гидротермальной обработки в течение 10 сут удельная поверхность сократилась с 52,6 до 30,0 м²/г, что соответст-

Таблица 12

**Изменение свойств анатазной модификации титана
в зависимости от времени гидротермальной обработки**

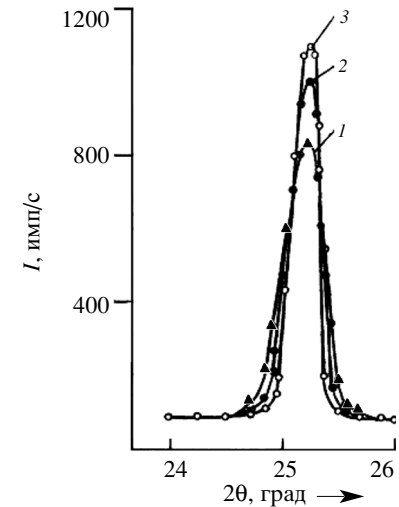
Номер образца	t, сут	S_{N_2} , м ² /г	D	$R_{эф}$	V_{S_1} , см ³ /г	P_m , кг/см ²
			Å			
1	0	52,6	292	29	0,25	170
2	5	38,6	398	—	0,28	—
3	10	30,0	532	70	0,28	15

увеличению поверхностного диаметра частиц с 292 до 532 Å. Размер $R_{эф}$ пор возрос с 29 до 70 Å.

Рентгенографические данные (рис. 34) также свидетельствуют об увеличении размеров кристаллитов. Отмеченные изменения протекают практически при постоянном объеме пор. Рентгенографическим анализом в образцах был обнаружен только анатаз, линии других кристаллических модификаций (рутила и брукита) на рентгенограммах отсутствовали.

Анатазная модификация диоксида титана была также испытана в динамическом режиме при температуре воды 290...310 °С, давлении 100–110 кг/см² и рН = 9,0–9,5 в течение 240 ч. Линейная скорость фильтрования поддерживалась в пределах 5–10 м/ч. В первые часы испытаний в фильтрате обнаружен диоксид титана в виде тонкой взвеси и коллоидных частиц, концентрация которых составляла 18–27 мг/л. На вторые сутки содержание титана в фильтрате было ниже чувствительности метода анализа (менее 0,01 мг/л). При кратковременном увеличении скорости фильтрации (толчках) наблюдался вынос частиц диоксида титана в фильтрат. Содержание титана в воде в эти моменты составляло 7–10 мг/л. Сорбент после экспериментов представлял собой гранулированный материал матово-белого цвета. Хотя гранулы сохранили видимую форму, их механическая прочность была низкой и составляла ≈15 кг/см². Удельная поверхность оказалась равной 37,2 м²/г. По сравнению с автоклавной обработкой укрупнение частиц диоксида титана в динамическом режиме происходит с меньшей скоростью. Подобное явление связано с тем, что в статических условиях электролиты, присутствующие в сорбенте, переходят в раствор, ускоряя старение.

Рис. 34. Ионизационные кривые отражения от плоскостей (III) анатазной модификации диоксида титана: 1 – исходный образец, 2 – время испытаний 5 сут, 3 – 10 сут



При испытаниях в динамическом режиме электролиты постоянно вымываются из сорбента с водой.

Механическая прочность сорбента является одной из важнейших характеристик термостойких сорбентов. Существенное уменьшение механической прочности гранул анатаза в гидротермальных условиях приводит к разрушению материала и загрязнению фильтрата коллоидной составляющей TiO_2 . Образующаяся в результате термообработки гидратированного диоксида титана анатазная модификация TiO_2 обладает, по видимому, значительными остаточными механическими напряжениями и дефектной структурой первичных частиц. Изменение свободной энергии сорбента при старении может быть описано выражением (20). В гидротермальных условиях при повышенных температурах и под действием расклинивающего давления воды разрушаются напряженные первичные частицы. Этот процесс, как показано в главе 2, обуславливает существенное разупрочнение структуры. Перенос массы вещества, вызывающий увеличение размеров первичных частиц (сокращение поверхности), протекает по механизмам «кристаллизационной» агрегации, поверхностной диффузии титан-кислородных группировок и «переконденсации».

Из рассмотренного следует, что анатазная модификация диоксида титана ввиду ее малой термической устойчивости не может быть использована для очистки воды при параметрах первого контура АЭС.

Рутильная модификация диоксида титана. Гидротермальная устойчивость диоксида титана рутильной модификации исследована на двух образцах, полученных разными методами. Образец Р-1 приготовлен путем прокалики

Таблица 13

Параметры диоксида титана рутильной модификации и состав фильтрата при стендовых испытаниях

t, ч	Параметры диоксида титана			Состав фильтрата, мг/л		
	Кристаллическая модификация	P_m , кг/см ²	C_{Fe} , мг/г	Ti	Cl	Fe
121	Рутил	2020	0,95	<0,01	0,02	0,02
168	То же	1960	0,90	<0,01	0,02	0,02
240	–”–	1920	1,15	<0,01	0,02	0,02
288	–”–	1970	1,35	<0,01	0,02	0,02
408	–”–	1970	1,60	<0,01	0,02	0,02

аморфного диоксида титана при 950 °С в течение 48 ч. Второй образец синтезировали методом спекания пигментного диоксида титана со связующим на основе водно-спиртового раствора $TiCl_4$ [270]. В дальнейшем этот материал получил название гранулированного диоксида титана. Фазовый состав определяли рентгенографическим методом. Образец Р-1 представлял собой макропористые гранулы светло-серого цвета, имеющие механическую прочность около 2000 кг/см², удельную поверхность – 4,2 м²/г и эффективный диаметр пор $\approx 4 \cdot 10^{-5}$ см. Результаты стендовых испытаний Р-1 при температуре воды 290...310 °С и давлении 100–110 кг/см² приведены в табл. 13.

Внешний вид материала (цвет и форма гранул) за время испытаний не претерпел изменений, титана в фильтрате не обнаружено (<0,01 мг/л). Механическая прочность и фазовый состав сорбента также не изменились. Отмечается изменение удельной поверхности, которая уменьшилась за время испытаний с 4,15 до 1,80 м²/г. Содержание железа в сорбенте с увеличением времени обработки возрастает, достигая за 408 ч величины 1,6 мг/г. Последнее обстоятельство указывает на очистку воды от продуктов коррозии гранулами рутильной модификации TiO_2 .

Положительные результаты предварительных испытаний образца Р-1 вызвали необходимость проведения более длительных исследований материала. Сорбент Р-1 был подвергнут стендовым испытаниям в течение 5600 ч при температуре 290...310 °С, давлении 100–110 кг/см² и линейной скорости фильтрации воды 5–10 м/ч. За все время экспериментов в фильтрате не обнаружен титан (чувствитель-

Таблица 14

Механическая прочность гранул TiO_2 рутильной модификации

Номер образца	t, ч	P_m , кг/см ²	Номер образца	t, ч	P_m , кг/см ²
Исх.	0	2020±300	5	2736	1970±320
1	117	1910±310	6	3144	1920±330
2	550	2000±320	7	3912	1910±310
3	1032	1980±320	8	5600	1980±340
4	1360	1910±290			

ность анализа <0,01 мг/л), что говорит о высокой химической устойчивости сорбента. Количество поглощенного железа сорбентом непрерывно возрастало и к 3912 ч достигло 2,4 мг/л, а к концу испытаний – 4,3 мг/г, что указывает на эффективную очистку воды от оксидов железа сорбентом. Рентгенографический анализ образцов показал, что фазовый состав во времени не изменился, других модификаций, кроме рутила, не обнаружено. Высокая механическая прочность гранул сорбента Р-1 практически осталась без изменений за все время испытаний (табл. 14).

На рис. 35 представлена кривая гранулометрического состава образца Р-1 в зависимости от времени гидротермальной обработки. Графики образцов, полученных обработкой Р-1 за разные промежутки времени, практически сливаются в один и накладываются друг на друга, что указывает на неизменность размера гранул в процессе испытаний. На рис. 36 изображена зависимость удельной поверхности Р-1 от времени гидротермальной обработки. В течение первой тысячи часов удельная поверхность уменьшилась с 4,15 до 0,65 м²/г, в дальнейшем ее сокращение замедлилось и после 5600 ч S_{N_2} составила 0,13 м²/г.

Образец Р-1 представляет собой макропористый сорбент с большими размерами первичных частиц кристаллической струк-

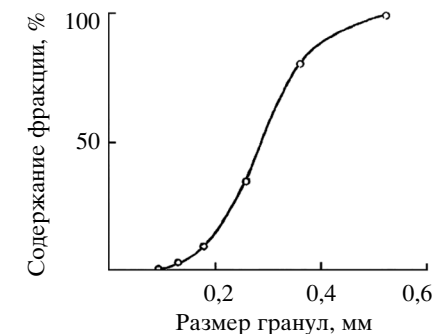


Рис. 35. Кривая гранулометрического состава образца Р-1 при гидротермальной обработке

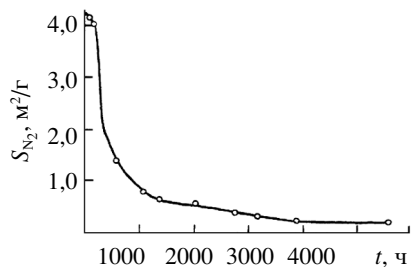


Рис. 36. Зависимость удельной поверхности образца сорбента Р-1 от времени гидротермальных испытаний

туры. Как следует из работ [94, 271], на поверхности кристаллитов рутила имеются разного рода макродефекты (микропоры, трещины и т. д.). Образование макродефектов с повышенным запасом свободной энергии связано с фазовыми переходами и особенно с переходом анатаз–рутил [94], который сопровождается изменением истинного удельного веса образца. Наблюдаемое уменьшение удельной поверхности рутила в ходе гидротермальной обработки связано с сокращением дефектов структуры кристаллитов и обусловлено снижением свободной поверхностной энергии. Согласно экспериментальным данным, уменьшение удельной поверхности Р-1 не сопровождается загрязнением фильтрата титаном, изменением фазового состава, размеров, формы и механической прочности гранул. Если аморфная и анатазная модификации TiO_2 в гидротермальных условиях разупрочняются, то механическая прочность рутильной модификации при параметрах первого контура АЭС практически не меняется. Рутил, полученный прокаливанием аморфного TiO_2 при температурах выше $900\text{ }^\circ\text{C}$, представляет собой пористое тело, чьи первичные частицы вследствие спекания в этой области температур [94] связаны друг с другом прочными кристаллизационными контактами, на которые не оказывает влияние расклинивающее давление адсорбционной пленки [188].

Параллельно с испытаниями сорбента Р-1 проведены исследования гидротермальной устойчивости гранулированного диоксида титана, полученного методом спекания порошкообразной TiO_2 со связующим [270]. ГДТ представляет собой гранулы цилиндрической формы диаметром 1,0–1,1 мм, длиной 0,5–2,0 мм и имеет следующие характеристики: удельную поверхность – $0,25\text{ м}^2/\text{г}$, механическую прочность – $540\text{ кг}/\text{см}^2$, эффективный диаметр пор $\approx 2 \cdot 10^{-5}\text{ см}$, удельный объем пор – $0,14\text{ см}^3/\text{г}$. Образцы ГДТ испытывались в статических условиях при температуре воды $350\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты испытаний приведены в табл. 15.

Таблица 15

Зависимость свойств ГДТ от времени автоклавной обработки

t , ч	0	240	408	480	600	720
P_m , кг/см ²	540 ± 50	580	570	570	560	540 ± 50
S_{N_2} , м ² /г	0,25	0,15	0,18	0,15	0,15	0,15

Таблица 16

Зависимость свойств ГДТ от времени динамических испытаний

t , ч	0	120	240	480	600	720	1500	2412
P_m , кг/см ²	650	630	680	660	660	700	660	680
S_{N_2} , м ² /г	0,22	0,22	0,20	0,18	0,15	0,15	0,14	0,13

Для гранулированного диоксида титана, как для образца Р-1, при гидротермальной обработке обнаружено изменение удельной поверхности, остальные контролируемые характеристики остались на уровне исходного материала. Гранулированный диоксид титана был испытан на стенде в динамическом режиме при $290\text{--}310\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $100\text{--}110\text{ кг}/\text{см}^2$ в течение 2412 ч. Зависимость свойств сорбента от времени испытаний приведена в табл. 16. За все время стендовых испытаний содержание титана в фильтрате было ниже чувствительности химического метода анализа ($<0,01\text{ мг}/\text{л}$). Механическая прочность, размер гранул и фазовый состав при гидротермальной обработке не изменились. Удельная поверхность уменьшилась до $0,13\text{--}0,14\text{ м}^2/\text{г}$.

