

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ**

Золь-гель метод синтеза ТНС может быть использован для получения композиционных сорбентов на основе оксидов разной химической природы. Наибольший интерес представляют композиционные сорбенты на основе оксидов титана и олова, способные образовывать твердые растворы [373, 374]. Композиционные сорбенты синтезировали электролизом заранее смешанных растворов $TiCl_4$ и $SnCl_4$ и последующим гелированием полученного золя. В главе 6 показано, что при электролизе смешанного раствора состава 60 мол.% $SnCl_4$ и 40 мол.% $TiCl_4$ формируется золь, коллоидные частицы которого имеют структуру кристаллического оксидного твердого раствора $Sn_xTi_{(1-x)}O_2$ со структурой рутила. Поэтому из указанного золя предполагалось создать сорбент с высокой гидротермальной устойчивостью.

Для выбора оптимального состава композиционного сорбента были изготовлены образцы при разном соотношении оксидов титана и олова. Электролиз проводили в трехкамерном электролизере при 25...40 °С. Повышение температуры электролиза приводило к выпадению осадка диоксида титана из растворов, обогащенных титаном. Полученные золи с атомным отношением Cl/Me 0,3–0,6 диспергировали в раствор аммиака, отмывали гель-сферы и сушили при 150 °С. Полученные сорбенты представляли собой гранулы, близкие к сферическим, диаметром 0,6–1,5 мм. Содержание хлоридов в образцах после отмывки не превышало 0,05 мг/г.

Структуру образцов оценивали по изотермам адсорбции–десорбции паров бензола, низкотемпературной адсорбции паров азота и данным рентгеноструктурных исследований. В табл. 41 приведены параметры пористой структуры композиционных сорбентов SnO_2 – TiO_2 с разным со-

Таблица 41

Параметры пористой структуры композиционных сорбентов на основе $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

Номер образца	Содержание TiO_2 , мол. %	S_{N_2}	S_p	V_s	V_p	V_{mp}	$R_{фр}$, нм
		м ² /г		см ³ /г			
1	5	162	–	0,07	–	0,07	–
2	20	199	–	0,11	–	0,11	–
3	40	207	43	0,14	0,04	0,10	13
4	60	221	–	0,20	–	–	15
5	80	217	87	0,17	0,16	0,01	18

держанием компонентов. Все образцы обладали развитой удельной поверхностью и значительной механической прочностью, равной 300–400 кг/см². Наблюдалась зависимость параметров пористой структуры образцов от их состава. Образцы с содержанием 5–20 мол. % TiO_2 являются микропористыми (как и чистый диоксид олова); образцы, содержащие более 40 мол. % TiO_2 , – микропереходно-пористыми. С повышением концентрации TiO_2 в образцах увеличивается удельная поверхность и общий объем пор.

По данным рентгеноструктурного анализа, образцы с содержанием олова менее 20 мол. % состояли из смеси двух фаз: анатаза и тетрагональной кристаллической фазы с решеткой типа рутила. На рис. 97 представлена кривая содержания рутильной фазы в сорбенте в зависимости от концентрации диоксида олова в растворе. Доля рутильной фазы в объеме образца зависит от количества введенного при электролизе хлорида олова. При концентрации SnO_2 в интервале 6–12 мол. % наблюдается весьма слабая зависимость концентрации рутильной фазы от содержания SnO_2 .

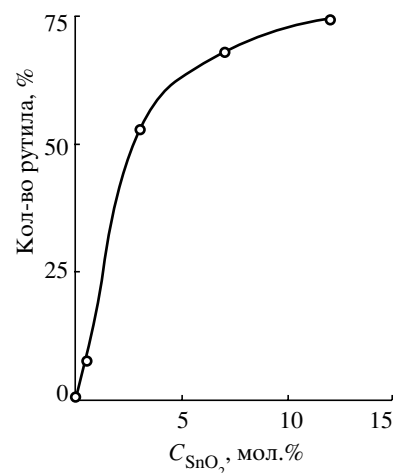


Рис. 97. Зависимость количества рутильной фазы в системе $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ от содержания диоксида олова

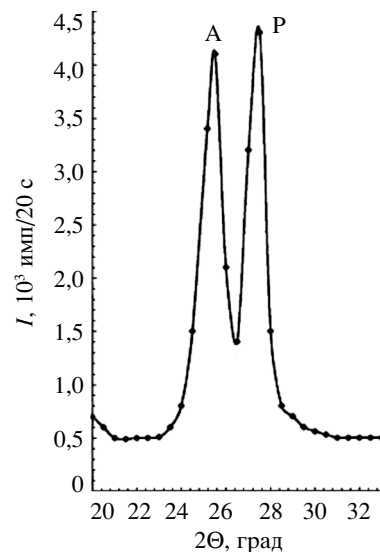


Рис. 98. Участок рентгенограммы образца состава $(\text{TiO}_2)_{0,95}\text{-(SnO}_2)_{0,05}$

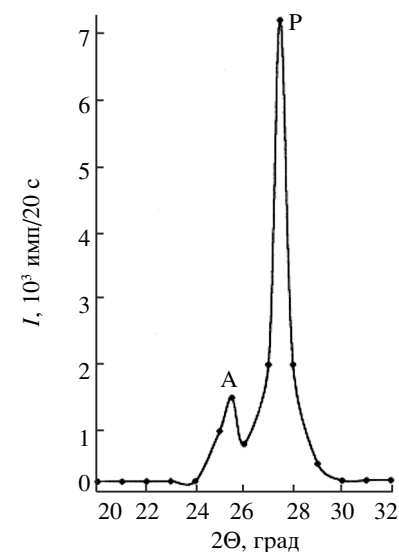


Рис. 99. Участок рентгенограммы образца состава $(\text{TiO}_2)_{0,85}\text{-(SnO}_2)_{0,15}$

На рис. 98 и 99 представлены участки рентгенограмм образцов с содержанием диоксида олова 5 и 15 мол. %. Сорбенты с содержанием диоксида олова 20 мол. % и более представляют собой твердый раствор замещения с тетрагональной кристаллической решеткой типа рутила, параметры решетки матрицы $a = 4,69 \pm 0,01$; $c = 3,13 \pm 0,01$ Å.

Ранее при синтезе материалов на основе гидратированного диоксида титана получали микропереходно-пористые образцы с кристаллической структурой анатаза, т.е. низкотемпературной фазой TiO_2 . В этой работе получен оксидный твердый раствор на основе TiO_2 с высокотемпературной структурой рутила при низких температурах. В статье [154] показано, что при длительной обработке анатазной TiO_2 в гидротермальных условиях при 350 °С наблюдается полиаморфное превращение анатаза в рутил, сопровождаемое изменением физико-химических свойств материала. Данные показывают, что устойчивой формой существования кристаллической TiO_2 в воде высоких параметров является рутильная модификация. Поэтому композиционный сорбент на основе TiO_2 с кристаллической структурой рутила отвечает требованиям гидротермальной устойчивости.

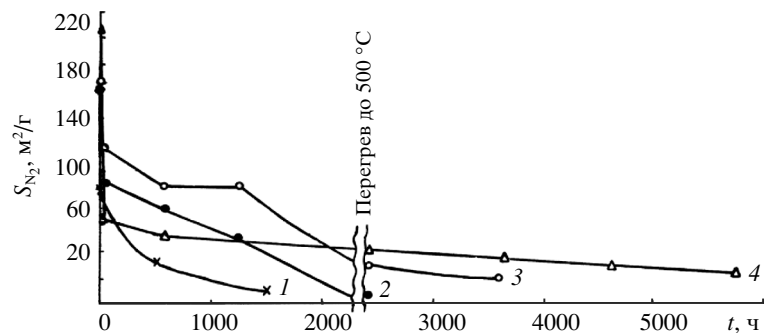


Рис. 100. Зависимость изменения удельной поверхности от времени гидротермальной обработки образцов с разным соотношением TiO_2 - SnO_2 : 1 – ГДО; 2 – содержание TiO_2 5 моль.%, 3 – 20, 4 – 40 моль.%

На рис. 100 представлены кривые изменения удельной поверхности образцов с разным содержанием TiO_2 в зависимости от времени гидротермальной обработки при 350 °C. Температура отжига всех образцов 150 °C. Микропористый материал с небольшим содержанием TiO_2 имеет незначительную гидротермальную устойчивость, практически сопоставимую с таковой ГДО. Низкая гидротермальная устойчивость микропористого образца обусловлена значительными остаточными механическими напряжениями. Анализ полученных данных показал целесообразность дальнейшего изучения сорбентов состава 20–60 мол.% SnO_2 и 80–40 мол.% TiO_2 . Сорбенты являются микропереходнопористыми, имеют достаточно высокие механическую прочность и гидротермальную устойчивость при 350 °C.

Для исследования термического поведения композиционных материалов были выбраны образцы состава $(\text{SnO}_2)_{0,6}(\text{TiO}_2)_{0,4}$ и $(\text{SnO}_2)_{0,2}(\text{TiO}_2)_{0,8}$ [401]. Параметры пористой структуры композиционных образцов, обработанных при разных температурах, приведены в табл. 42. Термообработку осуществляли на воздухе до постоянного размера гранул в интервале температур 150...700 °C ступенчатым методом. Уменьшение линейных размеров гранул для обоих образцов в указанном интервале температур не превышало 6% по отношению к исходному размеру гранул, причем до 90% уменьшения отмечается до 400 °C. В качестве примера на рис. 101 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах состава $(\text{SnO}_2)_{0,6}(\text{TiO}_2)_{0,4}$ при разных температурах отжига.

Параметры пористой структуры образцов

Химический состав	$T, ^\circ\text{C}$	S_{N_2}	S_{II}	V_S	V_{II}	$V_{\text{мп}}$	$R_{\text{эф}}, \text{Å}$	$P_{\text{мр}}, \text{кгс/см}^2$
		м ² /г		см ³ /г				
$(\text{SnO}_2)_{0,6}(\text{TiO}_2)_{0,4}$	150	205	46	0,14	0,04	0,10	13	–
	200	195	58	0,14	0,05	0,09	13	–
	300	146	93	0,15	0,10	0,05	16	–
	350	111	98	0,15	0,12	0,03	20	–
	400	76	76	0,15	0,15	–	27	–
	500	44	44	0,15	0,15	–	58	–
	600	30	30	0,15	0,15	–	114	–
	700	23	23	0,15	0,15	–	162	–
$(\text{SnO}_2)_{0,2}(\text{TiO}_2)_{0,8}$	150	217	87	0,17	0,160	0,010	18	360
	200	168	94	0,17	0,163	0,007	18	260
	300	118	112	0,17	0,167	0,003	20	230
	400	96	96	0,18	0,180	–	26	200
	500	51	51	0,20	0,200	–	65	180
	600	32	32	0,20	0,200	–	127	130
	700	28	28	0,20	0,200	–	130	130

Согласно данным табл. 42, с повышением температуры термообработки происходят уменьшение удельной поверхности, увеличение эффективного размера пор, перераспределение микропористой структуры в переходную пористую при практически неизменном объеме пор, т. е. наблюдается картина, как при термообработке индивидуальных систем SnO_2 и TiO_2 . По данным рентгеноструктурного анализа оба образца во всем диапазоне температур представляют собой твердый раствор замещения с тетрагональной кристаллической решеткой типа рутила. Изменения элементарной ячейки при увеличении температуры прокали в области температур 150...900 °C не обнаружены.

На рис. 102 представлены спектры КР сорбента состава $(\text{SnO}_2)_{0,6}(\text{TiO}_2)_{0,4}$ при разных температурах отжига. В спектре КР исходного образца на большом фоне рассеянного света наблюдаются линии 610, 570, 452 и 257 см⁻¹. Сравнение рассматриваемого спектра с таковыми гидратированных диоксидов олова [366] и титана рутильной модификации [375] показывает, что число и положение линий КР (за исключением линии при 570 см⁻¹) соответствуют решетке

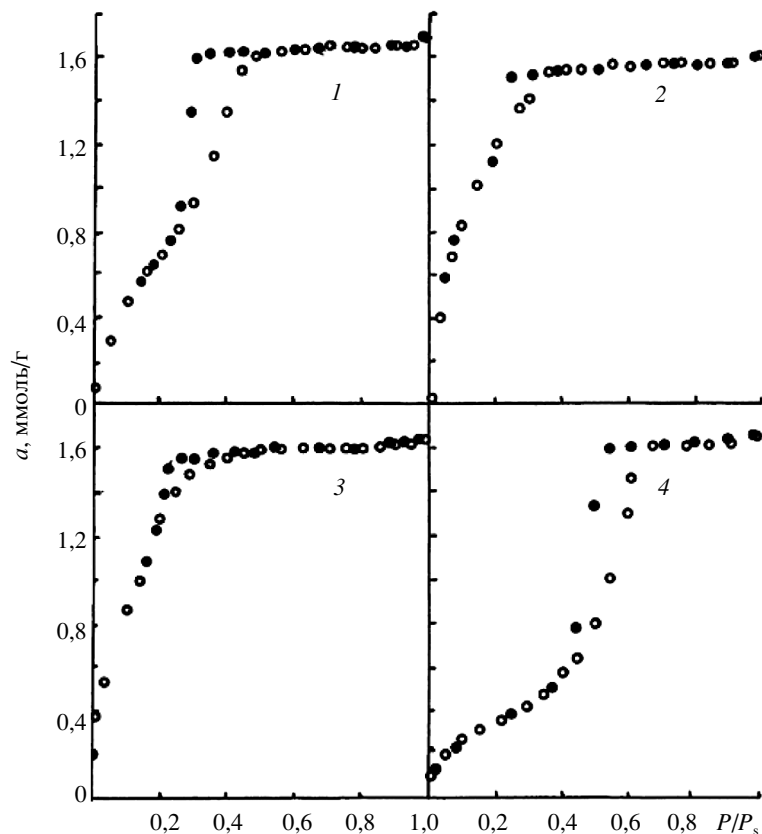
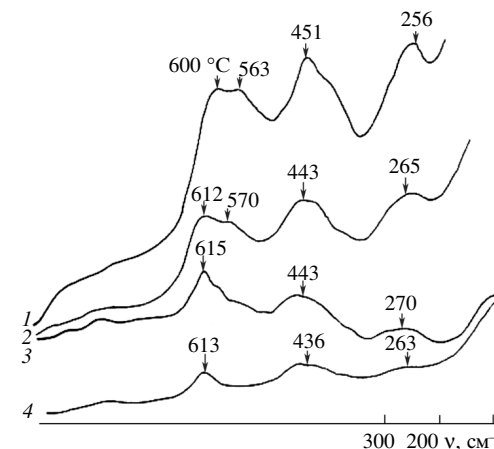


Рис. 101. Изотермы адсорбции-десорбции паров бензола на образцах состава $(\text{SnO}_2)_{0,6}(\text{TiO}_2)_{0,4}$, отожженных при разных температурах, °С: 1 – 150, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 400

типа рутила, которой обладают как SnO_2 , так и TiO_2 . При этом частоты 610, 452, 257 см^{-1} занимают промежуточное положение между частотами SnO_2 и TiO_2 , что указывает на существование твердого раствора с одномоновым поведением [376]. Полоса 570 см^{-1} отмечается в спектре КР гидратированного диоксида олова и отнесена в работе [359] к полностью симметричному колебанию гидроксостаннатных группировок $\text{Sn}(\text{OH})_6$.

Таким образом, часть олова находится в виде гидроксостаннатных группировок, а радиально-неоднородная модель, предложенная в [366] для ГДО, по-видимому, может быть распространена и на смешанную систему SnO_2 - TiO_2 .

