

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК • УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Л.М. Шарьгин

ТЕРМОСТОЙКИЕ
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
СОРБЕНТЫ

ЕКАТЕРИНБУРГ

2012

Ответственный редактор д.х.н. **Е.В. Поляков**

Рецензент д.х.н. **Ю.В. Егоров**

Шарьгин Л.М.

Ш26 Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: УрО РАН, 2012.

ISBN 978-5-7691-2254-5

Обобщены результаты исследований по разработке термостойких неорганических сорбентов для высокотемпературной очистки водного теплоносителя атомных электростанций от радионуклидов и продуктов коррозии. Изучена термическая и гидротермальная устойчивость гидратированных оксидов титана, олова и циркония разного химического и фазового составов. Обосновано использование для очистки водного теплоносителя АЭС стабильных и метастабильных термостойких сорбентов на основе кристаллических модификаций оксидов. В качестве стабильного сорбента предложен гранулированный диоксид титана рутильной структуры. Разработана золь-гель технология получения метастабильного композиционного сорбента на основе твердого раствора оксидов титана, олова и циркония. Рассмотрена радиационная стойкость термостойких сорбентов по отношению к смешанному реакторному облучению. Приведены результаты длительных испытаний термостойких сорбентов по очистке реального водного теплоносителя первого контура Белоярской АЭС.

УДК 541.183:621.039
ББК 541.193.252+644

ГДТ	–	гранулированный диоксид титана
ГДТ*	–	гидратированный диоксид титана
ГДО	–	гидратированный диоксид олова
ГДЦ	–	гидратированный диоксид циркония
ГДТ-М	–	модифицированный диоксид титана
ГДО-М	–	модифицированный диоксид олова
ДТА	–	дифференциально-термический анализ
ТГА	–	термогравиметрический анализ
ТНС	–	термостойкие неорганические сорбенты
a	–	количество адсорбированного вещества, ммоль/г
a_0	–	величина адсорбции в точке начала гистерезиса, ммоль/г
a_s	–	предельная адсорбция в состоянии насыщения, ммоль/г
c	–	растворимость частицы диаметра D , ммоль/л
c_0	–	растворимость бесконечно большой частицы, ммоль/л
D	–	средний поверхностный диаметр первичных частиц (глобул), Å
G	–	свободная энергия Гиббса, Дж
K_d	–	коэффициент распределения, см ³ /г
l	–	максимальная высота капиллярного поднятия жидкости, см
m_i	–	масса i -го компонента, моль
P_m	–	механическая прочность, кг/см ²
P	–	равновесная упругость пара, мм рт.ст.
P_s	–	упругость насыщенных паров при температуре опыта, мм рт.ст.
q	–	ускорение силы тяжести, м/с ²



- r – радиус кривизны поверхности раздела, равный радиусу пор, Å
 R_r – радиус горла пор, Å
 R_k – радиус горла пор по Карнаухову, Å
 $R_{эф}$ – эффективный радиус пор, Å
 $S_{п}$ – поверхность переходных пор, м²/г
 S_{N_2} – удельная поверхность образца, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, м²/г
 S_p – плотность упаковки первичных частиц
 T – температура по абсолютной шкале, °С
 t – время, с
 v – мольный объем адсорбированного вещества в жидком состоянии, см³/ммоль
 V_T – объем, занимаемый 1 г вещества первичных частиц, см³/г
 $V_{п}$ – объем переходных пор, см³/г
 $V_{мп}$ – объем микропор, см³/г
 V_S – удельный объем пор, см³/г
 w_0 – площадка, занимаемая одной адсорбированной молекулой, Å²
 W_0 – предельный объем адсорбированного пространства, см³/г
 ϵ – емкость, мг-экв/г
 ϵ_m – емкость мономолекулярного слоя, ммоль/г
 γ_r – истинная плотность твердой фазы, г/см³
 $\gamma_{ж}$ – плотность жидкости, г/см³
 η – вязкость, м²/с
 μ_i – химический потенциал i -го компонента, Дж/моль
 σ – межфазное поверхностное натяжение вода–пар, свободная поверхностная энергия адсорбционной пленки, эрг/см²
 χ – электропроводность, Ом⁻¹·м⁻¹

ВВЕДЕНИЕ

В комплексе мер по повышению экономичности и надежности атомных электрических станций (АЭС) заметное место занимает проблема высокотемпературной очистки водного теплоносителя от продуктов коррозии и активности с помощью термостойких неорганических сорбентов (ТНС). Применение последних позволяет сократить тепловые потери, уменьшить отложения продуктов коррозии в контуре, улучшить радиационную обстановку в обслуживаемых помещениях, расширить использование черных и низколегированных сталей на АЭС. В 1970–1990 гг. активно проводились исследования по разработке термостойких сорбентов, высокотемпературных фильтров и систем очистки водных сред атомных станций.

Наибольший вклад в разработку ТНС внесли Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники (НИКИЭТ) (г. Москва), Свердловский филиал НИКИЭТ (г. Заречный), Уральский политехнический институт (г. Екатеринбург), Институт атомной энергии (г. Москва), Московский энергетический институт, Физико-энергетический институт (г. Обнинск), НИФХИ им. Карпова (г. Москва), Белоярская атомная станция и др.

Большой интерес к высокотемпературной очистке проявлялся и за рубежом [1–3]. По мнению японских ученых, снижение отложений железа и кобальта, определяющих экспозиционную дозу облучения, может быть достигнуто за счет увеличения производительности системы очистки до 4% по отношению к расходу питательной воды, что экономически выгодно только с применением очистки неохлажденного теплоносителя.

В качестве термостойких сорбентов исследователями рассмотрен широкий спектр материалов: природные сорбенты (магнетит, железная окалина, циркон и др.); полупродукты химических производств (титановая губка, металлическая стружка, графит и др.) и синтетические неорганические сорбенты. Многие ученые пришли к выводу,

что поиск термостойких сорбентов должен быть сосредоточен на оксидах и гидроксидах титана, циркония и олова, обладающих химической, термической, радиационной стойкостью и селективностью по отношению к гидролизующимся элементам в водных растворах [1–5].

В книге обобщены результаты разработки и исследования термостойких неорганических сорбентов, предназначенных для высокотемпературной очистки водного теплоносителя атомных энергетических установок от радионуклидов и продуктов коррозии. Изучена термическая и гидротермальная устойчивость гидратированных оксидов титана, олова и циркония разного химического и фазового составов. Обосновано использование для очистки водного теплоносителя при параметрах первого контура стабильных и метастабильных термостойких сорбентов на основе кристаллических оксидов. Стабильные сорбенты обладают малой величиной удельной поверхности и практически не изменяют физико-химических свойств в водном теплоносителе. В качестве стабильного сорбента рекомендован гранулированный диоксид титана рутильной модификации (ГДТ). Модифицированием гранулированного диоксида титана диоксидом циркония получен модифицированный диоксид титана (ГДТ-М). В качестве метастабильного сорбента предложен композиционный материал на основе твердых растворов оксидов титана, олова и циркония со структурой типа рутила. Разработана золь-гель технология получения композиционного сорбента. Рассмотрена радиационная стойкость термостойких сорбентов по отношению к смешанному реакторному облучению. Проведены длительные испытания термостойких сорбентов по очистке реального водного теплоносителя первого контура Белоярской АЭС.

Глава 1

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОЧИСТКИ ВОД АЭС

В открытой зарубежной и отечественной литературе мало сведений о применении неорганических сорбентов для высокотемпературной очистки вод АЭС. Перспективы и возможности использования неорганических сорбентов для этих целей отмечены в работах [1, 2, 6–8]. Так, авторы исследования [1] рассмотрели применение для очистки контурной воды диоксид циркония, а в работах [2, 6–8] перспективным сорбентом для ионного обмена при повышенных температурах был назван широко известный в то время фосфат циркония, обладающий устойчивостью к воздействию высоких температур и полей ионизирующих излучений. Ч.Б. Амфлетт [2] описывал автоклавные испытания фосфата циркония, его физическую и химическую устойчивость в воде при температурах до 325 °С. Показано, что с возрастанием температуры обработки происходит перераспределение частиц в сторону меньших размеров, однако существенных изменений гранулометрического состава не наблюдалось. Потери фосфатных групп оказались незначительными, и обменная емкость материала не изменилась.