Несмотря на различие методик получения образцов Р-1 и ГДТ, удельная поверхность их в гидротермальных условиях уменьшается до $0,15\text{--}0,20\text{ м}^2/\text{г}$ и в дальнейшем стабилизируется. Можно считать, что рутильная модификация TiO_2 с такой величиной удельной поверхности, помимо высокой термической устойчивости по отношению к изменениям фазового состава, размера и механической прочности гранул, будет обладать высокой термической устойчивостью и относительно изменения удельной поверхности. Материал на основе рутильной модификации диоксида титана с указанными параметрами длительное время сохраняет работоспособность в воде высоких параметров и может быть рекомендован для высокотемпературной очистки воды первого контура атомных электрических станций.

3.3. ДИОКСИД ОЛОВА КАССИТЕРИТНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Касситеритную модификацию диоксида олова получали путем термообработки аморфного SnO₂. При выборе оптимальной температуры обработки исходили из того, что наряду с высокой термической устойчивостью адсорбент должен обладать и достаточной ионообменной способностью. Согласно табл. 5 и рис. 12, 13, были выбраны оптимальные условия термообработки: температура – 400 °С, продолжительность – 6 ч. Материал, синтезированный при этой температуре, имеет достаточно хорошие ионообменные свойства (см. рис. 11). Дальнейшее увеличение температуры термообработки нерационально, так как это приводит к существенному ухудшению ионообменных свойств кристаллического диоксида олова SnO₂.

В целях сопоставления термической устойчивости аморфной и кристаллической SnO₂ проведена их гидротермальная обработка в автоклавах при 310 °С. После чего определяли поглотительную способность образцов по меди из аммиачных растворов. Процесс старения (табл. 17) аморфного и кристаллического диоксида олова протекает с разной скоростью. Поглотительная способность гидратированного диоксида олова за 24 ч обработки снизилась с 2,2 до 0,1 мг-экв/г. Гранулы приобрели белый матовый цвет, при незначительных нагрузках разрушились, и материал легко пептизировался. В тех же условиях испытаний ионообменная емкость кристаллического диоксида олова даже после испытаний в течение 100 ч практически не изменилась. Из рассмотренного следует, что предварительная термическая обработка аморфного диоксида олова при 400 °С значительно увеличивает устойчивость адсорбента в гидротермальных условиях.

Дальнейшие исследования устойчивости кристаллического диоксида олова проводили в динамическом режиме путем фильтрации воды с параметрами 290...310 °С и при давлении 100–110 кг/см² через материал. Линейная скорость фильтрации воды составляла 5–10 м/ч. Время стендовых испытаний образцов диоксида олова составило: при рН = 5,6–6,0 (бескоррекционный водный режим) – 374 ч; при рН = 10,0–10,5 (аммиачный режим) – 2200 ч.

Таблица 17

Сопоставление гидротермальной устойчивости аморфного и кристаллического диоксида олова

ε, мг-экв/г	t, ч						
	0	6	12	24	47	65	100
Cu ²⁺ аморфного	2,20	2,19	2,20	0,10	–	–	–
Cu ²⁺ кристаллического	0,71	0,73	0,72	0,71	0,69	0,69	0,68

Таблица 18

Изменение характеристик кристаллического диоксида олова в зависимости от времени гидротермальной обработки

Номер образца	t, ч	ε _{CuH₂O} , ммоль/г	R _{эф} , Å	V _g , см ³ /г	ε _{Na⁺}	ε _{Cu²⁺}
					мг-экв/г	
1	Исх.	0,26	48	0,089	0,54	0,26
2	24	0,31	50	0,088	0,47	0,24
3	57	0,30	50	0,099	0,44	0,32
4	110	–	–	–	6,42	0,38
5	163	0,32	51	0,096	0,46	0,38
6	218	0,32	50	0,097	0,40	0,35
7	374	0,32	50	0,099	0,44	0,33

На рис. 37 представлены изотермы адсорбции паров бензола на исходном образце и образцах кристаллического диоксида олова, обработанных в гидротермальных условиях при рН = 5,7–6,0 в разные промежутки времени. Изотермы подобны друг другу и имеют вид, типичный для переходно-пористых адсорбентов. Кривые распределения объема пор по их диаметрам (рис. 38) имеют явно выраженные максимумы, свидетельствующие об однородности пористой структуры. Структурные характеристики диоксида олова, рассчитанные из адсорбционных данных, приведены в табл. 18. Емкость мономолекулярного слоя определяли по БЭТ. Там же даны ионообменные характеристики образцов (сорбируемость по Cu²⁺ оценивали при рН = 4,5). Из табл. 18 следует, что при нейтральном водном режиме в течение 374 ч не наблюдается заметных изменений основных параметров кристаллического диоксида олова.

Изменение свойств диоксида олова при гидротермальной обработке

Номер образца	t , ч	S_{N_2} , м ² /г	V_S , см ³ /г	$R_{зф}$, Å	ϵ_{Na^+}	$\epsilon_{Cu^{2+}}$	Полуширина рентгеновской линии (110), мин
					мг-экв/г		
1	Исх.	50	0,11	48	0,27	0,22	76
2	190	55	0,14	53	0,31	0,29	74
3	550	55	0,14	58	0,32	0,35	72
4	1032	53	0,14	67	0,30	0,23	72
5	1360	42	0,12	70	0,18	0,17	62
6	1722	26	0,09	92	0,17	0,14	44
7	2020	9	0,08	134	0,14	0,10	40
8	2200	8	0,07	135	0,08	0,06	32

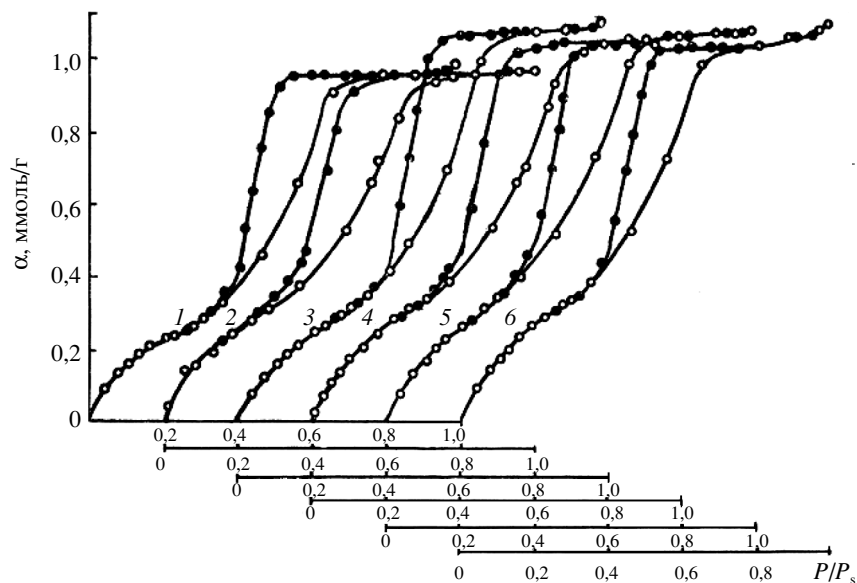


Рис. 37. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах кристаллического диоксида олова, обработанных в гидротермальных условиях при рН = 5,7–6,0.

Время обработки, ч: 1 – исходный образец, 2 – 24, 3 – 57, 4 – 163, 5 – 218, 6 – 374. Черными точками обозначена десорбция. Номера соответствуют номерам образцов в табл. 18

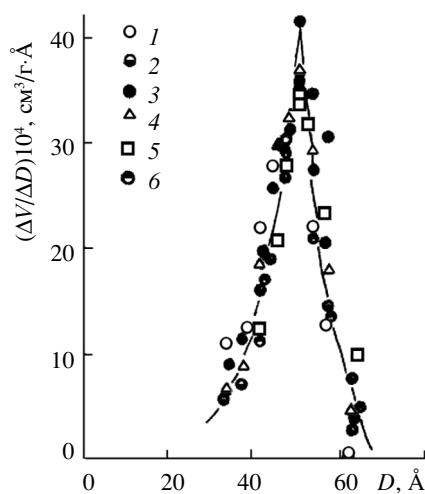


Рис. 38. Кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам.

Время обработки, ч: 1 – исходный образец, 2 – 24, 3 – 57, 4 – 163, 5 – 218, 6 – 374

Более длительные испытания диоксида олова касситеритной модификации в течение 2200 ч позволили выявить характер изменения адсорбента в гидротермальных условиях при 290...310 °С в аммиачном водном режиме. Периодически отбирали пробы сорбента и определяли у них параметры пористой структуры по изотермам адсорбции бензола и низкотемпературной адсорбции азота, ионообменные свойства и фазовый состав. Результаты приведены в табл. 19. В первоначальный период обработки наблюдается некоторое возрастание удельной поверхности, обусловленное дроблением напряженных первичных частиц под действием расклинивающего давления тонкой адсорбционной пленки. Дальнейшая обработка в интервале 550–1032 ч практически не влияет на параметры пористой структуры. Более резкие изменения пористой структуры отмечаются после 1200–1300 ч. Удельная поверхность к 2200 ч уменьшается до 8 м²/г, эффективный диаметр пор возрастает до 135 Å. Данные изменения сопровождаются уменьшением объема пор, которое связано с появлением в системе макропор, чьи размеры находятся за пределами применимости адсорбционного метода.

На рис. 39 представлены кривые изменения удельной поверхности и ионообменной способности SnO₂ в процессе испытаний. Кривые носят симбатный характер и имеют максимум в интервале времени обработки 550–1032 ч. Одновременно с удельной поверхностью уменьшается ионо-

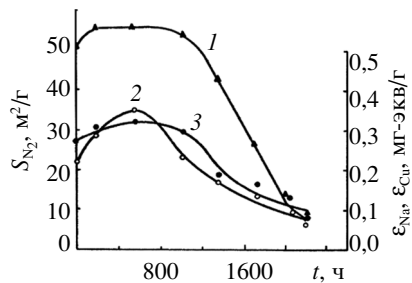


Рис. 39. Кинетические кривые изменения удельной поверхности (1), сорбируемости Cu^{2+} (2) и ионообменной емкости по Na^+ (3) SnO_2 в зависимости от времени обработки

обменная способность SnO_2 . Сокращение удельной поверхности при гидротер-

мальной обработке обусловлено преимущественно увеличением размеров первичных частиц диоксида олова. На возрастание их размеров в гидротермальных условиях указывает также уменьшение полуширины рентгеновской линии (110) (см. табл. 19). Увеличение размеров первичных частиц сопровождается возрастанием размеров пор и снижением ионообменной способности SnO_2 .

Уменьшение удельной поверхности и ионообменной способности диоксида олова после 1200 ч гидротермальной обработки ограничивают ее применение для очистки вод в области температур $300 \dots 350 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако испытания диоксида олова на продувочной воде второго блока БАЭС при $280 \text{ }^\circ\text{C}$, а также результаты исследований позволяют рекомендовать диоксид олова касситеритной модификации с удельной поверхностью $50\text{--}60 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный гелевым методом, для очистки вод до $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4. ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ МОНОКЛИННОЙ МОДИФИКАЦИИ

Диоксид циркония моноклинной модификации ($\text{ZrO}_2\text{-M}$) получали путем термообработки рентгеноаморфного гидратированного диоксида циркония при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Гидротермальную обработку кристаллического ZrO_2 проводили в течение 2830 ч на стенде при температуре $290 \dots 310 \text{ }^\circ\text{C}$, давлении $100\text{--}110 \text{ кг/см}^2$, линейной скорости фильтрации воды $5\text{--}10 \text{ м/ч}$ и $\text{pH} = 5,6\text{--}6,0$. В качестве основных физико-химических характеристик материала были выбраны параметры пористой структуры, ионообменные свойства, фазовый состав и механическая прочность гранул.