Рис. 102. Спектры КР образцов состава $(\text{SnO}_2)_{0,6}(\text{TiO}_2)_{0,4}$ при разной термообработке. Температура отжига, °С: 1 – 150, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 400



Отсюда ядро первичной частицы состоит из кристаллического твердого раствора SnO_2 - TiO_2 , а на поверхности находятся гидроксильные группировки. Относительно ОН-групп, связанных с атомами титана, из данных спектроскопии КР ничего сказать нельзя, поскольку в спектре КР ГДТ в рассматриваемой области частот они не проявляются. Более подробная информация о состоянии гидратированной поверхности может быть получена методами ИК-спектроскопии и ПМР. Учитывая, что ядро первичной частицы состоит из оксидного твердого раствора, можно предположить наличие неупорядоченного поверхностного слоя из твердого раствора, построенного на основе олово-титан-кислородно-гидроксильных октаэдров. При термообработке в спектре КР исчезает линия при 570 см^{-1} , уменьшается уровень рассеяния света и сужаются остальные линии спектра. Следует отметить, что исчезновение линии 570 см^{-1} , т. е. отжиг гидроксостаннатных группировок, при 300 °С сопровождается сокращением удельной поверхности аналогично ГДО. В то же время линии КР оксидных группировок резко сужаются, для линии 610 см^{-1} полуширина уменьшается со 120 до 57 см^{-1} . Механизм изменения полуширины в данном случае иной, чем у SnO_2 и TiO_2 анатазной модификации. Такие большие значения для полуширины линий исходного образца вызваны не размерными эффектами, а значительным количеством дефектов в материале [221, 359]. При термообработке сорбента фазовые превращения не происходят, но наблюдаются превращение поверхностных гидроксидных группировок в оксидные и упорядочение кристаллической решетки материала. Эти процессы в основном заканчиваются при 350 °С.

**7.1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ
НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ
TiO₂-SnO₂-ZrO₂ [402-404]**

При синтезе сорбентов двойной системы TiO₂-SnO₂ при содержании диоксида титана более 50 мол.% возникают технологические трудности, связанные с выпадением диоксида титана при электролизе. В целях повышения устойчивости двухкомпонентного золя предложено проводить электролиз в присутствии стабилизирующей добавки, в качестве которой использовали хлороксид циркония. Соль циркония вводили в анионодефицитный раствор с отношением Cl/Me < 2. Для исследования термического поведения выбраны образцы, состав которых приведен в табл. 43, подвергнутые термообработке в области температур 150...900 °С.

На рис. 103 представлены изотермы адсорбции-десорбции паров бензола на образцах сорбента состава (SnO₂)_{0,55}(TiO₂)_{0,40}(ZrO₂)_{0,05}, обработанных при разных температурах. По изотермам рассчитывали параметры пористой структуры (табл. 44). Образцы, полученные термообработкой в интервале температур 150...400 °С, являются микропереходно-пористыми. С увеличением температуры обработки эффективный размер пор увеличивается, а удельная поверхность уменьшается, но и после прокалики при 800...900 °С остается значительной. По данным рентгенографии все образцы представляют собой твердые растворы, имеющие тетрагональную элементарную ячейку типа рутила с параметрами *a* = 4,70; *c* = 3,12 Å.

В табл. 45 для сравнения приведены структурные данные образцов, полученных при термообработке сорбента с повышенным содержанием диоксида титана. Сравнивая данные табл. 44 и 45, можно отметить, что в широком интервале

Таблица 43

Удельная поверхность образцов при термообработке, м²/г

Химический состав сорбента (SnO ₂) _(1-x-y) (TiO ₂) _x (ZrO ₂) _y	T, °C								
	150	200	300	400	500	600	700	800	900
x = 0,4; y = 0,05	243	208	166	110	90	76	67	42	24
x = 0,6; y = 0,05	216	207	155	115	97	73	62	43	35
x = 0,7; y = 0,06	-	228	155	99	84	81	73	47	28

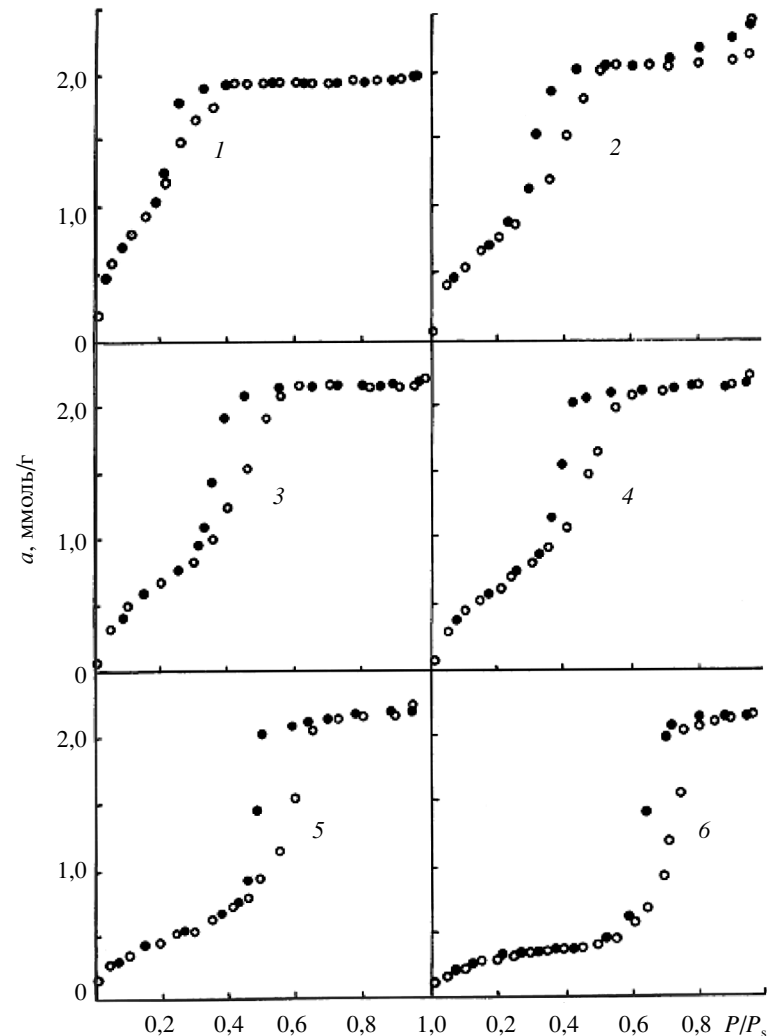


Рис. 103. Изотермы адсорбции-десорбции паров бензола на образцах состава (SnO₂)_{0,55}(TiO₂)_{0,40}(ZrO₂)_{0,05}, отожженных при разных температурах, °С:
1 - 150, 2 - 250, 3 - 300, 4 - 350, 5 - 400, 6 - 700

Таблица 44

Параметры пористой структуры образца
(SnO₂)_{0,55}(TiO₂)_{0,40}(ZrO₂)_{0,05} при термообработке

T, °C	S _{N₂}	S _n	D	d _k	V _с , см ³ /г	R _{эф} , Å
	м ² /г		Å			
150	243	115	42	46	0,17	15
200	208	120	50	44	0,18	15
250	185	137	56	48	0,19	18
300	166	140	62	56	0,19	20
350	130	–	80	–	0,19	–
400	110	110	94	–	0,19	21
500	90	110	114	72	0,19	27
600	76	–	136	–	0,19	–
700	67	67	154	86	0,19	44
800	47	–	244	108	–	–
900	24	–	428	288	–	–

* d_k – размер кристаллитов.

Таблица 45

Параметры пористой структуры сорбента
(SnO₂)_{0,35}(TiO₂)_{0,60}(ZrO₂)_{0,05} при термообработке

T, °C	150	200	250	300	350	400	500	600
S _{N₂} , м ² /г	246	207	192	155	140	113	97	73
S _n , м ² /г	121	123	130	140	119	106	95	65
R _{эф} , Å	21	22	22	23	29	30	39	77

ле изменения соотношения TiO₂–SnO₂ термическое поведение тройных систем практически одинаково. По сравнению с двойными системами TiO₂–SnO₂ образцы с добавкой диоксида циркония обладают более высокой термической устойчивостью, что существенно при использовании сорбентов в качестве катализаторов и носителей катализаторов.

При термообработке не происходят фазовые превращения, но наблюдаются отжиг поверхностных гидроксогруппировок и упорядочение кристаллической решетки материала. Эти процессы в основном заканчиваются при температуре 350 °C. Уменьшение линейных размеров гранул при термообработке в интервале 150...900 °C не превышает 3% по отношению к исходному размеру гранул.

7.2. ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ

Основные данные по гидротермальному поведению ГДО и ГДТ приведены в работах [156, 218, 377]. Отмечено, что общие закономерности изменения свойств SnO₂ и TiO₂ в гидротермальных условиях те же, что и при термообработке на воздухе, но скорость этих изменений значительно выше. Обнаружено существенное влияние температуры на пористую структуру и механическую прочность сорбентов при гидротермальной обработке. Уменьшаются механическая прочность гранул и удельная поверхность, а также увеличиваются размеры пор с перераспределением микропор в переходные поры.

Исходя из сравнений гидротермальной устойчивости чистых SnO₂ и TiO₂ для исследований был выбран образец состава (SnO₂)_{0,6}(TiO₂)_{0,4}. На рис. 104 представлены зависимости удельной поверхности образцов, отожженных при разных температурах, от времени гидротермальной обработки при 350 °C в нейтральном водном режиме. Образцы сорбента предварительно отжигали при разных температурах

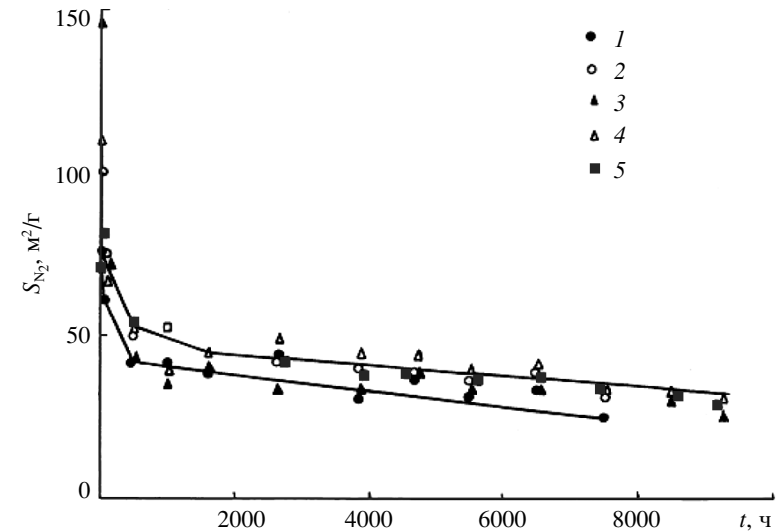


Рис. 104. Зависимость изменения удельной поверхности от времени гидротермальной обработки при 350 °C образцов состава (SnO₂)_{0,6}(TiO₂)_{0,4}: Температура отжига, °C: 1 – 150, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 350, 5 – 400

на воздухе в течение 48 ч. Кинетические кривые указывают на двухстадийный характер процессов, протекающих в гидротермальных условиях: на первой стадии в течение первых 24–50 часов для всех образцов наблюдалось резкое сокращение удельной поверхности, которое обусловлено, как показано в подразделе 6.7, релаксацией остаточных механических напряжений в материале. На второй стадии при дальнейшей гидротермальной обработке в течение 8000–9000 ч отмечается незначительное уменьшение удельной поверхности, т. е. материал переходит в метастабильное состояние. Образцы, отожженные в интервале температур 200...400 °С, имеют величину метастабильной поверхности ~50 м²/г. У образца, отожженного при 150 °С, величина метастабильной удельной поверхности несколько меньше ~40 м²/г.

Гидротермальные испытания сорбентов тройной системы проводили в статических условиях в интервале температур 100...350 °С (нейтральный водный режим) и в динамическом режиме при 300 °С (аммиачный водный режим).

На рис. 105 представлены зависимости изменения удельной поверхности сорбента состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ от времени гидротермальной обработки при 100...350 °С. Кинетические кривые указывают, как и для двойных систем, на двухстадийный характер процессов, протекающих в гидротермальных условиях. На первой стадии первые 20–50 часов обработки для всех образцов наблюдается резкое сокращение удельной поверхности, обусловленное релаксацией остаточных механических напряжений в материале и окислительными химическими процессами. На второй стадии гидротермальной обработки в течение до 4000–5000 ч незначительно уменьшается удельная поверхность, т. е. материал переходит в метастабильное состояние. Величина метастабильной поверхности уменьшается с увеличением температуры гидротермальной обработки со 116 м²/г при 150 °С до 50 м²/г при 350 °С. Это указывает на активизацию процессов при нагревании. С повышением температуры возрастает роль окислительных, химических процессов в изменении удельной поверхности и других свойств сорбента.

На рис. 106 представлены кривые зависимости изменения удельной поверхности от времени гидротермальной обработки при 350 °С (нейтральный водный режим) для об-

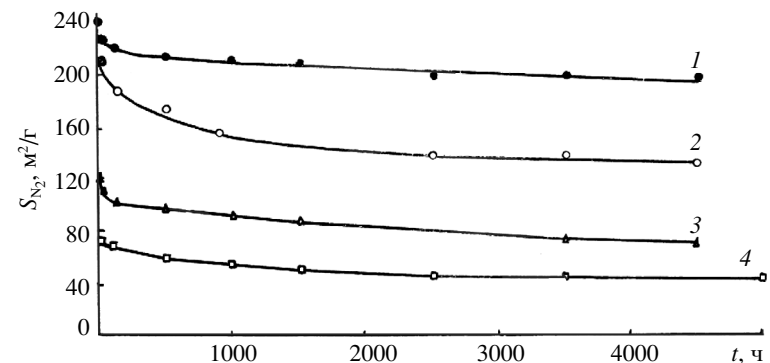


Рис. 105. Зависимость изменения удельной поверхности композиционного сорбента состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ от времени гидротермальной обработки. Температура, °С: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 350

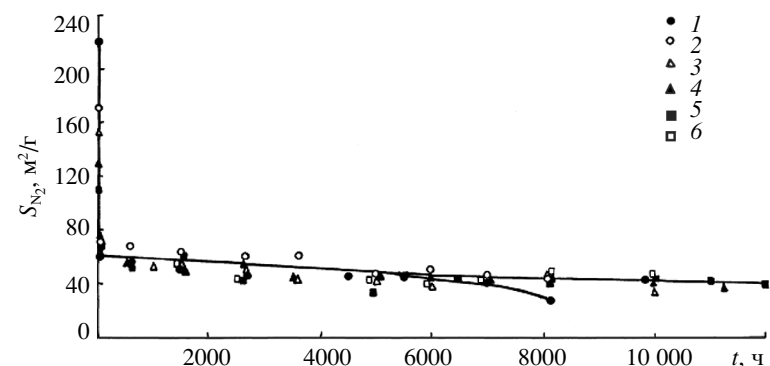


Рис. 106. Зависимость изменения удельной поверхности образцов композиционного сорбента состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ от времени гидротермальной обработки при 350 °С. Температура отжига, °С: 1 – 150, 2 – 200, 3 – 250, 4 – 300, 5 – 350, 6 – 400

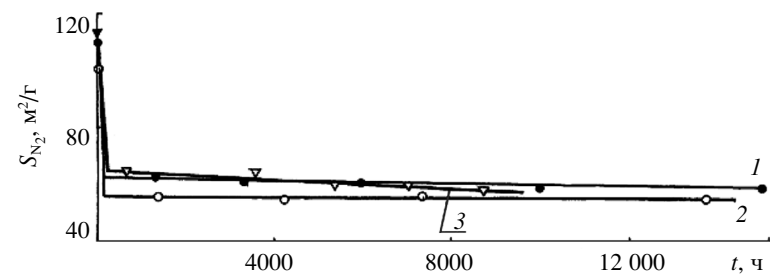


Рис. 107. Зависимость изменения удельной поверхности от времени гидротермальной обработки при 300 °С: 1 – $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$; 2 – «Термоксид-23»; 3 – $(\text{TiO}_2)_{0,60}(\text{SnO}_2)_{0,35}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$

Данные рентгеноструктурного анализа образцов состава
(SnO₂)_{0,55}(TiO₂)_{0,40}(ZrO₂)_{0,05}

Время гидротермальной обработки, ч	Параметр решетки/Å	d _k , Å
0	4,71 ₃ /3,13 ₄ *	54
1500	4,71 ₇ /3,12 ₉	101
3230	4,70 ₉ /3,12 ₆	102
6100	4,70 ₅ /3,12 ₁	105

* В числителе a, в знаменателе c.

