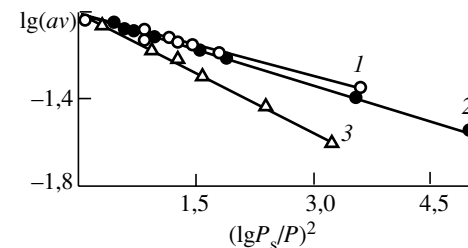


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на ГДО.
Номера соответствуют номерам образцов

Внешне кривые напоминают изотермы Ленгмюра. Их характерной особенностью является практическое отсутствие гистерезисной петли или она выражена очень слабо (образец 1 и 3). Подобный вид изотерм характерен для микропористых адсорбентов по классификации Дубинина [166] или структур третьего типа – тонкопористых адсор-

Рис. 2. Изотермы адсорбции паров бензола в линейных координатах уравнения (1) для образцов 1–3



бентов по классификации Киселева [160], поры которых заполняются адсорбатом в чисто адсорбционном процессе.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции паров бензола в координатах $\lg(av) - \left(\lg \frac{P_s}{P}\right)^2$, соответствующих ли-

нейной форме уравнения Дубинина–Радущкевича (1). Для всех образцов результаты опыта в широком интервале относительных давлений описываются выражением (1).

Результаты расчетов параметров микропористой структуры образцов ГДО (W_0 , B), а также удельного объема пор приведены в табл. 3.

Величины предельных адсорбционных объемов W_0 для всех образцов практически совпадают с удельными объемами пор V_S , что указывает на присутствие в образцах в основном микропор.

На рис. 3 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции паров азота в линейной форме уравнения БЭТ в области малых относительных давлений для гидратированного диоксида олова. Формально теория БЭТ достаточно удовлетворительно описывает низкотемпературную адсорбцию паров азота на ГДО. Рассчитанные значения S_{N_2} приведены в табл. 3. Зная величину удельной поверхности и исходя из цилиндрической модели микропор, можно оце-

Таблица 3

Параметры пористой структуры образцов гидратированного диоксида олова

| Номер образца | V_S | W_0 | $B \cdot 10^6$ | $S_{N_2}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $R_{\text{н}}, \text{ \AA}$ |
|---------------|--------------------|-------|----------------|---------------------------------|-----------------------------|
| | см ³ /г | | | | |
| 1 | 0,096 | 0,098 | 2,52 | 178 | 10,8 |
| 2 | 0,098 | 0,096 | 2,74 | 178 | 10,8 |
| 3 | 0,096 | 0,097 | 4,24 | 168 | 11,5 |

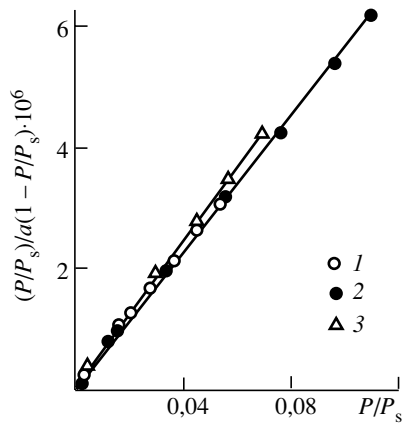


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции паров азота в линейных координатах уравнения БЭТ для образцов 1–3

нить радиус микропор ($R_{\text{ц}}$) по формуле (7). Приведенная оценка радиуса цилиндрических микропор по уравнению (7) является приближенной, так как основана на многих допущениях.

Структура гидратированного диоксида олова формируется при сушке гидрогеля и относится к классу глобулярных неорганических адсорбентов, поры которых представляют собой пустоты между первичными частицами (глобулами). С использованием экспериментальных данных по выражению (3) можно рассчитать плотность упаковки ГДО, которая равна 0,64. Значению $S_p = 0,64$ соответствует структура со средним координационным числом 7,4. Таким образом, если исходить из глобулярной модели пористого тела, то гидратированный диоксид олова является плотной упаковкой с координационным числом, близким к 8. Средний поверхностный диаметр первичных частиц по уравнению (4) для исходного образца ГДО равен 59 Å. Для правильной глобулярной упаковки с $n = 8$ величины радиуса окружности R_r , вписанной в горло поры (радиус горла пор), и радиуса окружности $R_{\text{ш}}$, вписанной в пору между частицами упаковки, связаны с диаметром частиц (D) геометрическим соотношением [179]:

$$R_r = 0,112 \frac{D}{2}, \quad R_{\text{ш}} = 0,145 \frac{D}{2}.$$

Для первичных частиц ГДО с $D = 59$ Å величины $R_{\text{ш}}$ и R_r равны соответственно 8,6 и 6,7 Å. Оцененные значения размеров пор у диоксида олова, исходя из правильной глобулярной модели пористого тела, получились несколько меньше, чем $R_{\text{ц}}$, рассчитанные по формуле (7). Подобное расхождение можно объяснить двумя причинами, с одной стороны, по выражению (7) при цилиндрической модели пор, размеры пор завышены, поскольку для реальных гло-

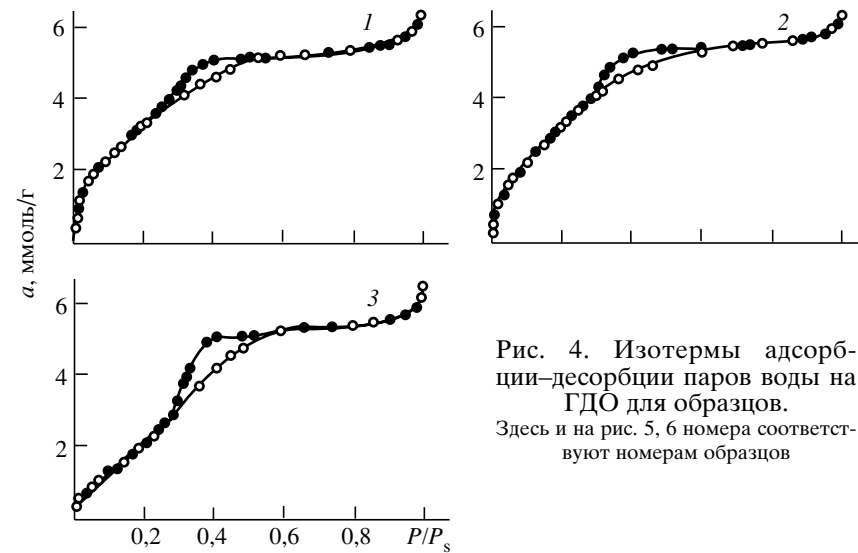


Рис. 4. Изотермы адсорбции–десорбции паров воды на ГДО для образцов. Здесь и на рис. 5, 6 номера соответствуют номерам образцов

булярных тел связь $R_{\text{ц}}$, S_{N_2} и V_s дается соотношением (8). По формуле (8) радиус пор равен 8,1 Å, что хорошо согласуется со значениями $R_{\text{ш}}$ и R_r . С другой стороны, величины $R_{\text{ш}}$ и R_r несколько занижены, так как размеры пор рассчитывали для глобулярных тел с $n = 8$, в то время как экспериментально определенное n для ГДО равно 7,4.

Для изучения структуры пор микропористых адсорбентов наиболее пригодны пары воды, поскольку размер ее молекул мал и благодаря их полярной природе не происходит резкого усиления адсорбционного потенциала в микропорах [160]. На рис. 4 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров воды на образцах ГДО. Они имеют довольно четко выраженную область гистерезиса. Резкий подъем на начальных участках, очевидно, свидетельствует об объемном механизме заполнения пор при малых P/P_s , что является характерной особенностью микропористых адсорбентов.

На рис. 5. изотермы адсорбции паров воды представлены в координатах уравнения (1) Дубинина–Радушкевича. Для всех образцов результаты эксперимента в интервале относительных давлений 0,01–0,25 удовлетворительно описываются теорией объемного заполнения. На основании опытных данных определены параметры микропористой структуры гидратированного диоксида олова: W_0 , B , удель-

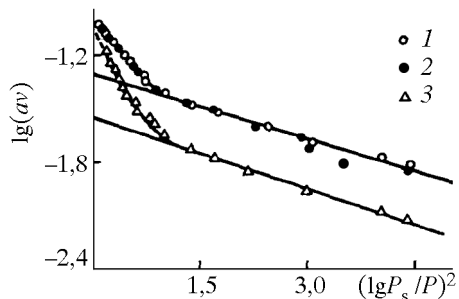


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров воды в линейных координатах уравнения Дубинина-Радушкевича для образцов

новый объем пор, которые приведены в табл. 4. Там же даны значения удельной поверхности переходных пор (S_n), определен-

ные с использованием выражения (11), и объема микропор ($V_{мп}$) по выражению (12). Величины поверхностей переходных пор являются средними значениями, рассчитанными из адсорбционной и десорбционной ветвей изотерм в области капиллярной конденсации. Как видно из табл. 4, величины S_n существенно ниже величин удельных поверхностей, определенных по низкотемпературной адсорбции азота, что характерно для микропористых адсорбентов [160, 206, 207]. Для молекул воды, имеющих полярную природу и существенно меньшие размеры по сравнению с молекулами бензола, часть наиболее крупных пор – переходные. Если в случаях адсорбции паров бензола заполнение всего объема пор идет по объемному механизму, то при адсорбции паров воды большая часть пор заполняется по механизмам полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации.

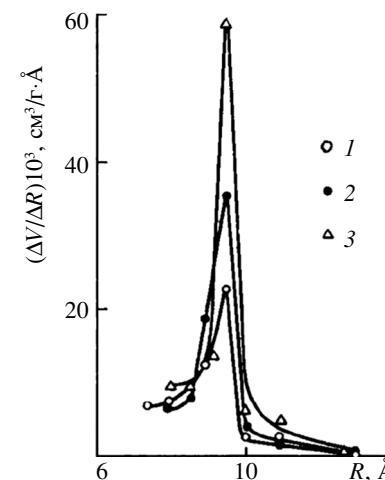
Для оценки эффективного радиуса горла пор был формально применен обычный метод вычисления кривых распределения по уравнению Кельвина из десорбционных ветвей изотерм в области гистерезиса. На рис. 6 представлены кривые распределения объема пор по значениям радиусов их горл для образцов ГДО. Видно, что пористость образцов

Таблица 4

Параметры пористой структуры образцов ГДО

| Номер образца | S_{N_2} | S_n | V_s | $V_{мп}$ | W_0 | В·10 ⁶ | R_k | $R_{эф}$ |
|---------------|-------------------|-------|--------------------|----------|-------|-------------------|-------|----------|
| | м ² /г | | см ³ /г | | | | Å | |
| 1 | 178 | 82 | 0,113 | 0,032 | 0,048 | 3,12 | 9,5 | 11,5 |
| 2 | 178 | 91 | 0,112 | 0,029 | 0,048 | 3,32 | 9,4 | 11,6 |
| 3 | 168 | 113 | 0,117 | 0,018 | 0,028 | 3,41 | 10,5 | 11,6 |

Рис. 6. Кривые распределения объема пор по значениям радиусов их горл для образцов ГДО



достаточно однородна и большая часть объема падает на поры с эффективным радиусом 9,4 Å. Для введения поправки на толщину адсорбционного слоя использована экспериментальная изотерма паров воды на образце непористого диоксида олова с удельной поверхностью 2,9 м²/г, полученного термообработкой исходного ГДО при 900 °С. Средняя статистическая толщина адсорбционного слоя определяется по формуле

$$l = \frac{a_c v}{S_{N_2}}, \quad (14)$$

где a_c – величина адсорбции паров воды при данном относительном давлении на прокаленном при 900 °С непористом SnO₂, ммоль/г; v – объем одного ммоль воды при температуре опыта, см³/ммоль; S_{N_2} – удельная поверхность образца, м²/г. Величины эффективных радиусов, вычисленные по уравнению Кельвина (R_k) и исправленные на толщину адсорбционного слоя ($R_{эф}$), приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, значения эффективных радиусов пор завышены по сравнению с величинами радиусов, определенных исходя из модели цилиндрических пор и глобулярной модели пористого тела. Эти расхождения можно объяснить двумя факторами. Во-первых, при расчете радиусов пор на основе модели цилиндрических пор и глобулярной модели пористого тела получаются средние величины, относящиеся ко всем порам, в том числе микропорам, в то время как по уравнению Кельвина вычисляются радиусы только переходных пор. Во-вторых, гидратированный диоксид олова имеет радиусы пор меньше 15 Å, что является пределом применимости уравнения Кельвина [165, 207].

Кроме того, расчеты кельвиновских радиусов проводили при постоянном значении величины поверхностного натяжения, равной поверхностному натяжению свободной жидкости. Однако, как показано в работе [208], с уменьшением радиуса кривизны поверхности разрыва, когда радиус кривизны соизмерим с таковым молекулы сорбата, поверхностное натяжение уменьшается и следует вводить поправку на изменение поверхностного натяжения. Согласно оценке, средний радиус горл пор для гидратированного диоксида олова лежит в пределах 8–10 Å. Структуры с подобными размерами пор – типичные микропористые адсорбенты. Таким образом, при сушке очищенного от электролитов геля гидратированного диоксида олова при температуре до 200 °С формируется микропористый гидратированный диоксид олова.

Влияние термообработки. Термообработку образцов исходного диоксида олова проводили на воздухе в течение 6 ч в интервале температур 100...900 °С. На рис. 7 в качестве примера представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола для образцов ГДО, прокаленных при разных температурах, а на рис. 8 изотермы адсорбции для образцов 1–4 в линейной форме уравнения (1) теории объемного заполнения микропор. Изотермы образцов 1 и 2 практически не имеют области капиллярной конденсации.

Начиная с температуры обработки 300 °С на изотермах появляется и увеличивается область капиллярной конденсации. С возрастанием температуры обработки уменьшается адсорбция в области малых относительных давлений, повышается доля объема пор, заполняющихся в результате капиллярной конденсации, гистерезисная петля сдвигается в область больших P/P_s .

В табл. 5 приведены параметры микро- и переходно-пористой структуры образцов ГДО, рассчитанные из адсорбционных данных. Поверхность переходных пор находили с использованием десорбционных данных в области капиллярной конденсации. Значения радиусов пор, определенные по кривым распределения $(R_{эф})$ и уравнению Карнаухова (R_K) , различаются на 10–30%. Причины подобного расхождения $R_{эф}$ и R_K обсуждались ранее.