На рис. 40 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах $\text{ZrO}_2\text{-M}$, подвергнутых гид-

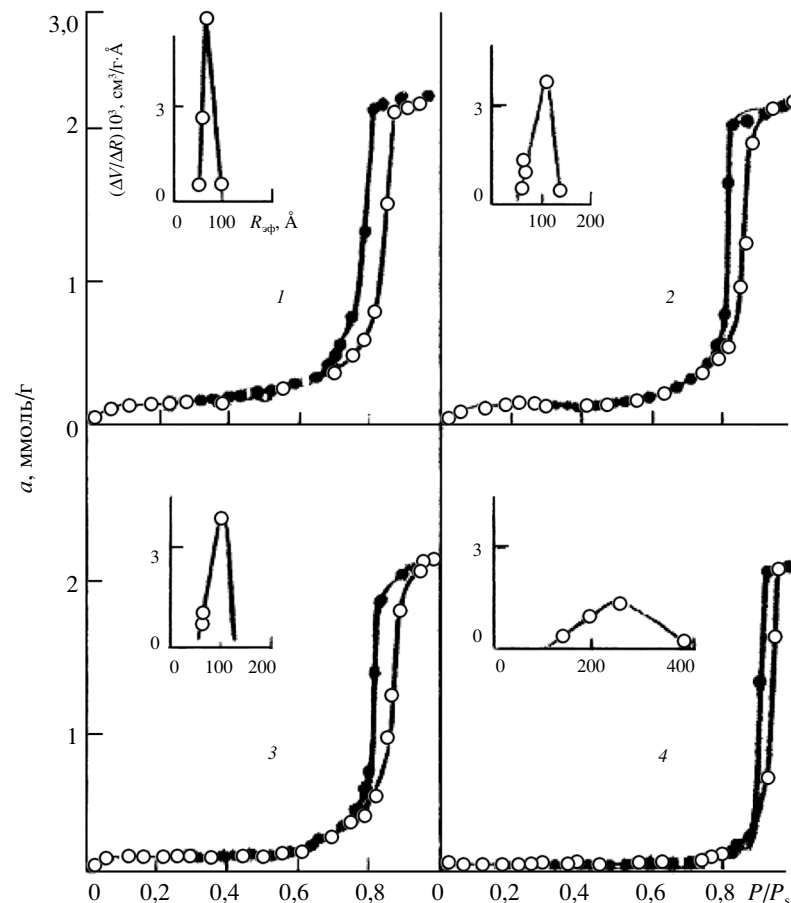


Рис. 40. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах $\text{ZrO}_2\text{-M}$. Время обработки, ч: 1 – исходный образец, 2 – 50, 3 – 330, 4 – 2830. Остальные пояснения см. в тексте

ротермальной обработке при разной продолжительности. Изотермы подобны друг другу и характеризуются областью капиллярной конденсации при больших значениях P/P_s . Подобный вид кривых характерен для сорбентов, обладающих достаточно однородной переходно-пористой структурой. На врезках изображены кривые распределения объема пор по их радиусам без поправки на толщину адсорбционной пленки.

Таблица 20

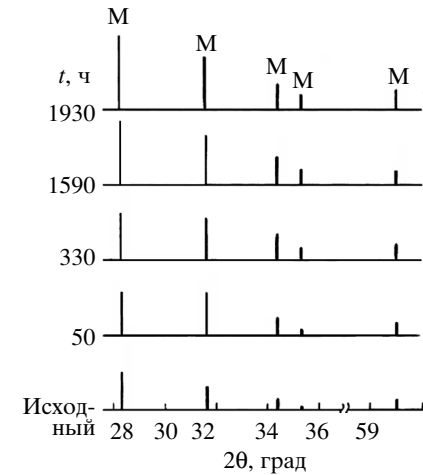
Изменение свойств ZrO_2 -М в зависимости от времени гидротермальной обработки

Номер образца	t , ч	S_{N_2}	S_n	V_s , см ³ /г	$R_{эф}$, Å	P_m , кг/см ²	ϵ_{Na^+} мг-экв/г
		м ² /г					
1	Исх.	60,2	61,2	0,134	26	156	0,23
2	20	34,4	—	—	—	30	0,13
3	50	33,4	31,1	0,137	69	30	0,13
4	100	29,4	—	—	—	30	0,13
5	330	21,6	25,8	0,139	81	28	0,08
6	530	20,0	—	—	—	26	0,07
7	780	20,3	—	—	—	26	0,07
8	1190	16,4	—	—	—	26	0,07
9	1590	17,0	—	—	—	23	0,06
10	1930	16,0	—	—	—	29	0,05
11	2330	15,0	—	—	—	24	0,05
12	2830	14,7	15,4	0,143	156	—	—

В табл. 20 приведены параметры пористой структуры, ионообменная способность по Na^+ и механическая прочность гранул образцов ZrO_2 , подвергнутых гидротермальной обработке с разной продолжительностью. Величины S_{N_2} и S_n практически совпадают, что указывает на отсутствие в образцах микропор. С увеличением времени гидротермальной обработки сокращается удельная поверхность и возрастают размеры пор. Причем наиболее существенные изменения удельной поверхности имеют место в течение первых 20 часов обработки. С дальнейшим увеличением времени обработки скорость изменения удельной поверхности существенно снижается, и после 2000 ч поверхность меняется незначительно. Объем пор ZrO_2 -М не претерпевает значительных изменений в процессе обработки. Уменьшение удельной поверхности и увеличение размеров пор обусловлено увеличением размеров первичных частиц. Ионообменная способность ZrO_2 -М по Na^+ уменьшается (см. табл. 20) симбатно с изменением удельной поверхности.

Наряду с существенным изменением параметров пористой структуры в течение первых 20 часов гидротермальной обработки наблюдается значительное уменьшение ме-

Рис. 41. Штрихрентгенограммы образцов ZrO_2 , обработанных в гидротермальных условиях при 300 °С с разной продолжительностью



ханической прочности гранул. С дальнейшим увеличением времени обработки величина P_m меняется незначительно.

На рис. 41 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов в виде штрихрентгенограмм. У образцов моноклинной ZrO_2 -М, подвергнутых гидротермальной обработке, наблюдаются линии только моноклинной модификации ZrO_2 , интенсивность которых с увеличением времени обработки возрастает. Усиление интенсивности линий моноклинной фазы является следствием увеличения размеров кристаллитов и уменьшения дефектности их структуры.

На рис. 42 сопоставлены изменения удельной поверхности аморфной ГДЦ и моноклинной модификации ZrO_2 -М в зависимости от времени гидротермальной обработки. На рис. 43 эти же данные представлены в линейной форме уравнения (26). Формально экспериментальные данные по старению моноклинной модификации ZrO_2 достаточно удовлетворительно описываются этим выражением. Зависимость изменения поверхности от времени для ГДЦ более сложная, чем для кристаллической модификации ZrO_2 . На кривой имеются участки, характеризующиеся повышенной скоростью процесса: в течение первых 50 часов и в период от 850 до 1250 ч. Эти участки соответствуют ре-

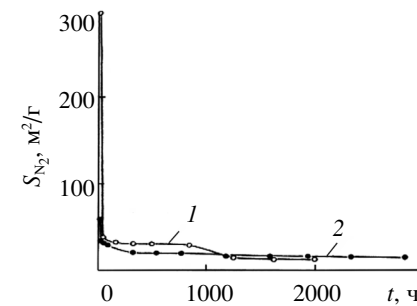


Рис. 42. Зависимость удельной поверхности рентгеноаморфной ГДЦ (1) и моноклинной модификации ZrO_2 (2) от времени гидротермальной обработки при 300 °С

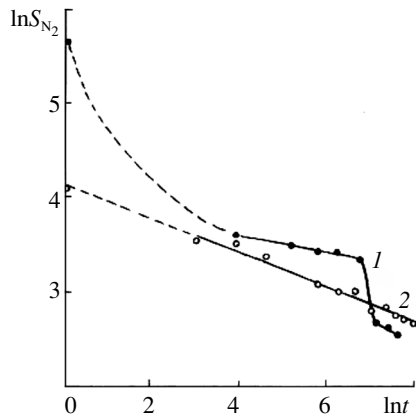


Рис. 43. Зависимость удельной поверхности рентгеноаморфной ГДЦ (1) и моноклинной модификации ZrO_2 (2) от времени гидротермальной обработки при $300^\circ C$ в линейной форме уравнения (26)

лаксации остаточных механических напряжений, протеканию окислительных процессов, превращению аморфного ZrO_2 в кристаллическое состояние и завершению перехода метастабильной тетрагональной фазы, образующейся на начальном этапе фазовых превращений, в стабильную моноклинную фазу. Особенности поведения ГДЦ и моноклинной модификации ZrO_2 -М при гидротермальных испытаниях вызваны различиями в исходных состояниях образцов. Гидратированный диоксид циркония, полученный гелевым методом, находится в наиболее активной форме и обладает значительным запасом свободной энергии. Существенный вклад в свободную энергию систем вносят химическая составляющая и остаточные механические напряжения. Изменения физико-химических свойств ГДЦ в первые часы гидротермальной обработки (высокая скорость изменения параметров сорбента) вызваны разнообразными химическими и физическими процессами и с термодинамической точки зрения обусловлены уменьшением свободной энергии системы.

Предварительный перевод ГДЦ термообработкой на воздухе в кристаллическое состояние не приводит к существенному увеличению устойчивости материала в гидротермальных условиях. Скорость уменьшения удельной поверхности кристаллического ZrO_2 в первые часы обработки остается достаточно высокой. Одновременно с изменением удельной поверхности существенно снижается механическая прочность гранул. Подобное поведение кристаллического ZrO_2 в воде высоких параметров обусловлено тем, что при термообработке аморфного ГДЦ вследствие окислительных процессов и фазовых превращений образуется высокодисперсный кристаллический

ZrO_2 , обладающий значительными механическими напряжениями и дефектностью структуры первичных частиц (наличие макро- и микродефектов). Обнаруженное разупрочнение гранул материала при гидротермальной обработке объясняется разрушением напряженных первичных частиц под действием механических напряжений и расклинивающего давления тонкой адсорбционной пленки. Перенос массы вещества в системе, приводящей к возрастанию размеров первичных частиц, протекает по механизмам «кристаллизационной» агрегации, поверхностной диффузии цирконий-кислородных группировок и «переконденсации».

Из рассмотренного следует, что ввиду недостаточной термической устойчивости моноклинная модификация ZrO_2 , полученная гелевым методом, не может быть использована в качестве термостойкого сорбента для очистки водного теплоносителя атомных электрических станций при параметрах первого контура.

3.5. СТАБИЛЬНЫЕ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ

Исследования устойчивости гидратированных оксидов разного химического и фазового состава показывают, что гидроксиды, оксигидроксиды и гидратированные аморфные (рентгеноаморфные) оксиды титана, циркония и олова ввиду малой термической устойчивости непригодны для очистки воды при параметрах первого контура АЭС. Для очистки контурных вод могут быть использованы неорганические сорбенты в устойчивой в гидротермальных условиях форме, т. е. прежде всего в виде кристаллического оксида в стабильном и метастабильном состояниях. Стабильные термостойкие неорганические сорбенты представляют собой устойчивые в гидротермальных условиях кристаллические модификации оксидов с малой величиной удельной поверхности. Физико-химические свойства стабильных сорбентов не изменяются в воде высоких параметров, т. е. процессы старения в них в гидротермальных условиях практически не идут. Получают стабильные ТНС путем таких видов обработок, которые переводят материалы в заведомо устойчивую в гидротермальных условиях форму. Примером стабильных ТНС может служить ГДТ с

удельной поверхностью 0,2 м²/г. Их недостатком являются малые величины удельной поверхности и ионообменной емкости.

Метастабильные ТНС представляют собой наиболее устойчивую в гидротермальных условиях кристаллическую модификацию оксида со значительной величиной удельной поверхности и, следовательно, обладают заметной ионообменной емкостью. Физико-химические свойства метастабильных сорбентов в работе могут незначительно изменяться, однако они имеют достаточную химическую и термическую устойчивость в конкретных условиях. Примером метастабильного ТНС может служить гидратированный диоксид олова касситеритной модификации с удельной поверхностью 50–60 м²/г.

Исследование устойчивости кристаллических модификаций, описанное в этой главе, показывает, что далеко не каждую кристаллическую модификацию оксида можно использовать для очистки воды при параметрах первого контура. Хотя в воде высоких параметров анатазная модификация TiO₂ и моноклинная ZrO₂, полученные гелевым методом, не изменяют фазового состава, однако они неустойчивы по отношению к изменениям механической прочности, удельной поверхности и ионообменной емкости. Указанные материалы относятся к дефектным кристаллическим структурам гидратированного оксида и обладают значительным запасом свободной энергии, изменение которой при старении описывается выражением (20). Гидротермальное поведение гидратированного оксида зависит от способа его получения. Синтезированный традиционным гелевым методом гидратированный диоксид циркония является оксигидроксидом. При его переводе в кристаллическое состояние термообработкой в твердой фазе протекают оксольационные химические процессы, в результате которых образуется диоксид циркония дефектной структуры. В гидротермальных условиях при повышенной температуре достаточно интенсивно идут процессы старения, направленные на уменьшение свободной энергии оксида.