В работе [6] статическим методом определены коэффициенты распределения катионов калия между раствором и фосфатом циркония при 18...300 °С. Установлено, что в интервале температур 18...160 °С обмен $K^+ - H^+$ происходит обратимо, коэффициент распределения уменьшается с возрастанием температуры. При дальнейшем повышении температуры коэффициент распределения увеличивается и при 300 °С процесс обмена носит необратимый характер, катионы из сорбента удаляются с большим трудом. Н. Майкл с соавт. [9, 10] при испытании фосфата циркония на реальных контурных водах пришли к заклю-

чению об ограниченной применимости этого сорбента для очистки теплоносителя в системах из нержавеющей стали, поскольку при 300 °С сорбент подвергался гидролизу. Концентрация фосфорной кислоты в фильтрате достигала 20 мг/л. Однако в системах из алюминия фосфат циркония, по мнению авторов, можно использовать. Подобную точку зрения подтверждает работа Дж.Р. Гровера [11], в которой установлено, что при пропускании щелочного раствора при 300 °С через колонку с фосфатом циркония происходит быстрое удаление фосфатных групп, что в конечном счете приводит к переходу фосфата циркония в диоксид циркония.

Наряду с фосфатом циркония исследован и диоксид циркония [1, 9, 10]. Испытания, проведенные на тяжелой воде первого контура реактора [10], показали, что он хорошо поглощает катионы из щелочных растворов и анионы из кислых, в нейтральных растворах и при высоких значениях рН емкость сорбента по анионам мала. Более подробно результаты работы [10] обсуждены А.А. Хоникевичем [12], который на основании этих исследований сделал вывод о необходимости интенсификации работ по термостойким неорганическим сорбентам.

Изучению возможности очистки воды при повышенных температурах с помощью комбинации гелей фосфата и гидроксида циркония посвящено исследование [13], где показано, что указанные материалы обладают высокой устойчивостью при 127 °С в статических условиях. В колонке с сорбентами при 100 °С наблюдалась очистка воды от разных ионов. Обзор существующих неорганических сорбентов и их применения для очистки теплоносителя реактора типа CVTR сделан в работе [14]. В качестве перспективных неорганических сорбентов предложен гранулированный фосфат и диоксид циркония. Скорость фильтрации теплоносителя для фосфата циркония определена 150 м/ч, емкость этого сорбента составила 1,6 мг-экв/г. Аналогично данным работ [9, 10], при температуре 300 °С отмечалось вымывание фосфорной кислоты. Обсуждены испытания оксидов титана и тантала на реальной воде АЭС и сделан вывод, что, несмотря на высокую ионообменную емкость 1,2 мг-экв/г оксида тантала в воде высоких параметров, этот сорбент достаточно дорог (10 фунт/кг) и неприменим на атомных станциях.

На основании обсуждения вариантов очистки теплоносителя, в том числе высокотемпературной (280 °С), и свойств существующих неорганических сорбентов для систем высокотемпературной очистки предложены следующие материалы [15]: активированный уголь; диоксид олова; смесь MgO, TiO₂+Fe₂O₃; гидроксид и фосфат циркония. Перспективным в обзоре признан и магнетит.

Возможность применения оксидов циркония, алюминия и смеси оксидов титана и алюминия исследована в работе [16]. Оксиды алюминия и смесь оксидов титана и алюминия получены золь-гель методом, оксид циркония – гелевым методом. Констатировано, что с увеличением концентрации борной кислоты в теплоносителе повышается ее сорбция на всех указанных оксидах. Температура не оказывает существенного влияния на процесс сорбции. Наиболее эффективным сорбентом среди рассматриваемых оксидов признан оксид алюминия, обладающий хорошей механической, термической и химической устойчивостью.

Группа исследователей [17] изучала свойства гидратированного диоксида титана и пятиоксида тантала как высокотемпературных неорганических материалов. Первый при обработке его растворами солей при 200 °С подвергался разрушению, а при 300 °С полностью терял способность к ионному обмену. Устойчивость пентоксида тантала в воде при высоких температурах и сохранение ионообменной емкости после 50 часов работы в идентичных условиях, отмеченные в работе [17], послужили основанием для патентования способа высокотемпературной очистки воды с применением гидратированного пентоксида тантала [18].

Одновременно с исследованиями свойств синтетических неорганических сорбентов в условиях работы первого контура ядерного реактора проводились работы по применению природных минералов для высокотемпературной очистки вод: монтмориллонита [19], магнетита [20–21]. По сообщению [19], монтмориллонит можно использовать для очистки при высокой температуре циркуляционной воды реакторных петель, содержащих радиоактивные нуклиды. Предложены рекомендации по использованию монтмориллонитового фильтра: рабочая температура 35...350 °С, скорость фильтрования 4–60 м/ч, давление до 150 атм. Наиболее полно изучены свойства магнетита, который пригоден для очистки воды тепловых и атомных станций [20–22].

На петле реактора KAPL-30 [20] проведены испытания магнетита при температуре воды 204...293 °С и скорости фильтрации 23–24 м/ч. Установлено, что перепад давления на магнетитовом фильтре ниже, чем на фильтрах с загрузкой из органических смол. Получены следующие коэффициенты очистки по продуктам коррозии: железу 5–113; кобальту 2,4–3,4; цинку 1,7–15,0, не зависящие от величины рН в пределах 6,0–9,5. Наряду с достоинствами предлагаемого материала авторы указывают на некоторые недостатки магнетитового фильтра: растворенные примеси, такие как барий, стронций, цезий, магнетитом не удаляются; наблюдается вымывание частиц от разрушения магнетита, несмотря на малые размеры пор подложки – 74 мкм.

Подобные результаты получены при использовании магнетита для очистки реакторной воды при 260 °С и скорости фильтрации 10–75 м/ч [21]. Испытания показали, что магнетитовый фильтр эффективно удалял продукты коррозии из теплоносителя при практически постоянном перепаде давления на фильтре. При анализе материала на содержание продуктов коррозии обнаружено, что 50% их сосредоточено в верхнем слое загрузки толщиной 100 мм. Однако, как и в работе [20], эффективность удаления растворимых примесей мала (коэффициент очистки – 1,2), наблюдалось постоянное вымывание из магнетита железа в количестве 0,02–0,05 мг/л, что объясняется истиранием материала в процессе работы и вымыванием накопленных продуктов коррозии в фильтрат. Автор работы [22] приводит интересные сведения о промышленном использовании магнетита для очистки вод АЭС. На индийской АЭС «Тарапур-1» применен для очистки теплоносителя магнетит, на шведской АЭС «Оскархамн-1» – фильтр с загрузкой из рубленой нержавеющей проволоки 0,4×0,4 мм. Средние коэффициенты очистки, полученные на этом фильтре по основным оксидам металлов, порядка 2–3. Данная схема принята в качестве типовой на всех последующих шведских АЭС с кипящими реакторами.

В целях снижения доли отложений продуктов коррозии и радионуклидов в контуре атомных реакторов исследована возможность применения гранулированного графита [23]. В сообщении указано, что при использовании фильтрующего слоя гранулированного графита высотой 750 мм

получены хорошие результаты по удалению взвешенных частиц из теплоносителя.

В ряде стран запатентованы способы высокотемпературной очистки вод с использованием в качестве фильтрующих элементов продуктов обжига (спекания) никеля [24] и других металлов [25–26], а также устройства фильтрующих элементов для осуществления этих способов [24, 25, 27–29]. За последние 20 лет зарубежная информация об очистке термальных вод с помощью неорганических сорбентов весьма ограничена, несмотря на то что почти во всех цитируемых работах подчеркивается необходимость интенсивного развития исследований в этом направлении. Доказательством дальнейшего продолжения работ в данном направлении за рубежом служат публикации открытых патентов [24–29] и обзоров по термостойким сорбентам и возможности их применения для очистки теплоносителя АЭС [14–16].

Основные сведения об отечественных разработках термостойких сорбентов, их свойствах и применении для очистки реакторных вод сосредоточены в отчетах разных организаций: Уральского политехнического института (г. Свердловск); НИФХИ им. Л.Я. Карпова; НИКИЭТ, ИАЭ им. И.В. Курчатова, МЭИ (г. Москва); Свердловский филиал НИКИЭТ (г. Заречный). Следует отметить работы, выполненные в Уральском политехническом институте под руководством В.Г. Чухланцева и Ю.М. Полежаева, по устойчивости в щелочных и нейтральных водных средах при повышенных температурах ряда природных и синтетических неорганических соединений (циркона, вермикулита, гидроксидов титана, олова, циркония и др.). На основании исследований сделан вывод о том, что поиск термостойких неорганических сорбентов должен быть сосредоточен на классе *гидроксидов и оксидов многовалентных металлов*.