Исходный и прокаленный при 200 °С образцы гидратированного диоксида олова являются микропористыми адсорбентами. Образцы, полученные термообработкой исходного

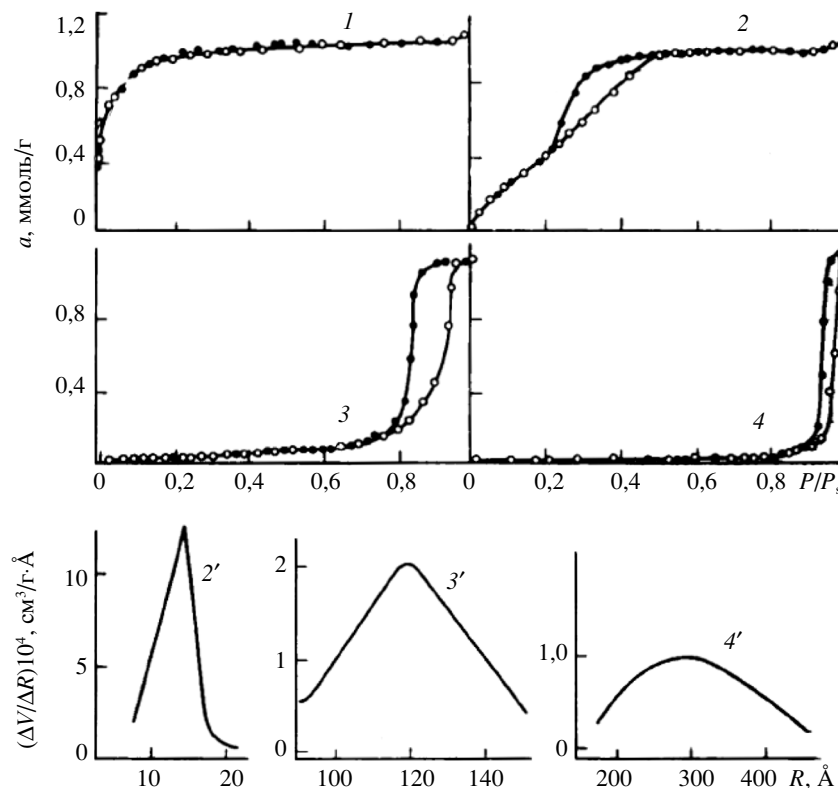


Рис. 7. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах ГДО. Образцы прокалены при температуре, °С: 1 – 100, 2 – 300, 3 – 600, 4 – 800; 2', 3', 4' – кривые распределения объема пор образцов 2, 3, 4 по эффективным радиусам. Черными точками обозначена десорбция

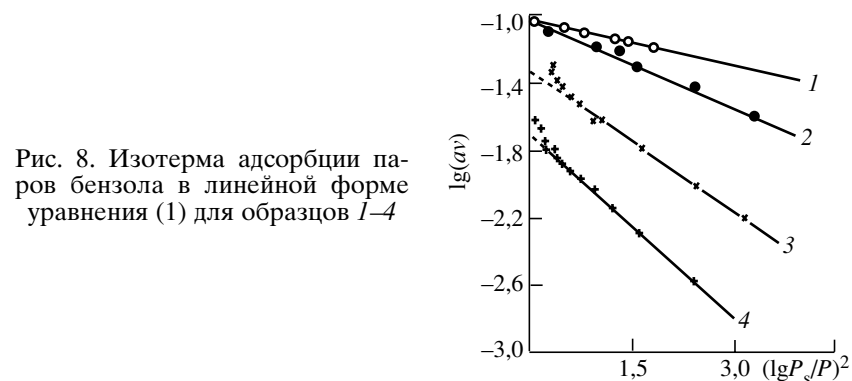


Рис. 8. Изотерма адсорбции паров бензола в линейной форме уравнения (1) для образцов 1–4

Таблица 5

Изменение параметров пористой структуры ГДО при термообработке

| Номер образца | T, °C | S_{N_2} | S_n | V_s | V_n | $V_{мп}$ | W_0 | $B \cdot 10^6$ | $R_{эф}$ | R_k | $\gamma, \text{г/см}^3$ |
|---------------|-------|-------------------|-------|--------------------|-------|----------|-------|----------------|----------|-------|-------------------------|
| | | м ² /г | | см ³ /г | | | | | Å | | |
| 1 | 100 | 178,0 | — | 0,096 | — | 0,096 | 0,098 | 2,52 | — | 8,1 | 5,8 |
| 2 | 200 | 168,0 | — | 0,096 | — | 0,096 | 0,097 | 4,10 | — | 8,6 | — |
| 3 | 300 | 100,0 | 72,0 | 0,092 | 0,065 | 0,027 | 0,050 | 7,77 | 15,0 | 13,8 | 6,4 |
| 4 | 400 | 53,0 | 46,0 | 0,101 | 0,086 | 0,015 | 0,014 | 10,35 | — | 28,6 | 6,7 |
| 5 | 500 | 21,0 | 24,0 | 0,102 | 0,102 | — | — | — | 76,0 | 73,0 | — |
| 6 | 600 | 13,0 | 14,0 | 0,099 | 0,099 | — | — | — | 119,0 | 115,0 | 6,8 |
| 7 | 700 | 7,7 | 7,5 | 0,106 | 0,106 | — | — | — | 277,0 | 206,0 | — |
| 8 | 800 | 7,3 | 6,9 | 0,104 | 0,104 | — | — | — | 277,0 | 214,0 | 6,9 |
| 9 | 900 | 4,4 | 4,2 | 0,105 | 0,105 | — | — | — | — | 358,0 | 6,9 |

ГДО при 300 и 400 °С, представляют собой смешанные структуры, в которых наряду с микропорами присутствуют поры переходных размеров, причем для образца 4 объем микропор составляет лишь небольшую долю от общего объема. С увеличением температуры обработки от 100 до 400 °С объем микропор уменьшается, а переходных – возрастает. Фактически наблюдается четкая картина перераспределения объема пор из микропористой в переходно-пористую структуру. Особенно отчетливо это видно на рис. 9.

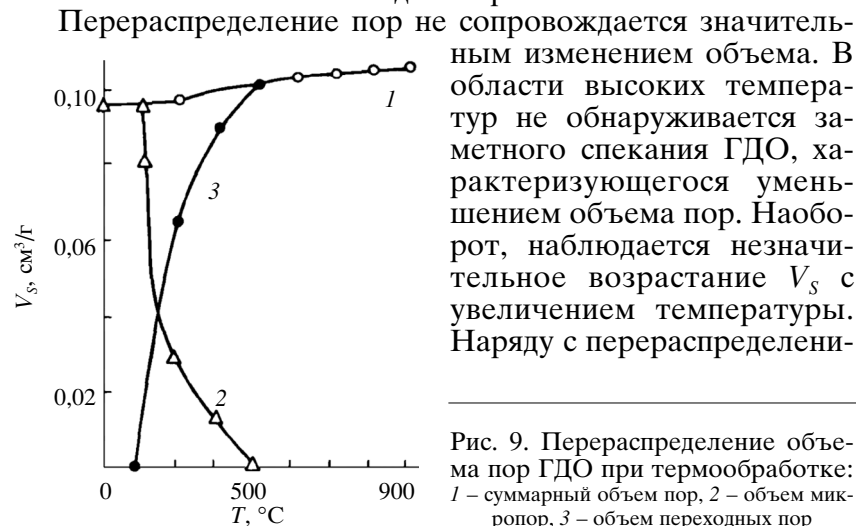
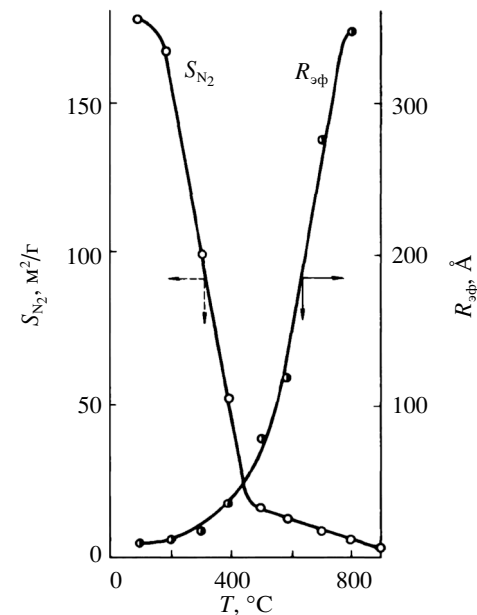


Рис. 9. Перераспределение объема пор ГДО при термообработке: 1 – суммарный объем пор, 2 – объем микропор, 3 – объем переходных пор

Рис. 10. Изменение удельной поверхности и размеров пор ГДО при термообработке

ем пор в указанном интервале температур происходят глубокие изменения в микро- и переходно-пористой структурах ГДО. С повышением температуры не только снижается $V_{мп}$, но также возрастает размер микропор, о чем говорят увеличивающиеся значения константы B уравнения Дубинина–Радушкевича. В этом же направлении возрастают размеры переходных пор и уменьшается их поверхность.



Образцы диоксида олова, прокаленные при 500 °С и выше, являются типичными переходно-пористыми сорбентами. С увеличением температуры в указанном интервале происходят дальнейшие уменьшение удельной поверхности и возрастание размеров пор, что составляет общую тенденцию (рис. 10). Следует отметить, что с повышением температуры снижается однородность структуры пор ГДО, о чем свидетельствует дифференциальная кривая распределения объема пор по эффективным радиусам (см. рис. 7).

На рис. 11 представлено изменение ионообменных свойств ГДО в зависимости от температуры обработки. С увеличением температуры ионообменная емкость по Na^+ и сорбируемость по Cu^{2+} при $\text{pH} = 3,5$ уменьшаются. Зависимости удельной поверхности от температуры обработки имеют симбатный характер, что указывает на определяющую роль удельной поверхности в ионообменных свойствах материала.

На рис. 12 изображены кривые ДТА и ТГА гидратированного диоксида олова, снятые со скоростью нагрева 10 °С в минуту. Эндотермический эффект с минимумом при 135 °С обусловлен дегидратацией, экзотермический

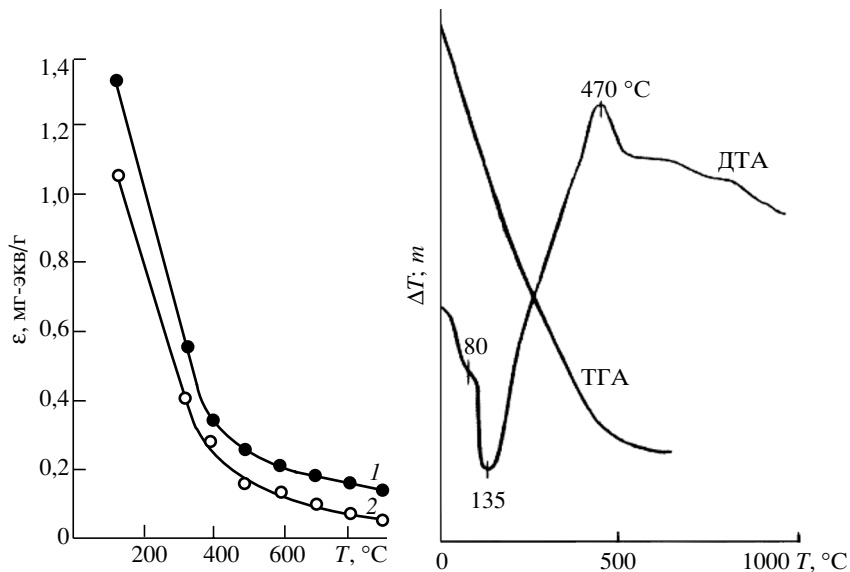


Рис. 11. Зависимость ионообменных свойств ГДО от температуры термообработки:

1 – ионообменная емкость по Na^+ ; 2 – сорбируемость Cu^{2+} при $\text{pH} = 3,5$

Рис. 12. Кривые ДТА и ТГА для ГДО.

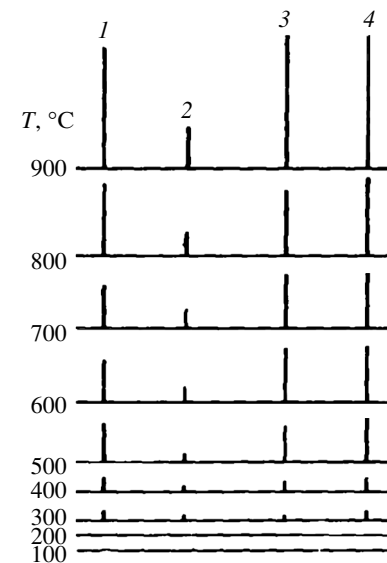
m – масса образца

эффект, согласно рентгенографическим данным, соответствует процессу кристаллизации.

На рис. 13 в виде штрихрентгенограмм представлены результаты рентгенофазного анализа образцов (см. табл. 5). Исходный образец и продукт его обработки при $200\text{ }^\circ\text{C}$ рентгеноаморфны. При $300\text{ }^\circ\text{C}$ на рентгенограммах появляются отчетливые линии касситеритной модификации SnO_2 , интенсивность которых возрастает с увеличением температуры обработки. Сопоставление изменений пористой структуры с термическими превращениями показывает следующее. Наиболее интенсивно процессы дегидратации протекают в области температур $100\dots 200\text{ }^\circ\text{C}$, однако параметры пористой структуры ГДО при этом практически не изменяются. Возникновение кристаллической фазы совпадает с началом значительных изменений в пористой структуре гидратированного диоксида олова. Естественно было предположить, что кристаллизация неразрывно связана с изменением в пористой структуре ГДО в области низких температур.

Рис. 13. Штрихрентгенограммы образцов ГДО.

Межплоскостное расстояние, Å : 1 – 1,75; 2 – 2,36; 3 – 2,64; 4 – 3,34



Уменьшение удельной поверхности глобулярного тела и увеличение размеров его пор при неизменном значении плотности упаковки (объема пор) является следствием укрупнения первичных частиц. Рентгенографические данные, действительно, показывают возрастание размеров кристаллов с повышением температуры обработки. Подобная тенденция старения при термической и гидротермальной обработке характерна для оксидов, имеющих глобулярное строение. Увеличение размеров кристаллитов обусловлено переносом твердой массы вещества в системе. При кристаллизации существенно меняется пористая структура ГДО, что говорит о достаточно высокой подвижности твердой массы в системе при сравнительно низких температурах. В литературе можно встретить разные интерпретации этого процесса. Дж.Ф. Гудман и С.Дж. Грегг [199], основываясь на кристаллическом строении первичных частиц ГДО, предполагают, что сокращение поверхности и рост кристаллов, который его сопровождает, происходят за счет адгезии кристаллов под действием поверхностных сил, вызывающих пластичное течение через границы кристаллитов путем перемещения дислокаций. Резкое уменьшение удельной поверхности при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ и объема пор они связывают с достижением таммоновской температуры и спеканием. Исходя из этих данных авторы [199] оценивают температуру плавления для диоксида олова порядка $2500\text{ }^\circ\text{C}$.

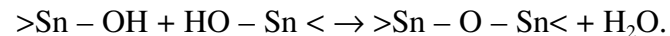
Учитывая малую диффузионную подвижность ионов кислорода и олова в области низких температур, авторы [205] объясняют увеличение размеров первичных частиц и сокращение удельной поверхности ГДО агрегацией крис-

таллических частиц по смежным плоскостям в частицы большего размера под действием механических напряжений. Этот бездиффузионный механизм сокращения удельной поверхности при низких температурах был назван «кристаллизационной агрегацией» [152, 205, 215] в отличие от диффузионных механизмов [216]. Атомы плоских двумерных частиц [217], а также кристаллических частиц малых размеров, образующихся при термообработке из-за оксидационных, химических и фазовых превращений, являются координационно не насыщенными, такие частицы способны к взаимодействию. При их агрегации имеют место выигрыш свободной энергии и сокращение удельной поверхности. Следует иметь в виду, что частицы ксерогеля находятся в сложном напряженном состоянии. Поскольку ГДО обладает природой упруго-хрупкого тела, переход из аморфного состояния в кристаллическое состояние путем кристаллизационной агрегации протекает через разрушение первоначальной структуры. С увеличением температуры и размеров первичных частиц роль кристаллизационной агрегации в сокращении удельной поверхности уменьшается, диффузионных процессов в переносе твердой массы вещества системы возрастает. По Дж.Ф. Гудману и С.Дж. Греггу [199] процессы висотемпературного спекания диоксида олова становятся преобладающими при температурах свыше 1100 °С.

В зависимости от способов синтеза ГДО может иметь разное соотношение аморфной и кристаллической фаз. Используя разные методы, можно получить как рентгеноаморфный ксерогель [151, 204, 205, 218], так и ксерогель с более или менее четко выраженной структурой касситерита [81, 199, 219–222], что не противоречит друг другу, а отражает различие методов синтеза и приготовления.

Из данных В.М. Чертова [151, 218] следует, что при термообработке ГДО наряду с поверхностью уменьшается и объем пор. Это отличие от работ [199, 204, 219, 220] послужило авторам [151, 218] основанием для предположения, что сокращение поверхности и объема пор при температурах до 400 °С связано со спеканием SnO₂, которое протекает по механизмам объемной и поверхностной самодиффузии ионов кислорода и олова. S. Капеко с соавт. [220] связывают резкое уменьшение удельной поверхности ГДО в об-

ласти температур 200...500 °С с выделением воды из-за реакции конденсации поверхностных гидроксильных групп и увеличением в результате этого размеров вторичных агрегированных частиц:



Обращает на себя внимание работа М. Дж. Фуллера [219], в которой сравнивается термическое поведение двух форм ГДО: геля α-кислоты и осадка β-оловянной кислоты. Несмотря на различие их химических и адсорбционных свойств, у обеих форм гидратированного диоксида олова наблюдается идентичность параметров структуры и их изменения при термообработке до 500 °С. Сокращение поверхности ГДО, полученной разными методами, в интервале 250...400 °С объяснено агломерацией частиц путем кристаллизации.