Согласно выражению (20), минимальной термодинамической активностью при одинаковой величине свободной поверхностной энергии обладает кристаллический гидратированный оксид, для которого член $\sum P_n q_n$ в соотношении (20) равен нулю. Гидратированный оксид, измене-

ние свободной энергии которого при старении описывается выражением

$$\partial G = \sum \sigma_i \partial S_i, \quad (28)$$

отвечает модели идеального метастабильного сорбента. Такой сорбент обладает идеальной кристаллической структурой. Подобное рассмотрение позволяет наметить основные пути получения метастабильных термостойких сорбентов.

Как уже отмечалось, высокодисперсные анатазная модификация диоксида титана и моноклинная – диоксида циркония, полученные гелевым методом, обладают значительной дефектностью первичных частиц и малой гидротермальной устойчивостью. Основная причина их недостаточной гидротермальной устойчивости заключается в том, что первичные частицы при получении ксерогеля по гелевой технологии не обладают кристаллической структурой оксида, а имеют сложный химический состав. При их переводе в кристаллическое состояние термообработкой из-за оксольационных химических процессов образуются высокодисперсные кристаллические оксиды дефектной структуры со значительными механическими напряжениями, которые интенсивно стареют в воде высоких параметров. Поэтому для получения метастабильных термостойких неорганических сорбентов приемлемы методы, позволяющие синтезировать из раствора (на стадии золя и геля) первичные частицы сорбента с кристаллической структурой оксида с минимальной дефектностью.

**СТАБИЛЬНЫЕ МОДИФИРОВАННЫЕ
ТЕРМОСТОЙКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО
ДИОКСИДА ТИТАНА**

Гранулированный диоксид титана рутильной модификации может быть использован для очистки контурных вод при высоких температуре и давлении. Сорбент ГДТ характеризуется высокой химической, термической и радиационной стойкостью и очищает воду от продуктов коррозии конструкционных материалов и других примесей, находящихся в воде в коллоидном и грубодисперсном видах. Технологическая схема получения ГДТ основана на спекании порошкообразного диоксида титана со связующим, отличается простотой и базируется на исходном сырье – пигментном диоксиде титана, производство которого налажено в России [413–415]. Все перечисленные факторы открывают широкие перспективы применения ГДТ для высокотемпературной очистки контурных вод АЭС от продуктов коррозии.

Однако в силу физико-химических свойств (малой удельной поверхности) гранулированный диоксид титана малоактивен по отношению к примесям, находящимся в контурной воде в истинно растворенном или ионном виде. Улучшение сорбционных свойств относительно указанных примесей может быть осуществлено путем модифицирования сорбента высокоактивными оксидами металлов, обладающими селективным действием на отдельные примеси и высокой термической устойчивостью в воде высоких параметров. В этом случае модифицирование помимо придания новых химических свойств ГДТ позволит значительно увеличить сорбционную способность материала.

В данной главе приведены результаты исследования свойств термостойких модифицированных сорбентов, полученных на базе ГДТ как на термостойком носителе, с ис-

пользованием в качестве модифицирующего агента диоксида циркония [410]. Выбор этого соединения обусловлен тем, что, согласно литературным данным [27, 129, 138], он обладает повышенной сорбционной способностью по отношению к кремниевой кислоте и хлор-иону по сравнению с диоксидом титана.

**4.1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ
КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ**

Метод модифицирования носителей широко используется в мировой практике для получения разнообразных катализаторов и сорбентов [273–290]. Имеется большое количество патентов и авторских свидетельств на состав и способы синтеза катализаторов и носителей, например [282–286]. Этот метод позволяет с помощью носителя одной химической природы вырабатывать сорбенты с самыми разнообразными каталитическими и сорбционными свойствами. В качестве носителей наибольшее распространение получили силикагели и алюмогели, активные угли, природные сорбенты и т. д. В общем случае различают три вида модифицирования: поверхностное, химическое и объемное.

Поверхностное модифицирование широко применяется для получения разнообразных катализаторов [277–279, 282–286]. Для этого метода модифицирования необходимы носители со значительными удельными поверхностями, такие как силикагели, алюмогели и др. Модифицирующий компонент наносится на поверхность носителя. В качестве основного способа модифицирования используется метод пропитки носителя соответствующими растворами солей с последующим переводом модифицирующего компонента в нужное химическое соединение. Примером катализаторов данного вида являются силикагели, покрытые платиной или медью.

Поверхность высокодисперсных носителей покрыта химически активными ОН-группами, способными вступать в химическое взаимодействие с разными соединениями. На этом и основан метод химического модифицирования сорбента, по которому к поверхности носителя прививаются определенные функциональные группы за счет химическо-

го взаимодействия модифицирующего компонента с ОН-группами. Этот метод позволяет изменять природу поверхности и сорбционную способность материала.

Сущность объемного модифицирования состоит в образовании во всем объеме пор носителя фазы активного сорбционного либо каталитического материала. Причем носитель выполняет роль держателя активного компонента, который обладает существенно большей удельной поверхностью, сорбционной и каталитической активностью, чем носитель. Для объемного модифицирования применяются пористые носители с малой удельной поверхностью, но отличающиеся или механической прочностью и термической устойчивостью, или другим каким-либо важным свойством.

Основной метод объемного модифицирования – способ пропитки носителя растворами солей с последующей их термообработкой до разложения. В данной работе для получения термостойких сорбентов использован метод объемного модифицирования носителей.

4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТА ГДТ КАК ТЕРМОСТОЙКОГО НОСИТЕЛЯ

Основные требования, которые предъявляются к материалам, используемым для высокотемпературной очистки вод, заключаются в следующем: сорбент должен не загрязнять фильтрат продуктами разложения выше допустимых норм и сохранять физико-химические свойства при длительной эксплуатации.

Для модифицированных сорбентов высокой термической и химической устойчивостью должен обладать как носитель, так и модифицирующий компонент. В качестве носителя для создания модифицированных сорбентов наиболее пригоден гранулированный диоксид титана, обладающий высокой термической, химической и радиационной стойкостью. Как модифицирующий компонент наибольший интерес представляет диоксид циркония с повышенной сорбционной способностью к хлору и кремниевой кислоте [410]. Следует отметить, что получение диоксида циркония в гранулированном виде без носителя вызывает определенные технологические трудности.

В работе использовался гранулированный диоксид титана в виде шариков диаметром 1–2 мм или цилиндрических гранул длиной 1–5 мм и диаметром 1 мм. Гранулы получали методом спекания порошка пигментного диоксида титана и связующего на основе спиртового раствора $TiCl_4$ при 1200...1250 °С [270]. Предварительно определены некоторые структурные характеристики исходного гранулированного диоксида титана: эффективный радиус пор ($R_{эф}$) и удельный объем пор ($V_{пор}$). Поскольку сорбент ГДТ относится к классу макропористых адсорбентов, то обычные сорбционные методы не применимы для нахождения указанных характеристик. Для установления радиуса пор был использован метод капиллярного всасывания, основанный на измерении скорости капиллярного поднятия смачивающей жидкости в вертикальном столбике материала под действием капиллярных сил [291]. Среднее значение эффективного радиуса пор рассчитывали по формуле

$$R_{эф} = \frac{2\sigma}{q l \gamma_{ж}}, \quad (29)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, эрг/см²; q – ускорение силы тяжести, м/с²; l – максимальная высота капиллярного поднятия жидкости, см; $\gamma_{ж}$ – плотность жидкости при температуре опыта, г/см³. Значение $R_{эф}$ для ГДТ составило 0,22±0,01 мкм.

Удельный объем макропор ($V_{пор}$) устанавливали методом замещения внутрипористой воды раствором соли большего удельного веса. С этой целью собран прибор (рис. 44), основными составными частями которого были кварцевая пружина с известной ценой деления и бюкс. Растяжение пружины определяли с помощью катетометра КМ-6. Предварительно пропитанная водой навеска исследуемого материала помещалась в бюкс, который опускали в раствор хлорокси циркония. В результате диффузии раствора соли в поры увеличивалась масса образца.

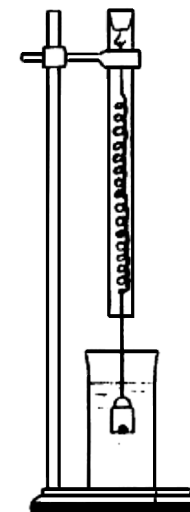


Рис. 44. Прибор для изучения кинетики пропитки

Удельный объем макропор рассчитывался по величине максимального привеса, т. е. при полном насыщении пор раствором соли, по формуле

$$V_{\text{пор}} = \frac{\Delta P_{\text{max}}}{(\gamma_{\text{с}} - \gamma_{\text{в}})P}, \quad (30)$$

где ΔP_{max} – максимальный привес, г; $\gamma_{\text{с}}$, $\gamma_{\text{в}}$ – плотность раствора соли и воды соответственно; P – навеска материала, г. Среднее значение объема пор ГДТ, определенное по выражению (30) с использованием растворов хлороксида циркония с концентрацией 0,5–2,0 моль/л, оказалось равным $0,20 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$.

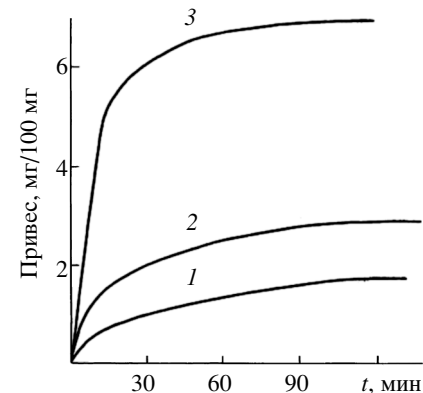
Вычисленные значения $R_{\text{эф}}$ и $V_{\text{пор}}$ позволяют заключить, что исследуемый материал относится к классу макропористых адсорбентов и поэтому может быть применен для объемного модифицирования в качестве носителя активного агента. Значение $V_{\text{пор}}$ необходимо для расчета теоретического количества активного компонента в порах носителя. Так, при концентрации пропитывающего раствора хлороксида циркония 100 мг $\text{ZrO}_2/\text{мл}$ химическим анализом в материале найдено 1,8 мас.% ZrO_2 , при расчетном количестве ZrO_2 в образце 2 мас.%. Зная $V_{\text{пор}}$, можно рассчитать максимальное количество модифицирующего компонента, которое может быть введено в поры носителя:

$$P_{\text{max}} = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{с}} + V_{\text{т}} + K}, \quad (31)$$

где $V_{\text{с}}$ – удельный объем пор ZrO_2 , $\text{см}^3/\text{г}$; $V_{\text{т}}$ – истинный объем твердой фазы 1 г ZrO_2 , $\text{см}^3/\text{г}$; K – коэффициент упаковки модифицирующего компонента, его можно принять равным $4V_{\text{т}}$. Удельный объем пор диоксида циркония равен $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$, величина $V_{\text{т}} = 0,17 \text{ см}^3/\text{г}$, отсюда P_{max} для ГДТ по выражению (31) составит $0,2 \text{ г } \text{ZrO}_2/\text{г}$, что равно 20%. Введение в ГДТ более 20 мас.% диоксида циркония вызовет образование фазы вне пор диоксида титана, что может привести к загрязнению фильтрата коллоидной составляющей ZrO_2 . Была изучена кинетика пропитки в целях нахождения времени заполнения пор модифицирующим раствором. Кинетические кривые, представленные

Рис. 45. Кинетические кривые пропитки для растворов различной плотности.

$\gamma_{\text{ж}}$, г/см³: 1 – 1,07; 2 – 1,15; 3 – 1,30



на рис. 45, показывают, что пропитка, особенно интенсивная в течение первых 30 минут, практически заканчивается после часовой выдержки в растворе соли.

4.3. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА РАСТВОРА АЗОТНОКИСЛОГО ЦИРКОНИЯ

Модифицирование ГДТ диоксидом циркония проводили методом пропитки носителя растворами солей циркония с последующей термообработкой и отмывкой материала от продуктов разложения солей. Для пропитки использовали азотнокислые, хлоридные и карбонатные растворы циркония разных концентраций, вплоть до насыщенных при комнатной температуре. Содержание циркония в растворах определяли весовым методом с аммиаком. Методика получения модифицированных образцов была следующей. Навеску с сорбентом ГДТ, предварительно пропитанную водой, заливали раствором соли циркония определенной концентрации. После выдержки раствора с сорбентом в течение 4–12 ч его периодически перемешивали, раствор отфильтровывали, материал сушили и подвергали термообработке. В целях увеличения содержания ZrO_2 в материале проводили многократную пропитку концентрированными растворами солей циркония.