Авторы работы [30], проанализировав результаты поисковых исследований группы оксидов тяжелых металлов, например TiO_2 , SnO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , рекомендовали гидроксид титана в чистом виде либо в смеси со спеченной керамикой TiO_2 . Одним из перспективных направлений по созданию термостойких ионообменных материалов является модифицирование пористого диоксида титана (ионсорбентов) [31].

В 1980-е гг. достаточно интенсивно исследовалась возможность применения природного магнетита и железной

окалины для внутриконтурной очистки водного теплоносителя АЭС [22, 32–39]. Крупномасштабные испытания магнетитовых фильтров на Стерлитамакской ТЭЦ-1 (1963–1969 гг.) и Сумгайтской ТЭЦ-1 показали, что магнетитовые фильтры понижают содержание железа в конденсате на 30–95% [32, 34]. Остаточное содержание железа составляло величину порядка 0,03 мг/л. Применение магнетита как ТНС для систем очистки теплоносителя АЭС поставило перед учеными ряд новых проблем, главными из которых являются очистка материала от посторонних примесей до требуемой чистоты, проверка эффективности работы материалов в производственных условиях АЭС.

На петле ПВ-2 первой в мире АЭС были проведены испытания природного магнетита и железной окалины по очистке теплоносителя первого контура при температуре 220...240 °С в течение 740 ч [36]. Магнетитовый фильтр очищал теплоноситель от радиоактивных нуклидов, таких как Co^{60} , Fe^{59} , Zn^{65} , Mn^{54} , Co^{58} . В процессе испытаний наблюдалось поступление из магнетита в фильтр кремниевой кислоты и других примесей, которые существенно увеличивали количество сухого остатка. На основании испытаний сделан вывод, что магнетитовые фильтры в настоящее время не могут быть рекомендованы для очистки воды первого контура АЭУ от продуктов коррозии.

На петле ПВО аппарата МР проведены длительные испытания магнетитового фильтра в условиях первого контура при температуре 280 °С и давлении до 200 атм., показавшие, что фильтр имеет низкое гидравлическое сопротивление. Так, при скорости фильтрования 10–15 м/ч перепад давления на фильтре составил 0,05 кг/см², которая практически не изменилась за 220 часов испытаний. Получены следующие коэффициенты очистки теплоносителя: Fe^{59} – 2,6; Co^{60} – 2,0; Mn^{54} – 3,2; Cr^{51} – 2,2.

В Московском энергетическом институте проводились исследования [32–34, 38] по отработке технологии получения магнетита, очистке его от сопутствующих примесей, подбору оптимальных режимов эксплуатации и регенерации, процессов загрузки и выгрузки. Фильтрующая способность магнетитовых фильтров при повышенных температурах (250 °С), скоростях фильтрации 50–200 м/ч и исходных концентрациях железа 15–440 мкг/кг рассматривалась в отчете [39]. Проверка работы фильтров при высоте за-

грузки 0,68 м и скорости фильтрования 50 м/ч показала, что при исходной концентрации продуктов коррозии 70 и 440 мкг/кг эффект очистки достигал 90–98%. Повышение скорости фильтрования до 80 м/ч не влияло на эффективность очистки. При низком исходном содержании железа в теплоносителе 15–25 мкг/кг эффект очистки уменьшается с возрастанием скорости фильтрования. Экспериментально установлена продолжительность отмывки магнетита в рабочих условиях. Продолжительность отмывки сорбента до остаточного содержания кремниевой кислоты 0,05 мг/кг составила 400 ч при скорости 19,7 м/ч.

Применение магнетитовых фильтров на тепловых электростанциях и испытания их на реальном теплоносителе АЭС наряду с достоинствами выявили ряд недостатков магнетита, рекомендованного в качестве ТНС. Он практически не удаляет из теплоносителя примеси, находящиеся в ионном состоянии, т. е. не обладает заметной ионообменной способностью. Удаление из воды магнетитовым фильтром железа происходит при концентрациях его свыше 50–100 мкг/л; при меньших концентрациях либо фильтр воду не очищает, либо вымывается железо, что обусловлено, по-видимому, малой механической прочностью материала и растворимостью магнетита при этих условиях [38]. Несмотря на предварительную химическую и гидротермальную обработки, магнетит загрязняет фильтрат кремниевой кислотой [33, 34, 39].

Весьма близко к рассматриваемому вопросу находятся исследования по адсорбции разных элементов из водных сред на сорбентах при повышенных температурах. Подобное направление имеет большое значение, поскольку позволяет выяснить природу адсорбции и получить сорбционные характеристики адсорбентов. Чаще всего в качестве объектов изучения использовались неорганические ионообменники, обладающие большой устойчивостью к воздействию высоких температур. Органические смолы применяли, как правило, при температурах до 100 °С. В целях оценки термодинамических характеристик реакций ионного обмена К.А. Краус [40] рассматривал температурную зависимость ионообменных процессов с участием ионов щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных и переходных элементов на смоле Дауэкс (в H^+ - и Na^+ -формах) в разбавленных растворах электролитов в интервале 0...200 °С.

По экспериментальным данным вычислены величины ΔH^0 , ΔS^0 (константы) указанных равновесий. Сделан вывод, что реакции с участием щелочных металлов и бария экзотермичны ($\Delta H < 0$), все остальные эндотермичны ($\Delta H > 0$). Причины такого различия, по мнению авторов, обусловлены свойствами смол полиэлектролитов. В работе [41] на примере сорбции индия из кислых сред на смоле КУ-2 при 20...80 °С показано, что в процессе сорбции по мере пропускания раствора через колонку со смолой изменяется состав гидрокомплексов в фазе смолы. При 80 °С усложнение состава гидролизированных ионов при сорбции приводит к появлению в межзеренном пространстве катионита осадка гидроксида и основных солей индия. Усложнение состава ионов в фазе смолы с повышением концентрации железа в смоле подтверждено в работе [42] мессбауэровской спектроскопией. Увеличение сорбции меди анионитами при возрастании температуры отмечено в статье [43].

Из неорганических ионообменников наибольшее число исследований проведено на фосфате циркония различной кристалличности при сорбции ионов: UO_2^{2+} [44, 45]; K^+ и Na^+ [6]; Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} [46]; Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и Ce^{3+} [47]; Cs^+ [48]; Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} [13, 49]. Обнаружены зависимости сорбции катионов от температуры на фосфате циркония. Значения K_d (коэффициента распределения) уменьшаются с повышением температуры для катионов Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ (иногда Ba^{2+}) и возрастают для остальных двух- и трехвалентных элементов. Увеличение K_d объясняется с позиций гидролиза фосфата циркония, а изменение свойств сорбата не учитывается. В работах [50, 51] изучена адсорбция кобальта и цинка на глинистых минералах. Отмечена эндотермическая адсорбция Co^{2+} и экзотермическая Zn^{2+} . Как показано, тип реакции зависит от вида присутствующих в растворе ионов. Предложено, что Co^{2+} сорбируется в виде CoOH^+ , цинк – в виде Zn^{2+} . Ф.Д. Овчаренко и В.Е. Поляков [52, 53] изучали ионообменное равновесие на монтмориллоните и вермикулите с участием ионов переходных металлов. Рассчитаны термодинамические функции ионного обмена, на основании которых проведено качественное обсуждение характера протекающих ионообменных реакций при 25...70 °С. В работе [54] сделан вывод о возможности применения вермикулита для очистки воды от железа (обмен Fe^{2+} – Mg) при температуре 200 °С и давлении 30 атм.

Ряд работ посвящен изучению ионообменных свойств оксидов и гидроксидов металлов при повышенных температурах. D.M. Petkovic и S.K. Milonic исследовали процесс адсорбции Cs^+ из щелочных и кислых водных растворов на магнетите [55, 56]. Характер сорбции определен как экзотермический ($\Delta H < 0$), рассчитаны значения термических функций обмена. Авторами работы [57] показана возможность количественного извлечения рутения из сульфатных сред гидроксидом железа при повышенных температурах, они же исследовали высокотемпературную сорбцию редких платиновых металлов сульфидами цветных металлов [58].

В работах Р.Н. Tewari с соавт. [59, 60] изучена адсорбция кобальта на поверхности раздела оксид–вода в широком интервале температур, концентраций и рН на оксидах Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и NiFe_2O_4 . Обнаружено возрастание сорбции кобальта на всех материалах с увеличением температуры и рН. Состав адсорбированного вещества исследован с помощью рентгеновских спектров и соответствует примерно $\text{Co}(\text{OH})_2$ при высоких температурах. Повышение адсорбции обусловлено гидролизом Co^{2+} на поверхности адсорбента в условиях, отличных от тех, при которых образуется гидроксид в растворе.