Влияние температуры гидротермальной обработки.

Образцы гидратированного диоксида олова обрабатывали в автоклавах из нержавеющей стали при 100...300 °С в течение 6 ч. На рис. 14 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах диоксида олова. Изотермы на образцах, обработанных при 100...200 °С, характеризуются слабо выраженной областью капиллярной конденсации, что свидетельствует об объемном механизме заполнения основного объема пор. Изотермы образцов, полученных обработкой исходного ГДО при 250...300 °С, имеют четко выраженную область гистерезиса, что говорит о наличии в данных образцах пор переходных размеров. На рис. 15 изображены изотермы адсорбции паров бензола в линейной форме уравнения Дубинина–Радужкевича. Экспериментальные данные для образцов 1 и 2 достаточно удовлетворительно описываются названным выражением во всем рассматриваемом интервале относительных давлений. Для образцов 3–6 формула применима в более узкой области относительных давлений.

В табл. 6 приведены параметры пористой структуры образцов диоксида олова, рассчитанные из адсорбционных данных.

Исходный образец и образец 2 представляют собой микропористые адсорбенты. Начиная с температуры обра-

Изменение структурных характеристик ГДО при гидротермальной обработке

| Номер образца | T, °C | S _{N2} | S _n | V _S | V _n | V _{мп} | W ₀ | B·10 ⁶ | R _{эф} | R _к |
|---------------|-------|-------------------|----------------|--------------------|----------------|-----------------|----------------|-------------------|-----------------|----------------|
| | | м ² /г | | см ³ /г | | | | | Å | |
| 1 | Исх. | 178 | – | 0,096 | – | 0,096 | 0,098 | 2,52 | – | 8,1 |
| 2 | 100 | 178 | – | 0,098 | – | 0,098 | 0,098 | 2,74 | – | 8,2 |
| 3 | 150 | 179 | 20 | 0,113 | 0,020 | 0,093 | 0,108 | 3,65 | – | 9,5 |
| 4 | 200 | 161 | 49 | 0,131 | 0,051 | 0,080 | 0,090 | 3,78 | – | 12,2 |
| 5 | 250 | 120 | 79 | 0,144 | 0,094 | 0,050 | 0,051 | 5,91 | 18 | 18,0 |
| 6 | 300 | 112 | 106 | 0,154 | 0,128 | 0,026 | 0,043 | 5,95 | 19 | 20,6 |
| 7 | 350 | 3 | – | – | – | – | – | – | – | – |

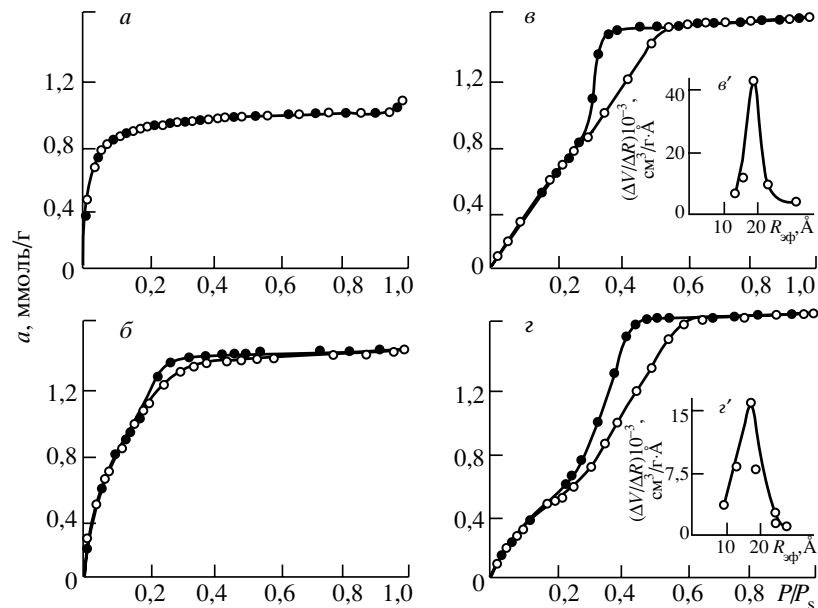


Рис. 14. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах ГДО.

Образцы обработаны в гидротермальных условиях при температуре, °C: а – 100, б – 200, в – 250, г – 300; в', г' – распределение пор по их эффективным радиусам. Черными точками обозначена десорбция

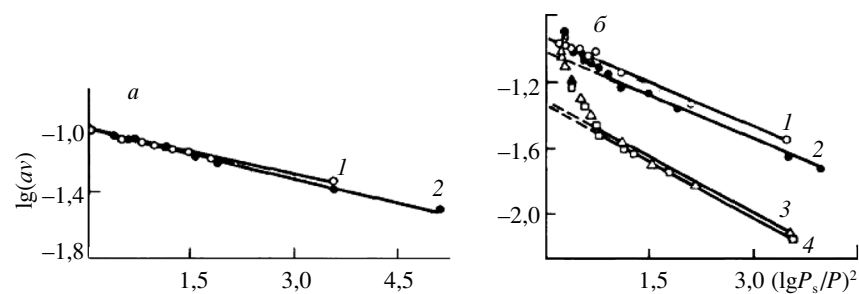


Рис. 15. Изотермы адсорбции паров бензола в линейной форме уравнения (1) Дубинина–Радушкевича на образцах ГДО.

Образцы обработаны при температуре, °C: а) 1 – исходный, 2 – 100 °C; б) 1 – 150 °C, 2 – 200 °C, 3 – 250 °C, 4 – 300 °C

ботки 150 °C в диоксиде олова появляются переходные поры. Образцы 3–6 являются адсорбентами со смешанной структурой, в которой наряду с микропорами присутствуют поры переходных размеров. Образец ГДО, обработанный при 350 °C, – крупнопористый адсорбент, размеры пор которого находятся за пределом применимости адсорбционного метода.

С повышением температуры обработки от 150 до 300 °C объем микропор уменьшается, а переходных пор – возрастает. Отмеченное перераспределение пор происходит не при постоянном суммарном объеме пор, как это имеет место, например, для силикагеля [139–142, 209, 210], а при увеличении V_S . Поэтому возрастание объема переходных пор можно объяснить не только перераспределением, но и увеличением V_S при гидротермальной обработке. Общая удельная поверхность диоксида олова, определенная при формальном применении метода БЭТ, с повышением температуры в рассматриваемом интервале уменьшается, а поверхность переходных пор возрастает. Наряду с перераспределением пор и возрастанием V_S происходят глубокие изменения в микро- и переходно-пористой структурах ГДО. С ростом температуры не только снижается $V_{мп}$, возрастает V_n , но и увеличиваются размеры микро- и переходных пор, о чем свидетельствует повышение значений константы B , $R_{эф}$ и R_k (см. табл. 6). Таким образом, прослеживается общая тенденция уменьшения удельной поверхности и возрастания размеров пор с увеличением

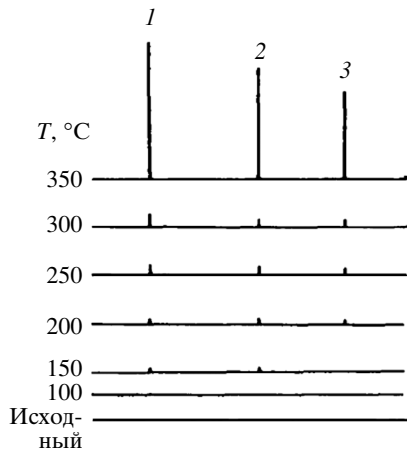


Рис. 16. Штрихрентгенограммы образцов диоксида олова, обработанных в статических условиях при разных температурах. Межплоскостное расстояние, Å: 1 – 3,34; 2 – 2,64; 3 – 1,75

температуры обработки. В области температур 300...350 °С процесс старения диоксида олова резко ускоряется, удельная поверхность уменьшается со 112 до 3 м²/г, продукт модификации при 350 °С яв-

ляется макропористым адсорбентом.

Для гидратированного диоксида олова, также как и при термообработке (см. табл. 5), с повышением температуры наблюдаются перераспределение микропор в переходные поры, увеличение размеров пор и уменьшение удельной поверхности. Отличительной особенностью поведения диоксида олова в гидротермальных условиях по сравнению с термообработкой на воздухе является то, что в области температур 300...350 °С резко ускоряется процесс старения диоксида олова, изменения в пористой структуре сопровождаются возрастанием суммарного объема пор.

На рис. 16 представлены штрихрентгенограммы образцов диоксида олова. Кристаллизация с образованием SnO₂ касситеритной модификации отчетливо фиксируется при температуре обработки 150 °С и наиболее интенсивно протекает в области температур 300...350 °С. Сопоставление рентгенографических данных с данными табл. 6 показывает, что изменения в пористой структуре диоксида олова неразрывно связаны с кристаллизацией.

Наиболее подробно в литературе изучены закономерности гидротермального поведения силикагеля [139–142, 209, 210]. Его структура в гидротермальных условиях при низких температурах меняется вследствие растворения малых частиц в воде, диффузионного переноса растворенной части и осаждения ее на частицах большего размера, для которых достигнутая концентрация вещества в воде является пересыщенной. Этот механизм переноса

твердой фазы через поры, приводящий к укрупнению первичных частиц, получил в литературе название «перегонки» твердой фазы [211] или «переконденсации». Кинетика «перегонки», когда лимитирующей стадией становится диффузионный перенос, рассмотрена в работе [211]. В статье [212] отмечается, что определяющая стадия «переконденсации» твердой фазы – химический процесс растворения и деконденсации первичных частиц. «Переконденсация» твердой фазы для силикагеля [140, 141, 209, 210] сопровождается уменьшением удельной поверхности, увеличением размеров пор при практически постоянном удельном объеме пор. При температуре обработки 250...350 °С процесс осложняется кристаллизацией силикагеля. В результате чего образуется вторичная крупнопористая губчатая структура и кристаллическая структура-кварц. Преимущественно по механизму «перегонки» твердой фазы протекает в гидротермальных условиях старение дисперсных тел, обладающих заметной растворимостью в воде.

Растворимость диоксида олова в воде является очень малой величиной, поэтому только эффектом «перегонки» нельзя объяснить тех глубоких изменений в пористой структуре диоксида олова при гидротермальной обработке. С учетом этого положения, а также связи изменения параметров пористой структуры с кристаллизацией в работах [152, 153, 213] было высказано предположение, что для труднорастворимых гидратированных оксидов имеют место преимущественно одинаковые механизмы старения как при термообработке на воздухе, так и в гидротермальных условиях. Однако наличие жидкой фазы обуславливает ряд особенностей в поведении гидратированного диоксида олова в гидротермальных условиях по сравнению с термообработкой на воздухе. Во-первых, отмечается понижение прочности твердой фазы ввиду эффекта Ребиндера. Особенно значительную роль в уменьшении прочности дисперсного тела играет расклинивающее действие адсорбционной пленки, которое при определенных условиях может привести даже к самопроизвольной дезагрегации [188, 214]. О существенном влиянии расклинивающего действия воды на диспергирование первичных частиц в ходе фазового превращения гидратированных оксидов говорится в работах [101, 200]. Уменьшение механической прочности твер-

дой фазы в гидротермальных условиях приводит к тому, что при меньших механических напряжениях происходят дезагрегация (разрушение контактов и дробление) первичных частиц с образованием мелких кристаллических частиц и их «кристаллизационная агрегация». Особенно это характерно для первичных частиц, в которых протекают химические и фазовые превращения. Во-вторых, мелкие частицы, возникающие в результате дробления, обладают повышенной растворимостью, увеличивая роль «перегонки» твердой фазы в процессе старения диоксида олова. Перечисленные особенности и обуславливают, по-видимому, резкое ускорение процесса старения ГДО в гидротермальных условиях в области температур 300...350 °С. Следует отметить, что скорость протекания данных процессов зависит от исходного состояния гидратированного оксида, т. е. от способа его получения и наличия примесей. Вот почему данные разных авторов могут быть не сопоставимы, если условия получения материалов и содержание примесей в них были разными.

Из табл. 6 следует, что с повышением температуры обработки увеличивается суммарный объем пор. Адсорбент как бы «разбухает» в гидротермальных условиях, несмотря на то что трехмерная сетка из первичных частиц оксида олова обладает достаточной прочностью и мало эластична. Можно предположить, что возрастание суммарного объема пор связано с кристаллизацией, при которой за счет дезагрегации первичных частиц уменьшается прочность гранул сорбента в целом из-за разрыва связей первичных частиц. Дробление последних и разрыв точечных контактов между ними под воздействием внутренних напряжений и расклинивающего давления адсорбционной пленки приводят к постепенному увеличению объема материала в гидротермальных условиях, т. е. к возрастанию V_S .

2.3. ГИДРАТИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ТИТАНА

В литературе [90–94, 122, 123] имеются сведения о структуре, природе поверхности и сорбционных свойствах диоксида титана разных кристаллических модификаций. Достаточно подробно изучен вопрос о влиянии термообработки на его свойства в работах [64, 94, 223–226]. При бы-

стром гидролизе солянокислого раствора титана аммиаком и сушке, очищенного от электролитов геля до 100 °С, формируется рентгеноаморфный гидратированный диоксид титана, имеющий глобулярное строение [90]. Характер пористости ГДТ* зависит от условий получения геля, способов его обработки и условий формирования пористой структуры. В статье [92] путем осаждения гидроксида титана аммиаком из солянокислого раствора, очистки геля и его сушки получен гидратированный диоксид титана с ярко выраженной бидисперсной структурой. Авторы работы [94] адсорбционным методом изучали воздействие термообработки на параметры пористой структуры гидролизной двуокиси титана, полученной традиционным сернокислым способом. С повышением температуры прокаливания уменьшается удельная поверхность, увеличиваются размеры пор и протекает кристаллизация. Отмеченные изменения не сопровождаются изменением удельного объема пор вплоть до 600 °С, при дальнейшем повышении температуры удельный объем пор сокращается. Значительное влияние на параметры пористой структуры гидратированного диоксида титана оказывает термopаровая обработка [92] при 150 и 250 °С, уменьшая удельную поверхность и увеличивая размеры пор при практически постоянном удельном объеме пор.

Гораздо менее изучено гидротермальное поведение гидратированного диоксида титана. В работе [12] сообщается, что в гидротермальных условиях при 300 °С гидратированный диоксид титана полностью теряет ионообменные свойства. В воде высоких параметров он приобретает структуру безводного оксида рутильной модификации, чем обусловлено снижение его ионообменной емкости. В работах [101, 149, 200] рассмотрены закономерности гидротермального модифицирования гидратированного оксида титана. Обработкой ксерогеля TiO_2 в гидротермальных условиях при разных температурах можно менять параметры его пористой структуры в широких пределах.

В данном подразделе изложены результаты исследования гидротермального поведения гидратированного диоксида титана. Гидротермальную обработку материала проводили в автоклавах из нержавеющей стали в течение 3 ч при температурах от 50 до 350 °С.

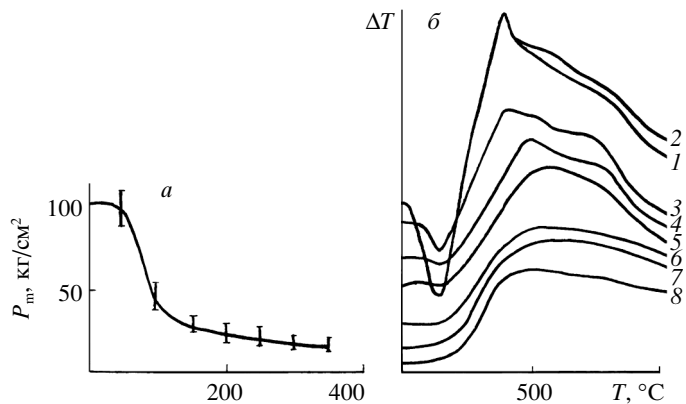


Рис. 17. Зависимость свойств ГДТ* от температуры гидротермальной обработки:

a – изменение механической прочности гранул, *b* – термограммы образцов гидратированного диоксида титана; 1 – исходный образец, 2 – 50 $^\circ\text{C}$, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250; 7 – 300; 8 – 350 $^\circ\text{C}$

На рис. 17 представлены кривые изменения механической прочности гранул в зависимости от температуры обработки, там же даны термограммы предварительно обработанных в гидротермальных условиях образцов.