Содержание циркония в материале после термообработки устанавливали спеканием навески сорбента с содой, разложением сплава концентрированной соляной кислотой и определением циркония в фильтрате по методике с арсеназо III [292], а также весовым методом с миндальной кислотой [293].

Температуру термообработки пропитанных образцов определяли методом дифференциально-термического ана-

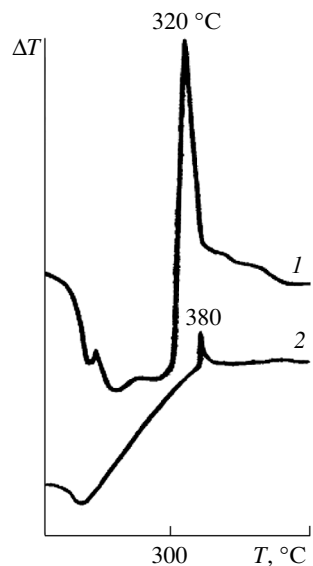


Рис. 46. ДТА соли $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (1) и образца, пропитанного раствором азотнокислого циркония (2)

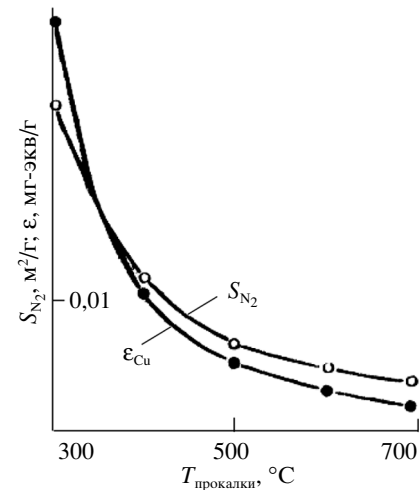
лиза. В литературе [63, 69, 99, 237, 238, 294, 295] достаточно подробно изучено термическое разложение разных солей циркония, однако представляет интерес поведение солей при разложении в порах TiO_2 , обладающей, как известно, некоторой каталитической активностью. Для снятия диаграммы ДТА навеска сорбента, пропитанная насыщенным раствором соли циркония, высушивалась на воздухе в течение нескольких часов при $80\text{ }^\circ\text{C}$. Измерения проводили в интервале температур $20...1000\text{ }^\circ\text{C}$ при скорости нагрева 10 град/мин .

После синтеза определяли ряд физико-химических свойств модифицированных сорбентов: удельную поверхность, ионообменную емкость по Cu^{2+} и Na^+ . Удельную поверхность образцов рассчитывали по изотермам низкотемпературной адсорбции паров азота методом БЭТ. Ионообменная способность оценивалась по величине сорбируемости на образце ионов меди из аммиачных растворов в статических условиях. Сорбцию вели из растворов с содержанием меди 8 мг-экв/л , концентрация свободного аммиака составляла 320 ммоль/л .

На рис. 46 представлены термограммы соли азотнокислого циркония и модифицированного сорбента с содержанием ZrO_2 $3,3\text{ мас.}\%$. На термограмме модифицированного материала в области температур $60...200\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект, связанный, очевидно, с удалением воды и газообразных продуктов разложения соли. Экзотермический эффект при $380...400\text{ }^\circ\text{C}$ вызван фазовым переходом аморфного диоксида циркония, образовавшегося при разложении соли, в кристаллическое состояние. Фазовый состав ZrO_2 рентгенографическим методом установить не удалось из-за малого содержания ZrO_2 в материале.

Следует отметить, что для модифицированного материала эффект фазового превращения ZrO_2 из аморфного со-

Рис. 47. Зависимость удельной поверхности и сорбционной способности по меди ГДТ-М от температуры прокалики



стояния в кристаллическое сдвинуто по сравнению с этим же эффектом для чистой соли в область более высоких температур, что, по-видимому, связано с поверхностным влиянием носителя.

На рис. 47 представлены результаты измерений удельной поверхности (S_{N_2}) и емкости по меди (ϵ_{Cu}) (для ГДТ-М содержание $ZrO_2 - 3,3\text{ мас.}\%$) в зависимости от температуры термообработки в области $300...700\text{ }^\circ\text{C}$. С повышением температуры прокалики S_{N_2} и ϵ_{Cu} сокращаются особенно существенно в интервале $300...400\text{ }^\circ\text{C}$, что объясняется кристаллизацией ZrO_2 , которая имеет место согласно термограмме (см. рис. 46). От температуры 400 до $700\text{ }^\circ\text{C}$ уменьшение S_{N_2} и ϵ_{Cu} менее существенно. Исходя из диаграммы ДТА, а также кривой $S_{N_2} - T_{\text{прокалики}}$, представленной на рис. 47, значение температуры термообработки для получения модифицированных сорбентов с использованием растворов азотнокислого циркония можно выбрать равным $400\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 48 представлены зависимости удельной поверхности и ионообменной емкости модифицированного сорбента от концентрации модификатора. Образцы с содержанием ZrO_2 до $3,9\text{ мас.}\%$ получены путем пропитки носителя растворами разных концентраций, сушки материала при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и термообработки при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч . Образцы с содержанием ZrO_2 более $3,9\text{ мас.}\%$ синтезировали с помощью многократной пропитки носителя раствором с содержанием ZrO_2 300 г/л . После каждой пропитки материал сушили при $200\text{ }^\circ\text{C}$. Окончательную термообработку проводили при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч . С увеличением концентрации пропитывающего раствора и кратности пропитки содержание активного компонента на TiO_2 возрастает и составляет $5,5\%$ при трехкратной пропитке раствором с кон-

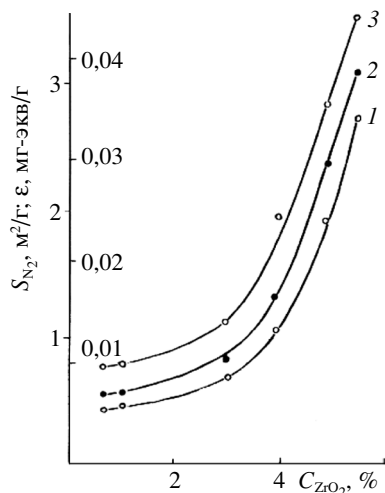


Рис. 48. Влияние содержания ZrO_2 в ГДТ-М на удельную поверхность (1), ионообменную способность по Na^+ (2) и Cu^{2+} (3)

центрацией 300 г/л по ZrO_2 . Из рис. 48 следует, что повышение содержания диоксида циркония в сорбенте приводит к расширению удельной поверхности, при концентрации ZrO_2 5,5 мас.% S_{N_2} составляет 2,8 $\text{м}^2/\text{г}$, что примерно в 14 раз превышает величину поверхности исходного гранулированного диоксида титана. Одновременно с увеличением удельной поверхности модифицированных образцов возрастает ионообменная емкость материала по Na и Cu .

Следует отметить, что с увеличением содержания ZrO_2 до 3 мас.% сорбционная активность материала медленно возрастает, с дальнейшим повышением концентрации модификатора более 3 мас.% сорбционная способность резко возрастает. Подобное явление, по-видимому, связано с каталитическим влиянием диоксида титана на скорость фазовых превращений ZrO_2 при термообработке. При малом содержании ZrO_2 это воздействие наиболее заметно, с увеличением содержания модификатора каталитическое влияние TiO_2 уменьшается.

Значительный интерес представляет изучение изменения физико-химических свойств сорбента ГДТ-М при гидротермальной обработке. Образцы с содержанием ZrO_2 3,6 мас.% (термообработка при 400 °С в течение 6 ч) были подвергнуты длительным испытаниям в статических автоклавах и динамическом стенде при повышенных температуре и давлении. Изменение свойств сорбента в зависимости от времени гидротермальной обработки контролировали по следующим параметрам: механической прочности гранул, гранулометрическому составу, удельной поверхности и сорбируемости по меди. В табл. 21 приведены данные по изменению этих величин в зависимости от времени автоклавной обработки в нейтральном водном режиме при

Таблица 21

Влияние автоклавной обработки на физико-химические свойства сорбента ГДТ-М

t , сут	S_{N_2} , $\text{м}^2/\text{г}$	$\epsilon_{\text{Cu}^{2+}}$, мг-экв/г	P_m , кг/см ²
0	0,96	0,020	970
1	0,90	0,011	940
3	0,88	0,013	930
8	0,93	0,011	910
10	0,90	0,010	1000
15	0,91	0,010	1020
22	0,96	0,013	1010
30	0,90	0,010	990

Таблица 22

Влияние продолжительности гидротермальной обработки на физико-химические свойства ГДТ-М

t , ч	S_{N_2} , $\text{м}^2/\text{г}$	$\epsilon_{\text{Cu}^{2+}}$, мг-экв/г	P_m , кг/см ²
0	0,96	0,027	974
50	0,98	0,031	800
175	0,98	0,034	1010
330	0,91	0,030	860
500	0,90	0,029	790
850	0,94	0,021	880
1250	0,80	0,019	990
1650	0,80	0,020	930
2000	0,76	0,017	—

350 °С. Автоклавная обработка в течение 30 сут не оказывает заметного влияния на гранулометрический состав, механическую прочность и удельную поверхность материала. Сорбция меди на образцах, подвергнутых выдержке в автоклаве, несколько отличается от таковой на исходном образце, но ее значение остается постоянным на протяжении всего времени обработки.

Испытания в динамическом стенде, аммиачном режиме (рН = 9,0–9,5) при 300 ± 10 °С и давлении 100–110 кг/см² в течение 2000 ч (табл. 22) показали, что при гидротермальной обработке имеет место незначительное уменьшение удельной поверхности и сорбируемости по иону меди. Химическим анализом исходного материала и образцов, подвергну-

тых стендовым испытаниям, установлено, что содержание активного компонента в материале остается постоянным на всем протяжении гидротермальных испытаний и равно 3,6%. Некоторое сокращение удельной поверхности является следствием старения диоксида циркония.

Механическая прочность и гранулометрический состав не меняются в течение 2000 ч гидротермальной обработки. Гидротермальные испытания показали, что модифицированный сорбент имеет высокую термическую и химическую устойчивость в воде при высоких параметрах. Причем ею обладает не только носитель, что было показано в гл. 3, а также активный компонент, находящийся в порах носителя.

4.4. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ РАСТВОРОВ ХЛОРОКСИДА ЦИРКОНИЯ И КАРБОНАТА ЦИРКОНИЯ

В качестве модификаторов были использованы также растворы хлороксида циркония с концентрацией от 100 до 300 г/л по ZrO_2 . Методика пропитки и методы исследования синтезированных образцов оставались прежними.

На рис. 49 представлена диаграмма дифференциально-термического анализа образца, пропитанного раствором хлороксида циркония и содержащего 4,5 мас.% ZrO_2 . Эндотермический эффект, обусловленный удалением воды и разложением соли, растянут на широкую область температур 60...430 °С. Экзотермический эффект, вызванный переходом ZrO_2 из аморфного в кристаллическое состояние, наблюдается при 435 °С с максимумом при 480 °С. При разложении чистой соли хлороксида циркония [294] максимум пика кристаллизации приходится на 400 °С. Из сопоставления термограмм чистой соли и модифицированного сорбента следует, что кристаллизация аморфной ZrO_2 , находящейся в порах TiO_2 , сдвинута в область более высоких температур, как и для нитрата цирконила, т. е. имеет место увеличение термической устойчивости материала.

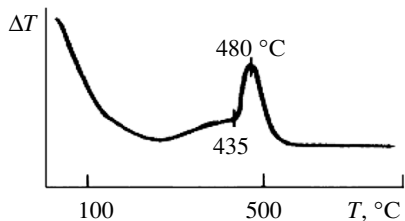
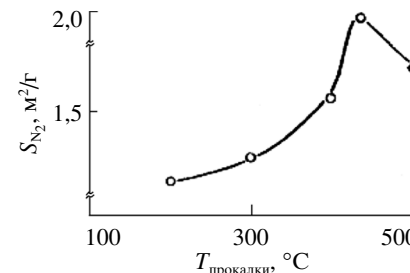


Рис. 49. ДТА диоксида титана, пропитанного раствором хлороксида циркония

Рис. 50. Зависимость удельной поверхности ГДТ-М от температуры обработки



На рис. 50 представлены данные по влиянию температуры термообработки на удельную поверхность хлороксида, находящегося в порах TiO_2 . Содержание хлороксида в носителе в пересчете на ZrO_2 составило 1,9 мас.%. С повышением температуры до 440 °С имеет место увеличение удельной поверхности материала, связанное с разложением соли циркония и образованием диоксида циркония. При дальнейшем увеличении температуры удельная поверхность модифицированного материала уменьшается. Подобное явление обусловлено, согласно рис. 49, кристаллизацией диоксида циркония.