Количество работ, посвященных адсорбции элементов на неорганических сорбентах при повышенных температурах, незначительно. Эта область исследования в настоящее время только начинает развиваться. Адсорбционное поведение разных элементов с участием оксигидратных коллекторов достаточно сложное. Эквивалентность ионного обмена с возрастанием температуры нарушается. Для щелочных катионов Na^+ , K^+ и Cs^+ сорбционная способность с увеличением температуры уменьшается, в то время как для элементов с валентностью 2⁺ и более, склонных к гидролизу, – возрастает. При рассмотрении адсорбции при повышенных температурах следует учитывать сложное состояние сорбата в растворе, а также многообразие различных процессов на поверхности оксигидрат–вода, от чисто ионного обмена до образования самостоятельной фазы сорбата в порах и на поверхности сорбента.

Выбор объектов исследования. Исследователями изучен большой набор как природных, так и синтетических неорганических сорбентов в целях их использования для высокотемпературной очистки вод. Ряд изученных сорбен-

Таблица 1

рН гидратообразования и ПР ряда гидроксидов

Ион	рН осаждения гидроксидов	Произведение активности ПР	Источник	Ион	рН осаждения гидроксидов	Произведение активности ПР	Источник
Y ³⁺	6,7	6,3·10 ⁻²⁵	[61]	Th ⁴⁺	3,6	5,0·10 ⁻⁴⁵	–
Nb ⁵⁺	1,5	2,5·10 ⁻⁶⁸	–	Ge ⁴⁺	3,72	2,4·10 ⁻⁴⁵	–
Zr ⁴⁺	2,2	1,0·10 ⁻⁵⁴	–	Sn ⁴⁺	3,2	5,0·10 ⁻⁵⁶	–
Mo ⁶⁺	0,85	1,0·10 ⁻⁷⁵	–	Fe ³⁺	3,2	1,0·10 ⁻³⁸	[62]
Ni ⁴⁺	2,0	1,6·10 ⁻³⁸	–	Cr ³⁺	4,7	1,0·10 ⁻³⁰	–
Hf ⁴⁺	2,3	3,7·10 ⁻⁵⁵	–	Bi ³⁺	–	4,0·10 ⁻³¹	–

тов, например алюмосиликаты, кремнезем, циркон, фосфаты тяжелых металлов, гидроксиды никеля, цинка и многие другие, оказался непригоден для этого из-за повышенной растворимости или недостаточной устойчивости в гидротермальных условиях. Недостаточной химической устойчивостью в воде при параметрах первого контура АЭС обладает магнетит. Наиболее перспективны синтетические неорганические сорбенты на основе гидратированных оксидов титана, циркония и олова. Материалы, которые предполагается использовать для внутриконтурной очистки вод, должны быть труднорастворимыми в водных средах и не загрязнять фильтрат продуктами своего разложения. О растворимости гидратированных оксидов в какой-то степени можно судить по величине произведения растворимости (ПР) свежесаженных гидроксидов металлов. В табл. 1 приведены литературные данные по ПР и рН осаждения ряда гидроксидов металлов [61, 62].

Металлы Cr, Mo, Bi хотя и образуют труднорастворимые гидроксиды, но в щелочной среде способны переходить в раствор в анионной форме. Поэтому применение их для очистки реакторных вод маловероятно. Такие металлы, как Th, Ge, Hf, труднодоступны и сразу были исключены из рассмотрения. Ряд гидроксидов, приведенных в табл. 1, обладают повышенной растворимостью или образуют устойчивые комплексы с аммиаком. Наиболее пригодны для внутриконтурной очистки воды гидроксиды и оксиды титана, циркония и олова. Их гидроксиды являются одними из самых трудно растворимых в воде соединений. Величина ПР гидроксидов циркония и олова состав-

ляет 10⁻⁵⁴–10⁻⁵⁶. Оксиды – устойчивые формы существования этих металлов в аммиачных и нейтральных водных средах при повышенных температуре и давлении. Согласно данным работы [4], растворимость гидратированного диоксида олова в воде при 300 °С и рН в области 6,5–10,0 составляет малую величину – менее 1 мкг/л. Высокой химической устойчивостью обладает гидратированный диоксид циркония [5]. С позиции химической устойчивости рассматриваемые гидратированные оксиды перспективны для использования их в качестве термостойких неорганических сорбентов.

Физико-химические свойства оксидов титана, циркония и олова в степени окисления 4⁺ широко исследованы и многократно обсуждались в литературе, например [63–66]. Однако многие вопросы состояния ионов Ti, Zr и Sn в водных растворах, структуры гидроксидов и гидратированных оксидов этих элементов, механизм превращений их в этих соединениях в гидротермальных условиях являются дискуссионными. В кислородсодержащих соединениях и в водных растворах Ti, Zr и Sn в степени окисления 4⁺ имеют высокие координационные числа: Zr – 8 [63], Ti – 6 [64], Sn – 6 [67]. Высокие координационные числа и значительная склонность ионов к гидролизу и полимеризации создают большое многообразие кислородных соединений этих элементов в водных растворах.

Чаще гидратированные оксиды титана, циркония и олова получают так называемым гелевым методом путем нейтрализации кислых растворов солей металлов щелочными растворами до нейтральной среды с образованием гелеобразного осадка гидроксида, отмывки геля от электролитов и сушки гелеобразного осадка при 25...150 °С до постоянной массы. В зависимости от условий осаждения получают хлопьевидные или гелеобразные осадки, имеющие, если не применяют специальных условий обработки, рентгеноаморфную структуру. Кристаллические оксиды из водных растворов получают путем термообработки кислых растворов солей при повышенных температурах [64, 68, 69]. Особенно широко этот метод применяется для промышленного синтеза пигментной двуокиси титана, которая имеет кристаллическую структуру анатаза или рутила.

У.Б. Блюменталь [63] на основании анализа противоречивых литературных данных пришел к выводу, что получа-

емый при добавлении к водным растворам солей циркония гидроксида аммония студенистый осадок следует называть водной или гидратированной двуокисью циркония. Термин «водная» означает, что вода связана в соединении с двуокисью циркония не в стехиометрических соотношениях, $ZrO_2 \cdot xH_2O$. По его мнению, водная двуокись циркония состоит из мельчайших кристалликов двуокиси циркония, которые химически адсорбируют воду благодаря возникновению неустойчивых ковалентных связей. Термин «гидратированная двуокись» в настоящее время широко используется для характеристики этого класса соединений. Однако Л.М. Зайцев с соавт. [70, 71] показали, что при нейтрализации раствора хлороксида циркония аммиаком сначала образуется истинный гидроксид состава $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ (α -гидроксид), который при выдержке или нагревании превращается в оксигидроксид циркония $ZrO(OH)_2 \cdot mH_2O$ (β -гидроксид), который при дальнейшем старении переходит в γ -гидроксид. Основой строения α -гидроксида является четырехчленный циркониевый цикл, где атомы циркония соединены друг с другом двойными оловыми связями. Переход α -формы в β - и γ -формы – процесс оксоляции, т. е. превращения диоловых связей в оксо связь с отщеплением молекулы воды. Разные авторы предлагали следующие стехиометрические составы гидроксида циркония: $ZrO_2 \cdot xH_2O$ [63]; $Zr(OH)_4 \cdot xH_2O$, $ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$ [70, 71]; $ZrO_2 \cdot 6H_2O$, $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ [72]; $ZrO_b(OH)_{4-2b} \cdot xH_2O$ [73] и т. д. А. Клирфилд [74] на основании анализа литературных данных предложил формы гидроксидов циркония представить как оксигидроксид $ZrO_b(OH)_{4-2b} \cdot xH_2O$, в которой значение b изменяется от 0 до 2.