Исходный и подвергнутый обработке при 50 $^\circ\text{C}$ образцы имеют прочность примерно 100 kg/cm^2 . Увеличение температуры обработки приводит к снижению механической прочности гранул, причем наиболее интенсивно ослабление гранул происходит в интервале 50...150 $^\circ\text{C}$. На термограммах с возрастанием температуры максимум эндотермического эффекта постепенно смещается от 150 к 100 $^\circ\text{C}$. Экзотермический эффект, вызванный кристаллизацией образца и свертыванием поверхности, имеет максимум при 375 $^\circ\text{C}$. С повышением температуры гидротермальной обработки интенсивность экзотермического пика уменьшается, что указывает на протекание кристаллизации при гидротермальной обработке.

На рис. 18 представлены изотермы сорбции–десорбции метанола на образцах ГДТ*. В области больших относительных давлений наблюдается четкий гистерезис для всех образцов, который с повышением температуры смещается в область больших относительных давлений. Кривые распределения объема пор по их «кельвиновским» диаметрам (рис. 19) имеют ярко выраженные максимумы, что указы-

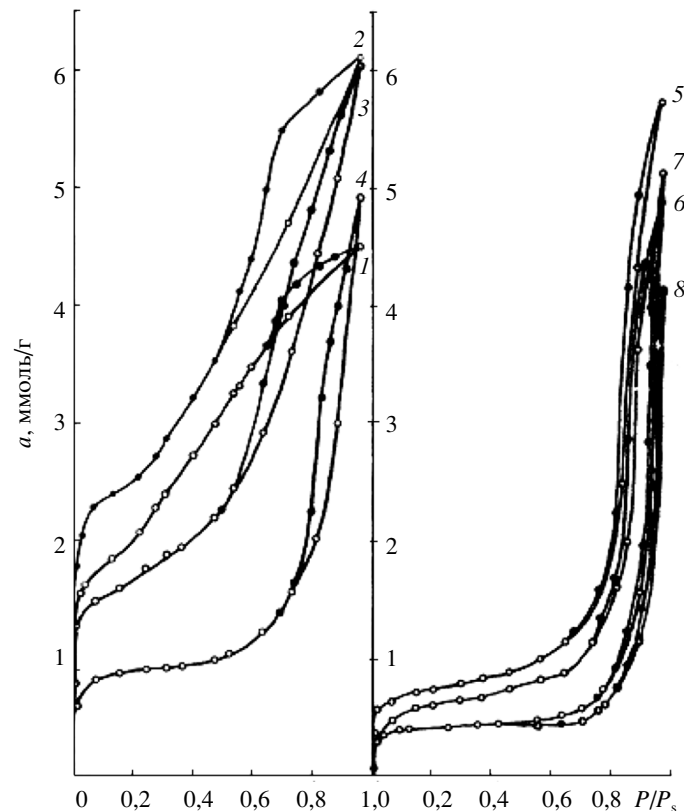


Рис. 18. Изотерма сорбции–десорбции паров метанола на образцах ГДТ*: 1 – исходный образец, 2 – 50 $^\circ\text{C}$, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 300, 8 – 350 $^\circ\text{C}$

вает на однородность пор в образцах. Исключение составляет образец, обработанный при 350 $^\circ\text{C}$, который обладает широким набором пор большого размера.

В табл. 7 представлены структурные характеристики образцов, рассчитанные из адсорбционных данных. Исходный образец ГДТ* имел эффективный диаметр пор, равный 36 Å . Гидротермальная обработка при 50 $^\circ\text{C}$ уменьшила эффективный диаметр пор до 32 Å . При дальнейшем увеличении температуры обработки диаметр горл пор возрастает.

Изменение удельной поверхности гидратированного диоксида титана (рис. 20) в зависимости от температуры проходит через максимум при 50 $^\circ\text{C}$. Резкое сокращение удельной поверхности наблюдается в области температур

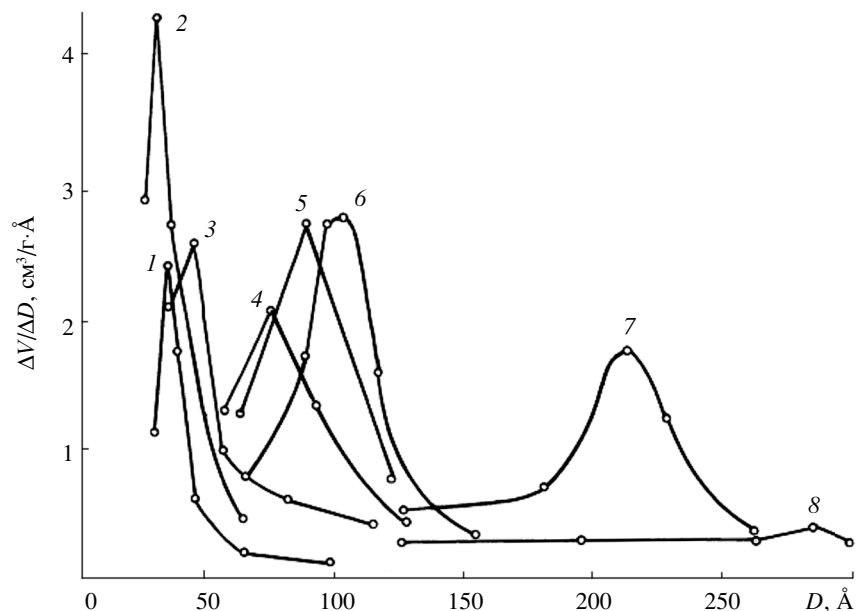


Рис. 19. Кривые распределения объемов пор по их «кельвинским» диаметрам для образцов ГДТ*:

1 – исходный образец, 2 – 50 °С, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 300, 8 – 350 °С

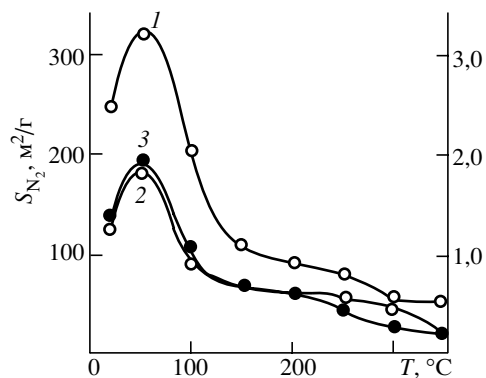


Рис. 20. Изменение удельной поверхности и ионообменной емкости ГДТ* в зависимости от температуры гидротермальной обработки:
1 – удельная поверхность, 2 – сорбция иона меди, 3 – сорбция иона кальция

Зависимость свойств ГДТ* от температуры гидротермальной обработки

| T, °C | S _{N₂} , м²/г | V _S , см³/г | R _{эф} | D | ε _{Ca²⁺} | ε _{Ca²⁺} |
|-------|-----------------------------------|------------------------|-----------------|-----|------------------------------|------------------------------|
| | | | Å | | мг-экв/г | |
| Исх. | 248 | 0,18 | 18 | 62 | 1,22 | 1,39 |
| 50 | 323 | 0,24 | 16 | 48 | 1,86 | 1,90 |
| 100 | 205 | 0,24 | 23 | 75 | 0,91 | 1,04 |
| 150 | 110 | 0,21 | 38 | 140 | 0,67 | 0,67 |
| 200 | 93 | 0,20 | 44 | 165 | 0,64 | 0,62 |
| 250 | 81 | 0,20 | 50 | 190 | 0,57 | 0,46 |
| 300 | 57 | 0,21 | 105 | 271 | 0,49 | 0,29 |
| 350 | 55 | 0,17 | – | 280 | 0,23 | 0,23 |

50...150 °С. Исходя из глобулярной модели пористого тела по величине S_{N₂} был рассчитан средний поверхностный диаметр первичных частиц по выражению (4): истинная плотность твердой фазы принималась равной плотности анатазной модификации TiO₂ (γ_T = 3,84 г/см³). Как следует из табл. 7, при 50 °С отчетливо фиксируется эффект дробления первичных частиц, с увеличением температуры возрастает размер глобул. Укрупнение первичных частиц, связанное с уменьшением свободной энергии системы, является характерной чертой старения высокодисперсных пористых тел, которая, например, для силикагеля и силикогидрогеля широко исследована и описана в литературе [139–143, 209, 210, 212, 227–229].

Измельчение частиц золя диоксида титана при его гидротермальном старении было обнаружено авторами работ [230, 231]. На основании данных электронной микроскопии и электронографии авторы пришли к выводу, что дробление частиц золя TiO₂ происходит вследствие необратимо протекающих процессов кристаллизации. Благодаря возникновению кристаллических образований внутри аморфной частицы создаются напряжения и частицы распадаются на более мелкие, частично или полностью закристаллизованные. Эффект дробления первичных частиц для ксерогеля TiO₂ также может быть объяснен кристаллизацией, что подтверждают данные рентгенофазового анализа (рис. 21).

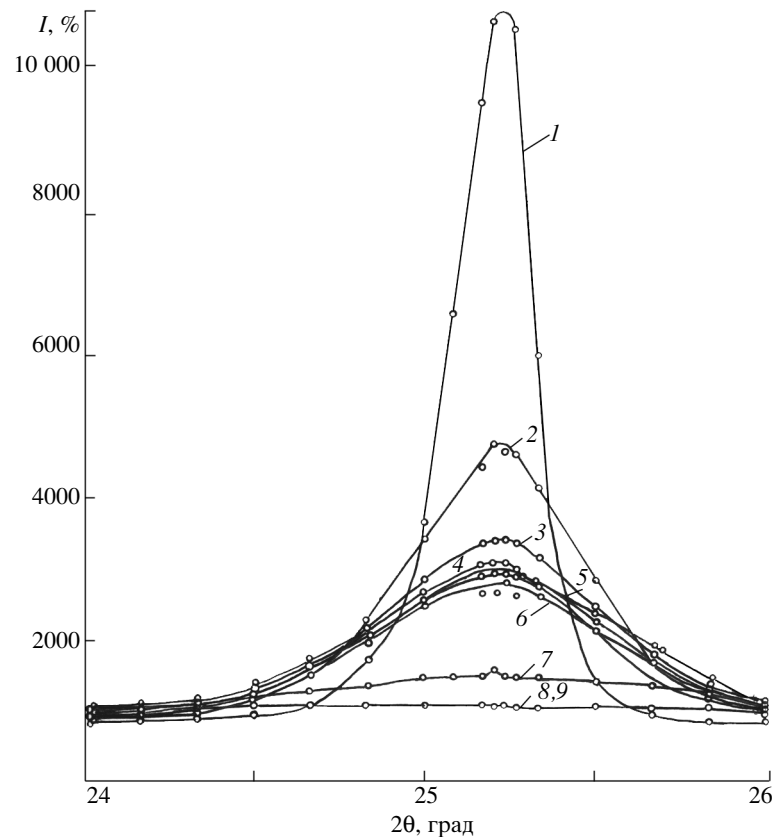


Рис. 21. Ионизационные кривые образцов ГДТ*, подвергнутых гидротермальной обработке при разных температурах:
 1 – стандартный образец (100% анатаз); 2 – 350 °С, 3 – 300, 4 – 250, 5 – 200, 6 – 150, 7 – 100, 8 – 50 °С, 9 – исходный образец

В.М. Чертов с соавт. [149] увеличение удельной поверхности в системах $\text{MeO}-\text{H}_2\text{O}$ объясняют также фазовыми превращениями. Исходный и обработанный при 50 °С образцы гидратированного диоксида титана, практически рентгеноаморфные. Начиная с 100 °С на рентгенограммах появляются линии анатаза, интенсивность которых возрастает с температурой обработки. Линий рутила на рентгенограммах не обнаружено. Сопоставление рентгенографических данных с данными табл. 7 показывает, что кристаллизационные процессы неразрывно связаны с изменениями в пористой структуре ГДТ*. Дроблению пер-

вичных частиц способствуют остаточные механические напряжения, возникающие в гранулах ксерогеля при сушке, адсорбционное понижение прочности и расклинивающее действие воды в узких порах. Значительная роль последнего на гидротермальное поведение гидратированного оксида титана отмечена в работах [101, 149, 215]. Следует иметь в виду, что дробление (распад) первичных частиц обусловлен также протеканием химических процессов в структуре первичных частиц, в частности окислительных процессов (превращение оловых связей в оксо-связь), сопровождающихся образованием малых кристаллических частиц. Дробление первичных частиц при химических и термических превращениях, с одной стороны, усиливает роль эффекта «переконденсации» твердой фазы, с другой, создает в системе высокую концентрацию частично или полностью кристаллических частиц, которые агрегируются в частицы большего размера, обеспечивая большую скорость изменения параметров пористой структуры в области низких температур. По мнению авторов [149, 200], сокращение удельной поверхности гидратированного диоксида титана в гидротермальных условиях происходит вследствие поверхностной и объемной самодиффузии, т. е. процессов, характерных для высокотемпературного спекания и «переконденсации». Однако, учитывая малую растворимость диоксида титана в воде и соответствие наибольших изменений удельной поверхности возрастанию кристаллической фазы TiO_2 , можно предположить, что определяющим фактором в старении рентгеноаморфного диоксида титана в гидротермальных условиях выступает «кристаллизационная» агрегация.

Таким образом, в рассматриваемой системе одновременно наблюдаются два процесса: дробление первичных частиц с образованием малых кристаллических частиц и агрегация этих частиц в частицы большего размера. Дробление первичных частиц, связанное с увеличением свободной поверхностной энергии, может идти для дисперсных тел, обладающих значительными остаточными механическими напряжениями, дефектностью структуры глобул, а также химическими и фазовыми превращениями. До температуры 50 °С дробление для гидратированного диоксида титана идет более интенсивно, выше 50 °С ускоряется укрупнение кристаллических частиц.

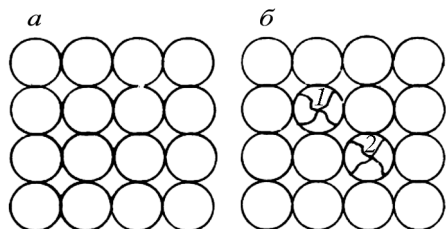


Рис. 22. Правильное глобулярное тело с координационным числом 6:
a – исходное состояние, *б* – момент разрушения частиц. Остальные пояснения см. в тексте

Гидротермальная обработка, как отмечено выше, существенно уменьшает механическую прочность гранул (см. рис. 17). При этом наибольшее снижение механической прочности обнаружено в области температур 50...150 °С, т. е. в интервале появления кристаллической фазы в образце.

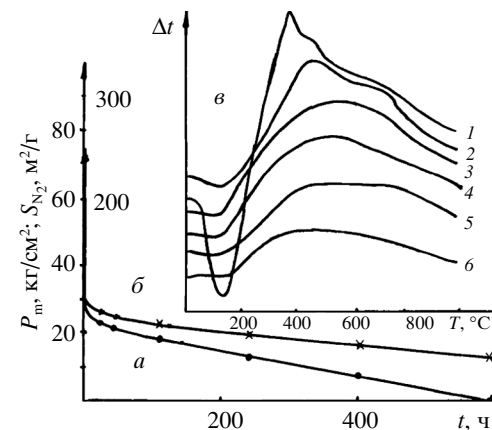
Для объяснения причин ослабления гранул ГДТ* рассмотрим правильное глобулярное тело с координационным числом 6 (рис. 22). Прочность (P_m) такого тела на разрыв определяется произведением числа контактов в плоскости сечения (N) на усредненную прочность единичного контакта (P_i) [184, 186, 189]:

$$P_m = P_i \cdot N. \quad (15)$$

В случае дробления первичных частиц, обусловленного кристаллизацией, например частиц 1 и 2 на рис. 22, из системы исчезает 12 точечных контактов, что, несомненно, ведет к уменьшению значения N и ослаблению скелета геля. Поскольку в реальных дисперсных телах имеются механические напряжения и широкий набор по механической прочности точечных контактов [192], дробление первичных частиц, если кристаллизация зашла достаточно далеко, приводит к разрушению гранул. Кроме того, при последующем разрастании механически прочных, но слабо связанных между собой кристаллических агрегатов формируется тело с так называемой губчатой структурой, для которой характерна низкая механическая прочность.