разцов сорбента состава (SnO₂)_{0,55}(TiO₂)_{0,40}(ZrO₂)_{0,05}, предварительно отожженных при разных температурах. Кинетические кривые также указывают на двухстадийный характер процессов. Для образца, предварительно отожженного при 400 °С, первая стадия практически отсутствует. Независимо от температуры предварительного отжига все образцы имеют близкие значения метастабильной поверхности 55–60 м²/г. Все образцы, вне зависимости от температуры отжига, показывают высокую гидротермальную устойчивость, за исключением 150-градусного образца, который старится несколько быстрее, особенно после 7000 часов гидротермальной обработки. Учитывая изложенное, а также то, что первая стадия исключительно коротка (до 20–50 ч), введение предварительного отжига сорбента необходимо. Температуру отжига выбирают таким образом, чтобы удельная поверхность материала была близка к величине метастабильной поверхности.

На рис. 107 представлена зависимость изменения удельной поверхности образца состава (SnO₂)_{0,55}(TiO₂)_{0,40}(ZrO₂)_{0,05} (предварительная прокалка 350 °С, продолжительность 24 ч) в процессе динамических испытаний на стенде при 300 °С в аммиачном водном режиме (рН = 9,5) в течение 15 000 ч (кривая 1). Исходный образец имел удельную поверхность 110 м²/г. В течение первых часов обработки поверхность уменьшается до метастабильной величины 60 м²/г, которая в дальнейшем вплоть до 15 000 ч практически не изменяется. На этом же рисунке изображена зависимость (кривая 3) изменения удельной поверхности от времени обработки образца состава (TiO₂)_{0,60}(SnO₂)_{0,35}(ZrO₂)_{0,05}, предварительно отожженного при 400 °С. Испытания проводили в статических условиях при 300 °С в боратном водном растворе. Состав боратного раствора Н₃ВО₃ – 10,0 г/л; КОН – 0,2 мг/л; NH₄ОН – 35,0 г/л. По сорбционным данным существенных различий в гидротермальном поведении исследуемого образца и образца состава (SnO₂)_{0,55}(TiO₂)_{0,40}(ZrO₂)_{0,05} не обнаружено. Для сравнения здесь же (кривая 2) даны результаты испытаний в аналогичных условиях образца диоксида олова, модифицированного диоксидом циркония («Термоксид-23»). Полученные данные указывают на высокую гидротермальную устойчивость сорбентов тройной системы TiO₂–SnO₂–ZrO₂, не уступающих в устойчивости модифицированному диоксиду олова.

Данные рентгеноструктурного анализа (табл. 46) показывают, что параметры решетки твердого раствора в зависимости от времени гидротермальной обработки не изменяются, а размер микрокристаллов на первой стадии увеличивается, что коррелируется с изменением удельной поверхности (см. рис. 107), и в дальнейшем стабилизируется.

Величина метастабильной удельной поверхности и размер микрокристаллов для температуры гидротермальной обработки 300 °С составили 60 м²/г и 10 нм соответственно. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, при гидротермальной обработке происходят накопление и релаксация микроискажений, что свидетельствует о возникновении и релаксации внутренних напряжений в материале. Структурные исследования методом спектроскопии КР (рис. 108) показали, что структура твердого раствора (SnO₂)_{0,55}(TiO₂)_{0,40}(ZrO₂)_{0,05} стабильна в гидротермаль-

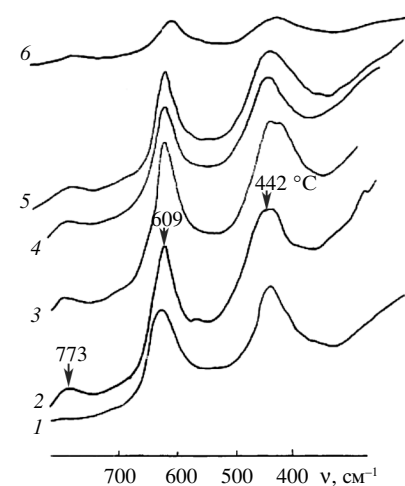


Рис. 108. Спектры КР образца сорбента состава (SnO₂)_{0,55}(TiO₂)_{0,40}(ZrO₂)_{0,05} (при 300 °С).

Время обработки, ч: 1 – исходный образец, 2 – 1500, 3 – 3230, 4 – 6100, 5 – 8000, 6 – 13760

7.3. ИОНООБМЕННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ

ных условиях. Однако спектр КР образца во время гидротермальной обработки несколько изменяется. В спектре исходного образца имеются линии, относящиеся только к твердому раствору типа замещения с решеткой рутила. Весь спектр характеризуется достаточно большим уровнем фона. При обработке в спектре появляется слабая линия при 570 см^{-1} , относящаяся к валентному колебанию связи Sn–ОН [359], что указывает на гидроксирование поверхности. В дальнейшем, вплоть до 14 000 часов обработки, спектр существенно не меняется. Полуширина линии $\nu_1 (E_g)$ твердого раствора при 610 см^{-1} также мало меняется и сохраняет значения полуширины порядка $60\text{--}70 \text{ см}^{-1}$, что превышает полуширину указанной линии у образца твердого раствора $\text{SnO}_2\text{--TiO}_2$ с температурой обработки $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Уширение, по всей вероятности, вызвано дефектностью образца. Таким образом, спектроскопические данные показывают, что в гидротермальных условиях фазовый состав и структура твердого раствора композиционного сорбента не изменяются, наблюдается восстановление гидроксильного покрова поверхности.

Длительные испытания композиционного сорбента $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ в воде при $150\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ показали его высокую гидротермальную устойчивость, которая обусловлена стабильностью материала по отношению к фазовым превращениям. Разработанный золь-гель метод уже на стадии синтеза золя обеспечивает получение коллоидных частиц со структурой твердого оксидного раствора $\text{Sn}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ типа рутила. Высокотемпературная модификация стабильна как на последующих стадиях синтеза, так и при термической и гидротермальной обработках готового продукта. Первая короткая стадия сокращения поверхности при гидротермальной обработке может быть исключена, если подвергнуть материал предварительному отжигу при оптимальной температуре. При отжиге релаксируются остаточные механические напряжения, гидроксоаннотные группировки превращаются в оксидные и удельная поверхность становится близкой к метастабильной величине.

Высокая гидротермальная устойчивость композиционных сорбентов позволяет рекомендовать их для очистки неохлажденного водного теплоносителя АЭС при температурах до $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты исследований позволяют использовать композиционные сорбенты для очистки водных теплоносителей благодаря их высокой термической и гидротермальной устойчивости. В этой связи большое значение приобретают сведения о сорбционных свойствах данных материалов. В качестве объекта исследования применяли сорбент состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ при разных термообработках. Сорбционные свойства сорбента изучались по следующим направлениям: *кислотные свойства сорбента; влияние pH и температуры на сорбционные свойства; обратимость обмена ионов на сорбенте; кинетика сорбции ионов.*

Известно, сорбционное распределение на оксигидратах осуществляется благодаря обмену разных катионных форм элемента с ионом водорода гидроксильных групп. Способность оксигидрата отщеплять протон, т. е. проявлять свойства слабой кислоты, определяется главным образом основностью центрального атома. В ряду оксигидратов олова, титана и циркония кислотность изменяется в ряду: $\text{SnO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2$ [378–380]. Для оценки кислотных свойств сорбентов были сняты кривые потенциометрического титрования растворами NaOH и CsOH. Стабилизацию ионной силы раствора ($\mu = 0,1$) осуществляли добавлением солей NaCl и CsCl соответственно. Титрование проводили методом отдельных проб в интервале значений $\text{pH} = 7\text{--}13$. Распределение сорбата между твердой фазой и раствором устанавливали радиометрическим методом с использованием изотопов ^{22}Na и ^{137}Cs . Абсолютная ошибка определения сорбируемости $\bar{\epsilon}$, найденная по результатам пяти параллельных определений при доверительной вероятности 0,95, составила $0,01 \text{ ммоль/г}$.

Полученные кривые потенциометрического титрования представлены на рис. 109. Их форма свидетельствует о значительной неоднородности функциональных групп. Выделить на кривых буферные области, соответствующие определенному типу функциональных групп, не представляется возможным, поэтому нельзя рассчитать и значения констант диссоциации. Концентрация функциональных групп довольно высока и при $\text{pH} = 7$ составляет $0,2 \text{ ммоль/г}$,

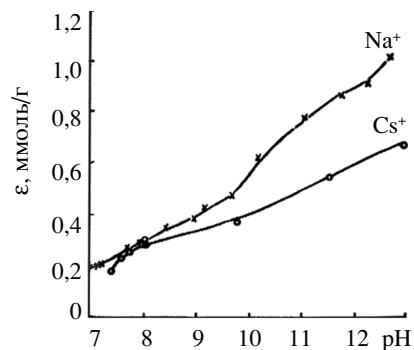


Рис. 109. Кривые титрования сорбента состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$

а при $\text{pH} = 12 - 0,9$ ммоль/г. Сопоставление кривых титрования сорбента состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ и составляющих его оксидов олова [378] и титана [379] показывает их близкое

сходство. Как и исходные оксиды олова и титана, материал проявляет большую сорбционную активность по отношению к иону натрия, чем к иону цезия, особенно существенным это различие становится в области $\text{pH} > 9$.

Температура и pH – важнейшие параметры водного теплоносителя, поэтому представляется целесообразным изучение их влияния на сорбируемость примесей. Наиболее «удобные» сорбаты – ионы щелочно-земельных элементов. Их применение позволило изучить сорбционные свойства материала в широком диапазоне pH и температур при разных состояниях сорбата (от ионного до коллоидного). Исследования проводили путем снятия изотерм сорбции–десорбции ионов [384, 385] в статических условиях из растворов, содержащих 0,1 моль/л H_3BO_3 в диапазоне $\text{pH} = 4-9$ при $25 \dots 90$ °С. Заданную концентрацию ионов водорода поддерживали введением в раствор расчетных количеств NaOH или HCl . Содержание кальция и магния в исходных и равновесных растворах определяли методом комплексометрического титрования, а бария – радиометрическим методом с использованием изотопа ^{133}Ba . Время выдержки сорбента в контакте с раствором – 5 сут при 25 °С и 2 при 90 . Изменение поглотительной способности $\epsilon_{\text{ст}}$ сорбента состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ по отношению к ионам щелочно-земельных элементов в зависимости от pH представлено на рис. 110. С повышением pH существенно увеличивается поглощение всех катионов. Это является следствием усиления диссоциации функциональных групп и увеличения степени гидролиза сорбируемого катиона.

Ряд сорбционного сродства при 25 °С имеет вид $\text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$, соответствует изменению радиуса гидратированного

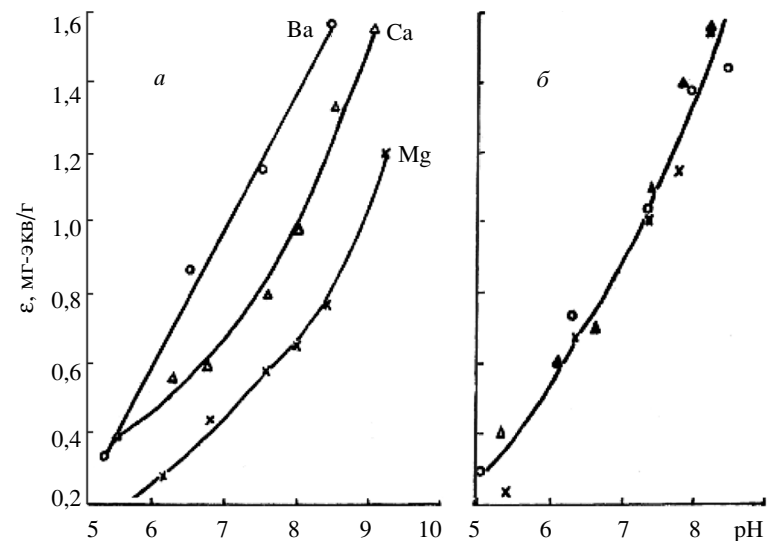


Рис. 110. Изотермы сорбции магния, кальция и бария на композиционном сорбенте состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ при 25 °С (а) и 90 °С (б)

иона, но противоположен порядку изменения констант гидролиза. Такой ряд не характерен ни для одного из составляющих сорбент оксидов: SnO_2 имеет прямой ряд сродства ($\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr}$); TiO_2 – смешанный ($\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr}$) [381].

Повышение температуры от 25 до 90 °С способствует возрастанию поглощения элементов. Однако степень увеличения весьма различается для разных катионов и составляет, %: $\text{Ba}^{2+} - 0-5$, $\text{Ca}^{2+} - 20-30$, $\text{Mg}^{2+} \sim 100$.

Увеличение сорбируемости двух- и трехзарядных катионов с повышением температуры на органических и неорганических ионообменниках описано в работах [40, 364]. Температурный сдвиг сорбционного равновесия обычно связывают с изменением состояния сорбируемого катиона в фазе раствора и ионообменниках [41, 59] или с изменением гидратации катионов-конкурентов [382]. В работе [383] проведен анализ причин этого явления и сделан вывод о том, что увеличение поглощения с повышением температуры логично объясняется с позиций поверхностного гидролиза. При этом поверхностный гидролиз рассматривается как образование поверхностных гидроксо соединений путем вовлечения в обмен дополнительного числа гидроксильных групп. Очевидно, что этот эффект должен быть

в большей степени характерен для катиона с большим сродством к гидроксилу. Это положение в полной мере подтверждается экспериментами.

Обратимость обмена катионов на сорбенте состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$. Основными характеристиками ионообменных материалов является статическая ($\epsilon_{\text{ст}}$) и динамическая ($\epsilon_{\text{дин}}$) обменные емкости. На примере сорбции кальция гидратированными диоксидами олова [384] и титана [385] показано, что в динамических условиях реализуется та часть статической емкости, которая обусловлена наличием необратимого сорбционного катиона ($\epsilon_{\text{н}}$), т. е. выполняется условие $\epsilon_{\text{дин}} = \epsilon_{\text{н}}$. В соответствии с этим предложена методика определения $\epsilon_{\text{дин}}$ в статических условиях по изотермам сорбции–десорбции. Для оксигидратных сорбентов вопрос обратимости обмена и соотношения $\epsilon_{\text{ст}}$ и $\epsilon_{\text{н}}$ тесно связан с вопросом механизма взаимодействия сорбата с сорбентом.

Изотермы сорбции и десорбции кальция на сорбенте состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ получены методом отдельных навесок по методике, описанной ранее. Точки на изотермах десорбции получены путем многократной обработки насыщенного кальцием сорбента фоновым раствором, не содержащим кальция. Концентрация кальция, которая сохраняется в твердой фазе в равновесии с фоновым раствором, составляет величину $\epsilon_{\text{н}}$, предел обнаружения кальция в растворе комплексонометрическим методом равен $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Зависимость величин $\epsilon_{\text{ст}}$ и $\epsilon_{\text{н}}$ для Ca^{2+} от pH и температуры представлена на рис. 111. С учетом отношения $\epsilon_{\text{дин}} = \epsilon_{\text{н}}$ можно заключить, что материал обладает достаточно высокой динамической объемной емкостью, особенно в области $\text{pH} > 7$ и при повышенных температурах. Так при 90°C и $\text{pH} = 8,5$ $\epsilon_{\text{дин}} = 1,05$ мг-экв Ca^{2+} /г.