Соли циркония в водном растворе имеют кислую реакцию из-за гидролиза циркония. Литературный обзор по гидролизу и полимеризации циркония в растворе дан У.Б. Блюменталем [63]. В работе Х.Т. Рейнтена [69] высказана интересная точка зрения на гидролиз и полимеризацию циркония в солянокислых растворах, где автор исходит из представлений о структуре хлористого цирконила и составе тетрамерного комплекса циркония в растворе, развитых в статьях [75, 76]. При растворении оксихлорида циркония в воде цирконий в растворе находится в виде тетрамерного комплекса $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, который обладает высокой устойчивостью даже в крепких растворах кис-

лот. Атомы циркония в комплексе находятся близко в квадрате и связаны с ближайшими соседями диоловыми связями. Таким образом, четыре связи циркония заполнены ОН-группами, а остальные четыре заполняются молекулами воды. Молекулы воды и ОН-группы создают вокруг каждого атома циркония координацию в виде искаженной антипризмы. Ионы хлора непосредственно с атомами металла не связаны, а располагаются вокруг тетрамерного комплекса, нейтрализуя его заряд. При добавлении к раствору оксихлорида циркония основания или нагревании раствора происходят гидролиз тетрамерных комплексов и их полимеризация. Под полимеризацией понимается образование диоловых связей между цирконием одного гидролизованного тетрамерного комплекса с цирконием другого тетрамерного комплекса, причем ОН-группы играют роль мостикообразующих лигандов. В результате полимеризации молекулярная масса частиц возрастает, что отмечали А.Н. Ермаков с соавт. [77]. При нейтрализации хлористого цирконила идет непрерывная полимеризация, приводящая к образованию гидроксида циркония $Zr(OH)_4$, представляющего собой гелеобразный осадок. А. Клирфилд [74] отмечает, что, поскольку комплексный ион содержит четыре металлических места, на каждом из которых возможна полимеризация, то быстрое прибавление основания приводит к беспорядочному росту полимера в трех направлениях и получению нерегулярной структуры. Когда же осаждение осуществляется медленно, например при кипячении раствора хлорида циркония с обратным холодильником, полимеры растут более упорядоченно, создавая слои тетрамерных единиц. В результате каждый атом циркония окружен восемью гидроксильными группами в форме искаженного кубического порядка. Кубическая и тетрагональная фазы формируются при оксоляции, т. е. при конденсации воды из двух гидроксильных групп в соседних слоях.

При нейтрализации кислых растворов $SnCl_4$ щелочью или щелочных станнатных растворов кислотой осаждается гелеобразный осадок, который чаще всего называют оловянной кислотой или гидроксидом олова, единого мнения о составе этого соединения не существует. Ранее А. Гутбиер с соавт. [78, 79] исследовали гидрозоли оловянной и титановой кислот и пришли к выводу, что таких кислот не существует, а имеются лишь гидратированные оксиды

$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Свежеприготовленные препараты были рентгеноаморфными и лишь со временем давали рентгенограммы. Достаточно распространена точка зрения, согласно которой при нейтрализации раствора SnCl_4 выделяется α -оловянная кислота, представляющая собой полимерные частицы гидроксида, при старении превращающегося в β -оловянную кислоту. Оловянная кислота в β -форме может быть приготовлена окислением металлического олова горячей HNO_3 [67]. Авторы отмечают, что многие вопросы, касающиеся состояния ионов в водных растворах, прочности связи олова (IV) с водой, состава оловянных кислот, малоизученны. Учитывая стремление Sn (IV) к октаэдрической координации в кислородных соединениях, сами авторы предполагают, что в свежеприготовленных растворах возможно существование гексагидроксиоловянной кислоты $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$.

Разные исследователи дают самый разнообразный химический состав оловянных кислот: $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$, $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т. д., а также выделяют несколько разновидностей α - и β -кислот. В этих соединениях не ясен вопрос о характере и прочности связи Sn (IV) с водой. Авторами работы [80] установлено, что свежесаженная и состаренная свыше трех недель α -оловянная кислота имеет один и тот же состав полимера – $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x$, однако они различаются степенью заполимеризованности. Это приводит к изменению физико-химических свойств α -кислоты. Соединение, получаемое растворением олова в азотной кислоте, которую обычно называют β -оловянной кислотой, имеет состав SnO_2 и кристаллическую структуру касситерита. Последняя свойственна и «постаревшей» α -оловянной кислоте. Весьма ценную информацию о строении и структуре оловянных кислот дают современные методы исследования: электронная микроскопия, ДТА, рентгеновская дифракция, ПМР, эффект Мессбауэра. Свойства оловянных кислот с применением указанных методов описаны в работах [81–86]. Мессбауэровские спектры, α - и β -спектры оловянных кислот оказались похожими на спектр SnO_2 [86]. Тем не менее температурный ход зависимости γ -резонансных спектров и изменения химических свойств позволили авторам работы разграничить две формы α - и две формы β -оловянных кислот, которые при старении превращаются в SnO_2 . Авторы работы

[85] на основании ДТА, дифракции электронов и ПМР считают, что превращение α -оловянной кислоты в SnO_2 при нагревании происходит ступенчато с образованием промежуточных кристаллических химических соединений. Мессбауэровские спектры [81] гидроксида олова, полученного различными методами, оказались идентичными спектру кристаллической SnO_2 . Более того, γ -резонансный спектр высушенного геля, насыщенного ионами Cu^{2+} и Mn^{2+} , показал нулевое смещение от SnO_2 . Следовательно, электроны связи олова не затрагиваются сорбцией ионов меди и марганца. На основании данных дифракции рентгеновских лучей, мессбауэровских спектров и ДТА авторы приходят к выводу, что истинных гидратов SnO_2 нет, а материал представляет собой просто «влажную» SnO_2 , что согласуется с точкой зрения авторов [78, 79].

В работе [84] изучена кинетика превращений оловянных кислот с помощью эффекта Мессбауэра. Величина эффекта изменяется в зависимости от времени выдержки оловянной кислоты в воде при комнатной температуре. При малых временах выдержки эффект поглощения γ -квантов мал. Начиная с некоторого времени эффект возрастает, достигая максимального значения. Увеличение резонансного поглощения авторы связывают с разложением α -кислоты и превращением ее в состояние, вероятно, соответствующее формуле $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Авторы статей [82, 83] на основании данных эффекта Мессбауэра, ПМР и дифракции рентгеновских лучей пришли к выводу, что оловянные кислоты – высокодисперсные системы $[\text{SnO}_2\text{--H}_2\text{O}]$, в которых частицы SnO_2 характеризуются средним рентгеновским диаметром 20 Å и имеются более мелкие частицы. Поверхностные атомы олова присоединяют OH-группы и молекулы воды, повышая свою координацию до таковой внутренних атомов. Поэтому составление эмпирических формул, связывающих концентрацию воды в оловянных кислотах с содержанием SnO_2 , является безуспешным. В литературе имеется две точки зрения на природу оловянных кислот: одна группа исследователей считает, что они представляют собой обводненный гидроксид или оксигидроксид, который при старении или термообработке превращается в кристаллическую SnO_2 ; другая группа полагает, что оловянные кислоты – гидратированный диоксид олова.

Для получения гидратированных диоксидов в гранулированном виде гели, очищенные от электролитов, подвергаются сушке, в результате чего образуются гранулы ксерогеля, обладающие механической прочностью. Для гранулирования может быть использован метод замораживания [87, 89]. При сушке в области умеренных температур, а тем более при замораживании не подвергнутых предварительному старению гелей получают рентгеноаморфные продукты. Пористая структура ксерогелей формируется при сушке. Ксерогели гидратированных оксидов титана, циркония и олова имеют глобулярную структуру, состоящую из трехмерной сетки связанных между собой первичных частиц, что подтверждается адсорбционным и электронно-микроскопическими методами [90–98, 100].

Первичные частицы могут иметь разную форму, их размер определяется условиями получения геля и способами его обработки. Разные авторы оценивают размер первичных частиц ксерогеля от 10 до 100 Å. Величина удельной поверхности обусловлена размерами первичных частиц, а характер пористости – размерами частиц и плотностью упаковки. Микропористость ксерогелей может быть также связана с макродефектностью структуры первичных частиц. Химический состав последних может зависеть от способов получения. В соответствии со взглядами на природу гидрогелей исследователи по-разному оценивают химический состав и структуру гидратированных оксидов. Так, для ксерогеля диоксида циркония авторы работ [63, 98, 101] считают, что это гидратированный высокодисперсный диоксид циркония. J. Livage [98] предложил двухмерную модель строения аморфного диоксида циркония: продукт представляет собой тонкую пластинку размером менее 100 Å, состоящую из слоя атомов циркония между двумя слоями кислорода. Согласно Х.Т. Рейнтену [69], после фильтрования, промывки и сушки получается вещество состава $ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$. Гидратированный оксигидроксид при нагревании при температуре 120 °С обезвоживается до $ZrO(OH)_2$ с аморфной структурой и размером первичных частиц порядка 30 Å. А. Клирфилд [74] считает, что гидратированный диоксид циркония является полимеризованным оксигидроксидом с общей формулой $[ZrO_b(OH)_{4-2b} \cdot xH_2O]_n$. Гидроксильные группы в гидратированном диоксиде циркония могут быть двух типов – мостиковые и концевые. Авто-

ры работы [97] обнаружили дифракционным методом в ГДЦ частицы ZrO_2 размером 10–20 Å, которые упакованы в частицы большого размера чешуйчатой формы, и рассматривают гидратированный диоксид циркония как «замороженную» систему на стадии превращения гидроксида в оксид. В статье [99] методом ПМР установлено, что процесс оксоляции свежесажженного гидроксида циркония заканчивается в основном при сушке на воздухе до постоянного веса. При этом формируется структура, содержащая определенное количество ОН-групп и воду. Дальнейшее увеличение температуры до 150 °С приводит к уменьшению H_2O , число ОН-групп при этом остается постоянным, что согласуется с данными [69].