Изменение ионообменных свойств по ионам Cu^{2+} и Ca^{2+} при гидротермальной обработке показано на рис. 20. Кривые поглощательной способности ГДТ* по Cu^{2+} и Ca^{2+} идут симбатно кривой изменения удельной поверхности, что указывает на определяющую роль удельной поверхности в по-

Рис. 23. Зависимость свойств ГДТ* от времени гидротермальной обработки:
a – изменение механической прочности гранул; *б* – изменение удельной поверхности; *в* – термограмма образцов: 1 – исходный, 2 – время обработки 3 ч, 3 – 48, 4 – 120, 5 – 600 ч



глобительной способности и протекании процессов дробления первичных частиц. Влияние продолжи-

тельности гидротермальной обработки на свойства ГДТ* было изучено на рентгеноаморфных образцах при 150 °С в течение от 3 до 600 ч. Данная температура была выбрана потому, что именно в этой точке наблюдалось наиболее резкое изменение всех свойств аморфного диоксида титана.

Изменение механической прочности гранул от времени обработки изображено на рис. 23. За первые шесть часов обработки прочность гранул уменьшается почти в 5 раз по сравнению с исходной. При увеличении продолжительности гидротермальной обработки, прочность монотонно снижается, а после 600 ч обработки гранулы разрушаются практически полностью. Совершенно идентично выглядит изменение удельной поверхности ГДТ* в зависимости от времени обработки. За первые три часа удельная поверхность сократилась с 248 до 110 м²/г, в последующие 600 ч она достигла 45 м²/г.

На рис. 23 представлены термограммы образцов гидратированного диоксида титана, снятые при скорости нагрева 10 градусов в минуту. Видно, что с увеличением времени обработки уменьшается и смещается от 150 к 100 °С эндотермический пик, соответствующий потере воды. Экзотермический пик, вызванный кристаллизацией образцов и сокращением поверхности, со временем постоянно снижается, что указывает на возрастание процентного содержания кристаллического TiO_2 .

Гидротермальная обработка рентгеноаморфного диоксида титана приводит к существенным изменениям пористой структуры, ионообменных свойств, фазового состава и

механической прочности гранул. Характерной особенностью старения является то, что отмеченные процессы идут с большой скоростью, особенно в первые часы обработки, причем скорость старения значительно возрастает с увеличением температуры. Из рассмотренного следует, что полученный гелевым методом гидратированный диоксид титана обладает низкой гидротермальной устойчивостью в воде высоких параметров.

2.4. ГИДРАТИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ

Пористая структура гидратированного диоксида циркония исследована рядом авторов [69, 95, 101, 148, 150, 232, 233, 247]. В работе [95] посредством адсорбции паров четыреххлористого углерода оценены удельная поверхность, эффективный размер и объем пор ГДЦ и прослежено изменение отмеченных параметров в зависимости от температуры. Закономерности гидротермального модифицирования гидрогеля, ксерогеля и аэрогеля диоксида циркония рассмотрены авторами статей [101, 148, 150]. При обработке ГДЦ наблюдаются уменьшение удельной поверхности, изменение объема пор, смещение фазовых переходов в область более низких температур по сравнению с прокаливанием на воздухе. Изменяя условия обработки гидратированного диоксида циркония можно менять пористую структуру ГДЦ в широких пределах.

Значительное влияние на параметры пористой структуры ГДЦ оказывают методы получения и условия обработки [234, 235]. Изменяя pH осаждения гидроксида, условия старения и промывки гидрогеля, можно менять параметры пористой структуры ксерогеля ГДЦ. В работах [1, 9–11, 13–15] в круг перспективных неорганических сорбентов для очистки вод был включен гидроксид циркония.

Анализ литературных данных не позволяет сделать однозначного вывода о возможности использования ГДЦ для высокотемпературной очистки вод атомных энергетических установок. Гидратированный диоксид циркония как сорбент для очистки вод представляет значительный интерес, поскольку по сравнению с другими оксидами многовалентных металлов (SnO_2 и TiO_2) обладает повышенной сорбционной способностью по отношению к ио-

нам Cl^- и кремниевой кислоте [129, 138]. В данном подразделе приведены результаты исследований влияния термической и гидротермальной обработки на наиболее важные физико-химические характеристики гидратированного диоксида циркония, синтезированного гелевым методом.

Пористая структура гидратированного диоксида циркония. Для исследования использовали гидратированный диоксид циркония с остаточным содержанием хлора 0,17 мг/г. На рис. 24, а представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола и метанола на образцах ГДЦ. Характерными особенностями изотерм являются гистерезисная петля, что говорит о присутствии пор, которые заполняются по механизму капиллярной конденсации, и круто поднимающийся начальный участок, характерный для микропор.

Экспериментальные данные по низкотемпературной адсорбции азота формально достаточно удовлетворительно описываются теорией БЭТ. По величине емкости монослоя и посадочной площадки для молекулы азота, равной $16,2 \text{ \AA}^2$, была рассчитана удельная поверхность образца, которая составила $302 \text{ м}^2/\text{г}$. Величина S_{N_2} оказалась значительно больше поверхности переходных пор, определенных по выражению (11) из десорбционных ветвей изотерм, что указывает о наличии в образцах микропор. На рис. 24, б изображены изотермы адсорбции паров бензола и метанола в линейной форме уравнения объемного заполнения микропор. Экспериментальные данные по адсорбции паров бензола удовлетворительно описываются этим уравнением в области P/P_s от 0,003 до 0,13. В случае адсорбции паров метанола наблюдается более узкий интервал применимости уравнения (1). Однако экспериментальные данные по адсорбции метанола в области P/P_s от 0,007 до 0,57, т. е. практически до начала капиллярной конденсации, удовлетворительно описываются двухчленным уравнением [236], которое характеризует адсорбцию в микропорах первого и второго родов соответственно:

$$a = \frac{W_{01}}{v} \exp \left[-B \frac{B_1}{\beta^2} T^2 \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right] + \frac{W_{02}}{v} \exp \left[\frac{B_2}{\beta^2} T^2 \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right]. \quad (16)$$

Линия 3 на рис. 24, б отвечает адсорбции паров метанола для второй разновидности микропор.

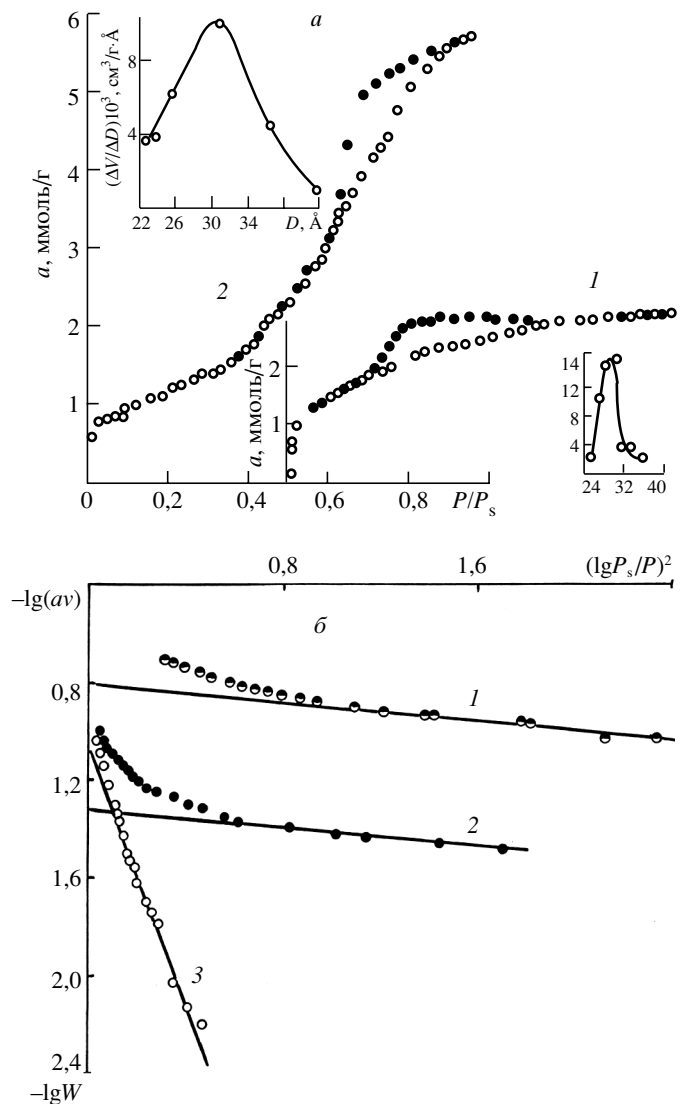


Рис. 24. Изотермы адсорбции паров на ГДЦ: a – адсорбция паров бензола (1) и метанола (2); b – адсорбция паров бензола (1) и метанола (2, 3) в линейной форме уравнения Дубинина-Радушкевича

Параметры пористой структуры ГДЦ

| Адсорбат | $S_{\text{пр}}, \text{m}^2/\text{г}$ | V_s | $V_{\text{п}}$ | $V_{\text{мп}\Sigma}$ | W_{01} | W_{02} |
|----------|--------------------------------------|------------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| | | $\text{cm}^3/\text{г}$ | | | | |
| Бензол | 94 | 0,26 | 0,12 | 0,14 | 0,16 | – |
| Метанол | 100 | 0,23 | 0,12 | 0,11 | 0,047 | 0,095 |
| Адсорбат | $V_{\text{мп}1}$ | $V_{\text{мп}2}$ | $B \cdot 10^6$ | $\frac{B_1}{\beta^2} \cdot 10^6$ | $\frac{B_2}{\beta^2} \cdot 10^6$ | $R_{\text{эф}}, \text{Å}$ |
| | $\text{cm}^3/\text{г}$ | | | | | |
| Бензол | – | – | 1,24 | – | – | 15,1 |
| Метанол | 0,047 | 0,063 | – | 1,13 | 28,5 | 15,4 |

Параметры микропористой структуры ГДЦ, рассчитанные по выражениям (1) для паров бензола и (16) для паров метанола, приведены в табл. 8.

В случае наличия в образце переходных пор для характеристики микропористой структуры лучше пользоваться не W_0 , а объемом микропор ($V_{\text{мп}}$). Величины $V_{\text{мп}1}$, $V_{\text{мп}2}$ рассчитываются по выражению (12) для относительного давления, соответствующего началу капиллярной конденсации, так как заполнение микропор практически заканчивается к началу капиллярной конденсации. Суммарный объем микропор ($V_{\text{мп}\Sigma}$) определен по уравнению (12). Величина адсорбции паров метанола на единицу поверхности диоксида циркония, равная $0,004 \text{ ммоль}/\text{m}^2$, найдена по изотерме адсорбции паров метанола, снятой объемным методом, на макропористом образце ZrO_2 , полученном прокаливанием гидратированного диоксида циркония при $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Параметры переходно-пористой структуры ГДЦ, найденные из адсорбционных данных (см. рис. 24), приведены в табл. 8.

Из экспериментальных данных следует, что гидратированный диоксид циркония представляет собой смешанную структуру – микропереходно-пористый адсорбент. Микропоры не являются однородными структурами, имеются, по крайней мере, две разновидности пор, различающиеся размерами и объемами. Величины суммарного объема микропор $V_{\text{мп}\Sigma}$, определенные по адсорбции бензола и метанола, несколько отличаются друг от друга. По-видимому, это различие связано с размером молекул пара и природой по-

верхности. Объем микропор для гидратированного диоксида циркония составляет в среднем 50% от общего объема пор. Характеристики переходных пор ГДЦ ($S_{п}$, $V_{п}$ и $R_{эф}$), установленные по адсорбции паров бензола и метанола, достаточно удовлетворительно согласуются.

Влияние термообработки. Термообработку образцов гидратированного диоксида циркония проводили на воздухе при температурах от 100...900 °С в течение 6 ч [245]. Всего изучено 13 образцов диоксида циркония, различающихся температурой обработки. На рис. 25 в качестве примера представлены характерные изотермы адсорбции–десорбции паров метанола на образцах ГДЦ. Рассчитанные по адсорбционным данным параметры пористой структуры образцов приведены в табл. 9. Исходный и прокаленный в интервале температур 150...300 °С образцы являются микропереходно-пористыми адсорбентами. Для образцов, полученных термообработкой исходного ГДЦ в области 350...600 °С, удельная поверхность, установленная методом БЭТ по адсорбции азота, и поверхность адсорбционной пленки $S_{п}$ практически совпадают. Это обстоятельство указывает на то, что в образцах отсутствуют микропоры и объем пор представлен в основном переходными порами. Образцы диоксида циркония, полученные термообработкой при 700...900 °С, представляют собой макропористые адсорбенты, размеры пор которых находятся за пределами применимости адсорбционного метода. Результаты экспериментов указывают на перераспределение пор с повышением температуры обработки: микропоры переходят в поры переходных размеров, которые в свою очередь увеличиваются до размеров макропор.

С повышением температуры обработки от 150 до 300 °С сокращается объем микропор и увеличивается объем переходных пор. С ростом температуры не только снижается $V_{мпΣ}$, но также возрастают размеры микропор первого и второго рода, о чем говорят увеличивающиеся значения B_1 и B_2 . В этом же направлении меняются размеры переходных пор.

В интервале температур 300...350 и 600...700 °С происходят наиболее качественные изменения в пористой структуре. Если объем пор у образца 5 на 50% состоит из микропор, то образец, полученный термообработкой ГДЦ при 350 °С, является уже переходно-пористым сорбентом, в ко-

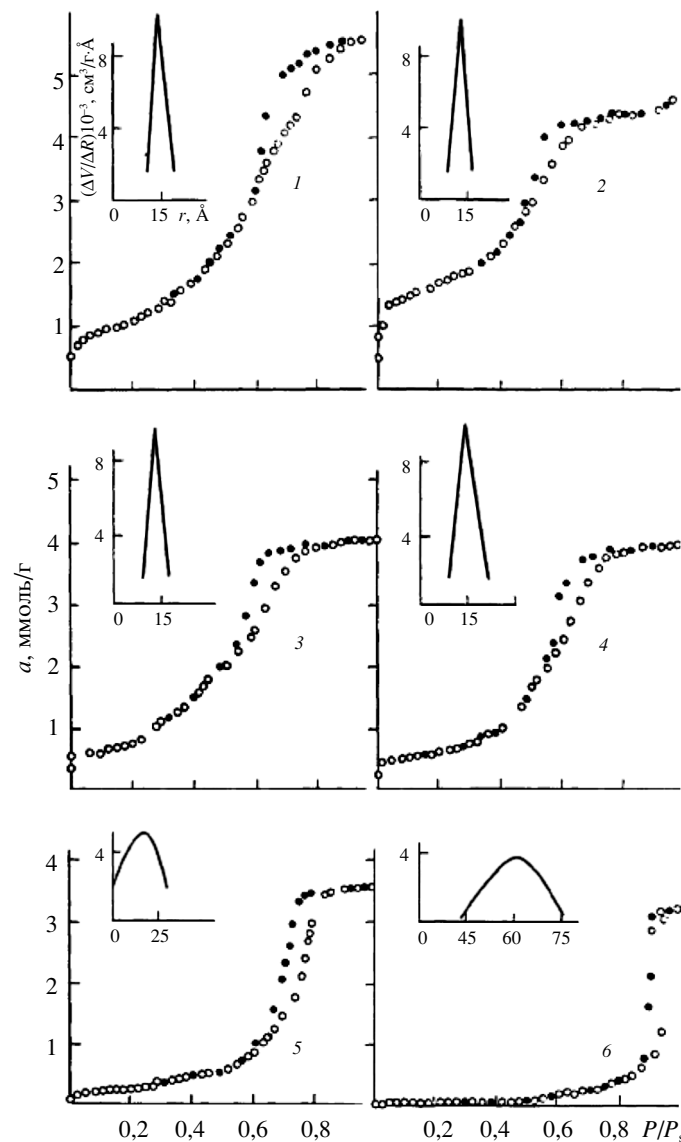


Рис. 25. Изотермы адсорбции–десорбции паров метанола и распределение объема пор по эффективным радиусам на образцах ГДЦ.