Исходя из термограммы модифицированного образца (см. рис. 49) и кривой (см. рис. 50) для получения модифицированного диоксида титана с использованием в качестве модификатора хлороксида циркония можно выбрать температуру обработки 400...450 °С. При многократной пропитке материала сушку следует проводить при 300...350 °С.

На рис. 51 показано влияние содержания диоксида циркония на удельную поверхность и ионообменную емкость модифицированного сорбента. Концентрации ZrO_2 на носителе до 4% достигали путем однократной пропитки TiO_2 растворами хлороксида циркония разных концентраций, более 4% – путем многократной пропитки раствором хлороксида циркония с содержанием 300 г/л по ZrO_2 . Термообработку при однократной пропитке и окончательную при многократной пропитке проводили при 400 °С в течение 6 ч.

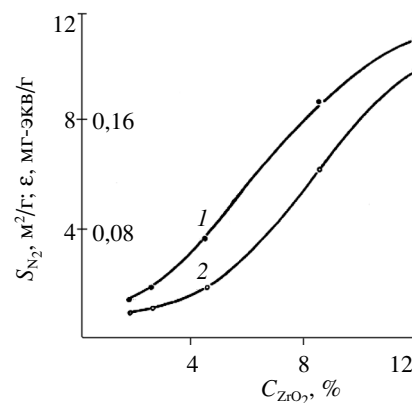


Рис. 51. Влияние содержания диоксида циркония в ГДТ-М на удельную поверхность (1) и сорбционную способность по Cu (2)

Таблица 23

Влияние продолжительности гидротермальной обработки на удельную поверхность и механическую прочность ГДТ-М

<i>t</i> , сут	S_{N_2} , м ² /г	P_m , кг/см ²
0	1,7	580
3	1,8	—
5	1,8	—
7	1,6	550
10	1,6	—
15	1,5	—
20	1,5	610

Промежуточную сушку при многократной пропитке осуществляли при 300 °С. Для определения ионообменной емкости снимали изотермы сорбции ионов меди из аммиачных растворов с концентрацией Cu^{2+} от 0,8 до 4,0 мг-экв/л и постоянным содержанием аммиака – 320 ммоль/л.

Из рис. 51 следует, что с увеличением содержания активного компо-

нента на носителе обменная емкость и удельная поверхность модифицированного сорбента возрастают и достигают при концентрации ZrO_2 12 мас.% 0,2 мг-экв/г и 11,2 м²/г соответственно.

Для определения устойчивости ГДТ-М, полученного модифицированием ГДТ из раствора хлороксида циркония, в гидротермальных условиях материал в дальнейшем подвергался выдержке в статических автоклавах при 300 °С в течение 20 сут. Исходный образец прокален при 440 °С, содержание активного компонента и удельная поверхность составили 2% и 1,74 м²/г соответственно. Материал отмывался раствором аммиака от Cl-ионов до остаточного содержания 0,002 мг/г.

В табл. 23 приведены данные по изменению удельной поверхности и механической прочности материала в зависимости от времени гидротермальной обработки. Внешний вид и гранулометрический состав сорбента не изменялись на протяжении 20 сут выдержки в автоклавах. Устойчивость ГДТ-М в гидротермальных условиях достаточно высокая, удельная поверхность материала незначительно уменьшается вследствие старения диоксида циркония.

4.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА КАРБОНАТНОГО РАСТВОРА ЦИРКОНИЯ

Для модификации ГДТ помимо азотно- и солянокислых растворов циркония использовался также карбонатный

Таблица 24

Влияние содержания активного компонента на сорбционные характеристики сорбента

C_{ZrO_2} , г/л	Кратность пропитки	C_{ZrO_2} , мас.%	S_{N_2} , м ² /г	ϵ_{Cu} , мг-экв/г
60	1	1,4	0,6	0,005
120	1	1,6	1,3	0,010
120	2	3,1	1,6	0,018
120	3	3,6	2,4	0,036

раствор циркония. Его получали растворением азотнокислого циркония в насыщенном при комнатной температуре растворе карбоната аммония. Для пропитки применяли растворы с содержанием ZrO_2 от 60 до 120 г/л.

В табл. 24 приведены сорбционные характеристики модифицированного сорбента в зависимости от содержания ZrO_2 в носителе. Методика получения модифицированных образцов была прежней. Термообработку проводили при 400 °С в течение 6 ч. С увеличением концентрации ZrO_2 в носителе удельная поверхность и ионообменная емкость материала возрастают. Устойчивость модифицированных сорбентов в гидротермальных условиях исследовали на стенде путем фильтрации через материал воды при температуре 300 ± 10 °С и давлении 100–110 кг/см². Испытаниям был подвергнут образец с содержанием ZrO_2 3,6 мас.%, обладающий удельной поверхностью 2,4 м²/г.

Контроль за изменением физико-химических свойств материала в зависимости от времени испытаний осуществлялся по двум параметрам: удельной поверхности и сорбируемости по Cu^{2+} из аммиачных растворов. Результаты (табл. 25) свидетельствуют о том, что гидротермальная обработка в течение 1000 ч не оказывает заметного влияния на величину удельной поверхности.

Как следует из рассмотренного, для моди-

Таблица 25

Влияние гидротермальной обработки на удельную поверхность и ионообменную емкость материала

<i>t</i> , ч	S_{N_2} , м ² /г	ϵ_{Cu} , мг-экв/г
0	2,4	0,036
200	2,1	0,038
300	3,0	0,028
500	2,8	0,033
850	2,4	0,025
1000	2,4	0,028

фицирования ГДТ могут быть использованы азотнокислые и карбонатные соли циркония. Однако наилучшим модифицирующим агентом из рассмотренных, позволяющим получать максимальное количество ZrO_2 в материале за одинаковое количество операций, является раствор хлороксида циркония. Единственным недостатком применения последнего можно считать загрязнение материала хлор-ионами, что требует более тщательной очистки материала от них.

Глава 5

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ

В главе 3 рассмотрены свойства кристаллического гидратированного диоксида олова, полученного гелевым методом, как высокотемпературного сорбента. Кристаллический диоксид олова с удельной поверхностью 40–60 м²/г обладает достаточно высокой гидротермальной устойчивостью и рекомендован для очистки вод до температур 280 °С. Однако, будучи высокодисперсным телом со значительным запасом свободной энергии, ГДО подвергается в воде высоких параметров, особенно при температуре выше 280 °С, процессу старения. Заметные изменения физико-химических свойств SnO_2 касситеритной модификации наблюдаются при обработке его в воде при 290...310 °С после 1360 ч. Старение ГДО при использовании в качестве высокотемпературного сорбента снижает ресурс работы фильтра и ограничивает его применение при температурах воды 300...350 °С. Поэтому работы по повышению устойчивости гидратированных оксидов весьма актуальны. Для увеличения водоустойчивости гидратированных оксидов необходимо замедлить перенос твердой массы вещества в системе, определяющий изменение физико-химических свойств термостойких сорбентов. Наиболее рациональным способом регулирования старения высокодисперсных тел является химическое модифицирование поверхности, т. е. покрытие поверхности соединением, отличающимся по химической природе от основы сорбента. Как отмечалось ранее, химическое модифицирование в настоящее время широко применяется для получения разнообразных сорбентов и носителей. С помощью правильно подобранного химического модифицирования на поверхности оксидов можно создать так называемые «стопоры», препятствующие направленной поверхностной диффузии и изменяющие природу поверхности, что замедляет процесс гидротермального старения сорбентов.

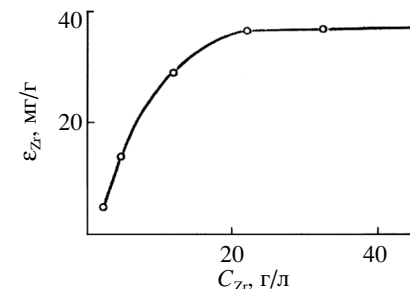
Для химического модифицирования поверхности оксидов используют способность поверхностных гидроксильных групп вступать в химическое взаимодействие с разными соединениями. Наибольшее количество работ [275, 296, 297] посвящено хемосорбции соединений на силикагеле, для которого структура гидратного покрова поверхности изучена лучше всего [102, 248, 296, 298]. Результат модифицирования – появление новых функциональных групп на поверхности носителя, изменяющих его сорбционные свойства. Несмотря на значительное количество публикаций по хемосорбции соединений на гидратированных оксидах, в литературе практически отсутствуют работы по влиянию поверхностного модифицирования на гидротермальную устойчивость модифицированных сорбентов. В данной главе приведены результаты исследования влияния поверхностного химического модифицирования гидратированного диоксида олова на гидротермальную устойчивость в воде высоких параметров.

5.1. ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ОЛОВА ГИДРОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ

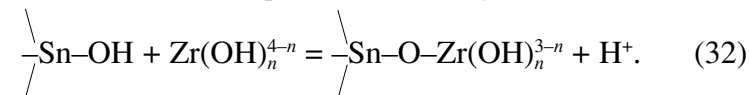
При химическом модифицировании поверхности гидратированных оксидов использована их способность проявлять ионообменные свойства с образованием поверхностных сорбционных соединений. Для диоксида олова в качестве модифицирующего агента был выбран гидроксид циркония. Ионообменные свойства гидратированного диоксида олова по отношению к некоторым катионам в растворе рассматривались ранее в работах Дж. Д. Дональдсона [81, 120, 121]. Адсорбция циркония на диоксиде олова из водных растворов изучена недостаточно. Поэтому в целях подбора оптимальных условий модифицирования проведены исследования адсорбции циркония из азотнокислых растворов на кристаллическом диоксиде олова. Методика анализа адсорбции циркония из азотнокислых сред на диоксиде олова с применением нуклидов Zr^{95} – Nb^{95} подробно описана в статье [299].

На рис. 52 представлена изотерма адсорбции циркония на диоксиде олова с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от концентрации азотнокислого цирконила. Концентрация циркония в растворе изменялась от 0,6 до 44,4 г/л и достигалась путем разбавления водой раствора с концентрацией

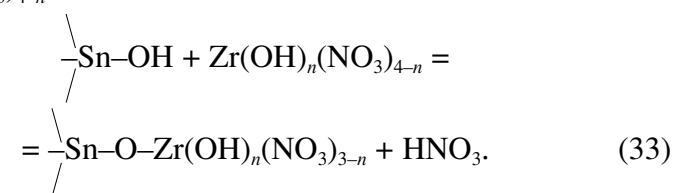
Рис. 52. Сорбция циркония на диоксиде олова в зависимости от концентрации



54,5 г/л. Свободная кислота в раствор не вводилась, а равновесная кислотность раствора устанавливалась в результате гидролиза циркония и ионообменного взаимодействия с сорбентом. Кривая адсорбции имеет вид, типичный для гиперболической изотермы. При содержании циркония в растворе около 20 г/л сорбция достигает максимального значения и при дальнейшем увеличении концентрации практически не изменяется. Учитывая то что в реакцию с молекулой гидролизующихся металлов вступает преимущественно одна гидроксильная группа, взаимодействие гидролизованного иона с диоксидом олова можно представить следующей схемой:



Для компенсации положительного заряда поверхности из раствора должно адсорбироваться эквивалентное количество анионов кислотного остатка. Этот процесс равносильен [300] адсорбции из раствора циркониевого комплекса $\text{Zr(OH)}_n(\text{NO}_3)_{4-n}$:



Согласно закону действующих масс, концентрационная константа обмена по схемам (32) и (33) равна

$$K = \frac{[\text{Zr}]_T [\text{H}^+]_ж}{[\text{H}^+]_T [\text{Zr}]_ж}, \quad (34)$$

где $[\text{Zr}]_ж$, $[\text{Zr}]_T$ – содержание циркония в растворе, моль/л, и сорбенте, моль/г; $[\text{H}^+]_ж$, $[\text{H}^+]_T$ – концентрация ионов водорода в растворе, моль/л, и сорбенте, моль/г.