Природа необратимости в сорбционных системах рассмотрена в работе [381]. На основании литературных данных и экспериментов сделан вывод, что обнаруженный гистерезис обусловлен поверхностным гидролизом катиона, т.е. образованием в процессе сорбции поверхностных гидроксосоединений разной устойчивости. Степень необратимости $\epsilon_{\text{н}}/\epsilon_{\text{ст}}$ может служить характеристикой прочности формирующегося сорбционного комплекса. Ранее [381] установлено, что значения степени необратимости для системы $\text{SnO}_2\text{--Ca}^{2+}$ значительно выше, чем для $\text{TiO}_2\text{--Ca}^{2+}$ (рис. 112). Так, в первом случае величина этого параметра при $\text{pH} = 8,5$

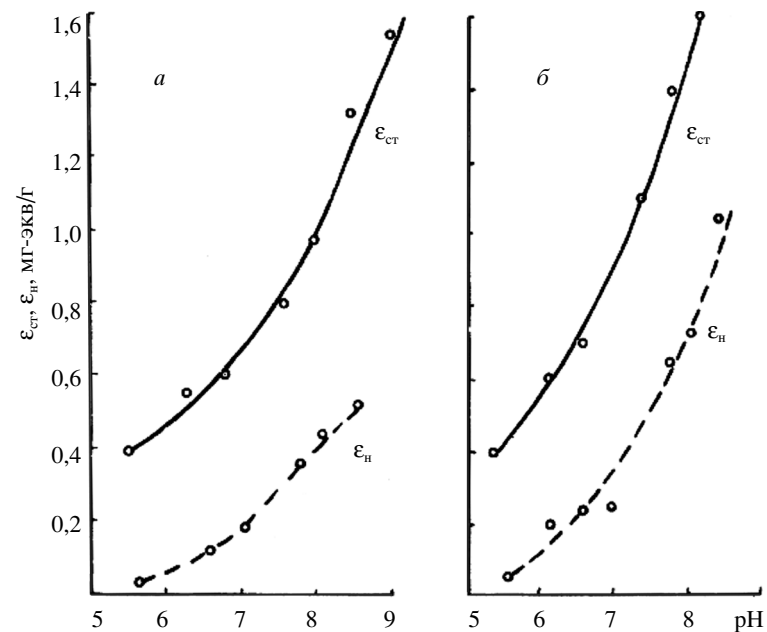


Рис. 111. Зависимость величины $\epsilon_{\text{ст}}$ и $\epsilon_{\text{н}}$ для Ca^{2+} от pH при 25°C (а) и 90°C (б)

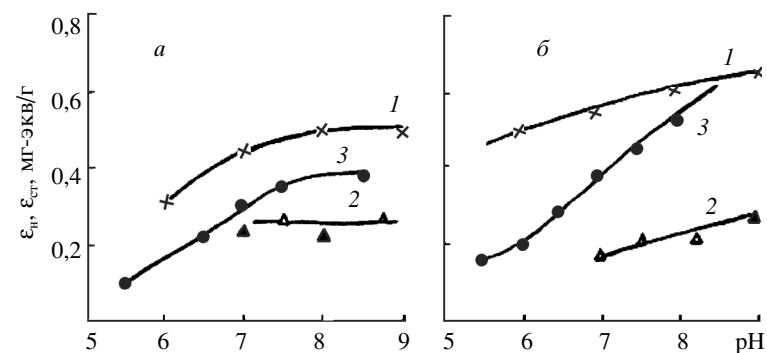


Рис. 112. Зависимость степени необратимости обмена кальция от pH на сорбентах ГДО (1), ГДТ (2) и $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ (3) при 25°C (а) и 90°C (б)

и 90 °С достигает 0,65, тогда как во втором – не превышает 0,3. Степень необратимости обмена Ca^{2+} на сорбенте состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ (см. рис. 112) существенно зависит от pH и температуры, изменяясь от 0,1 при pH = 5,5 и 25 °С до 0,62 при pH = 8,5 и 90 °С. По значению этого параметра сорбент занимает приблизительно промежуточное положение между SnO_2 и TiO_2 .

Кинетика сорбции катионов на композиционном сорбенте состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$. Кинетические характеристики сорбентов являются одним из основных критериев возможности их практического использования. Известно, что кинетические свойства во многом определяются характером пористости сорбента. Однако количественные связи между кинетическими и структурными характеристиками смешанных сорбентов в настоящее время не выявлены. Кинетику сорбции катионов кальция изучали на сорбенте $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$. Рассмотрено влияние параметров пористой структуры сорбента и температуры сорбции на коэффициент внутренней диффузии кальция. Параметры пористой структуры образцов, прокаленных при 150, 300, 400 °С, приведены в табл. 47. Кинетические кривые сорбции Ca^{2+} на сорбенте $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ получены методом ограниченного объема при соблюдении условий внутридиффузионной кинетики [386] и представлены на рис. 113. Отношение объема сорбента к массе составляло 250 $\text{см}^3/\text{г}$, концентрация кальция 0,01 моль/л, скорость перемешивания 96 об/мин. Для количественного описания исследуемых процессов применялось уравнение внутридиффузионной кинетики [386]:

$$F - 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 Bt},$$

Таблица 47

Параметры пористой структуры

№ образца	T, °С	S_{N_2} , м ² /г	V_s , см ³ /г	$R_{\text{эф}}$, Å	D_c , м ² /с*
1	150	243	0,17	15	$4,2 \cdot 10^{-13}$
2	300	166	0,18	20	$5,7 \cdot 10^{-13}$
3	400	133	0,18	20	$5,7 \cdot 10^{-13}$

* D_c – Коэффициент диффузии иона в частицу сорбента.

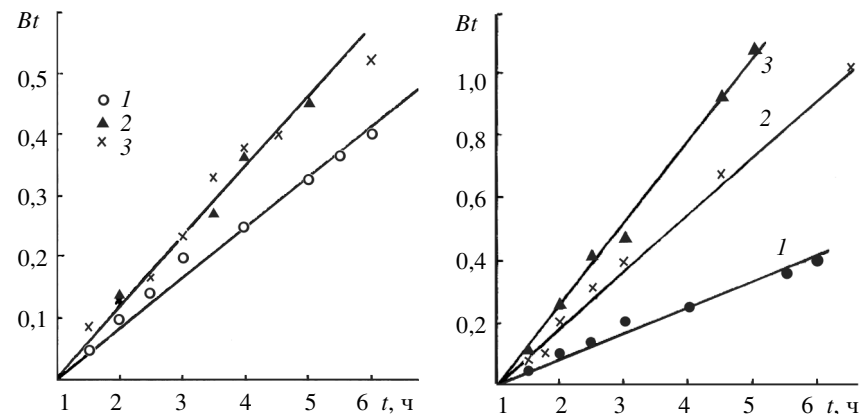


Рис. 113. Кинетика сорбции Ca^{2+} композиционным сорбентом состава $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ в координатах $Bt-t$. Номер кривой соответствует номеру образца в табл. 47

Рис. 114. Влияние температуры на кинетику сорбции кальция композиционным сорбентом $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$. T, °С: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 90

$$B = \frac{\pi^2 D_c}{r^2}, \quad F = \frac{\bar{C}_t}{\bar{C}_\infty} - \text{степень завершения процесса; } \bar{C}_t \text{ и } \bar{C}_\infty -$$

концентрация кальция в фазе сорбента, достигнутая за время t и при установившемся равновесии соответственно; D_c – коэффициент диффузии иона в частицу сорбента. Кинетические кривые сорбции кальция на образцах сорбента $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ в координатах $Bt-t$ представлены на рис. 113. Величину Bt в зависимости от степени завершения процесса определяли по таблицам. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии (D_c) даны в табл. 47. Для сравнения аналогичные образцы ГДО имеют коэффициенты диффузии, м²/с: $0,5 \cdot 10^{-13}$; $1,7 \cdot 10^{-13}$; $2,6 \cdot 10^{-13}$, а аналогичные образцы TiO_2 – $2,0 \cdot 10^{-13}$; $2,8 \cdot 10^{-13}$; $3,4 \cdot 10^{-13}$ соответственно.

Приведенные данные позволяют заключить, что сорбент $(\text{SnO}_2)_{0,55}(\text{TiO}_2)_{0,40}(\text{ZrO}_2)_{0,05}$ обладает лучшими диффузионными свойствами, чем составляющие его оксиды олова и титана. Это обстоятельство является следствием высокой пористости смешанного сорбента. Улучшение кинетических свойств сорбента с повышением температуры отжига связано с увеличением радиуса пор.

Влияние температуры сорбции на величину коэффициента диффузии (рис. 114) указывает на активированный характер переноса ионов в порах сорбента. Рассчитанное по экспериментальным данным с помощью уравнения Аррениуса значение энергии активации составляет 34 кДж/моль. Такая величина E_a характерна для внутридиффузионного процесса и свидетельствует о достаточно сильном влиянии температуры на скорость переноса ионов кальция.

Глава 8

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ОЛОВА

Сорбенты при эксплуатации на АЭС подвергаются радиоактивному облучению. Поэтому были проведены специальные исследования радиационной стойкости сорбентов к смешанному реакторному облучению на реакторе ИВВ-2 в мокром канале и рабочей кассете ячейки 11-7. Образцы сорбентов в количестве 5–10 г запаивали в кварцевые ампулы в воздушно-сухом состоянии или заполненные обессоленной водой, либо загружали в алюминиевые цилиндрические ампулы, имеющие отверстия сверху и внизу. Затем ампулы помещали в дырчатый алюминиевый контейнер и загружали в мокрый канал или рабочую кассету. Отверстия в ампулах и контейнере предусмотрены для циркуляции воды во избежание радиационного разогрева сорбентов. Через рабочую кассету поступало в среднем 14 м³ воды в час, что позволяло поддерживать внутри ячейки температуру, близкую к таковой теплоносителя (около 50 °С). Интегральные потоки тепловых и быстрых нейтронов, а также дозы гамма-излучения, которым были подвергнуты сорбенты, задавали с помощью экспозиции облучения. Сорбенты загружали в мокрый канал таким образом, чтобы облучить потоком, соответствующим максимуму на кривой распределения поток–высота активной зоны реактора. Поток тепловых ($\Phi_{т.н}$) и быстрых ($\Phi_{б.н}$) нейтронов, приведенный к мощности 1 МВт в точке, отвечающей максимуму на кривой распределения, равен $3 \cdot 10^{12}$ и $3,7 \cdot 10^{10}$ н/(см²·с) соответственно. Поток нейтронов и мощность дозы γ -излучения измеряли по стандартным методам. После облучения образцы помещали в сухую сборку, выдерживали и в дальнейшем изучали. Для сравнения образцы-«свидетелей» обрабатывали в воде при 50 °С в течение времени, равного экспозициям облучения.

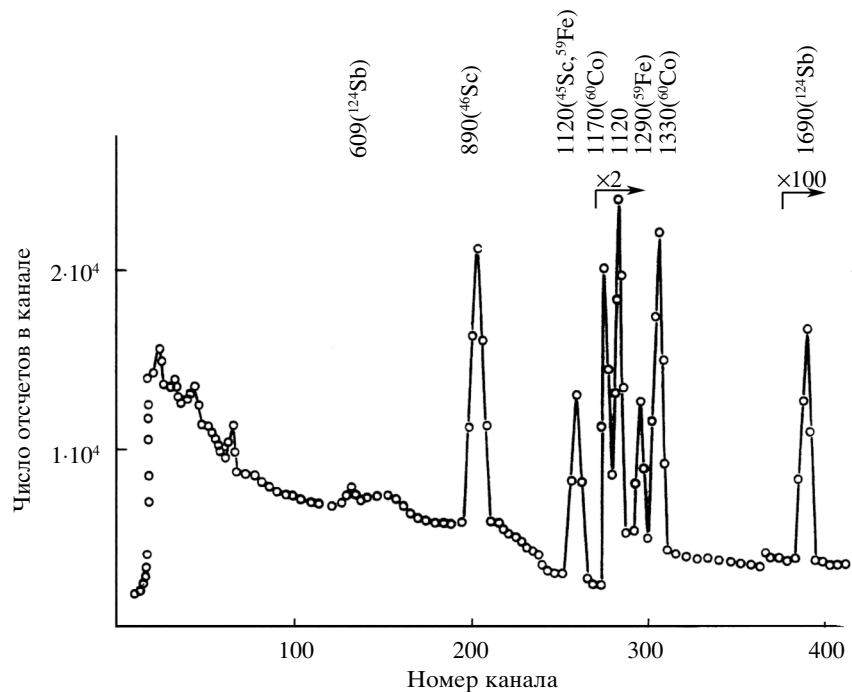


Рис. 115. Спектр γ -излучения ГДТ

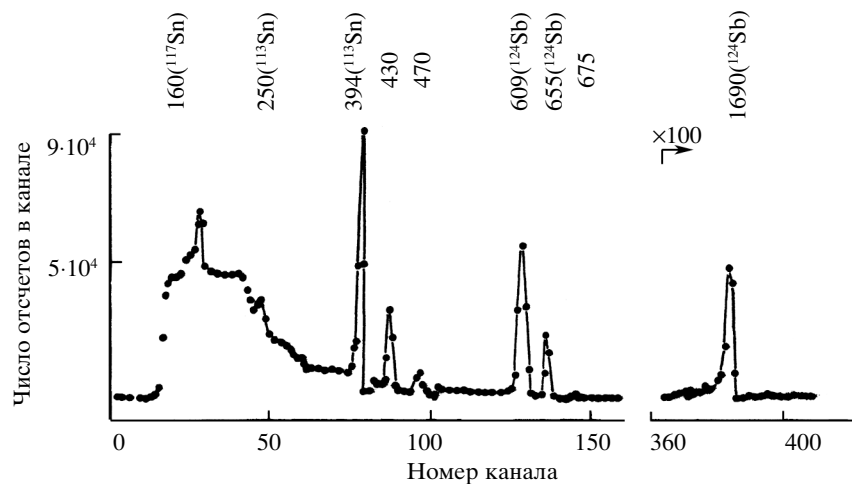


Рис. 116. Спектр γ -излучения ГДО

Для выяснения активации основы сорбентов и примесей измеряли их спектры гамма-излучения после облучения. Пробы сорбентов облучали в течение 10 ч в мокром канале ВЭК-5. Время выдержки образцов после облучения составило 78 дней. γ -Спектры изучали на полупроводниковом Ge–Li-спектрометре с детектором объемом 30 см³ и рабочим разрешением по γ -линии 661 кэВ изотопа Cs¹³⁷ – 1% по стандартной методике. На рис. 115 и 116 представлены спектры γ -излучения сорбентов TiO₂ и SnO₂. Ряд γ -линий не идентифицирован, что обусловлено дальнейшей необходимостью проверки на распад. Как видно из спектров, вклад их в активность излучения незначителен. Результаты исследований показали, что долгоживущие компоненты активности образуются преимущественно на примесях, основа активируется слабо.

В качестве основных контролируемых параметров для оценки радиационной стойкости гидратированных диоксидов титана, олова и циркония были выбраны параметры пористой структуры, фазовый состав, ионообменная емкость и механическая прочность гранул.

8.1. РЕНТГЕНАМОРФНЫЙ И МОНОКЛИННЫЙ ГИДРАТИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ

Гидратированный диоксид циркония получали гелевым методом по методике, описанной в главе 2. Диоксид циркония моноклинной модификации получен прокаливанием ГДЦ при 400 °С в течение 6 ч на воздухе. Реакторное облучение до доз по быстрым нейтронам $1,3 \cdot 10^{16}$ н/см² [387] не оказывает существенного влияния на параметры пористой структуры и ионообменные свойства ГДЦ.