Образцы обработаны при температуре, °С: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 250, 4 – 300, 5 – 350, 6 – 600

Изменение характеристик пористой структуры

| Номер образца | T, °C | S _{N₂} | S _п | V _S | V _п | V _{мнΣ} |
|---------------|-------|----------------------------|----------------|--------------------|----------------|------------------|
| | | м ² /г | | см ³ /г | | |
| 1 | 100 | 302 | 94 | 0,230 | 0,114 | 0,116 |
| 2 | 150 | 281 | 67 | 0,194 | 0,073 | 0,121 |
| 3 | 200 | 265 | 70 | 0,186 | 0,068 | 0,118 |
| 4 | 250 | 236 | 70 | 0,161 | 0,075 | 0,086 |
| 5 | 300 | 168 | 79 | 0,161 | 0,085 | 0,076 |
| 6 | 350 | 68 | 67 | 0,121 | 0,121 | – |
| 7 | 400 | 66 | 67 | 0,141 | 0,141 | – |
| 8 | 450 | 78 | 75 | 0,148 | 0,148 | – |
| 9 | 500 | 62 | 62 | 0,145 | 0,145 | – |
| 10 | 550 | 40 | 46 | 0,136 | 0,136 | – |
| 11 | 600 | 28 | 25 | 0,133 | 0,133 | – |
| 12 | 700 | 15 | – | – | – | – |
| 13 | 900 | 9 | – | – | – | – |

тором практически отсутствуют микропоры. Одновременно с таким перераспределением пор в области температур 300...350 °C удельная поверхность сокращается почти в 3 раза. В области температур 600...700 °C наблюдается переход переходно-пористой структуры ГДЦ в макропористую. Изменения V_S при термообработке носят сложный характер: с повышением температуры в области температур 100...350 °C объем пор уменьшается, при 400...500 °C – незначительно возрастает, при температурах выше 550 °C – снижается.

Симбатно с изменением удельной поверхности в зависимости от температуры обработки меняется ионообменная способность ГДЦ (рис. 26). Наибольшее уменьшение сорбции Na⁺ наблюдается при температурах обработки 250...350 и 500...700 °C, что соответствует резкому сокращению поверхности адсорбента при этих температурах. Ионообменная способность гидратированных оксидов [111–123] обусловлена наличием ОН-групп на их поверхности. Сокращение удельной поверхности ГДЦ при термообработке приводит к уменьшению количества сорбционных центров, что в свою очередь отражается на величине ионообменной способности образцов.

ГДЦ в зависимости от температуры обработки

| V _{мн1} | V _{мн2} | W ₀₁ | W ₀₂ | B ₁ ·10 ⁶ | B ₂ ·10 ⁶ | R _{эф} , Å |
|--------------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| см ³ /г | | | | β ² | β ² | |
| 0,047 | 0,063 | 0,047 | 0,095 | 1,13 | 28,5 | 15,5 |
| 0,058 | 0,058 | 0,058 | 0,089 | 1,29 | 65,4 | 12,0 |
| 0,062 | 0,057 | 0,063 | 0,089 | 1,39 | 65,4 | 12,0 |
| 0,032 | 0,045 | 0,033 | 0,068 | 1,45 | 87,6 | 14,0 |
| 0,027 | 0,039 | 0,028 | 0,054 | 1,67 | 88,0 | 14,0 |
| – | – | – | – | – | – | 19,5 |
| – | – | – | – | – | – | 20,5 |
| – | – | – | – | – | – | 19,0 |
| – | – | – | – | – | – | 25,0 |
| – | – | – | – | – | – | 62,5 |
| – | – | – | – | – | – | – |
| – | – | – | – | – | – | – |
| – | – | – | – | – | – | – |

На рис. 27 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов в виде штрихрентгенограмм. Исходная ГДЦ и образцы, обработанные при температуре 150...250 °C, рентгеноаморфные. При 300 °C на рентгенограммах появляются признаки кристаллической фазы с моноклинной (М) решеткой, интенсивность линий которой резко усиливается при 350 °C. В области температур 350...600 °C интенсивность линий моноклинной фазы меняется незначительно, и при некоторых температурах на рентгенограммах сравнительно отчетливо наблюдаются линии метастабильной тетрагональной фазы (Т) ZrO₂. Образование метастабильной фазы (кубической и тетрагональной) диоксида циркония при термообработке ГДЦ отмечалось ранее в работах [69, 98, 237–241]. Таким образом, при термообработке идут фазовые превращения с переходом ГДЦ из аморфного в кристаллическое состояние, наряду с моноклинной фазой ZrO₂ при некоторых температурах в конечном продукте присутствует метастабильная тетрагональная фаза диоксида циркония.

При нагревании ГДЦ на воздухе наряду с фазовыми превращениями протекает дегидратация. На рис. 28 представлены результаты дифференциально-термического и термо-

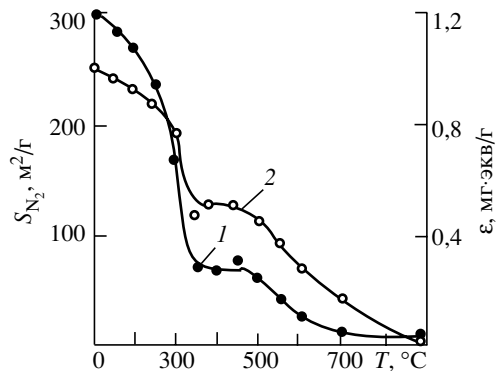


Рис. 26. Изменение удельной поверхности (1) и ионообменной способности по Na^+ (2) ГДЦ в зависимости от температуры обработки

гравиметрического анализа исходной ГДЦ. На кривой ДТА (до $800\text{ }^\circ\text{C}$) наблюдается один эндотермический и один экзотермический эффекты, что согласуется с литературными данными [69, 98, 238, 242, 243].

Первый приписывают процессу дегидратации, экзотермический при $400\dots450\text{ }^\circ\text{C}$ – кристаллизации ГДЦ. Значительное количество тепла, выделяемое при экзотермическом эффекте, вызывает саморазогрев системы. Кривая ТГА имеет плавный характер. Уменьшение массы образца с увеличением температуры нагрева объясняется преимущественно удалением воды и хорошо согласуется с литературными данными [69, 98, 243, 244]. Незначительное скачкообразное снижение массы образца около $400\text{ }^\circ\text{C}$ связано, по-видимому, со «взрывным» характером кристаллизации.

Гидратированный диоксид циркония является высокодисперсным пористым телом и, согласно электронно-микроскопическим данным [63, 69, 97, 98], имеет глобулярное строение. Уменьшение удельной поверхности при термообработке обусловлено увеличением размеров первичных частиц и исчезновением ми-

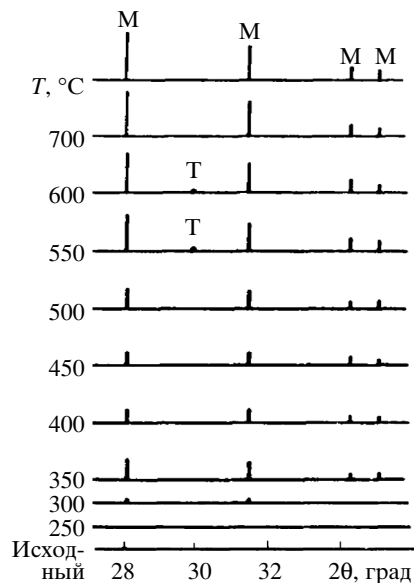


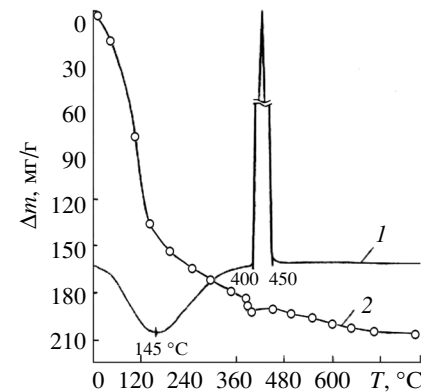
Рис. 27. Штрихрентгенограммы образцов ГДЦ при разных температурах. Пояснения см. в тексте

Рис. 28. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) гидратированного диоксида циркония

кропор. Как отмечалось ранее, в литературе имеются две точки зрения на структуру ксерогеля ГДЦ. Одни авторы [63, 98] представляют ксерогель как мельчайшие кристаллиты (пластинки) ZrO_2 , которые химически адсорбируют воду на поверхности. Если исходить из этой модели, то в процессе термических превращений происходит перенос твердой фазы вещества в системе без изменения их химического состава, приводящий к возрастанию размеров кристаллитов. Однако такая упрощенная модель не может объяснить многие экспериментальные факты. Большинство исследователей считает, что ксерогель является оксигидроксидом $\text{ZrO}_b(\text{OH})_{4-2b}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, где b может изменяться от 0 до 2.

Таким образом, можно считать установленным сложный химический состав первичных частиц ГДЦ, обусловленный присутствием в структуре ОН-групп и воды и протеканием при нагревании окислительных химических процессов, сопровождаемых образованием кристаллических частиц малого размера. Разложение оксигидроксида при термообработке с образованием рентгеноаморфного диоксида циркония происходит в области температур $300\dots400\text{ }^\circ\text{C}$, который выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ превращается в тетрагональную структуру диоксида циркония [69]. Окислительные процессы при термической и гидротермальной обработках оказывают большое влияние на поведение ГДЦ. Согласно рис. 28, скачкообразная убыль массы образца наблюдается как в области кристаллизации, так и при $400\dots450\text{ }^\circ\text{C}$. Уменьшение массы образца может быть обусловлено не только удалением поверхностных, но и внутриглобулярных ОН-групп за счет окислительных процессов.

Сопоставление рентгенографических данных (см. рис. 27) с измененными параметрами пористой структуры ГДЦ при повышении температуры (см. табл. 9) показывает, что наиболее существенные изменения пористой струк-



туры гидратированного диоксида циркония соответствуют переходу из рентгеноаморфного состояния в кристаллическое. Из этого следует, что фазовые превращения в области низких температур существенно увеличивают подвижность твердой фазы. Можно предположить, что сложный характер изменения V_S , особенно его уменьшение с возрастанием температуры в интервале 100...350 °С, обусловлено протеканием окислительных химических процессов в структуре первичных частиц. В.М. Чертов [150] уменьшение V_S , усадку ксерогеля в области 200...400 °С объясняет диффузионным спеканием, т. е. процессами, характерными для спекания при высоких температурах [216, 245].

Из рассмотренного следует, что термообработка ГДЦ характеризуется протеканием окислительных химических процессов, в результате которых изменяется природа связи центрального атома и ближайшего его окружения, координация кислорода по отношению к цирконию, появляется метастабильная кристаллическая фаза, которая затем переходит в стабильную моноклинную. Твердая фаза достаточно подвижна, и перенос массы вещества наблюдается при сравнительно низких температурах (100...400 °С). В результате отмеченных процессов существенно меняются параметры пористой структуры ГДЦ.

Влияние температуры гидротермальной обработки.

Для исследования использовали гидратированный диоксид циркония с остаточным содержанием хлора в материале 0,022 мг/г. Образцы обрабатывали в автоклавах из нержавеющей стали 1X18N10T в интервале температур 100...350 °С в течение 6 ч. У образцов определяли параметры пористой структуры, ионообменную способность по Na^+ и поглотительную способность (ϵ_m) по меди из аммиачных растворов. Поглотительную способность рассчитывали из изотерм адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра.

На рис. 29 в качестве примера представлены характерные изотермы адсорбции–десорбции паров метанола на образцах ГДЦ. Параметры пористой структуры образцов, рассчитанные из адсорбционных данных, приведены в табл. 10. Образцы, полученные обработкой исходной ГДЦ при 100 и 150 °С, являются микропереходно-пористыми адсорбентами, при 200...300 °С – переходно-пористыми. С повышением температуры в области 100...150 °С происхо-

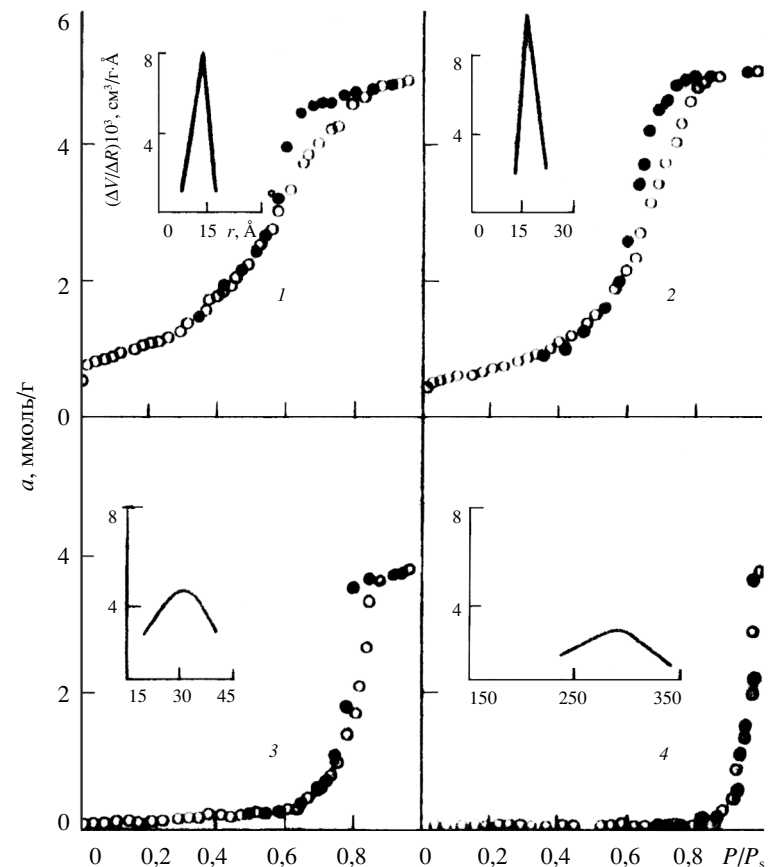


Рис. 29. Изотермы адсорбции–десорбции паров метанола и кривые распределения объема пор по эффективным радиусам на образцах ГДЦ. Образцы обработаны в гидротермальных условиях при температуре, °С: 1 – исходный, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 350

дят уменьшение объема микропор и увеличение объема переходных пор, т. е. перераспределение пор. Одновременно возрастают размеры микропор и переходных пор.