Химически связанная вода в гидратированных оксидах титана, циркония и олова содержится в виде ОН-групп, что доказано многими методами [69, 82, 83, 97, 102–110]. Вода в ксерогелях присутствует в виде координационно-связанной, что обусловлено повышением координации поверхностных атомов до таковой внутренних [83, 106]. Кроме того, вода находится в ксерогелях в виде адсорбированной на поверхности и связанной водородными связями с поверхностью [97, 102, 103, 108].

Наличие ОН-групп на поверхности гидратированных оксидов определяет их сорбционные и ионообменные свойства. Последним посвящено большое число публикаций. Неоднократно они становились предметом всестороннего обсуждения в обзорных статьях и монографиях [74, 111–123]. Однако интерес к этим соединениям как ионообменникам не ослабевает в настоящее время, о чем свидетельствует значительное количество публикаций. У гидратированных оксидов – неорганических ионообменников происходит переход от анионного обмена в кислой среде к катионному в щелочной [111, 114]. Переход от одного типа обмена к другому в определенном интервале рН зависит от основности иона металла. Большинство исследователей [111–123] считает, что ионообменными центрами являются гидроксильные группы. Однако имеется и отличная от этой точка зрения, например [124]. Ионный обмен в растворах обусловлен диссоциацией ОН-групп в зависимости от рН по кислотному или основному механизмам [111, 117] или сорбцией и фиксацией ионов H^+ в кислых и OH^- в щелочных растворах на гидроксильных группах [74, 111, 117].

**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ
УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТИРОВАННЫХ
ОКСИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ОЛОВА**

Тем не менее эти два механизма ионного обмена неразличимы [114]. В нейтральных и щелочных средах гидратированные оксиды проявляют преимущественно катионообменные свойства, сорбционная способность их существенным образом зависит от рН внешнего раствора, т. е. они представляют собой слабые катионообменники [111–128]. Ионообменные центры не являются однородными, экспериментально обнаруживаются несколько групп разной кислотности [125, 127]. Обмен щелочных ионов на гидратированных оксидах обратим и подчиняется закону действующих масс [111–114]. С увеличением заряда катиона эквивалентность обмена нарушается, что связано, с одной стороны, с гидролизом и полимеризацией ионов в растворе, образованием комплексов, с другой – сложностью взаимодействия их с поверхностью сорбента [114, 116–118, 122, 130–132].

Рассматриваемые сорбенты проявляют селективность к ионам, способным образовывать прочные поверхностные соединения [122, 123, 131, 132, 136], а также к гидролизующимся многозарядным катионам [118–123, 127, 133–135, 137]. Сорбционная способность гидратированных оксидов зависит от условий получения геля и способов его обработки, особенно от температуры обработки ксерогеля [81, 111, 116, 118, 125, 138]. Ионообменная емкость с повышением температуры термообработки уменьшается. Гидратированные оксиды обладают малой сорбционной способностью в нейтральных средах по отношению к Cl^- -иону. Наибольшую сорбционную способность к Cl^- -иону имеет гидратированный диоксид циркония [129, 138]. Кроме того, ему присуща достаточно высокая сорбционная способность к кремниевой кислоте даже при повышенных температурах [27]. Гидратированные оксиды сохраняют высокую сорбционную способность к катионам в водном растворе при высоких температуре и давлении [59, 60].

Из рассмотренного следует, что по химической устойчивости и сорбционным свойствам гидратированные оксиды титана, циркония и олова являются перспективными материалами для высокотемпературной очистки вод атомных электростанций. Дальнейшая задача состояла в оценке гидротермальной устойчивости изучаемых гидратированных оксидов разных химического и фазового составов в воде высоких параметров.

Исследования, описанные в данной главе, проведены в целях выяснения возможности использования рентгеноаморфных гидратированных оксидов титана, циркония и олова, полученных традиционным гелевым методом, для высокотемпературной очистки вод АЭС. Интерес к изучению закономерностей гидротермального поведения гидратированных оксидов возник в связи с разработкой методов регулирования пористой структуры адсорбентов. Из многообразия способов геометрического модифицирования адсорбентов (изменения условий получения гидрогеля, очистки его от электролитов, замены интермицеллярной жидкости на жидкость другой химической природы и т. д.) наибольший интерес представляет метод гидротермального модифицирования ксеро- и гидрогелей. Сущность его заключается в обработке материалов в водной среде при повышенных температурах и давлениях, позволяющей получать адсорбенты в широком диапазоне изменения параметров их пористой структуры. Лучше всего изучены закономерности гидротермального модифицирования силикагеля и силикогидрогеля благодаря работам прежде всего советских ученых А.В. Киселева, Ю.С. Никитина, И.Е. Неймарка, В.М. Чертова и др. [139–143]. Достаточно подробно рассмотрено гидротермальное модифицирование оксида и гидроксида алюминия [144–147]. Менее изучено гидротермальное поведение гидратированных оксидов титана, циркония и олова. В литературе появились работы [101, 148–156], которые в какой-то мере восполняют этот пробел.

2.1. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования готовили образцы гидратированных оксидов по наиболее распространенному гелевому методу. Синтезирование сорбента состояло из следующих основных стадий: осаждения гелеобразного осадка гидроксида металла, отмывки геля от электролитов и сушки гелеобразного осадка при 25...150 °С с получением гранул ксерогеля. Гель гидроксида олова получали добавлением при перемешивании к 1 моль/л свежеприготовленному раствору SnCl₄ 10% раствора аммиака до значения рН смеси = 5–7. Осадок отмывали декантацией 5–6 раз дистиллированной водой, максимально сгущали на вакуум-фильтре и сушили при 100...110 °С. Гранулы ксерогеля отмывали водой до отрицательной реакции на Cl⁻-ионы в промывных растворах и вновь сушили при 100...110 °С. Гранулы анализировали на содержание Cl⁻-ионов и фракцию размером 0,4–1,0 мм использовали для исследования.

Гель гидроксида титана получали добавлением при перемешивании к 0,5 моль/л раствору TiCl₄ 10% раствора аммиака до рН = 5–7. Гель гидроксида циркония – добавлением к 0,1 моль/л раствору хлороксида циркония ZrOCl₂ 10% раствора аммиака до рН = 5–7. Дальнейший порядок и режимы последующих операций для синтеза гидратированных оксидов титана и циркония аналогичны таковым для гидратированного диоксида олова.

Гидротермальную обработку сорбентов проводили в статических и динамических условиях при температуре 100...350 °С и давлении до 150 кг/см² в течение разных промежутков времени. Сорбенты в статических условиях обрабатывали в автоклавах, изготовленных из нержавеющей стали и титана. Определенную навеску сорбента помещали в автоклав и заливали таким количеством воды, чтобы в нем при температуре опыта имелись паровая и жидкая фазы. Давление в автоклаве устанавливалось в соответствии с температурой. Через определенный период автоклав охлаждали, сорбент извлекали, сушили при 100...110 °С и анализировали. Обработку сорбента в динамическом режиме осуществляли на специальном стенде путем прокачивания воды через образец при температуре 300±10 °С и давлении 100–110 кг/см². Фильтрат анализировали на содержание основных компонентов сорбента и примесей. По-

сле чего материал извлекали, сушили при 100...110 °С и определяли параметры пористой структуры, фазовый состав, механическую прочность и ионообменную способность.