На рис. 117 представлены изотермы сорбции–десорбции паров бензола на образцах ГДЦ, подвергнутых более высоким дозам облучения по быстрым нейтронам от $9,0 \cdot 10^{17}$ до $5,0 \cdot 10^{19}$ н/см² [387]. Внешне изотермы сильно различаются, что говорит об изменениях пористой структуры ГДЦ под действием реакторного облучения. Характерной особенностью изотерм является крутой подъем на начальном участке, при средних давлениях паров бензола наблюдается гистерезисная петля. Кроме того, в области давления насыщения на образцах 3 и 4 отмечается резкий подъем изотерм. На основании изотерм сорбции–десорб-

Изменение параметров пористой структуры ГДЦ под действием реакторного облучения

Номер образца	$\Phi_{\text{б.н.}}$, см^2	S_{N_2}	S_n	V_s	V_n	$V_{\text{мп}}$	W_0	$R_{1\text{эф}}$	$R_{2\text{эф}}$	$B \cdot 10^6$
		$\text{м}^2/\text{г}$		$\text{см}^3/\text{г}$				Å		
1	0	249	173	0,258	0,182	0,076	0,105	13	—	1,3
2	$9,0 \cdot 10^{17}$	235	122	0,177	0,090	0,087	0,135	13	—	1,2
3	$2,1 \cdot 10^{19}$	131	96	0,249	0,199	0,050	0,072	20	600	1,5
4	$5,0 \cdot 10^{19}$	128	67	0,268	0,233	0,035	0,062	20	600	1,5

Таблица 49

Изменение параметров пористой структуры образцов-«свидетелей» ГДЦ при 50 °С гидротермальной обработки

Номер образца	t , ч	S_{N_2}	S_n	V_s	V_n	$V_{\text{мп}}$	W_0	$R_{\text{эф}}$, Å	$B \cdot 10^6$
		$\text{м}^2/\text{г}$		$\text{см}^3/\text{г}$					
1	6	200	177	0,258	0,192	0,066	0,107	13	1,7
2	144	200	172	0,245	0,177	0,068	0,107	14	1,6
3	720	195	178	0,244	0,190	0,054	0,100	14	1,8

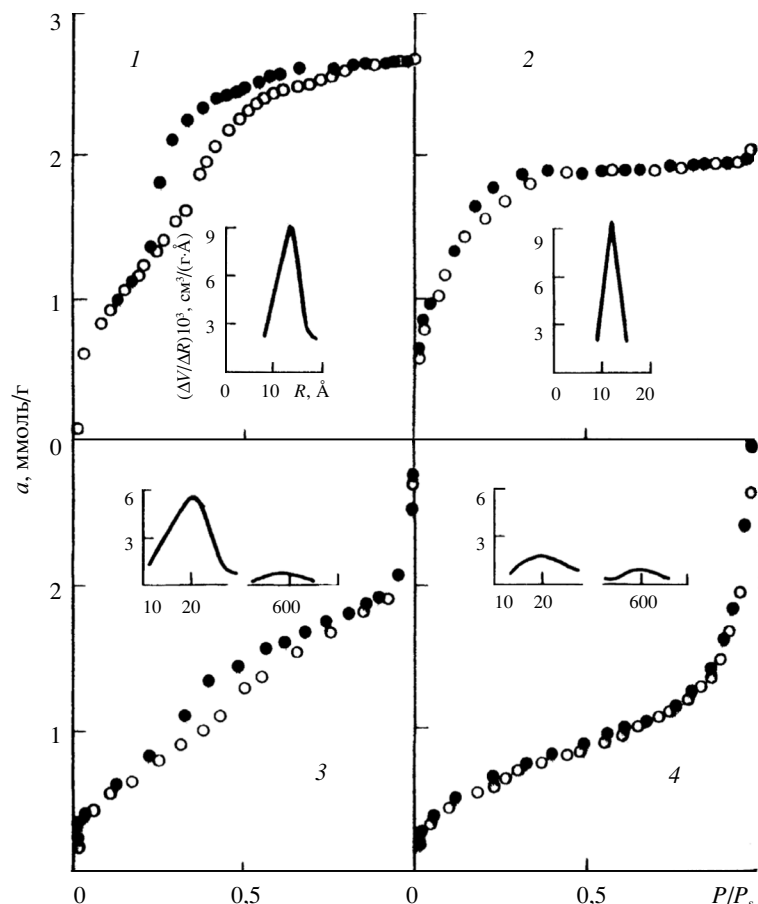


Рис. 117. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола и кривые распределения объема пор по их радиусам на образцах ГДЦ, подвергнутых реакторному облучению:

1 – исходный образец; 2 – $9,0 \cdot 10^{17}$; 3 – $2,1 \cdot 10^{19}$; 4 – $5,0 \cdot 10^{19}$ б.н/см²

ции паров бензола рассчитаны параметры пористой структуры образцов (табл. 48).

В табл. 49 приведены параметры пористой структуры образцов ГДЦ («свидетелей»), подвергнутых гидротермальной обработке при 50 °С. Основные изменения для данных ГДЦ наблюдаются в микропористой структуре, в то время как параметры переходно-пористой структуры изменяются незначительно. Если сопоставить изменения в пористой структуре ГДЦ, подвергнутых реакторному об-

лучению, обусловленные временем экспозиции в зоне реактора (см. табл. 48) с изменением аналогичных параметров образцов-«свидетелей», то обнаруживается явное влияние реакторного облучения на пористую структуру ГДЦ. Исходная ГДЦ и образцы ГДЦ, подвергнутые разным дозам реакторного облучения, являются микро- и переходно-пористыми адсорбентами, объем пор которых представлен объемами микропор и переходных пор. Наряду с этой особенностью у образцов ГДЦ, подвергнутых интегральным потокам облучения $2,1 \cdot 10^{19}$ и $5,0 \cdot 10^{19}$ б.н/см², заметно сокращается удельная поверхность и наблюдается бидисперсная структура переходных пор. С увеличением интегрального потока облучения ГДЦ в интервале доз от $9,0 \cdot 10^{17}$ до $5,0 \cdot 10^{19}$ б.н/см² объем микропор уменьшается, а переходных пор – увеличивается. Одновременно в рассматриваемом интервале имеет место изменение суммарного удельного объема пор. Вместе с перераспределением пор в приведенном интервале облучения замечено возрастание размеров микропор и переходных пор ГДЦ. Микропоры мало-

го размера переходят в микропоры более крупных размеров, последние – в переходные поры, которые в свою очередь увеличиваются в размерах. Отмеченные изменения сопровождаются уменьшением как общей удельной поверхности, так и поверхности переходных пор.

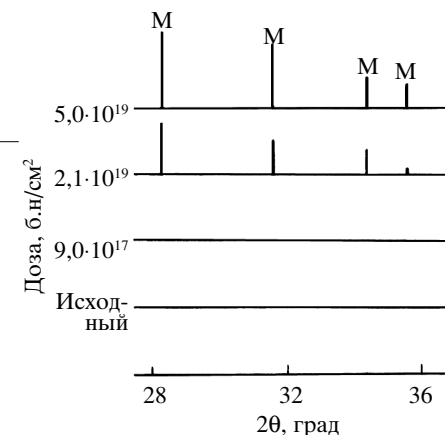
Если исходить из глобулярной модели пористого тела [163], то гидратированный диоксид циркония представляет собой трехмерную сетку связанных точечными контактами первичных частиц. В работе [69] приведены результаты электронно-микроскопических исследований образцов ZrO_2 (моноклинной модификации с $S_{N_2} = 157 \text{ м}^2/\text{г}$), синтезированных гидролизом 1-мольных растворов $ZrOCl_2$. Установлено, что частицы небольшого размера, порядка 30 \AA , очень прочно срослись в конгломераты, обладающие определенной формой и текстурой. Увеличение общего объема пор ГДЦ при облучении связано, по-видимому, с проявлением этой вторичной структуры пор, образованной крупными конгломератами.

Уменьшение удельной поверхности глобулярного тела с одновременным увеличением размеров пор (см. табл. 48) может быть следствием укрупнения первичных частиц. При этом твердая масса вещества перемещается через поры и твердая фаза, следовательно, должна обладать достаточной подвижностью.

На рис. 118 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов ГДЦ в виде штрихрентгенограмм. Исходная ГДЦ и образец 2, облученный потоком $9,0 \cdot 10^{17} \text{ б.н/см}^2$, являются рентгеноаморфными. При интегральном потоке облучения $2,1 \cdot 10^{19} \text{ б.н/см}^2$ на рентгенограммах наблюдаются линии моноклинной фазы, интенсивность которых усиливается с увеличением интегральных потоков до $5,0 \cdot 10^{19} \text{ б.н/см}^2$. Согласно рентгенофазовому анализу, образцы-«свидетели» рентгеноаморфны при всех рассматриваемых экспозициях обработки. Таким образом, реакторное облучение при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ вызывает переход рентгеноаморфной ГДЦ в кристаллическое состояние с моноклинной фазой ZrO_2 .

В литературе [388, 389] имеются две точки зрения на механизм фазовых превращений, вызванных облучением. Согласно первой из них, под действием облучения в кристаллических телах генерируются дефекты, которые смещают температуру полиморфных превращений, сужают область существования одних фаз и расширяют – других.

Рис. 118. Штрихрентгенограммы образцов ГДЦ, подвергнутых разным дозам реакторного облучения



Для эндотермических полиморфных превращений точка перехода сдвигается в область более низких температур. Первая гипотеза достаточно хорошо объясняет поведение некоторых оксидных систем под облучением быстрыми нейтронами [390–392]. Согласно другой точке зрения [389], в области каскада столкновений (пика смещения), вызванного первично выбитыми атомами при облучении быстрыми нейтронами, происходят локальное расплавление с последующей кристаллизацией. Сопоставление рентгенографических данных с данными табл. 48 показывает, что наиболее существенные изменения в пористой структуре ГДЦ связаны с кристаллизационными превращениями. В главе 2 рассмотрены некоторые вопросы механизма изменения пористой структуры рентгеноаморфных гидратированных оксидов циркония, олова и титана. Процессами, обеспечивающими перенос вещества высокодисперсного пористого тела в гидротермальных условиях, являются «перегонка» твердой фазы, поверхностная диффузия и «кристаллизационная» агрегация. Старение высокодисперсных пористых тел в гидротермальных условиях при параметрах первого контура АЭС протекает преимущественно по механизму «кристаллизационной» агрегации, когда имеют место химические и фазовые превращения, сопровождаемые накоплением и релаксацией механических напряжений.

Сопоставление данных табл. 48 с результатами исследования изменения пористой структуры ГДЦ при термической и гидротермальной обработке (см. табл. 9, 10) показывает, что дозовая зависимость изменений в пористой структуре аналогична температурной. Таким образом, изменения в пористой структуре ГДЦ под воздействием облучения обусловлены радиационно-индуцированными процес-

Изменение параметров пористой структуры ZrO_2 -М под действием реакторного облучения

Номер образца	Поток б.н/см ²	S_{N_2}	S_n	V_s	V_n	$R_{эф}$, Å
		м ² /г		см ³ /г		
1	0	15	14	0,325	0,325	600
2	$2,1 \cdot 10^{19}$	15	14	0,336	0,336	600
3	$5,0 \cdot 10^{19}$	15	14	0,325	0,325	600

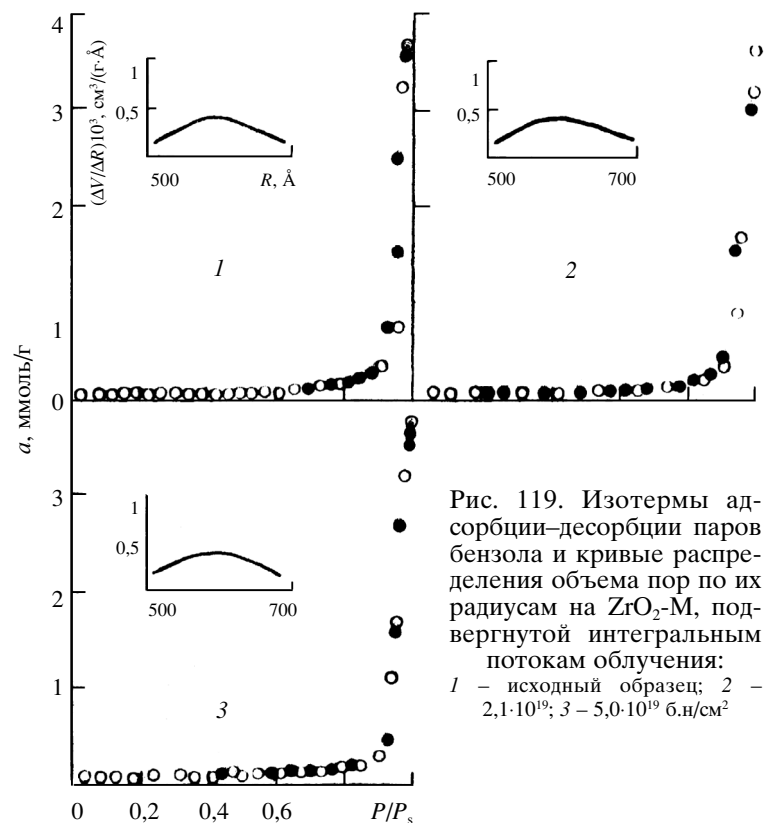


Рис. 119. Изотермы адсорбции-десорбции паров бензола и кривые распределения объема пор по их радиусам на ZrO_2 -М, подвергнутой интегральным потокам облучения: 1 – исходный образец; 2 – $2,1 \cdot 10^{19}$; 3 – $5,0 \cdot 10^{19}$ б.н/см²

сами кристаллизации. Они становятся особенно заметными после облучения ГДЦ интегральным потоком по быстрым нейтронам более $9,0 \cdot 10^{17}$ б.н/см².

На рис. 119 представлены изотермы сорбции-десорбции паров бензола на образцах моноклинного диоксида циркония, подвергнутых разным дозам реакторного облучения. Изотермы на исходной ZrO_2 -М и образцах, подвергнутых интегральным потокам $2,1 \cdot 10^{19}$ и $5,0 \cdot 10^{19}$ б.н/см², подобны друг другу и характерны для однородных переходно-пористых адсорбентов. Удельная поверхность переходных пор, определенная термодинамическим методом по десорбционной ветви изотерм, соизмерима с определенной по методу БЭТ из изотерм низкотемпературной адсорбции азота. Это обстоятельство также указывает на то, что в образцах практически отсутствуют микропоры и объем пор представлен в основном переходными порами.

По изотермам рис. 119 были рассчитаны параметры пористой структуры образцов ZrO_2 -М (табл. 50). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы ZrO_2 -М, подвергнутые реакторному облучению до интегральных потоков по быстрым нейтронам $2,1 \cdot 10^{19}$ и $5,0 \cdot 10^{19}$, являются кристаллическими с моноклинной фазой, присутствие других фаз диоксида циркония не обнаружено. Заметных изменений в интенсивностях линий моноклинной фазы не наблюдается. На основании данных табл. 50 и рентгенофазового анализа можно заключить, что заметных изменений параметров пористой структуры и фазового состава сорбента на основе моноклинного диоксида циркония под действием реакторного облучения до интегральных потоков по быстрым нейтронам $5,0 \cdot 10^{19}$ не установлено. Таким образом, сорбент, построенный на основе оксидных кристаллических частиц ZrO_2 , обладает высокой радиационной стойкостью.

8.2. ГИДРАТИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ОЛОВА

Для изучения влияния реакторного облучения на свойства гидратированного диоксида олова взяты образцы, полученные в лабораторных условиях по описанной в главе 2 методике. На рис. 120 представлены изотермы сорбции-десорбции паров бензола на «мокрых» образцах ГДО, подвергнутых разным дозам реакторного облучения. Внешне они напоминают изотермы Ленгмюра, т. е. круто поднимаются в начальной части, после чего рост адсорбции резко замедляется и практически прекращается уже при среднем относительном давлении. Характерной особенностью изотерм является отсутствие гистерезисной петли. Подобный вид изотерм свойствен микропористым адсорбентам по

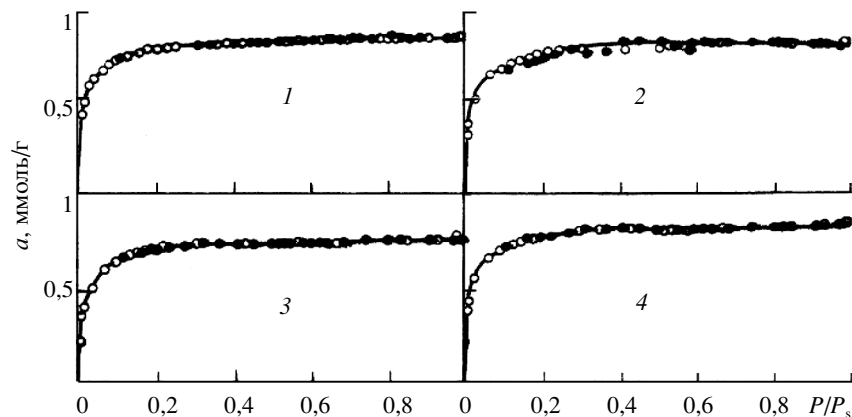


Рис. 120. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах ГДО (табл. 51): 1 – исходный образец, 2 – 1 мокрый, 3 – 2 мокрый, 4 – 4 мокрый. Черными точками обозначена десорбция

классификации М.М. Дубинина [166] или структурам третьего типа – микропористым адсорбентам по классификации А.В. Киселева [160, 161], поры которых заполняются уже в чисто адсорбционном процессе.