Наиболее существенные качественные изменения в пористой структуре ГДЦ при гидротермальной обработке наблюдаются в интервале температур 150...200 °С. Если у образца, полученного при 150 °С, наряду с переходными порами обнаружены и микропоры, то у образца, синтезированного при 200 °С, объем пор представлен практически только переходными порами. Одновременно с перераспре-

Таблица 10

Параметры микро- и переходно-пористой структур образцов ГДЦ, подвергнутых гидротермальной обработке

| Номер образца | T, °C | S _{N2} | S _n | V _s | V _n | V _{мнΣ} | V _{мп1} |
|---------------|-------|-------------------|----------------|--------------------|----------------|------------------|------------------|
| | | м ² /г | | см ³ /г | | | |
| 1 | Исх. | 300 | 89 | 0,192 | 0,087 | 0,105 | 0,041 |
| 2 | 100 | 284 | 91 | 0,191 | 0,090 | 0,101 | 0,039 |
| 3 | 150 | 194 | 108 | 0,200 | 0,130 | 0,072 | 0,024 |
| 4 | 200 | 55 | 59 | 0,153 | 0,153 | — | — |
| 5 | 250 | 54 | 51 | 0,145 | 0,145 | — | — |
| 6 | 300 | 34 | 32 | 0,150 | 0,150 | — | — |
| 7 | 350 | 26 | 22 | 0,140 | 0,140 | — | — |

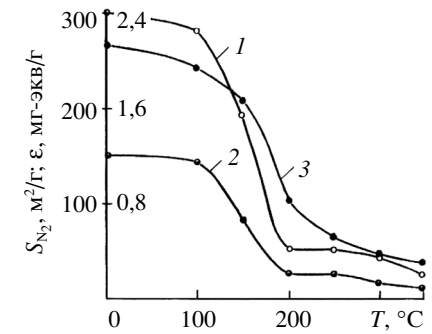
| Номер образца | V _{мп2} | W ₀₁ | W ₀₂ | B ₁ ·10 ⁶ β ² | B ₂ ·10 ⁶ β ² | R _{эф} , Å |
|---------------|--------------------|-----------------|-----------------|---|---|---------------------|
| | см ³ /г | | | | | |
| 1 | 0,054 | 0,041 | 0,075 | 0,67 | 32,3 | 14 |
| 2 | 0,050 | 0,040 | 0,068 | 0,82 | 35,1 | 14 |
| 3 | 0,028 | 0,024 | 0,044 | 0,56 | 44,2 | 16 |
| 4 | — | — | — | — | — | 32 |
| 5 | — | — | — | — | — | 50 |
| 6 | — | — | — | — | — | 102 |
| 7 | — | — | — | — | — | 196 |

делением пор и возрастанием размеров переходных пор в этой области температур отмечается сокращение удельной поверхности ГДЦ более чем в 3 раза.

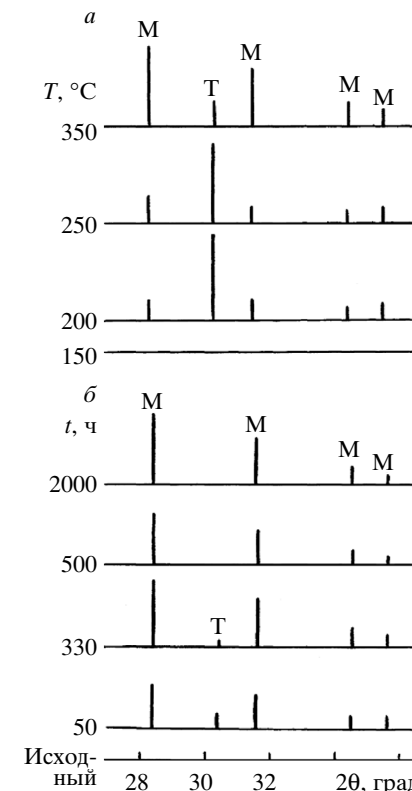
Симбатно с сокращением удельной поверхности с увеличением температуры уменьшается ионообменная способность по натрию и меди (рис. 30). Наибольшее ухудшение ионообменных свойств наблюдается в области температур 150...200 °C, что соответствует резкому свертыванию удельной поверхности. Полученные данные указывают на определяющее влияние поверхности на ионообменную способность гидратированных оксидов.

На рис. 31 представлены штрихрентгенограммы образцов ГДЦ. Как видно, исходная ГДЦ и образцы, полученные обработкой ГДЦ в гидротермальных условиях при температурах 100 и 150 °C, являются рентгеноаморфными. У образца, синтезированного при 200 °C, на рентгенограмме наблюдаются линии кристаллических фаз ZrO₂: интенсивные

Рис. 30. Изменение удельной поверхности (1), ионообменной способности по натрию (2) и меди (3) ГДЦ в зависимости от температуры гидротермальной обработки



линии метастабильной тетрагональной модификации и слабые линии моноклинной фазы. С увеличением температуры обработки происходят усиление линий моноклинной фазы и ослабление интенсивности тетрагональной фазы. Таким образом, гидротермальная обработка при температурах выше 150 °C в течение 6 ч сопровождается окислительными процессами, фазовым переходом ГДЦ в кристаллическое состояние, метастабильную тетрагональную фазу ZrO₂, которая с повышением температуры переходит в стабильную моноклинную фазу. Образование кристаллической метастабильной (кубической и тетрагональной) фазы ZrO₂ при гидротермальной обработке ГДЦ отмечалось ранее [239]. Авторы обнаружили, что на фазовый состав диоксида циркония при 200 °C влияет время гидротермальной обработки.



Сопоставление рентгенографических данных с данными табл. 10 показывает, что изменения в пористой структуре связаны с

Рис. 31. Штрихрентгенограммы образцов ГДЦ, обработанных в гидротермальных условиях: а — зависимость от температуры обработки, б — от времени обработки при 300 °C

Изменение структурных характеристик и механической прочности образцов ГДЦ в зависимости от времени гидротермальной обработки

| Номер образца | t, ч | S_{N_2} | S_n | V_s | V_{mn} | V_n | $R_{эф}, \text{Å}$ | $P_m, \text{кг/см}^2$ |
|---------------|------|-------------------|-------|--------------------|----------|-------|--------------------|-----------------------|
| | | м ² /г | | см ³ /г | | | | |
| 1 | Исх. | 302 | 94 | 0,260 | 0,139 | 0,121 | 15,1 | 333 |
| 2 | 50 | 37 | 36 | 0,199 | – | 0,199 | 72,0 | 47 |
| 3 | 175 | 33 | – | – | – | – | – | – |
| 4 | 330 | 31 | 31 | 0,193 | – | 0,193 | 103,0 | 36 |
| 5 | 500 | 31 | 30 | 0,189 | – | 0,189 | 103,0 | – |
| 6 | 850 | 28 | – | – | – | – | – | 35 |
| 7 | 1250 | 15 | – | – | – | – | – | 36 |
| 8 | 1620 | 13 | – | – | – | – | – | 35 |
| 9 | 2000 | 12 | 13 | 0,185 | – | 0,185 | 254,0 | 32 |

окислительными химическими реакциями в структуре первичных частиц и фазовыми превращениями, которые оказывают большое влияние на характер и скорость изменения структурных характеристик. Значительное изменение в пористой структуре наблюдается в области температур 150...200 °С, что соответствует превращению рентгеноаморфной структуры ГДЦ в кристаллическую структуру с решеткой преимущественно тетрагональной фазы ZrO_2 . Последующие изменения в пористой структуре при более высоких температурах сопровождаются переходом метастабильной тетрагональной фазы в моноклинную фазу и обусловлены увеличением размеров кристаллических частиц.

В гидротермальных условиях (см. табл. 10) имеют место гораздо более существенные изменения в пористой структуре ГДЦ по сравнению с таковыми при термообработке на воздухе (см. табл. 9) при одних и тех же температурах и одинаковом времени выдержки. Кроме того, появление кристаллической фазы в гидротермальных условиях сдвигается в область более низких температур, чем при термообработке. Отмеченные особенности поведения ГДЦ согласуются с литературными данными [101, 148, 246] и обусловлены наличием жидкой фазы. Причем ускоряющее влияние воды обусловлено не процессом «переконденсации» твердой фазы, а главным образом понижением прочности материала в результате расклинивающего действия адсорбционной пленки.

Гидротермальная устойчивость гидратированного диоксида циркония при параметрах первого контура АЭС. Для исследования использовали образцы гидратированного диоксида циркония с остаточным содержанием хлора 0,022 мг/г. Гидротермальную обработку ГДЦ проводили в течение 2000 ч путем непрерывной фильтрации дистиллированной воды через материал с линейной скоростью 10 м/ч, рН = 5,6–6,0 при температуре 295...305 °С и давлении 100–110 кг/см². Периодически отбирали пробы сорбента для изучения изменения его физико-химических свойств. В качестве основных физико-химических характеристик были выбраны параметры пористой структуры, ионообменные свойства, фазовый состав и механическая прочность гранул. Для определения параметров пористой структуры на некоторых образцах снимали полные изотер-

мы сорбции–десорбции паров бензола и на всех образцах – изотермы адсорбции азота.

В табл. 11 приведены параметры пористой структуры образцов ГДЦ, рассчитанные из адсорбционных данных, и значения механической прочности гранул. Исходная ГДЦ представляет собой микропереходно-пористый адсорбент. У образцов, подвергнутых гидротермальной обработке в течение разных промежутков времени, величины S_{N_2} и S_n практически совпадают, т. е. отсутствуют микропоры и объем пор представлен в основном переходными порами. С увеличением времени гидротермальной обработки от 50 до 2000 ч наблюдаются возрастание размеров пор и уменьшение удельной поверхности ГДЦ. Незначительное уменьшение V_s с увеличением времени обработки в рассматриваемом интервале, по-видимому, связано с увеличением наиболее крупных переходных пор до размеров макропор, величины которых находятся за пределами применимости адсорбционного метода.

Наиболее существенные изменения в пористой структуре ГДЦ происходят за первые 50 часов гидротермальной обработки. Если объем пор у исходной ГДЦ на 50% состоит из микропор (V_{mn}), то образец 2 (см. табл. 11) является переходно-пористым сорбентом, в котором практически отсутствуют микропоры. Одновременно с таким перераспределени-

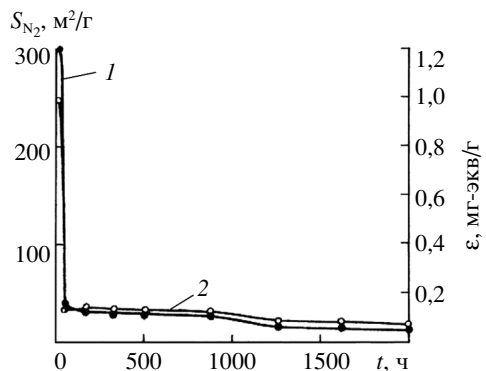


Рис. 32. Изменение удельной поверхности (1) и ионообменной способности по натрию (2) ГДЦ в зависимости от продолжительности гидротермальной обработки при 300 °С

ем пор размеры переходных пор увеличиваются почти в 5 раз и удельная поверхность

сокращается в 8 раз. Симбатно с изменением удельной поверхности в зависимости от времени гидротермальной обработки меняется ионообменная способность ГДЦ (рис. 32). Максимальное уменьшение сорбции Na^+ наблюдается за первые 50 часов обработки, что соответствует резкому сокращению поверхности материала за это время.

На рис. 31 представлены шрихрентгенограммы образцов гидратированного диоксида циркония. Исходная ГДЦ является рентгеноаморфной. У образца ГДЦ после 50 ч гидротермальной обработки на рентгенограмме наблюдаются линии метастабильной тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 . Таким образом, при гидротермальной обработке при параметрах первого контура АЭС в течение небольшого промежутка времени происходит кристаллизация гидратированного диоксида циркония. Причем с увеличением времени испытаний метастабильная тетрагональная фаза, образуемая на первоначальном этапе фазовых превращений, полностью переходит в стабильную моноклинную. Сопоставление рентгенографических данных с данными табл. 11 показывает, что изменения в пористой структуре связаны с фазовыми превращениями. Наибольшие изменения отмечены за первые 50 часов гидротермальных испытаний, что соответствует превращению рентгеноаморфной модификации ГДЦ в кристаллическую структуру. При дальнейшем увеличении времени обработки происходит переход метастабильной тетрагональной фазы в моноклинную и возрастают размеры кристаллических частиц и пор.

Наряду с фазовыми превращениями и изменениями в пористой структуре ГДЦ при гидротермальной обработке имеет место значительное изменение механической проч-

ности гранул (см. табл. 11). За первые 50 часов обработки механическая прочность ГДЦ уменьшилась почти в 10 раз, а далее с увеличением времени изменилась незначительно.

Исследования показали, что гидратированный диоксид циркония, синтезированный гелевым методом, обладает низкой гидротермальной устойчивостью в воде при параметрах первого контура АЭС.

2.5. О СВЯЗИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ С ОСОБЕННОСТЯМИ ИХ СТРОЕНИЯ

При нагревании гидратированных оксидов на воздухе и в гидротермальных условиях наблюдаются разнообразные химические и физические процессы, приводящие к существенным изменениям их физико-химических свойств. Большинство исследователей, рассматривая данные процессы, исходят из глобулярной модели их строения. Согласно ей [163, 176, 248], дисперсное тело представляет собой трехмерную сетку связанных между собой первичных частиц. Последние считаются непористыми и имеют форму, близкую к шарообразной. Такая модель с успехом была применена для объяснения особенностей поведения силикагеля при термообработке [248–252]. Первичная частица силикагеля является аморфной и построена из кремний-кислородных тетраэдров, связанных произвольным образом друг с другом по вершинам. Поверхностные атомы кислорода повышают координацию до двух, присоединяя протон. До 600 °С идет дегидратация поверхности силикагеля без заметного изменения удельной поверхности. Сокращение удельной поверхности обнаруживается при 600...700 °С. Заметное спекание силикагеля (его усадка), сопровождающаяся уменьшением объема пор и удельной поверхности, отмечается при 790...900 °С. Температура начала спекания зависит от способа получения силикагеля. Спекание силикагеля рассматривается [250, 251] как диффузионно-вязкое течение стеклообразной массы геля, на заключительных стадиях которого происходит кристаллизация, приводящая к растрескиванию глобул и образованию ультра- и микропор.

Обращает на себя внимание различие в поведении силикагеля и гидратированных оксидов титана, циркония и олова в области низких температур. При термической обработ-

ке гидратированных оксидов в области 200...400 °С наблюдается переход рентгеноаморфной структуры в кристаллическую, сопровождаемый существенными изменениями параметров пористой структуры. Таким образом, принцип неизменности структуры первичных частиц, принятый в глобулярной модели, который выполняется при термообработке силикагеля до 1000 °С, для указанных гидратированных оксидов титана, циркония и олова нарушается.

По классификации Глемзера [253], гидратированные оксиды титана, циркония и олова относятся к четвертой группе акваоксидов, т. е. соединений оксид–вода. Эти вещества не имеют определенных кристаллогидратов. Кривые обезвоживания носят плавный характер, на них не обнаруживается четких перегибов, которые можно было бы приписать определенному типу связи оксид–вода. Ранее отмечалось, что в литературе имеется две точки зрения на химическую природу первичных частиц ксерогелей. Одни исследователи считают, что эти соединения представляют собой высокодисперсные гидратированные окислы $\text{MeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, в которых вода находится не в стехиометрическом количестве, и связь воды с оксидом носит поверхностный характер. По мнению других, указанные соединения являются полимеризованными оксигидроксидами переменного состава $\text{MeO}_b(\text{OH})_{4-b} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Под OH–группами в оксигидроксидах понимаются не только концевые (поверхностные) гидроксильные группы, а прежде всего гидроксильные группы, входящие в структуру первичных частиц и определяющие наряду с оксосвязями наличие диоловых связей. Накоплено достаточное количество данных [68–74], говорящих о том, что соотношение OH/Me для ГДЦ, полученного сушкой при температуре не выше 100 °С, близко к двум. Оксигидраты титана и олова можно считать оксигидроксидами, в которых b будет иметь большее значение, чем для гидроксида циркония [74]. Невозможно представить гидратированный с поверхности оксид даже с большой удельной поверхностью, который обладал бы таким значительным отношением OH/Me. Следовательно, OH–группы входят в структуру первичных частиц и химический состав их в процессе нагревания изменяется. Если учесть, что химический состав существенным образом зависит от способов получения, то становится понятным зависимость термического поведения ок-

сигидрата от условий получения, а также несовпадение данных разных авторов по их термическому поведению. Из рассмотренного следует, что различие термического поведения силикагеля и оксигидратов титана, циркония и олова обусловлено изменением химического и фазового состава гидратированных оксидов при нагревании.