Гидратированные оксиды титана, циркония и олова, полученные по описанным методикам, относятся к классу глобулярных высокодисперсных пористых тел. По характеру пористой структуры адсорбенты классифицированы на основе размеров пор. Существуют классификации Келлинга [157], Дубинина [158, 159], Киселева [160, 161], Неймарка [162] и др. Наибольшее распространение получила классификация Дубинина, согласно которой адсорбенты по характеру пористой структуры подразделяются на микропористые, переходно-пористые и макропористые. Классификация адсорбентов по размерам пор очень удобна и применима для двух крайних моделей пористого тела [163, 164]: глобулярной и модели, по которой поры представляют собой пустоты в сплошном теле.

Макропористые адсорбенты характеризуются малой величиной удельной поверхности и размерами пор 1000–20 000 Å. Такие размеры пор находятся за пределами применимости адсорбционного метода. Макропористые адсорбенты используются в основном как носители катализаторов и сорбентов.

Согласно современным представлениям [165–170], микропористые адсорбенты образуют разновидность пор со специфическими особенностями адсорбционных взаимодействий вследствие наложения адсорбционных потенциалов противоположных стенок пор. Эффективные радиусы микропор менее 15 Å. В этом случае представление о послойном заполнении поверхности микропор теряет физический смысл и адсорбция носит характер объемного заполнения микропор [166, 167]. Теория объемного заполнения микропор [171–173] дает уравнение изотермы в явном виде:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где a – количество адсорбированного вещества; W_0 – предельный объем адсорбционного пространства, см³/г; B – константа, зависящая от функции распределения объема пор по размерам [174]; β – коэффициент аффинности характеристических кривых (для бензола, принятого в качест-

ве стандартного пара, $\beta = 1$); v – мольный объем адсорбируемого вещества в жидком состоянии при температуре опыта, $\text{см}^3/\text{ммоль}$; T – температура по абсолютной шкале, $^\circ\text{C}$; P_s – упругость насыщенных паров при температуре опыта; P – равновесная упругость пара. Согласно экспериментальным данным, рассчитывают константы W_0 и B , которые принимают за параметры микропористой структуры. Константа B определяет форму изотермы и зависит от размера пор. Константа W_0 дает предельный объем адсорбционного пространства или объем микропор. Уравнение (1) в линейной форме имеет вид

$$\lg(av) = \lg W_0 - \frac{BT^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2. \quad (2)$$

Адсорбенты с переходными порами наиболее распространены и находят применение в практике адсорбционных и ионообменных процессов. Эффективные радиусы переходных пор лежат в пределах от 15 до 1000 Å. В порах таких размеров при адсорбции паров имеет место сначала мономолекулярная, а затем полимолекулярная адсорбция на поверхности и капиллярная конденсация в зазорах у точек контактов между первичными частицами, полное заполнение сорбатов пор происходит по механизму капиллярной конденсации [165, 166, 175]. Основными структурными характеристиками переходно-пористых сорбентов являются удельная поверхность скелета адсорбента или величина адсорбционной пленки, удельный объем пор, дифференциальная кривая распределения объемов пор по размерам.

У переходно-пористых глобулярных неорганических сорбентов, к которым относятся гидратированные оксиды олова, титана и циркония, существует ряд дополнительных важных структурных характеристик [163, 176–178]: координационное число, плотность упаковки, средний поверхностный диаметр первичных частиц, размеры горла пор, распределение частиц по числам контактов и др. Глобулярные сорбенты представляют собой трехмерную пространственную сетку связанных между собой точечными контактами первичных частиц. Величина удельной поверхности такой структуры определяется размером первичных частиц. Одинаковые по величине первичные частицы могут быть различным образом упакованы в глобулярные струк-

туры, вследствие чего один грамм твердой фазы дисперсного тела будет занимать разные объемы из-за разного объема пустот в структурах. Объем пустот, приходящихся на 1 г первичных частиц, характеризует удельный объем пор.

Разную пористость дисперсных тел Е. Манегольд [177] для невысушенных гелей и А.В. Киселев [163, 179] для ксерогелей объяс-

няли разным координационным числом (к.ч.) структур. Под координационным числом дисперсной структуры понимается среднее число касаний (контактов), приходящихся на каждую первичную частицу. Правильные упаковки могут быть достигнуты путем изменения координационного числа от 3 до 12 [163, 176, 179]. Важной характеристикой глобулярных тел является плотность упаковки первичных частиц (S_p) [163, 176]. Величина S_p характеризует долю пространства, занятого твердыми шарами:

$$S_p = \frac{V_T}{V_T + V_S}, \quad (3)$$

где V_T – объем, занимаемый 1 г вещества первичных частиц и равный $\frac{1}{\gamma_T}$ (γ_T – истинная плотность твердой фазы, $\text{г}/\text{см}^3$); V_S – удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$.

Каждому координационному числу правильной упаковки, кроме координационного числа, равного 3, соответствует определенное значение S_p , как показано в табл. 2. Величина плотности упаковки структуры не зависит от диаметра первичных частиц, а определяется координационным числом. Средний поверхностный диаметр первичных частиц вычисляют по выражению

$$D = \frac{6}{S_{N_2} \gamma_T}, \quad (4)$$

где S_{N_2} – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$; γ_T – истинная плотность твердой фазы, $\text{г}/\text{см}^3$.

Таблица 2

Величина плотности упаковки в правильных корпускулярных телах в зависимости от к.ч. [163, 176, 180]

Координационное число	S_p , $\text{м}^2/\text{г}$
3	0,050
3	0,185
4	0,338
6	0,524
8	0,680
12	0,740

Важной характеристикой дисперсных тел является радиус или диаметр пор, объясняющий ряд особенностей их сорбционных свойств. Для модели дисперсного тела с цилиндрическими порами диаметр пор равен диаметру цилиндра. Для глобулярного тела поры представляют собой пустоты между первичными частицами. Для каждой правильной упаковки можно выделить повторяющийся элемент – элементарную сорбционную ячейку, отдельную пору [163, 179]. Продолжение элементарных ячеек в трех взаимно перпендикулярных направлениях дает рассматриваемую дисперсную структуру. Перешейки между шарами, которыми пора сообщается с другими, называются горлами пор. Внутри поры между первичными частицами можно вписать шар, радиус которого связан с диаметром первичной частицы соотношением [179]:

$$R_D = K_1 D. \quad (5)$$

В каждое горло поры можно вписать окружность радиуса R_r , который связан с диаметром первичной частицы формулой

$$R_r = K_2 D. \quad (6)$$

В выражениях (5) и (6) величины K_1 и K_2 представляют собой численные коэффициенты, зависящие от формы ячейки. Последняя определяется координационным числом структуры. Таким образом, элементарная сорбционная ячейка, а следовательно, дисперсное тело в целом, характеризуется двумя величинами размеров пор R_D и R_r . Однако при рассмотрении сорбции паров в таких ячейках оказывается достаточным одной величины для установления размеров пор – диаметра горла поры [163, 179].

Перечисленные характеристики пористых тел взаимосвязаны. Например, размер первичных частиц определяет удельную поверхность, а удельная поверхность и координационное число – объем пор и диаметр горл пор. Кроме того, объем пор позволяет вычислить плотность упаковки, а значит, координационное число системы. Удельная поверхность, объем пор и радиус $R_{ц}$ пор связаны соотношением

$$R_{ц} = K_d \frac{V_S}{S_{N_2}}, \quad (7)$$

где K_d – численный коэффициент, который для цилиндрических пор равен 2.

Для реальных глобулярных дисперсных тел А.П. Карнаухов [179] приводит выражение

$$R_K = 1,5 \frac{V_S}{S_{N_2}}. \quad (8)$$

Поэтому в качестве основных структурных характеристик переходно-пористых глобулярных неорганических адсорбентов выбираются удельная поверхность, объем пор и диаметр (радиус) горл пор.

Широкое распространение в практике нашли смешанные структуры – микропереходно-пористые. Структурными характеристиками таких адсорбентов являются параметры микро- и переходно-пористой структур.