По экспериментальным данным (см. рис. 120) были рассчитаны параметры пористой структуры ГДО (табл. 51). Величины предельных адсорбционных объемов для всех образцов практически совпадают с удельными объемами,

Таблица 51

Структурные и ионообменные характеристики образцов ГДО

Номер образца	Поток б.н/см ²	$S_{N_2}, \text{м}^2/\text{г}$	V_s	W_0	$R_p, \text{Å}$	$B \cdot 10^6$	$\epsilon_{\text{Cu}}^{2+}$	ϵ_{Na}^+
			см ³ /г				мг-экв/г	
Исходный	0	175	0,075	0,075	6,0	1,9	2,15	1,21
1 Сухой	$2,2 \cdot 10^{13}$	169	–	–	–	–	2,13	1,15
2 Сухой	$2,2 \cdot 10^{14}$	182	–	–	–	–	2,20	1,22
3 Сухой	$1,3 \cdot 10^{15}$	179	0,077	0,076	6,0	1,9	2,13	1,19
4 Сухой	$1,3 \cdot 10^{16}$	160	–	–	–	–	1,75	1,18
1 Мокрый	$2,2 \cdot 10^{13}$	177	0,073	0,074	5,8	2,2	2,06	1,17
2 Мокрый	$2,2 \cdot 10^{14}$	167	0,074	0,074	6,2	2,2	2,20	1,20
3 Мокрый	$1,3 \cdot 10^{15}$	175	0,075	0,076	6,0	1,9	2,22	1,20
4 Мокрый	$1,3 \cdot 10^{16}$	177	0,076	0,076	6,0	1,9	2,20	1,20

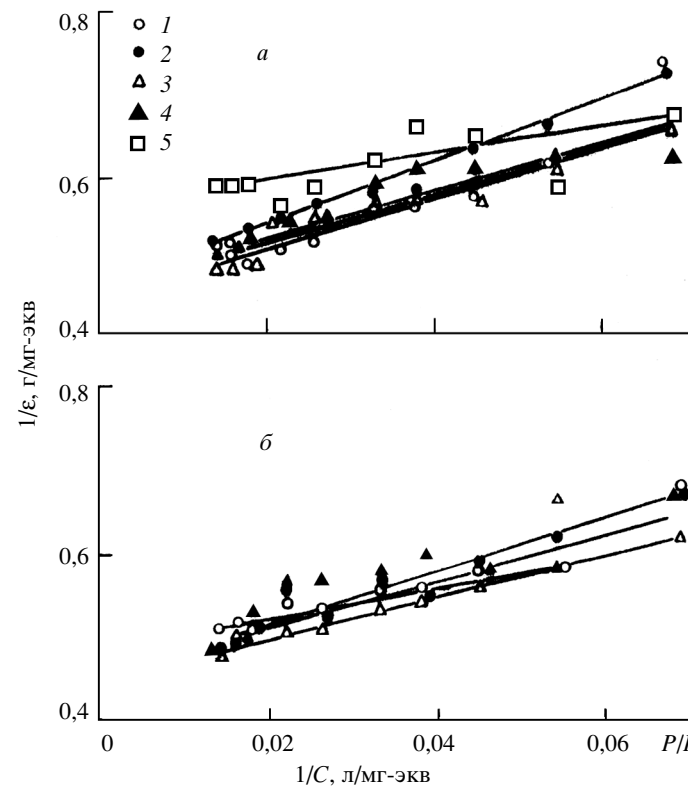


Рис. 121. Изотермы сорбции меди из аммиачных растворов в линейной форме. а: 1 – исходный образец; сухие: 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3, 5 – 4; б: мокрые: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4

определенными по максимальной адсорбции. Следовательно, удельный объем рассматриваемых образцов диоксида олова представлен в основном объемом микропор, который остается практически постоянным при всех дозах облучения. Из табл. 51 следует, что при действии реакторного облучения на образцы гидратированного диоксида олова до интегрального потока по быстрым нейтронам $1,3 \cdot 10^{16}$ б.н/см² удельная поверхность, объем микропор и размеры пор ГДО практически не меняются.

На рис. 121 представлены данные по адсорбции меди из аммиачных растворов на образцах диоксида олова в линейной форме уравнения Ленгмюра. Экспериментальные данные достаточно удовлетворительно укладываются на прямые. Рассчитанные емкости образцов диоксида олова по

меди и натрия приведены в табл. 51. Емкости по Na^+ и Cu^{2+} на образцах диоксида олова, подвергнутых разным дозам реакторного облучения, остались на уровне исходного материала.

На основании изложенного можно сделать вывод, что реакторное облучение воздушно-сухих и воздушно-мокрых образцов не изменяет структурные и ионообменные характеристики гидратированного диоксида олова до интегральных потоков $1,3 \cdot 10^{16}$ б.н/см².

8.3. РЕНТГЕНОАМОΡФНЫЙ И АНАТАЗНЫЙ ДИОКСИДЫ ТИТАНА

Гидратированный диоксид титана был получен осаждением геля из 0,5-мольного раствора TiCl_4 10%-м раствором NH_4OH до pH = 7–8, отмывкой геля до отрицательной реакции на хлор-ион и сушкой гелеобразного осадка при 100...120 °С. Диоксид титана анатазной модификации получен прокаливанием рентгеноаморфной ГДТ* на воздухе при 400 °С в течение 6 ч. В табл. 52 приведены параметры пористой структуры, рассчитанные на основании изотерм сорбции–десорбции по парам бензола и азота для рентгеноаморфного ГДТ*, подвергнутого воздействию реакторного облучения; в табл. 53 – пористой структуры образцов-«свидетелей», не подвергнутых воздействию реакторного облучения. Исходный образец является микропереходно-пористым. Остальные образцы практически переходно-пористые, поскольку удельные поверхности, определенные по методу БЭТ из изотерм адсорбции азота, и поверхность переходных пор соизмеримы. Это указывает на то, что у образцов ГДТ* объем пор представлен в основном переходными порами. Сравнение изменений параметров пористой структуры (см. табл. 52) образцов ГДТ* в зависимости от дозы реакторного облучения и образцов-«свидетелей» (см. табл. 53) подтверждает явно выраженное влияние реакторного облучения на пористую структуру рентгеноаморфного диоксида титана.

С увеличением интегральных потоков облучения наблюдаются уменьшение общей удельной поверхности и поверхности переходных пор, а также перераспределение микропор в поры переходных размеров и увеличение эффективного размера переходных пор. На рис. 122 представлены

Таблица 52

Изменение характеристик пористой структуры рентгеноаморфного диоксида титана при действии реакторного облучения

Номер образца	Поток, б.н/см ²	S_{N_2}	S_{n}	V_{S}	V_{n}	$V_{\text{мп}}$	W_0	$R_{\text{эф}}$, Å	$B \cdot 10^6$
		м ² /г		см ³ /г					
1	0	251	226	0,38	0,30	0,08	0,12	23	1,27
2	$9,0 \cdot 10^{17}$	179	167	0,32	0,32	–	–	45	–
3	$2,1 \cdot 10^{19}$	126	117	0,35	0,35	–	–	49	–
4	$5,0 \cdot 10^{19}$	95	94	0,35	0,35	–	–	52	–
5	$1,0 \cdot 10^{20}$	72	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 53

Изменение характеристик пористой структуры рентгеноаморфного диоксида титана, подвергнутого гидротермальной обработке при 50 °С

Номер образца	t , ч	S_{N_2}	S_{n}	V_{S}	V_{n}	$R_{\text{эф}}$, Å
		м ² /г		см ³ /г		
1	6	216	207	0,38	0,38	23
2	144	215	208	0,39	0,39	23
3	720	203	196	0,37	0,37	23

результаты рентгенофазового анализа образцов ГДТ* в виде штрихрентгенограмм. Для сравнения приведена штрихрентгенограмма стандартного образца анатаза. Исходный образец был рентгеноаморфный, с возрастанием интегрального потока облучения активность линий анатазной модификации на штрихрентгенограммах повышается. При облучении интегральным потоком свыше $2,1 \cdot 10^{19}$ б.н/см² образцы ГДТ* практически полностью превращаются в анатаз. Рентгенофазовый анализ образцов-«свидетелей» показал, что они почти рентгеноаморфны. Сопоставление рентгенографических данных табл. 52 и 53 указывает на взаимосвязь кристаллизационных процессов с изменением параметров пористой структуры при облучении. В главе 2 показано, что термические превращения в высокодисперсных рентгеноаморфных гидратированных оксидах происходят в основном по механизму «кристаллизационной» агрегации. Сопоставление данных табл. 52 с параметрами изменения пористой структуры ГДТ* при термообработке и

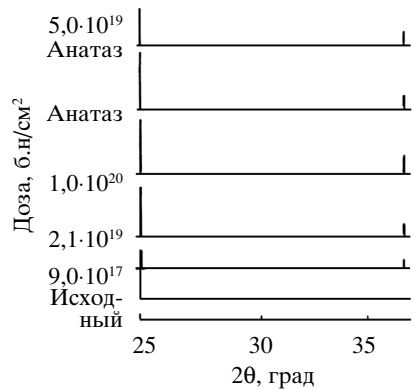


Рис. 122. Штрихрентгенограммы ГДТ*, подвергнутого разным дозам реакторного облучения

гидротермальной обработке (см. табл. 7) показывает, что дозная зависимость изменений в пористой структуре аналогична температурной. Это позволяет высказать предположение, что изменения в пористой структуре

образцов гидратированного диоксида титана под действием реакторного облучения обусловлены радиационно-индуцированными фазовыми превращениями.

Одновременно изучено влияние реакторного облучения на диоксид титана анатазной модификации ($S_{N_2} = 79 \text{ м}^2/\text{г}$) до интегрального потока $5,0 \cdot 10^{19}$ б.н/см². После облучения удельная поверхность TiO_2 оказалась равной $73 \text{ м}^2/\text{г}$, рентгенофазовым анализом не было обнаружено в образце других модификаций кроме анатаза (см. рис. 122). Сорбенты, построенные из кристаллических оксидных первичных частиц, воздействие реакторного облучения испытывают в незначительной степени и обладают высокой радиационной стойкостью.

8.4. РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАБИЛЬНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ СОРБЕНТОВ ГДТ И ГДТ-М

Гранулированный диоксид титана получали методом спекания порошка TiO_2 со связующим. Сорбент ГДТ представлял собой гранулы цилиндрической формы диаметром 1,0–1,2 мм длиной 1,0–2,5 мм. Изменение свойств сорбента в зависимости от дозы реакторного облучения контролировали по двум параметрам: удельной поверхности и механической прочности гранул. Они имеют первостепенное значение при использовании ГДТ в качестве высокотемпературного сорбента. В табл. 54 приведены значения удельной поверхности и механической прочности гранул в зависимости от интегральных потоков облучения. Удельная поверхность ГДТ не претерпела заметных изменений при

Таблица 54

Удельная поверхность и механическая прочность сорбента ГДТ

Номер образца	Φ , б.н/см ²	S_{N_2} , м ² /г	P_m , кг/см ²
1	0	0,23	760
2	$2,2 \cdot 10^{13}$	0,21	760
3	$2,2 \cdot 10^{14}$	0,22	760
4	$1,3 \cdot 10^{15}$	0,22	760
5	$1,3 \cdot 10^{16}$	0,23	760
6	$1,3 \cdot 10^{17}$	–	760
7	$5,0 \cdot 10^{19}$	0,26	760

действию быстрых нейтронов до указанных интегральных потоков. Механическая прочность гранул как исходных, так и облученных образцов является значительной величиной и не изменяется под действием реакторного облучения.

Модифицированный гранулированный диоксид титана получали по методике, описанной в главе 4. Содержание ZrO_2 в исходном материале составляло 3%, удельная поверхность $1,2 \text{ м}^2/\text{г}$, механическая прочность 760 кг/см^2 , гранулы диаметром 1,0–1,2 мм, длиной 1,0–2,5 мм. После облучения ГДТ-М в реакторе до интегрального потока $5,0 \cdot 10^{19}$ б.н/см² геометрические размеры, механическая прочность и удельная поверхность остались на уровне исходного материала. Из рассмотренного следует, что сорбенты ГДТ и ГДТ-М являются радиационно-стойкими и не изменяют основных параметров при действии реакторного облучения до интегральных потоков $5,0 \cdot 10^{19}$ б.н/см².

**ИСПЫТАНИЯ ТНС
ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОЧИСТКЕ
ВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ АЭС**

Термостойкие неорганические сорбенты предназначены для работы в среде водного теплоносителя атомных электрических станций [406, 407, 412]. Высокая температура теплоносителя первого контура, поля радиационных излучений и продуктов радиолиза и ряд других особенностей АЭС обуславливают сложное агрегатно-химическое состояние продуктов коррозии и других примесей в воде. Исследованию химического и дисперсного составов продуктов коррозии в теплоносителе АЭС посвящено значительное количество работ [393–399]. Эти вопросы неоднократно являлись предметом обсуждения в обзорных статьях и монографиях [393, 395]. Кроме многочисленных факторов водно-химического режима на состояние примесей оказывает влияние время пребывания в тех или иных условиях [395]. Несмотря на разные точки зрения по данному вопросу, большинство исследователей считает, что продукты коррозии (Fe, Ni, Cr, Mn) находятся в теплоносителе в коллоидном и грубодисперсном состояниях (нерастворимой форме продуктов коррозии) [395–399, 405]. Из-за сложного агрегатно-химического состояния примесей не представляется возможным искусственным путем смоделировать натурные условия на лабораторном стенде. Поэтому для определения эффективности очистки теплоносителя от примесей, химической и термической устойчивости, сорбционной способности и других эксплуатационных характеристик ТНС, необходимых для проектирования высокотемпературных фильтров, проведены длительные эксперименты в реальных условиях АЭС. В данной главе кратко описаны результаты испытаний термостойких неорганических сорбентов марок: гранулированный диоксид титана; гранулированный диоксид титана, модифицированный; гидратиро-

ванный диоксид олова; гидратированный диоксид олова, модифицированный на воде первого контура первого и второго блоков Белоярской АЭС.

Методика испытаний сорбентов марок ГДТ, ГДТ-М, ГДО, ГДО-М однотипна для всех ТНС. Воду при параметрах первого контура фильтровали через слой ТНС, загруженный в фильтр высокого давления, смонтированный на байпасной линии циркуляционного насоса или линии продувочной воды. Направление фильтрации сверху вниз. Фильтры оснащены щелевыми дренажными устройствами, системой пробоотбора и приборами КИП для измерения перепада давления, расхода и температуры теплоносителя.

Характерной особенностью водного режима АЭС является значительное колебание во времени содержания примесей в теплоносителе [395–397]. Особенно существенно по сравнению со стационарным режимом возрастает количество продуктов коррозии в переходные периоды работы реактора (пуск, расхолаживание, изменение мощности).

Эффективность очистки оценивали с помощью химического и радиоспектрометрического анализов контурной воды и фильтрата по методикам, принятым на Белоярской АЭС, а также по результатам послойного анализа загрузки фильтра по окончании испытаний. Один раз в сутки осуществляли химический и два раза в неделю спектрометрический анализы теплоносителя до фильтра и после него. По результатам химического анализа строили кривые содержания примесей в теплоносителе до фильтра и после него в зависимости от времени проведения испытаний. Методом графического интегрирования кривых определяли средние концентрации и средний коэффициент очистки за время эксперимента. После испытания вели послойный химический анализ сорбента на содержание накопленных примесей. По данным анализа материала и концентрации примесей в фильтрате оценивали эффективность очистки. Приняты следующие обозначения средних коэффициентов очистки, рассчитанных разными методами (см. табл. 55–59, 62): значение в круглых скобках – по данным анализа сорбента, значение со звездочкой – по радиоспектрометрическим данным, значение без дополнительных пометок – по данным химического анализа теплоносителя.