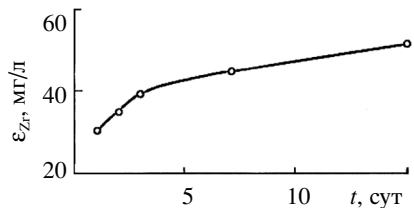


Рис. 53. Сорбция циркония на диоксиде олова ($S_{N_2} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$) в зависимости от времени

Если через ϵ_m обозначить поглотительную способность диоксида олова по цирконию, то

$$\epsilon_m = [\text{Zr}]_T + [\text{H}^+]_T. \quad (35)$$

Считая, что ϵ_m не меняется в рассматриваемом интервале рН, уравнение (34) с учетом выражения (35) преобразуется к виду, аналогичному уравнению Ленгмюра:

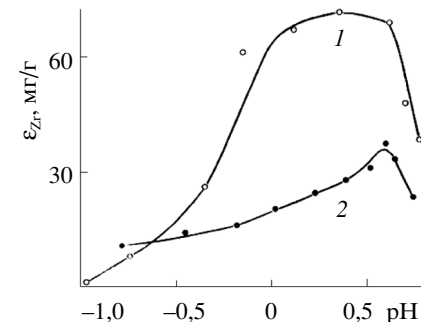
$$\frac{1}{[\text{Zr}]_T} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{1}{K\epsilon_m} \times \frac{[\text{H}^+]_ж}{[\text{Zr}]_ж}. \quad (36)$$

Из формулы (36) следует, что сорбция циркония на диоксиде олова зависит от его концентрации в растворе и величины рН. Однако, как показано далее, адсорбционное поведение циркония существенно усложняется из-за гидролиза и полимеризации его ионов в растворе.

На рис. 53 представлен график зависимости сорбции циркония на диоксиде олова из азотнокислого раствора с концентрацией циркония 15,4 г/л в зависимости от времени. Если в течение первых суток сорбция происходит интенсивно, то в дальнейшем она замедляется. Медленное установление равновесия в системе объясняется сдвигом рН при сорбции и протеканием в результате этого деполимеризации циркония в растворе. Деполимеризация – процесс медленный, и поэтому равновесие в системе устанавливается в течение длительного времени.

На рис. 54 представлен график зависимости сорбции циркония на двух образцах диоксида олова в зависимости от рН. Кислотность среды регулировали добавлением растворов азотной кислоты или аммиака. Концентрация раствора при сорбции составляла 18,2 г/л и была получена разбавлением раствора с содержанием 227,9 г/л. Графики зависимости сорбции от рН имеют максимумы, причем характер кривых зависит от вида образца. В целом сорбция

Рис. 54. Сорбция циркония на диоксиде олова в зависимости от рН: $S_{N_2}, \text{ м}^2/\text{г}$: 1 – 117, 2 – 50



циркония на образце диоксида олова с удельной поверхностью $117 \text{ м}^2/\text{г}$ в 2 раза с лишним больше, чем на диоксиде олова с поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Этого следовало ожидать, так как величина ϵ_m в выражении (35) зависит от удельной поверхности:

$$\epsilon_m = \partial_T S, \quad (37)$$

где ∂_T – поглотительная способность единицы поверхности диоксида олова, ммоль/м²; S_{N_2} – удельная поверхность, м²/г.

Сорбционное поведение циркония в зависимости от рН носит сложный характер (см. рис. 54). Например, для образца диоксида олова с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$ с увеличением кислотности среды до рН = 0,6 сорбция возрастает, а затем при рН > 0,6 – снижается. В целом кривые (см. рис. 54) имеют типичный куполообразный вид, удовлетворительно объясняемый аквакислотной моделью неоднородного сорбата [114]. Уменьшение адсорбции циркония на диоксиде олова с понижением рН с 0,6 до 1,0 связано с возрастающей конкуренцией H^+ -ионов, образованием нейтральных и даже отрицательно заряженных комплексов циркония. При рН свыше 0,6 уменьшение сорбции циркония, по-видимому, обусловлено возрастающей ролью гидролиза и полимеризации с образованием менее способных сорбционных форм циркония.

Для исследования влияния предыстории приготовления растворов на сорбцию циркония были получены растворы разной исходной концентрации циркония путем растворения соли азотнокислого цирконила в воде. Из этих исходных растворов разбавлением водой готовили растворы для сорбции с одной и той же концентрацией циркония, равной 7,4 г/л. На рис. 55 представлен график зависимости сорбции циркония на диоксиде олова из таких растворов. Несмотря на то что во всех экспериментах перед сорбцией содержа-

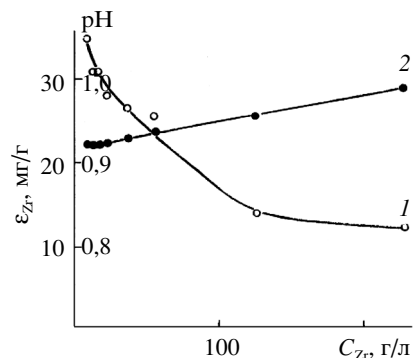


Рис. 55. Изменение сорбции (1) и pH (2) циркония на диоксиде олова ($S_{N_2} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$) в зависимости от исходной концентрации растворов

ние циркония в растворах было постоянным, его сорбция существенным образом зависит от концентрации исходных растворов. Например, сорбция из раствора с

исходной концентрацией циркония 9,25 г/л в 3 раза выше, чем с 227,9 г/л. Вряд ли такое различие в сорбции может быть объяснено изменением pH равновесных растворов, поскольку значение pH менялись от 0,92 до 0,99 (см. рис. 55, кривую 2). Различие в сорбции в основном обусловлено полимеризацией циркония в растворе.

В табл. 26 приведены данные по сорбции циркония на диоксиде олова в зависимости от концентрации растворов и времени их выдержки перед сорбцией. Сорбцию вели из растворов с одинаковым содержанием циркония (7,4 г/л), которые были получены соответствующим разбавлением исходных растворов. Сорбция циркония на диоксиде олова существенно не изменяется под влиянием времени выдержки исходных растворов перед сорбцией.

Таблица 26

Сорбция циркония на диоксиде олова в зависимости от исходной концентрации и времени выдержки растворов перед сорбцией

Номер раствора	$C_{Zr}, \text{ г/л}$	Сорбция циркония после выдержки растворов перед сорбцией, мг/г		
		1 сут	8 сут	132 сут
1	9,25	34,8	34,1	39,8
2	11,84	30,4	34,1	—
3	15,91	31,0	34,1	35,1
4	22,35	28,1	28,1	31,4
5	36,78	26,6	25,2	—
6	54,46	25,9	—	25,2
7	124,32	13,7	—	13,3
8	227,90	12,1	—	11,6

В работе [301] указывается, что сорбция циркония на поликремниевой кислоте очень резко снижается в первый час с момента приготовления раствора, а потом практически не изменяется за 24 часа. Можно предположить, что при растворении азотнокислого цирконила в воде достаточно быстро устанавливается равновесие между разными формами циркония, которое с течением времени меняется незначительно. К тому же сорбция циркония на диоксиде олова существенным образом зависит от исходной концентрации растворов. Это указывает на то, что процесс деполимеризации циркония является длительным и требует определенных затрат энергии. Экспериментальные данные, приведенные в данном подразделе, показывают, что величина сорбции циркония обусловлена предысторией получения исходных растворов (помимо pH и концентрации), а в конечном счете – его состоянием в растворе.

5.2. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДИОКСИДА ОЛОВА ГИДРАТИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ

Как видно из приведенных данных, сорбция циркония зависит от концентрации и pH раствора, а также от предыстории приготовления растворов. Однако можно сформулировать основные требования для подбора оптимальных условий модифицирования. Модифицирование следует проводить из разбавленных растворов, которые готовят непосредственно перед применением. Концентрация раствора и pH, отношение объема раствора к массе сорбента выбираются таким образом, чтобы обеспечить максимальную сорбцию при наименьших затратах циркония. Не следует вводить кислоту в избытке, поскольку это может изменить физико-химические характеристики носителя.

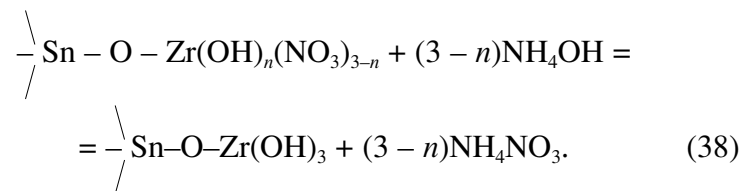
Экспериментальные данные показывают, что наилучшими условиями модифицирования диоксида олова цирконием будут следующие: концентрация раствора азотнокислого цирконила 7–20 г/л в пересчете по цирконию, $0,5 \leq \text{pH} \leq 0,7$.

Как уже отмечалось, из азотнокислых растворов цирконий сорбируется диоксидом олова в виде азотнокислого гидролизованного комплекса, что приводит к загрязнению материала NO_3^- -ионами. При непосредственном использовании такого сорбента для очистки вод при высоких пара-

Изменение удельной поверхности ГДО и ГДО-М в зависимости от времени гидротермальной обработки при 300 °С

t, ч		0	24	96	192	360	600	960	1536	2712
S _{N₂} , м ² /г	ГДО	50	49	56	58	40	35	11	1,0	–
	ГДО-М (C _{ZrO₂} 10 мг/г)	51	53	60	60	60	61	55	58	56
	ГДО-М (C _{ZrO₂} 29 мг/г)	52	52	52	54	48	50	55	55	57

метрах и давлении неизбежен гидролиз адсорбционного комплекса с замещением NO₃⁻-ионов на гидроксильные группы. В результате этого замещения произойдет понижение рН фильтрата и загрязнение его нитрат-ионами, оказывающими неблагоприятное влияние на процессы коррозии конструкционных материалов и отложения продуктов коррозии в водном тракте. Следовательно, необходимо предусмотреть операцию гидролиза сорбционного комплекса, которая может быть осуществлена обработкой сорбента разбавленным раствором аммиака:



В результате гидролиза нитрат-ионы сорбционного комплекса замещаются на ОН-группы. После гидролиза модифицированный диоксид олова отмывают водой от избытка аммиака.

5.3. ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА

Для исследования влияния химического модифицирования поверхности на устойчивость кристаллического диоксида олова в гидротермальных условиях проведены длительные испытания ГДО и модифицированных образцов при температурах воды 300 и 350 °С в статических условиях в автоклавах, футерованных платиной, и в динамических условиях на стенде [299, 302].

Модифицированные образцы получены обработкой исходного кристаллического диоксида олова с удельной поверхностью 50 м²/г растворами азотнокислого цирконила с концентрацией от 12,5 до 30,2 г/л в пересчете по цирконию при 0,5 ≤ рН ≤ 0,7. После модифицирования сорбент отмывали водой от нитрата цирконила, проводили гидролиз сорбционного комплекса циркония 2%-м раствором аммиака и вновь материал отмывали водой. По описанной методике синтезированы образцы ГДО-М с содержанием диок-

сида циркония: 0,7, 10, 12, 25, 29 и 34 мг на 1 г диоксида олова, которые затем сушили при 120 °С.

Продолжительность испытаний в автоклавах при 300 °С составила 2712 ч, а при 350 – 5160. В качестве основных контролируемых параметров были выбраны: удельная поверхность, суммарный объем пор, поверхность переходных пор, эффективный диаметр пор. С изменением отмеченных выше параметров меняются такие важные физико-химические свойства материала, как размер и механическая прочность гранул, сорбционная способность, фазовый состав и т. д.

В табл. 27 отражено изменение удельной поверхности ГДО и ГДО-М в зависимости от времени обработки в воде при 300 °С. Заметные изменения удельной поверхности исходного диоксида олова отмечаются после 600 часов гидротермальной обработки, а после 1536 часов испытаний удельная поверхность сократилась до 1 м²/г. Наряду с уменьшением удельной поверхности происходят измельчение и снижение механической прочности гранул, а также пептизация диоксида олова. Модифицированные образцы диоксида олова в аналогичных условиях обладают существенно большей устойчивостью, уменьшения удельной поверхности ГДО-М за 2712 часов испытаний не наблюдалось.