Для исследования пористой структуры применяется адсорбционный метод, который наиболее разработан в теоретическом и практическом отношении. Параметры пористой структуры рассчитывали по изотермам адсорбции паров бензола, метанола, воды и низкотемпературной адсорбции паров азота. Для снятия изотерм адсорбции были изготовлены термостатированные весовые и объемные вакуумные установки, подобные ранее описанным [181, 182]: весовая с ртутными затворами в рабочей части с четырьмя сорбционными ячейками, весовая с вакуумными кранами в рабочей части и двумя сорбционными ячейками и объемная по низкотемпературной адсорбции азота. На основании изотерм адсорбции в области малых относительных давлений по теории БЭТ [183] рассчитывали емкость мономолекулярного слоя. Уравнение БЭТ в линейной форме имеет вид

$$\frac{P/P_s}{\alpha(1-P/P_s)} = \frac{1}{\epsilon_m C} + \frac{C-1}{\epsilon_m - C} P/P_s, \quad (9)$$

где ϵ_m – емкость мономолекулярного слоя, ммоль/г; C – константа. Удельную поверхность рассчитывали по выражению

$$S = \epsilon_m N w_0, \quad (10)$$

где N – число Авогадро; w_0 – площадка, занимаемая одной адсорбированной молекулой. Для молекулы азота посадочная площадка на поверхностях исследуемых гидратированных оксидов была принята равной $16,2 \text{ \AA}^2$ [165], для молекулы метанола на TiO_2 и ZrO_2 – 25 \AA^2 [90, 182].

Для вычисления удельной поверхности переходных пор использовали термодинамический метод определения поверхности адсорбционной пленки по выражению [160, 165]:

$$S_{\text{п}} = \frac{1}{\sigma} \int_{a_0}^{a_s} A_a da, \quad (11)$$

где σ – свободная поверхностная энергия адсорбционной пленки, которая при расчетах принималась равной свободной поверхностной энергии жидкости при температуре опыта, эрг/см^2 ; A_a – дифференциальная молярная работа адсорбции пара, Дж/моль ; a_0 – величина адсорбции в точке начала гистерезиса, ммоль/г ; a_s – предельная адсорбция в состоянии насыщения, ммоль/г .

Значения поверхности переходных пор определяли из адсорбционной и десорбционной ветвей изотерм в области капиллярной конденсации методом графического интегрирования. Величины удельной поверхности переходно-пористых сорбентов, рассчитанные по низкотемпературной адсорбции паров азота по методу БЭТ и выражению (11), совпадают с достаточной степенью точности. Значительное расхождение величин S_{N_2} и $S_{\text{п}}$ характерно для микропористых адсорбентов [160].

Параметры микропористых сорбентов W_0 и B рассчитывали на основании изотерм адсорбции по уравнению Дубинина–Радушкевича (1). Для микропереходно-пористых сорбентов вместо W_0 для характеристики микропористой структуры лучше пользоваться объемом микропор $V_{\text{мп}}$, который определяется по величине адсорбции в точке начала гистерезиса, исправленной на адсорбцию паров бензола в переходных порах [173]:

$$V_{\text{мп}} = (a_0 - aS_{\text{п}})v, \quad (12)$$

где a – величина адсорбции паров на 1 м^2 поверхности непористого образца при упругости паров, соответствующей началу гистерезиса, ммоль/г ; v – мольный объем адсорбированного вещества в жидком состоянии, $\text{см}^3/\text{ммоль}$. Объем переходных пор $V_{\text{п}}$ находили как разность между V_S и $V_{\text{мп}}$.

Для оценки радиусов переходных пор из изотерм адсорбции в области капиллярной конденсации по уравнению Кельвина–Томсона рассчитывали дифференциальные кривые распределения объемов пор по значениям радиусов горл пор без поправки на толщину адсорбционной пленки. В отдельных случаях она вводилась. Максимум кривой распределения соответствовал эффективному радиусу ($R_{\text{эф}}$) пор дисперсной структуры. Кроме того, средний размер горл пор оценивали из модели глобулярного тела по уравнению (8).

Для изучения процессов, происходящих в образцах при изменении температуры, использовали дифференциально-термический анализ (ДТА), который был дополнен гравиметрическими измерениями веса образца. Для исследования структуры и распределения разных форм воды гидратированных оксидов применяли методы ИК- и КР-спектроскопии и ПМР.

Фазовый состав образцов определяли по рентгенографическим данным. Рентгенофазовый анализ проводили на аппаратах УРС-50 ИМ и ДРОН-1 с использованием медного отфильтрованного излучения, монохроматизированного кристаллом кварца, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Рентгенографические данные, если параметры решетки соответствовали табличным, изображали, как правило, в виде шрихрентгенограмм.

Важной характеристикой термостойких сорбентов, определяющей их работоспособность в условиях первого контура АЭС, является механическая прочность. Согласно современным представлениям [184, 185], прочность дисперсной структуры определяется прочностью не самих частиц, а контактов между ними. На основании моделей дисперсных структур в литературе [184, 186–188] получены выражения, связывающие механическую прочность на разрыв дисперсного тела с параметрами его пористой структуры. В работах [188, 189] для механической прочности дисперсного тела, состоящего из цепей первичных частиц диаметра D и имеющего плотность упаковки S_p , получено выражение

$$P_m = \frac{P_i S_p^{2/3}}{(\pi/6)^{2/3} D^2}, \quad (13)$$

где P_i – разрывное усилие одного контакта.

Выражение (13) получено при предположении, что на каждую первичную частицу в плоскости сечения приходится один разрывающийся контакт. Главным параметром, определяющим прочность дисперсного тела, является индивидуальная прочность контактов первичных частиц, которая может изменяться в широких пределах: от слабых коагуляционных до прочных кристаллизационных [190, 191].

Большое влияние на прочность дисперсного тела оказывает неравномерность контактов в дисперсной структуре [192], а также ослабление их в присутствии интермицеллярной жидкости и поверхностно-активных веществ [188, 193, 194].

К настоящему времени разработаны разные методы определения механической прочности и износостойкости катализаторов и сорбентов [195–197]. Для оценки механической прочности сорбентов применяется способ раздавливания гранул между двумя жесткими опорами [198]. Для упруго-хрупких тел, к которым относятся рассматриваемые гидратированные оксиды, устанавливаемая таким образом механическая прочность имеет смысл прочности на разрыв [195]. Среднее значение механической прочности сорбента вычисляли как результат испытаний 15–20 образцов. Ионнообменную способность образцов оценивали по адсорбции ионов Na^+ в статических условиях из 0,1 моль/л раствора NaOH или в динамических условиях по сорбции ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} из 0,05 моль/л растворов CuSO_4 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, пропуская указанные растворы через образец. Поглотительную способность образцов по ионам меди вычисляли путем снятия изотерм адсорбции аммиака меди из растворов с постоянной концентрацией свободного аммиака и аммонийной соли.

2.2. ГИДРАТИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ОЛОВА

Пористая структура гидратированного диоксида олова изучена недостаточно. Можно указать на отдельные исследования, посвященные затронутым вопросам. В работе [199] изучено влияние температуры обработки в области 25...1600 °С на параметры пористой структуры двух образцов гидратированного диоксида олова путем

адсорбции паров азота, метанола и CCl_4 . Первый образец получен гидролизом этилата олова, очисткой геля от электролитов, декантацией и сушкой. Второй – осаждением геля из раствора хлорида олова аммиаком с последующей очисткой и сушкой геля. С увеличением температуры обработки наблюдается уменьшение удельной поверхности обоих образцов. Оно сопровождается возрастанием размеров пор, в то время как объем пор до 1000...1100 °С не изменяется. Спекание SnO_2 отмечается при температуре выше 1100 °С. Основной отличительной особенностью термического поведения второго образца в отличие от первого является то, что в области 400...500 °С у него заметно возрастает объем пор. В статье [96] по изотермам адсорбции паров четыреххлористого углерода оценены параметры пористой структуры гидратированного SnO_2 и продуктов дегидратации при 400 и 600 °С. Старение гидрогеля и ксерогеля диоксида олова при комнатной температуре рассмотрено в работе [200]. При старении незначительно увеличиваются поверхность и объем пор, что, как отмечают авторы, связано с фазовыми превращениями. Авторы работы [151] освещают некоторые вопросы гидротермального модифицирования пористой структуры SnO_2 . В дальнейшем появилась работа [201], в которой исследована структура пор диоксида олова и продуктов ее термической обработки адсорбцией паров органических веществ. Все результаты исследований очень хорошо согласуются с данными, полученными в работах [202–205].

Исследование пористой структуры гидратированного диоксида олова сорбционным методом. Использовали образец 1, представляющий собой исходный гидратированный диоксид олова, полученный по описанной методике (остаточное содержание хлора в образце составляло 0,14 мг/г); образец 2, полученный гидротермальной обработкой исходного ГДО при 100 ± 3 °С в течение 6 ч с последующей сушкой при температуре 100...110 °С; образец 3, полученный прокалкой исходного ГДО при 200 °С в течение 6 ч. Параметры пористой структуры образцов рассчитывали по изотермам сорбции паров бензола и низкотемпературной адсорбции паров азота. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах ГДО.