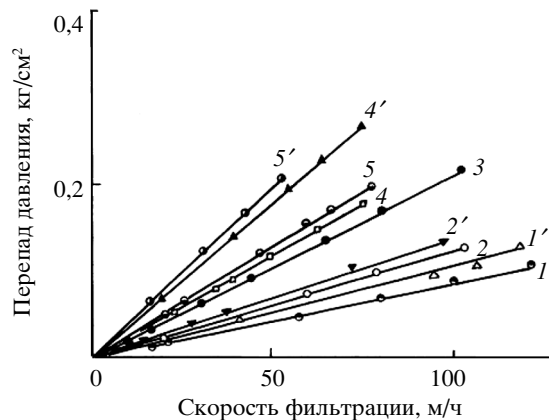


Рис. 123. Гидравлические характеристики ТНС:

1, 1' – в начале и конце испытаний ГДТ; 2, 2' – ГДТ-М; 3 – ГДО; 4, 4' – ГДО-М; 5, 5' – ГДТ-М + ГДО-М

Одними из важных эксплуатационных качеств сорбента являются его гидравлические характеристики,

а именно – зависимость перепада давления на фильтрующем слое от скорости фильтрации теплоносителя и времени работы фильтра. Испытания ТНС указанных марок показали, что зависимость перепада давления от скорости носит линейный характер в широком диапазоне скоростей фильтрации (рис. 123). Начальный перепад давления при высоте слоя $\sim 0,5$ м и скорости ~ 20 м/ч составлял $0,03\text{--}0,07$ кг/см², что почти на порядок ниже, чем сопротивление ионообменных смол. С увеличением времени испытаний сопротивление фильтрующего слоя возрастает. Из рис. 123 видно, что прирост перепада давления при испытаниях ТНС различный. За одинаковый отрезок времени и при одинаковых условиях фильтрации перепад давления на стабильных сорбентах ГДТ и ГДТ-М увеличился на $\sim 25\%$, а на метастабильных сорбентах – $51\text{--}53\%$. Известно, что сорбенты на основе оксидов многовалентных металлов являются упруго-хрупкими телами в отличие от ионообменных смол, не подвержены разбуханию и уплотнению при фильтрации. Поэтому гидравлическое сопротивление ТНС может повышаться за счет накопления сорбированных примесей, увеличивающих шероховатость гранул, уменьшающих поры между ними, и измельчения материала. Отсюда следует, что рост перепада давления будет определяться, с одной стороны, содержанием, составом примесей и сорбционной способностью материала, с другой – механической прочностью и термической устойчивостью ТНС. Естественно, что темпы роста сопротивления метастабильных сорбентов должны быть выше, чем ТНС марок ГДТ и ГДТ-М, обладающих меньшей сорбционной

способностью. Эти соображения подтверждены экспериментальными данными рис. 123.

Все без исключения ТНС в процессе испытаний показали высокую химическую и термическую устойчивость в среде теплоносителя. В пробах воды после фильтра химическим методом ни разу не были обнаружены элементы, составляющие основу сорбентов, – титан, олово и цирконий (чувствительность определения $0,01$ мг/л). О высокой химической устойчивости говорят данные о неизменности химического состава сорбента, а также отсутствие основных компонентов сорбентов в отложениях на трубах после фильтра. Основные физико-химические параметры сорбентов при испытаниях практически не изменились.

9.1. ИСПЫТАНИЯ СОРБЕНТА ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА

Основные физико-химические характеристики ГДО: фазовый состав – диоксид олова касситеритной модификации, удельная поверхность 50 м²/г, объем пор $0,1$ см³/г, фракционный состав $0,315\text{--}1,600$ мм, насыпной вес $2,0$ г/см³.

Испытания ГДО проводили на продувочной воде первого контура первого блока Белоярской АЭС. По способу высокотемпературной очистки вод [406] загрузка термостойкого фильтра была послойной. Основным наполнителем термостойкого фильтра был сорбент ГДО, высота загрузки 427 мм. В качестве дренажного материала (нижний слой) и механического фильтра (верхний слой) использовали сорбент ГДТ, высота слоев составляла 40 и 50 мм соответственно. Условия испытания были следующими: температура теплоносителя $275\text{--}280$ °С, давление $100\text{--}115$ кг/см², скорость фильтрации $10\text{--}15$ м/ч, рН = $8,5\text{--}9,5$ (аммиачный водный режим).

На рис. 124 показано изменение содержания примесей в теплоносителе до и после фильтра в процессе испытаний в зависимости от времени. Термостойкий сорбент эффективно очищал воду от продуктов коррозии и практически полностью от солей жесткости. До 1000 ч содержание меди в фильтрате находилось в пределах чувствительности метода анализа, далее наступил проскок и оно возросло до $0,06$ мг/л. Однако и в дальнейшем наблюдалась очистка теплоносителя по меди. Основные результаты испытаний сведены в табл. 55.

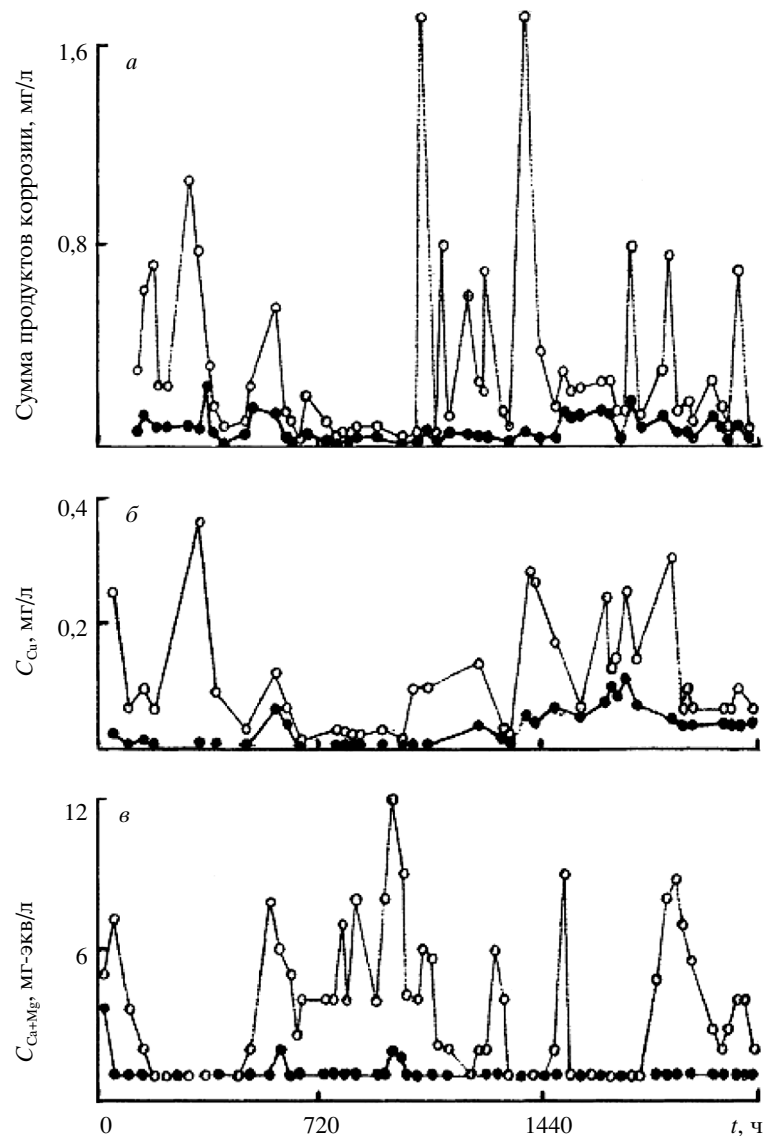


Рис. 124. Концентрация примесей в циркуляционной воде и фильтрате:

a – сумма продуктов коррозии, *б* – медь, *в* – соли жесткости. Светлыми кружками обозначена циркуляционная вода, темными – фильтрат

Средние коэффициенты очистки и достигнутая поглощительная способность по отдельным примесям

Показатель	Примесь					
	Сумма продуктов коррозии	Fe	Соли жесткости	Cu	Zn ⁶⁵	Co ⁶⁰
Средняя концентрация в продувочной воде, мг/л	0,34	0,09	3,64**	0,108	–	–
Средняя концентрация в фильтрате, мг/л	0,08	0,023	1,00**	0,008	–	–
Средний коэффициент очистки	4,30	3,90	3,64	13,30	120*	20*
Поглотительная способность, мг/г	–	4,50	3,50	5,00	–	–

** Данные приведены в мкг-экв/л.

Как известно [81, 121, 122], гидратированный диоксид олова обладает селективными свойствами к двухвалентным катионам. Из табл. 55 следует, что высокая селективность к указанным элементам сохраняется для ГДО при повышенных температурах, например средний коэффициент очистки по Co⁶⁰ составил 20, по Zn⁶⁵ – 120.

Диоксид олова эффективно очищает воду при параметрах первого контура от продуктов коррозии, находящихся в теплоносителе в грубодисперсном, коллоидном и истинно растворимом состояниях. Достигнутая сорбционная способность по отдельным компонентам достаточно высока. Из рис. 124 видно, что ресурс фильтра за время испытаний не исчерпан, несмотря на достаточно высокое содержание продуктов коррозии в теплоносителе.

9.2. ИСПЫТАНИЯ СОРБЕНТА ГРАНУЛИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Основные физико-химические параметры исходного сорбента ГДТ: фазовый состав – диоксид титана рутильной модификации, удельная поверхность 0,2 м²/г, механическая прочность ~550 кг/см², содержание хлора менее 0,001 мг/г, размер гранул 0,6–2,0 мм.

Таблица 56

Средние коэффициенты очистки и достигнутая поглотительная способность ГДТ по разным примесям

Показатель	Примесь							Соли жесткости
	Fe	Cu	Co	Zn	Cr	Mn	Ni	
Коэффициент очистки по результатам химического анализа	(3,0)	2,5	–	–	–	–	–	1,6
Коэффициент очистки по результатам радиометрического анализа	–	5,6*	2,5*	2,4*	13,5*	–	–	–
Поглотительная способность, мг/г	7,0	2,3	–	–	–	0,054	0,11	0,3

Испытания сорбента ГДТ проведены на продувочной воде первого и второго блоков Белоярской АЭС. Условия испытаний: температура теплоносителя 280...290 °С, давление 100–110 кг/см², рН = 8,5–9,5 (режим аммиачный), линейная скорость фильтрации 10–15 м/ч, высота загрузки сорбента ~0,8 м. Продолжительность испытаний составила 3920 ч, за это время через фильтр прошло около 1,0·10⁵ удельных объемов воды. Во второй половине испытаний второй блок БАЭС был переведен на бескоррекционный водный режим и рН воды, постепенно убывая, достиг величины 7,6. Изменение рН теплоносителя после прохождения фильтра не обнаружено.

Эффективность очистки теплоносителя сорбентом ГДТ от различных примесей приведена в табл. 56. Из таблицы следует, что сорбент ГДТ при параметрах первого контура стабильно очищал теплоноситель от продуктов коррозии. Средний коэффициент очистки по Fe на основании химического анализа теплоносителя и фильтрата оказался равным 1,5. Однако средний коэффициент очистки на основании анализа сорбента составил 3,0. На сорбенте обнаружено в 5 раз больше железа и кобальта, чем ожидалось по результатам анализа воды до фильтра и после него. Подобное расхождение можно объяснить несовершенством уст-

ройств по отбору проб, а также разовыми увеличениями содержания продуктов коррозии в теплоносителе в переходные периоды работы реактора. Если средние коэффициенты очистки по отдельным примесям ввиду несовершенства устройств по отбору проб и значительных колебаний их концентраций во времени являются приближенными величинами, то поглотительная способность реально отражает работоспособность материала. Из табл. 56 следует, что достигнутая поглотительная способность ГДТ по продуктам коррозии, особенно по Fe и Cu, достаточно высока. Меньшая сорбционная способность по другим продуктам коррозии объясняется их меньшей концентрацией в реальном теплоносителе. Эффективность очистки от истинно растворимых примесей (хлор-ионов и солей жесткости) невелика, поскольку ГДТ обладает малой удельной поверхностью, с одной стороны, и катионообменными свойствами в щелочных средах, с другой. Поглотительная способность по солям жесткости незначительна – 0,3 мг/г.

В результате исследований обнаружена зависимость эффективности очистки меди на ГДТ от рН теплоносителя. При аммиачном водном режиме (рН = 8,5–9,5) средний коэффициент очистки составил 1,1–1,2. С прекращением дозировки аммиака (при переводе второго блока на бескоррекционный режим) и уменьшением рН теплоносителя средний коэффициент очистки возрос до 2,5 по данным химического анализа и до 5,8 по данным радиоспектрометрического анализа воды. При аммиачном водном режиме медь находится в теплоносителе преимущественно в виде положительно заряженного комплекса с аммиаком. С прекращением дозировки аммиака часть ионов меди переходит в нерастворимое состояние, чем и объясняется значительное увеличение эффективности очистки теплоносителя по меди. Испытания подтверждают, что основная масса продуктов коррозии (Fe, Ni, Cu) находится в нейтральном и аммиачном водных режимах в нерастворенной форме (коллоидном и грубодисперсном видах).

Однако не следует рассматривать очистку на ГДТ как только простое механическое фильтрование взвесей. Повидимому, идет более сложный процесс взаимодействия примесей с поверхностью TiO₂, где не последнюю роль играют хемосорбция, поверхностная коагуляция и кристаллизация. На это, например, указывают высокий коэффици-

ент очистки по Cr, а также тот факт, что сорбированные примеси не удаляются полностью из сорбента даже при обработке его крепкими кислотами.

Исследования регенерации сорбента показали, что обработка его крепкими минеральными кислотами (соляной, азотной и серной) удаляет 50–65% поглощенных продуктов коррозии и активности. Наилучшим регенерирующим агентом является 1,5%-й раствор щавелевой кислоты, который за 2 ч при 95...100 °С удаляет 80–95% содержащихся в сорбенте примесей. При этом физико-химические свойства сорбента не претерпевают заметных изменений и он вновь может быть использован для очистки контурных вод АЭС.

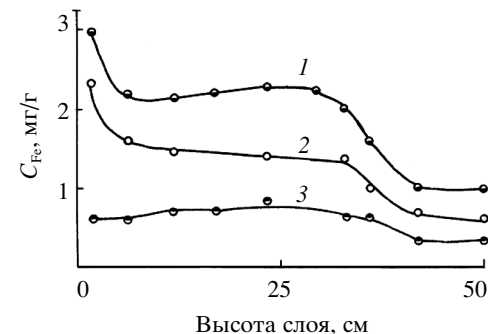
9.3. ИСПЫТАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Основные физико-химические параметры исходного сорбента ГДТ-М: фазовый состав сорбента – диоксид титана рутильной модификации, содержание ZrO_2 3,3 мас.%, удельная поверхность 0,7 м²/г, механическая прочность гранул ~1000 кг/см², фракционный состав 0,4–2,0 мм.

Испытания ГДТ-М проведены на циркуляционной воде второго блока Белоярской АЭС. Условия испытаний: температура теплоносителя 250...290 °С, давление 100–120 кг/см², линейная скорость фильтрации ~10 м/ч, нейтральный бескоррекционный режим рН = 6,5–7,5. Изменение рН теплоносителя после фильтра не обнаружено. Продолжительность испытаний составила 3014 ч, за это время через фильтр прошло около 30 т воды, или ~5·10⁴ удельных объемов.

По результатам химического анализа теплоносителя средние концентрации железа до фильтра и после него оказались равными 0,015 и 0,013 мг/л соответственно. С учетом количества воды, прошедшей через фильтр, на сорбенте должно находиться около 45 мг железа. Однако содержание железа в сорбенте после испытаний (рис. 125) достаточно высокое. Общее количество железа, накопленное сорбентом, составило 1468 мг, что во много раз превышает ожидаемое (45 мг) и даже в 3 раза больше количества железа, поступившего с теплоносителем, по результатам химического анализа. Подобное расхождение обнаружено при испытании ГДТ и может быть объяснено несовершенством пробоотборных устройств и разовыми увеличениями

Рис. 125. Распределение железа по высоте фильтра:
1 – суммарное количество железа,
2 – грубодисперсное, 3 – тонкодисперсное



содержания железа в теплоносителе, особенно в переходные периоды работы реактора.

Учитывая накопленное сорбентом количество оксидов железа и пропущенной через фильтр воды, а также принимая среднюю концентрацию железа в фильтрате (0,013 мг/л), определенную химическим анализом воды после фильтра, получаем средний коэффициент очистки 6,0. Испытания показали, что разовые анализы теплоносителя при существующих системах пробоотбора не дают истинного значения содержания оксидов железа в циркуляционной воде.

Оксиды железа находятся в теплоносителе в сложном агрегатно-химическом состоянии. ГДТ-М представляет собой макропористый сорбент с эффективным размером пор ~0,5 мк. В поры такого размера могут проникать частицы размером менее 0,5 мк. Это дает возможность приблизительно оценить количество оксидов железа с размерами частиц менее 0,5 мк, задержанных сорбентом. С этой целью гранулы сорбента многократно промывали при интенсивном перемешивании водой для удаления грубодисперсных частиц оксидов железа с внешней поверхности. Гранулы сорбента после отмывки анализировали на содержание железа. Результаты этих определений представлены на рис. 125. Железо, находящееся в тонкодисперсном оксидном состоянии, достаточно равномерно распределено по высоте фильтра и составляет ~33% от суммарного количества железа. Распределение железа в грубодисперсном состоянии имеет вид, аналогичный суммарному распределению железа по высоте загрузки фильтра. Приведенные данные показывают, что концентрация в теплоносителе гидратированных оксидов железа в коллоидной форме составляет достаточно большую долю от суммарного количества железа и сорбент ГДТ-М эффективно очищает воду от коллоидных и грубодисперсных частиц оксидов железа.