В табл. 28 приведены структурные характеристики образцов ГДО-М (содержание ZrO₂ 12 мг/г), обработанных в динамическом стенде при температуре воды 290...310 °С, давлении 100–110 кг/см² и рН = 9,0–9,5 в течение разных промежутков времени. Структурные характеристики и сорбируемость по меди из аммиачных растворов существенно не изменяются за 2000 часов испытаний. Химичес-

Таблица 28

Структурные характеристики образцов ГДО-М

t , ч	S_{N_2} , м ² /г	S_{II} , м ² /г	V_S , см ³ /г	$D_{эф}$, Å	ϵ_{Cu^2} , мг-экв/г
0	45	40	0,093	39	0,81
50	49	–	–	–	0,96
175	48	–	–	–	0,96
330	46	40	0,095	40	0,83
500	48	–	–	–	0,86
850	50	–	–	–	0,93
1250	52	40	0,097	40	0,91
1650	47	39	0,097	41	0,91
2000	47	42	0,094	45	0,92

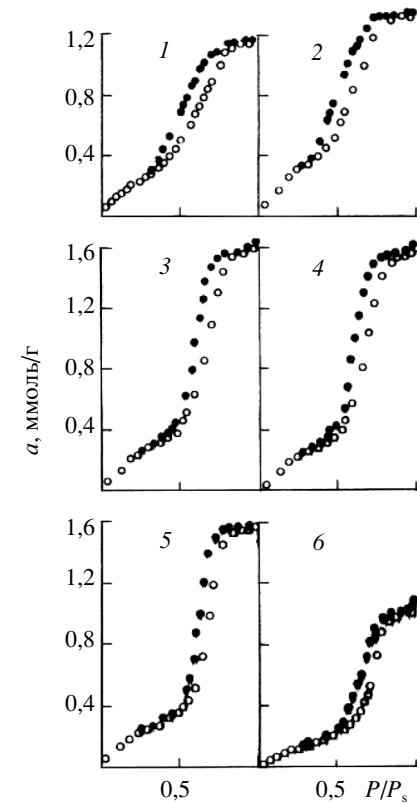
Таблица 29

Изменение удельной поверхности ГДО и ГДО-М при гидротермальной обработке при 350 °С

t , ч	S_{N_2} , м ² /г			
	ГДО	ГДО-М (C_{ZrO_2} 0,7 мг/г)	ГДО-М (C_{ZrO_2} 12 мг/г)	ГДО-М (C_{ZrO_2} 34 мг/г)
0	50	50	51	49
24	57	56	62	57
72	58	55	62	54
144	56	54	59	49
336	55	49	55	54
552	12	39	55	55
816	1,0	38	51	54
1080	–	31	51	49
1440	–	1,0	53	57
1800	–	–	53	57
2160	–	–	50	54
2712	–	–	49	55
3480	–	–	47	49
4320	–	–	32	35
5160	–	–	28	33

Рис. 56. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах ГДО-М (ZrO_2 – 12 мг/г) после гидротермальной обработки при 350 °С.

Время обработки, ч: 1 – исходный образец, 2 – 144, 3 – 1440, 4 – 2160, 5 – 2712, 6 – 4320. Черными точками обозначена десорбция



ким анализом образцов после испытаний не выявлены изменения химического состава сорбента. Результаты можно сравнить с устойчивостью ГДО в аналогичных условиях испытаний (см. табл. 19). Заметные изменения физико-химических свойств ГДО наблюдаются после 1360 часов обработки. Сопоставление устойчивости ГДО-М и ГДО показывает, что ГДО-М обладает существенно более высокой гидротермальной устойчивостью, чем ГДО.

В табл. 29 отражено изменение удельной поверхности исходной и модифицированных образцов диоксида олова при обработке их в воде при 350 °С (статические испытания). Значительные изменения удельной поверхности исходного ГДО наблюдаются к 552 часам обработки, к 816 часам материал практически разрушается. Модифицированный диоксид олова с содержанием ZrO_2 0,7 мг/г разрушается к 1440 часам испытаний. Наибольшей устойчивостью обладают образцы ГДО-М с содержанием диоксида циркония 12 и 34 мг/г, заметные изменения удельной поверхности у них отмечаются лишь после 4320 часов обработки.

На рис. 56 и 57 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах ГДО-М с содержанием диоксида циркония 12 и 34 мг/г соответственно после обработки в воде при 350 °С в течение разных промежутков времени. Изотермы имеют четко выраженные области гистерезиса, что свидетельствует о наличии в образцах пор

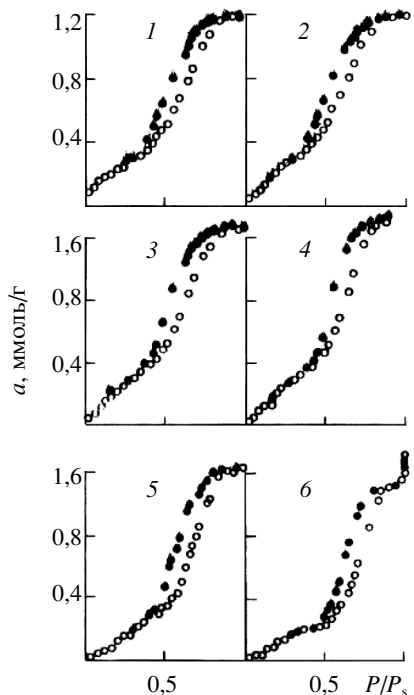


Рис. 57. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах ГДО-М (ZrO_2 – 34 мг/г) после гидротермальной обработки при 350 °С.

Время обработки, ч: 1 – исходный образец, 2 – 144, 3 – 816, 4 – 1440, 5 – 2712, 6 – 4320. Черными точками обозначена десорбция

переходных размеров. На основании адсорбционных данных были рассчитаны поверхности переходных пор, удельные объемы пор, эффективные радиусы горла пор (табл. 30).

Как исходные, так и подвергнутые гидротермальной обработке в течение разных промежутков времени образцы ГДО-М являются переходно-пористыми сорбентами. До 2712 часов испытан

ний не обнаруживается существенных структурных характеристик ГДО-М. Лишь для образца с содержанием диоксида циркония 12 мг/г отмечено увеличение объема пор (V_S), что связано с частичным разбуханием материала. Удельный объем пор образца с концентрацией диоксида циркония 34 мг/г практически не изменяется. Заметные изменения структурных характеристик ГДО-М наблюдаются спустя 4320 часов обработки, которые выражаются в уменьшении удельной поверхности, поверхности переходных пор и увеличении размеров пор. Для образца ГДО-М с содержанием модификатора 12 мг/г, наряду с возрастанием размеров пор, также снижается V_S , что связано с увеличением наиболее крупных переходных пор до размеров макропор, для которых адсорбционный метод неприменим.

В процессе гидротермальных испытаний модифицированного диоксида олова устанавливалось содержание модификатора на сорбенте, по которому оценивалась его химическая устойчивость. В табл. 31 приведены результаты химического анализа ГДО-М при испытаниях в автоклавах с температурой воды 350 °С. Точность определения содер

Изменение структурных характеристик ГДО-М при гидротермальной обработке

ГДО-М (C_{ZrO_2} , мг/г)	t , ч	S_{N_2} , м ² /г	$S_{пн}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	$R_{эф}$, Å
12	0	51	52	0,103	33
	144	59	54	0,121	30
	1440	53	56	0,143	34
	2160	50	55	0,144	34
	2712	49	54	0,142	37
	4320	32	31	0,098	48
34	0	49	49	0,107	24
	144	54	50	0,107	25
	816	54	49	0,112	26
	1440	57	49	0,120	30
	2712	55	50	0,110	30
	4320	35	34	0,118	44

Таблица 31

Химический анализ образцов ГДО-М после испытаний в воде при 350 °С

Время испытаний, ч	0	24	144	1440	3320	5160
C_{ZrO_2} , мг/г	34	32	34	35	31	34
ΔC_{ZrO_2} , мг/г	–	2	0	1	3	0

жания диоксида циркония в ГДО-М по результатам химического анализа составила $\pm 1,5$ мг/г. Из данных табл. 31 следует, что при гидротермальных испытаниях диоксид циркония не вымывается из сорбента, что говорит о высокой химической устойчивости ГДО-М.

Из данных табл. 29 обнаруживается очевидная связь содержания модификатора и устойчивости сорбента. С увеличением концентрации ZrO_2 в диоксиде олова устойчивость сорбента в гидротермальных условиях возрастает, однако различие в поведении ГДО-М с содержанием ZrO_2 12 и 34 мг/г не столь существенное. Поэтому наиболее оптимальным содержанием модификатора в диоксиде олова будет 10–30 мг/г.

Из рассмотренного следует, что поверхностное химическое модифицирование кристаллического диоксида олова

**Растворимость диоксида циркония из ГДО-М (C_{ZrO_2} 29 мг/г)
в концентрированной соляной кислоте**

t , ч	Исх.	96	360	600	960	2712
C_{ZrO_2} , мг/г	2,00	28,20	28,54	28,45	28,60	28,65
c , %	93,1	2,8	1,6	1,9	1,4	1,2

диоксидом циркония существенно увеличивает термическую устойчивость сорбента в воде высоких параметров.

Обработка в воде при 350 °С ГДО-М с содержанием диоксида циркония более 10 мг/г в течение приблизительно 4000 часов не изменяет структурные и сорбционные характеристики материала. Дальнейшее увеличение времени испытаний приводит к изменению отмеченных параметров, имеющих типичный характер старения высокодисперсных пористых тел. Уменьшение удельной поверхности и увеличение размеров пор при обработке высокодисперсного тела в гидротермальных условиях связано с возрастанием размеров первичных частиц. В свою очередь увеличение размеров первичных частиц обусловлено переносом твердой массы вещества в системе. Основными процессами переноса твердой фазы в гидротермальных условиях при «старении» диоксида олова являются поверхностная диффузия оловокислородных группировок и «кристаллизационная» агрегация. Поверхностное химическое модифицирование увеличивает устойчивость ГДО, следовательно, замедляет перенос массы вещества в системе.

Качественно рассмотрим механизм защитного эффекта модифицирования. Под «кристаллизационной» агрегацией понимается срастание малых кристаллических частиц по определенным кристаллографическим плоскостям в частицы большего размера. Вероятность этого процесса зависит от чистоты поверхности и совершенства кристаллической структуры. Поверхностное химическое модифицирование изменяет химическую природу поверхности и тем самым замедляет «кристаллизационную» агрегацию. Известно [216, 303], что поверхностная диффузия атомов существенным образом зависит от наличия примесей на поверхности. С одной стороны, уменьшение диффузионной подвижности обусловлено тем, что примеси повышают энергию активации поверхностной диффузии. С другой стороны, определенные примеси могут играть роль стопоров, препятствующих направленной диффузии атомов. В этом случае даже при значительной диффузионной подвижности перенос массы вещества не будет иметь места. Можно предположить, что сорбированный на поверхности ГДО гидратированный диоксид циркония играет роль стопора, препятствуя направленной поверхностной диффузии оловокислородных группировок, увеличивая термическую устойчивость ГДО.

Обращает на себя внимание тот факт (см. табл. 29), что с увеличением времени обработки ГДО-М в гидротермальных условиях защитный эффект модифицирования снижается. По-видимому, в воде при повышенных температуре и давлении происходит поверхностная диффузия модификатора с образованием самостоятельной фазы внутри пор сорбента, что приводит к уменьшению содержания модификатора на поверхности. Как следует из табл. 29, с уменьшением концентрации модификатора на поверхности защитный эффект модифицирования снижается. В подтверждение высказанного предположения проведены эксперименты по растворению из ГДО-М, прошедшего предварительную обработку в воде при 300 °С, диоксида циркония в концентрированной соляной кислоте. Известно [63, 238], что растворимость диоксида циркония в концентрированной соляной кислоте существенным образом зависит от фазового состава. Аморфный диоксид циркония практически полностью растворяется. Растворимость (c) низкотемпературной тетрагональной модификации диоксида циркония в кислоте составляет 0,004%, моноклинной – еще меньшую величину.

В табл. 32 приведены результаты растворимости ZrO_2 из образцов ГДО-М, прошедших испытания разной продолжительности при температуре 300 °С. Если растворимость диоксида циркония в соляной кислоте для исходной ГДО-М составляет более 90%, то с увеличением времени гидротермальной обработки она резко снижается, хотя содержание ZrO_2 в ГДО-М, согласно табл. 31, остается величиной неизменной. Резкое уменьшение растворимости ZrO_2 из ГДО-М в концентрированной соляной кислоте может служить косвенным доказательством образования самостоятельной кристаллической фазы ZrO_2 и уменьшения содержания модификатора на поверхности, что и обуславливает снижение защитного эффекта модифицирования.