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из глобулярного пористого тела (α), находящегося в контакте с газообразной фазой (β). Первичные частицы будем считать непористыми. По методу Гиббса изменение термодинамического потенциала такой двухфазной системы складывается из изменений химической составляющей свободной энергии высокодисперсной и газообразной фаз ($\partial G_{\text{хим}}$) и поверхностной составляющей (∂G_S):

$$\partial G = \partial G_S + \partial G_{\text{хим}}. \quad (17)$$

Без учета адсорбционных явлений уравнение (17) примет вид

$$\partial G = \sigma \partial S + \sum_{(\alpha)(\beta)} \mu_i \partial m_i, \quad (18)$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия, эрг/см²; S – поверхность, м²/г; μ_i – химический потенциал, Дж/моль; m_i – масса i -го компонента, моль. При таком написании выражения (18) предполагается, что первичные частицы изотропны и свободная поверхностная энергия не зависит от кривизны поверхности разрыва. Равномерное распределение компонентов в первичной частице и протекание оксидационных процессов возможны для истинных аморфных гидроксидов. Поэтому истинные аморфные гидроксиды, изменение свободной энергии которых при старении описывается формулой (18), представляют крайнюю модель гидратированного оксида.

Другой крайней моделью можно считать дисперсное тело с кристаллической структурой первичных частиц, имеющих дефектную структуру. Поскольку оксидационные процессы в такой структуре завершены, изменение свободной энергии при старении такого тела может быть описано выражением

$$\partial G = \sum \sigma_i \partial S_i + \partial G_{\text{физ}}, \quad (19)$$

где $G_{\text{физ}}$ – физическая составляющая энергии системы, характеризующая часть свободной энергии дисперсного тела, обусловленная дефектностью структуры первичных частиц, механическими напряжениями и другими причинами. Физическая составляющая энергии может быть выражена через обобщение силы (P_n) и обобщенные координаты (q_n) [254]:

$$\partial G = \sum \sigma_i \partial S_i + \sum P_n q_n. \quad (20)$$

Третья модель гидратированного оксида соответствует неоднородному расположению элементов в структуре первичных частиц. В последней имеются кристаллические участки и участки аморфной структуры, в которых возможно протекание оксидационных процессов. О сложном характере строения гидроксида циркония указывается в работах [69, 97, 98]. На основании электронографических и ИК-спектрографических данных авторы [97] пришли к выводу, что глобулы состоят из зародышей ZrO_2 в форме пластинок и отдельных плоскостей, связанных аморфной структурой гидроксида. Изменение свободной энергии гидратированного оксида при старении, отвечающего третьей модели, можно выразить уравнением

$$\partial G = \sum \sigma_i \partial S_i + \sum \mu_i \partial m_i + \sum P_n q_n. \quad (21)$$

Третий член выражения (21) характеризует также изменение свободной энергии, связанное с неоднородностью расположения элементов структуры. Меняя условия синтеза, можно получить гидратированные оксиды, отвечающие одной из трех рассмотренных моделей. Однако для металлов четвертой группы периодической системы в степени окисления 4^+ истинные гидроксиды являются неустойчивыми и подвергаются старению уже в маточном растворе. Фактически исследователи имеют дело с препарированными гидратированными оксидами, строение которых соответствует второй или третьей модели. Ксерогель диоксида циркония, полученный традиционным гелевым методом и в котором протекают оксидационные процессы, можно отнести к третьей модели гидратированных оксидов.

Согласно теории термодинамических потенциалов в системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, при которых убыль термодинамического потенциа-

ла при постоянных значениях температуры и давления, положительна:

$$\partial G < 0. \quad (22)$$

Из выражений (18)–(21) следует, что при общей убыли термодинамического потенциала системы при старении отдельные ее составляющие могут возрастать. В частности, возможны процессы, связанные с увеличением свободной поверхностной энергии, обусловленным дроблением (диспергированием, распадом) глобул. При этом повышение свободной поверхностной энергии компенсируется убылью химической и физической составляющих свободной энергии системы. Диспергирование глобул гидратированного диоксида титана имеет место при гидротермальной обработке (см. рис. 20, табл. 7). Увеличение удельной поверхности при термической и гидротермальной обработке обнаружено в самых разнообразных оксигидратах [94, 101, 148, 150, 151, 200, 230, 231, 255, 256]. Диспергирование характерно для дисперсных тел, обладающих значительным запасом химической и физической составляющих свободной энергии.

Из рассмотренного следует, что термическое поведение гидратированного оксида существенным образом зависит от способов получения. Несмотря на то что формально брутто-состав гидратированных оксидов $MeO_2 \cdot xH_2O$ может быть одинаковым, полученные разными способами они могут различаться химическим составом, структурой и запасом свободной энергии. Отсюда наблюдаются разные термическое поведение и кинетика старения этих материалов. Подтверждением сказанному служит рис. 33, где представлены данные разных авторов по изменению объема пор ГДО в зависимости от температуры. Для соединения, полученного по методике, описанной в подразделе 2.2, обнаруживается незначительное увеличение V_s с повышением температуры. Для гидратированного диоксида олова, синтезированного авто-

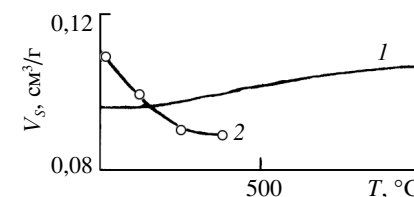


Рис. 33. Изменение объема пор ГДО в зависимости от температуры обработки:

1 – данные табл. 5; 2 – данные работы [151]

рами [151], наблюдается обратная зависимость. Уменьшение V_s в области невысоких температур обусловлено оксидационными процессами. Следовательно, по методике [151] получается ГДО с большим запасом химической составляющей свободной энергии.

2.6. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДАХ

При старении гидроксидов двух- и трехвалентных металлов (Mg, Ca, Ni, Cu, Co, Cr, Fe и т. д.) в водном растворе автор работ [257, 258] отмечает следующие четыре механизма старения:

1) упорядочение структуры гидроксидов (переход из рентгеноаморфного состояния в кристаллическое), которое заключается в собирании отдельных молекул гидроксидов в неупорядоченные группы (аморфное состояние) и переходе этих групп в упорядоченное состояние;

2) собирательная рекристаллизация (укрупнение частиц), протекающая за счет растворения мелких и увеличения размеров более крупных частиц;

3) дегидратация – превращение гидроксида в соответствующий оксид;

4) гидратация – возрастание числа гидроксильных групп.

Ксерогели титана, циркония и олова не являются истинными гидроксидами, имеют сложное строение и обладают большим запасом свободной энергии. При нагревании ксерогелей, если пользоваться терминологией автора [257, 258], протекают дегидратация и «собирательная рекристаллизация» (укрупнение кристаллических частиц). При этом под термином «дегидратация» следует понимать удаление воды при оксидационных химических процессах, дегидроксилирование поверхности, удаление воды, связанной разными видами связи с поверхностью. Экспериментальные данные показывают, что изменение параметров пористой структуры при термической и гидротермальной обработке указанных материалов, обусловлено увеличением размеров первичных частиц. Наиболее существенные изменения параметров пористой структуры соответствуют переходу из аморфного состояния в кристаллическое.

Твердая фаза подвижна. Даже при сравнительно низких температурах 100...400 °С наблюдается интенсивный перенос твердой фазы в системах, приводящий к возрастанию размеров первичных частиц и существенным изменениям параметров пористой структуры. Весьма важно в этой связи рассмотреть механизм переноса массы вещества в системе при низких температурах, определяющих кинетику процесса. В литературе по рассматриваемому вопросу имеются разные точки зрения.

Термообработка гидратированного диоксида циркония в области 100...400 °С приводит к уменьшению (см. табл. 9) удельной поверхности и объема пор. Уменьшение объема пор, уплотнение системы (усадка) являются внешним, характерным признаком спекания дисперсных тел [216, 259]. Аналогия в изменении V_s и S при старении некоторых гидратированных оксидов в области низких температур и дисперсных пористых тел при высокотемпературном спекании позволила авторам [101, 148–151, 200, 246] назвать процессы в гидратированных оксидах при низких температурах низкотемпературным медленным спеканием.

Сокращение поверхности и объема пор гидратированных оксидов в области низких температур авторы [149, 150, 200] объясняют диффузионной теорией спекания (объемной и поверхностной диффузией ионов). В основу данной теории положены представления о самодиффузии атомов или диффузии вакансий [216, 259, 260]. Концентрация вакансий зависит от величины «лапласовского» давления, кривизны поверхности [259]. В рамках решения чисто диффузионной задачи направленный поток вакансий (атомов или ионов в противоположном направлении) возникает при наличии градиента концентрации вакансий в разных частях системы. С термодинамической точки зрения движущей силой процесса является тенденция системы к уменьшению свободной поверхностной энергии. Следует отметить, что в диффузионной теории спекания особо подчеркивается [216, 259, 269], что развитые представления относятся к области высоких температур, когда диффузионная подвижность атомов достаточна велика. Температура, при которой наблюдается заметное спекание, называется таммановской температурой и меняется для разных веществ, охватывая диапазон $0,37-0,52 T_m$ (T_m – температура плавления данного вещества) [94]. Для гидратированного диоксида ти-

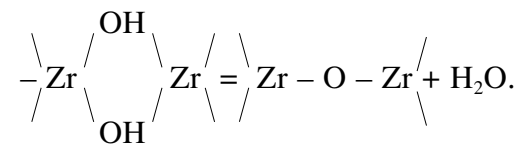
тана эта температура равна 600 °С, что составляет 0,42 T_m рутила. Спекание глобул силикагеля, сопровождаемое уменьшением V_s , обнаруживается, по данным одних авторов [252], при температурах выше 790 °С, другим, – при 800...900 °С [250, 251]. Начало спекания силикагеля зависит от способа его получения. Для гидратированного диоксида олова заметного спекания не обнаружено вплоть до 900 °С (см. табл. 5). Спекание диоксида циркония, устанавливаемое по изменению объемного веса, наблюдается [261] при температурах выше 1200 °С.

Для рассматриваемых гидратированных оксидов при термообработке на воздухе наиболее существенные изменения параметров пористой структуры наблюдаются в области температур 100...400 °С, что составляет, например, для диоксида циркония 0,05–0,20 T_m , т. е. при температурах, не достаточных для протекания самодиффузии в оксидах с заметной скоростью. При исследовании самодиффузии в оксидах следует учитывать сложный характер их строения: с одной стороны, ионный – отрицательные ионы кислорода и положительные иона металла, с другой стороны – наличие ковалентной связи Me–O. В работе [262] указывается, что для оксидных систем при наличии направленных связей перенос массы вещества в области высокотемпературного спекания осуществляется преимущественно по механизму поверхностной диффузии. Следует отметить, что многие экспериментальные данные нельзя объяснить с позиций спекания, например термическую стабильность силикагеля в области 100...600 °С; уменьшение механической прочности (разупрочнение) гидратированных оксидов при термической и, особенно, гидротермальной обработке, хотя первой стадией спекания является припекание [216], т. е. увеличение контакта между первичными частицами, высокие скорости изменения параметров пористой структуры, особенно, поверхности в области низких температур и т. д.

Из рассмотренного следует, что механизмы высокотемпературного спекания не могут играть существенной роли в изменении параметров пористой структуры гидратированных оксидов в области низких температур. К аналогичному выводу пришли авторы работ [201] при изучении поверхности и структуры пор оксида олова.

Можно предположить, что миграция вещества в гидратированных оксидах при низких температурах происходит

в виде частиц, содержащих ион металла и связанные с ним гидроксильные группы и молекулы воды в соответствии с его координационным числом; полимеров, включающих несколько частиц, объединенных оловыми или оксосвязями; а также кристаллических частиц малого размера. Условно эти частицы можно назвать «металл-кислородные группировки». Естественно, что в зависимости от исходного строения гидратированного оксида и разных термических превращений перенос массы вещества будет осуществляться преимущественно определенным видом группировок, которые для разных металлов будут разными в соответствии с их координационным числом и типом связи. Источник образования металл-кислородных группировок – разрушение первичных частиц под действием механических напряжений. Разрушающими напряжениями являются остаточные механические напряжения в гранулах ксерогеля после сушки гель-сфер; напряжения, возникающие вследствие оксоляционных химических процессов и фазовых превращений; локальные напряжения от макродефектов (микропор, трещин и т. д.); поверхностные и термически активируемые напряжения. Этим объясняется высокая подвижность твердой массы вещества в области низких температур. Особенно следует отметить оксоляционные химические процессы, которые сопровождаются локальным изменением структуры и формированием кристаллических частиц малого размера. Данные процессы характерны для гидратированного диоксида циркония. Под оксоляционными химическими процессами понимается превращение диоловых связей в оксосвязь [68, 70, 71, 74]:



В результате наблюдается дезагрегация первичных частиц с возникновением малых кристаллических частиц, которые агрегируются под действием механических напряжений в частицы большего размера с кристаллической структурой оксида. С термодинамической точки зрения, согласно уравнениям (20) и (21), разрушение (диспергирование) первич-

ных частиц обусловлено уменьшением химической и физической составляющих свободной энергии системы.

Перенос массы вещества в виде частично или полностью кристаллических металл-кислородных группировок и их агрегация в частицы большего размера при термической и гидротермальной обработке гидратированного оксида был назван авторами [152, 205, 215, 222, 245, 265] «кристаллизационной» агрегацией. При этом частицы могут иметь характерную для данного соединения форму, например для ГДЦ это тонкие плоские пластинки [97, 98]. С термодинамической точки зрения «кристаллизационная» агрегация обусловлена уменьшением свободной поверхностной энергии. Существенно увеличивается подвижность твердой фазы при наличии остаточных механических напряжений в материалах. Пористая структура гидратированных оксидов формируется на стадии сушки гель-сфер под действием капиллярных сжимающих сил. Величина этих сил может быть оценена из выражения

$$P = \frac{2\sigma}{R}, \quad (23)$$

где σ – поверхностное натяжение воды, равное 73 эрг/см²; R – радиус кривизны поверхности раздела, равный радиусу пор, Å.

При сушке образуются ксерогели, имеющие радиусы пор, равные 10 Å. В соответствии с уравнением (23) ксерогели подвергаются сжатию силой около 1500 кг/см². Естественно, что после завершения сушки в материалах остаются значительные механические напряжения, которые оказывают влияние на свойства гидратированных оксидов, особенно в начальный период гидротермальной обработки. К описанным напряжениям добавляются напряжения, возникающие вследствие оксидационных химических и фазовых превращений. В работах [263, 264] предложен механизм кристаллизации труднорастворимых гидроксидов в водных растворах, названный «ориентированным наращиванием». Согласно ему, возникновение и рост вторичных кристаллов происходят за счет прирастания по определенным кристаллографическим плоскостям к центрам кристаллизации зародышей, представляющих собой первичные частицы определенного размера. Фактически подразумевается, что перенос массы вещества при кристаллизации гид-

роксидов осуществляется в виде частиц определенного размера и кристалличности. В работах [94, 199] уменьшение удельной поверхности гидратированных оксидов титана и олова при нагревании авторы объясняют связыванием поверхностей смежных кристаллитов при их движении друг относительно друга без изменения формы и размеров. «Кристаллизационная» агрегация характерна для термического старения гидратированных оксидов, обладающих значительной химической составляющей свободной энергии, механическими напряжениями и дефектами в структуре и кристаллическими частицами малого размера, т. е. имеющих значительный запас свободной энергии. «Кристаллизационной» агрегацией объясняется высокая скорость изменения параметров пористой структуры гидратированного оксида в области низких температур.

В гидротермальных условиях по сравнению с термообработкой на воздухе старение гидратированных оксидов ускоряется. Для труднорастворимых гидратированных оксидов ускоряющее влияние жидкой фазы связано преимущественно с уменьшением механической прочности первичных частиц вследствие расклинивающего действия адсорбционной пленки (эффекта Ребиндера). Снижение механической прочности приводит к тому, что при меньших напряжениях происходит дезагрегация (разрушение контактов и дробление) первичных частиц. Появление в системе кристаллических частиц малого размера усиливает роль «кристаллизационной» агрегации и «переконденсации». Таким образом, в гидротермальных условиях перенос массы вещества осуществляется по механизмам «кристаллизационной» агрегации, поверхностной диффузии металл-кислородных группировок и «переконденсации».