Таблица 57

Средние коэффициенты очистки и максимально достигнутая поглотительная способность ГДТ-М по примесям

Показатель	Примесь							
	Fe	Cu ⁶⁴	Co ⁶⁰	Cr ⁵¹	Mn	Ni	Cl	SiO ₂
Коэффициент очистки	(6,0)	6,2*	6,8*	10,7*	–	–	1,5	1,3
Поглотительная способность, мг/г	3,00	2,20	–	0,43	0,04	0,25	0,024	0,80

В табл. 57 сведены основные результаты испытаний. Сорбент ГДТ-М эффективно очищает теплоноситель при параметрах первого контура АЭС от оксидов железа, кобальта, меди и хрома. Достигнутая поглотительная способность по указанным элементам достаточно высокая. Содержание марганца и никеля в теплоносителе ниже чувствительности анализа. Однако в сорбенте эти элементы обнаружены в заметных количествах, что также указывает на высокую эффективность очистки теплоносителя от марганца и никеля. Средние коэффициенты очистки по большинству элементов на сорбенте ГДТ-М выше, чем на ГДТ (см. табл. 56). Значительно по сравнению с ГДТ возросла сорбционная способность по хлору и кремниевой кислоте. Если по хлору на ГДТ она составляла 2,3 мкг/г, а по кремниевой кислоте – незначительную величину; то для ГДТ-М максимальная поглотительная способность по хлору – 24 мкг/г, кремниевой кислоте – 0,8 мг/г. Таким образом химическое модифицирование ГДТ диоксидом циркония позволило повысить сорбционную способность материала и придать ему новые химические свойства.

9.4. ИСПЫТАНИЯ СОРБЕНТА МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА

Основные физико-химические характеристики исходного ГДО-М: фазовый состав – диоксид олова касситеритной модификации, содержание диоксида циркония 23,0±1,5 мг/г, удельная поверхность 49,0±0,5 м²/г, механическая прочность 347±45 кг/см², фракционный состав 0,32–1,00 мм, насыпной вес 2,2 г/см³.

Таблица 58

Активность нуклида Fe⁵⁹ в циркуляционной воде и фильтрате

Показатель	Время работы фильтра, ч				
	24	966	1086	2526	2574
Активность циркуляционной воды, Кюри/л	2,2·10 ⁻⁸	8,4·10 ⁻⁸	1,4·10 ⁻⁷	1,3·10 ⁻⁷	7,6·10 ⁻⁸
Активность фильтрата, Кюри/л	1,0·10 ⁻⁹	1,0·10 ⁻⁹	1,4·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁹	1,0·10 ⁻⁹
Коэффициент очистки	22*	84*	10*	130*	76*

Испытания сорбента ГДО-М проведены на циркуляционной воде второго блока БАЭС. Условия испытаний: температура теплоносителя 295...310 °С, давление 110–120 кг/см², линейная скорость фильтрации 59,0±2,2 м/ч, бескоррекционный водный режим рН = 6,5–7,5, высота загрузки сорбента ГДО-М 430 мм, в качестве дренажного слоя применялся сорбент ГДТ толщиной 60 мм, объем загрузки ГДО-М 0,56 л. Рабочий ресурс фильтра составил 2670 ч. За это время через сорбент пропущено 180,0±6,5 м³ контурной воды, что составляет (3,21±0,12)10⁵ удельных объемов.

Среднее значение концентрации железа в теплоносителе и фильтрате, по результатам химического анализа, составило 11 и 10 мкг/л соответственно. Средний коэффициент очистки, исходя из этих данных, 1,1. Более объективные сведения для оценки эффективности очистки теплоносителя при малых концентрациях железа в воде, соизмеримых с чувствительностью химического анализа, можно получить, используя радиометрический метод (табл. 58). В течение эксперимента наблюдалась эффективная очистка теплоносителя от железа.

На рис. 126 представлено распределение оксидов железа по высоте загрузки фильтра. Максимальное количество железа находится в верхнем слое, в последующих слоях его содержание резко снижается. Суммарное количество железа, поглощенное сорбентом за время испытаний, составило 3000 мг вместо ожидаемых 180 мг, рассчитанных по данным химического анализа воды фильтра до и после него. Аналогичное явление наблюдается при испытании сорбентов ГДТ и ГДТ-М и объясняется, с одной стороны, не-

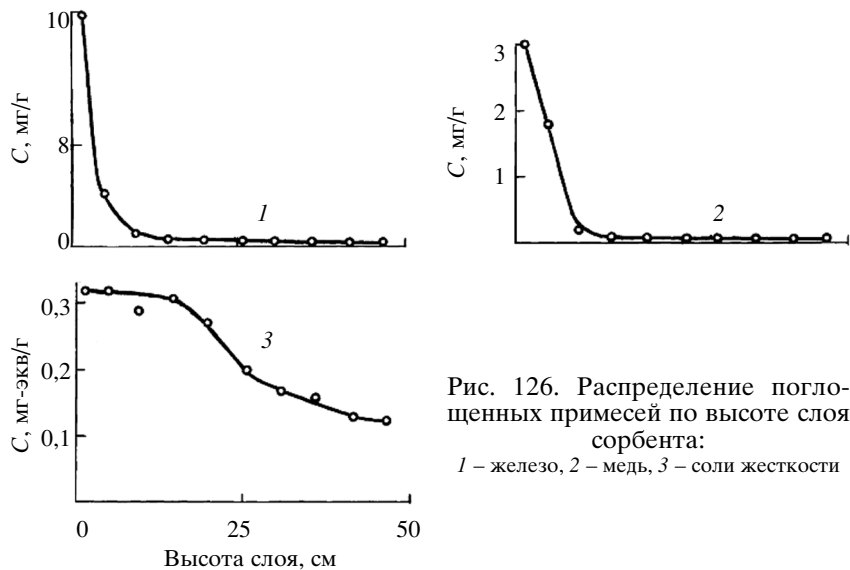


Рис. 126. Распределение поглощенных примесей по высоте слоя сорбента:
 1 – железо, 2 – медь, 3 – соли жесткости

совершенством пробоотборных устройств, с другой – увеличением содержания железа в теплоносителе в переходные периоды работы реактора. В периоды останова и пуска реактора фильтр отключали и включали только при установившемся водно-химическом режиме блока. Во время испытаний произошла лишь одна остановка реактора, при которой фильтр оставался в работе. Возрастание концентрации взвешенных оксидов железа в этот период в какой-то мере повлияло на увеличение содержания железа в сорбенте. Однако основные причины обнаруженного расхождения результатов – несовершенство устройств по отбору проб и самого химического метода анализа.

На рис. 127 в качестве примера приведены кривые изменения активности нуклидов Cr^{51} и Zn^{65} в циркуляционной воде и фильтрате в зависимости от времени. В процессе испытаний наблюдались значительные колебания содержания нуклидов в теплоносителе, что связано с технологическими операциями на реакторе. После фильтра активность нуклидов существенно снижалась. Подобные результаты получены по очистке теплоносителя от Cu^{64} , As^{76} , Co^{60} .

В течение первых 1500 часов фильтр с загрузкой из ГДО-М практически полностью удалял соли жесткости из воды. После чего наступил проскок и содержание солей

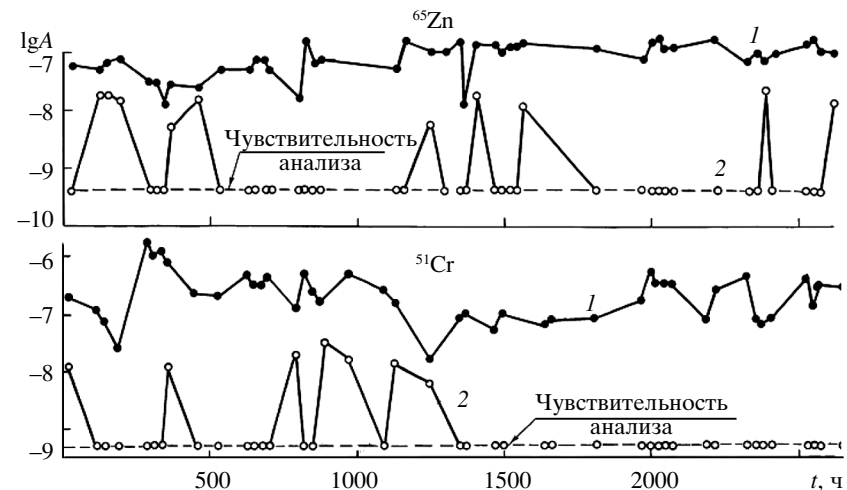


Рис. 127. Изменение активности нуклидов в теплоносителе (1) и фильтрате (2) в зависимости от времени испытаний

жесткости в фильтрате возросло. По данным химического анализа теплоносителя, до фильтра и после него поглощательная способность ГДО-М по солям жесткости составила 0,28 мг-экв/г. На рис. 126 представлена кривая распределения сорбированных солей жесткости по высоте загрузки фильтра. Поглощательная способность по солям жесткости равняется 0,3 мг-экв/г, что хорошо согласуется с данными химического анализа теплоносителя и результатами испытаний сорбента ГДО-М. Указанные данные по очистке воды от солей жесткости свидетельствуют, что за время испытаний произошло почти полное насыщение загрузки фильтра солями жесткости. Последние находятся в контурных водах при рабочих параметрах преимущественно в виде катионных гидролизированных форм [405]. Поэтому поглощательная способность неорганического ионообменника должна иметь верхний предел сорбции, что и подтверждают приведенные сведения. Согласно результатам испытаний, можно считать, что емкость ГДО-М с удельной поверхностью около 50 м²/г по солям жесткости при нейтральном водном режиме и температуре 280...310 °C составляет ~0,3 мг-экв/г. Эта величина может быть использована для расчета ресурса термостойкого фильтра по солям жесткости.

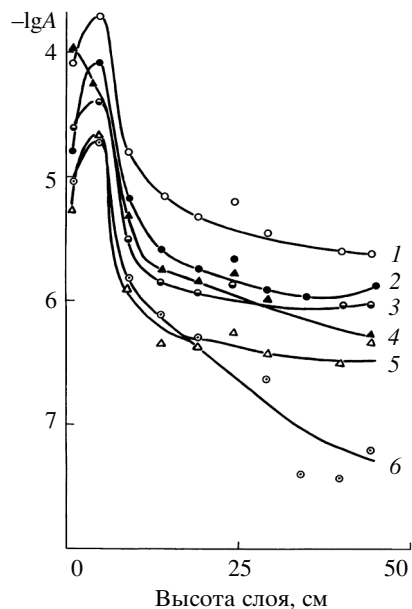


Рис. 128. Распределение сорбированных нуклидов по высоте загрузки фильтра:
1 — ^{51}Cr , 2 — ^{59}Fe , 3 — ^{60}Co , 4 — ^{65}Zn , 5 — ^{54}Mn ,
6 — ^{122}Sb

На рис. 128 представлены кривые распределения сорбированных нуклидов по высоте загрузки фильтра. Максимум сдвинут в область слоя сорбента, отстоящего от верха загрузки примерно на 50 мм. Этот сдвиг можно объяснить перемешиванием верхнего слоя сорбента. В последующих слоях содержание нуклидов резко уменьшается.

Расхождение величин активности верхнего и последнего слоев составляет около двух порядков. Аналогичные кривые распределения получены по примесям коррозионного происхождения (см. рис. 126). Сорбент ГДО-М при температуре 295...310 °С и линейной скорости фильтрации около 60 м/ч эффективно очищает теплоноситель от примесей. Достигнутая поглотительная способность материала по примесям высокая, особенно по железу (табл. 59). Сравнивая результаты испытаний сорбентов ГДО-М и ГДО (см. табл. 55) с близкими физико-химическими свойствами, необходимо отметить, что увеличение линейной скорости фильтрации с 15 до 60 м/ч мало влияет на эффективность очистки теплоносителя сорбентом на основе гидратированного диоксида олова. Соответственно при большей скорости фильтрации за одно и то же время получены более высокие по сравнению с ГДО значения поглотительной способности по примесям.

Принимая максимально достигнутую поглотительную способность материала за емкость сорбента ГДО-М и учитывая характер распределения элементов по высоте загрузки фильтра, можно сделать вывод, что рабочий ресурс фильтра по примесям коррозионного происхождения за время эксперимента полностью не исчерпан. Материал в

Средние коэффициенты очистки и максимально достигнутая поглотительная способность ГДО-М по примесям

Показатель	Примесь											
	Fe	Cu	Cr	Mn	Соли жесткости	SiO ₂	Ni	Zn ⁶⁵	Co ⁶⁰	As ⁷⁶	Na ²⁴	I ¹³¹
Средний коэффициент очистки по радиометрическим данным	25,0*	7,0*	94,0*	—	—	—	—	26,0*	10,0*	100,0*	1,2*	2,9*
Поглотительная способность, мг/г	16,1	3,0	2,5	0,4	0,3**	0,3	0,2	—	—	—	—	—

** Данные приведены в мг-экв/г.

процессе испытаний показал высокую термическую и химическую устойчивость. Параметры пористой структуры и химический состав ГДО-М практически не изменились.

9.5. СМЕШАННАЯ ЗАГРУЗКА СОРБЕНТОВ ГДТ-М И ГДО-М

В данном разделе описаны испытания двух стабильных (ГДТ и ГДТ-М) и двух метастабильных (ГДО и ГДО-М) ТНС. Несмотря на то что условия испытаний материалов отличались друг от друга, в процессе экспериментов выявлены преимущества модифицированных сорбентов по сравнению с не модифицированными. Обнаружено также существенное различие в эффективности очистки теплоносителя стабильными и метастабильными ТНС по сравнению с истинно растворенными примесями, например солями жесткости. Значительно бо́льшая емкость метастабильных сорбентов по отношению к истинно растворимым примесям обусловлена более высокими значениями удельной поверхности их по сравнению с таковыми стабильных ТНС. Различия величин поглотительной способности по отношению к элементам коррозионного происхождения (Fe, Ni, Cr, Co и др.), подвергающимся в воде интенсивному гидролизу, не позволили однозначно сопоставить их для метастабильных и стабильных ТНС. Последние также достаточно эффективно очищают воду от продуктов корро-

зии. Испытания ГДО-М показали, что примеси накапливались в верхних слоях, а нижние слои практически не работали. Для более полного использования достоинств сорбентов ГДТ-М и ГДО-М при очистке теплоносителя предложено [407] применять их в виде механической смеси. Одновременно данная смесь позволила сравнить в одинаковых условиях поглотительную способность ГДТ-М и ГДО-М по отношению к разным примесям.

Механическая смесь гранул сорбентов ГДТ-М – 60% и ГДО-М – 40% испытана на циркуляционной воде второго блока БАЭС. Условия испытаний: температура теплоносителя 295...319 °С, давление 110–120 кг/см², линейная скорость фильтрации 50–150 м/ч, бескоррекционный водный режим рН = 6,5–7,5, высота загрузки 470 мм. Скорость фильтрации выбрана с учетом применения материалов для очистки теплоносителя атомных станций. Рабочий ресурс фильтра составил 3936 ч. За это время через сорбент прошло $(8,8 \pm 0,2) \cdot 10^5$ удельных объемов воды. Основные физико-химические характеристики сорбента ГДО-М: удельная поверхность 67 м²/г, содержание ZrO₂ 4,0 мас.%, размер гранул 0,315–1,000 мм, насыпная масса 2,2 г/см³. Основные характеристики сорбента ГДТ-М: удельная поверхность 1,2 м²/г, содержание ZrO₂ 6,1 мас.%, размер гранул 0,315–1,000 мм, насыпная масса 1,7 г/см³.

В процессе испытаний изменяли скорость фильтрации согласно табл. 60.

На рис. 129 представлены зависимости концентрации железа в теплоносителе и фильтрате от времени испытаний. Среднее значение концентрации железа в циркуляци-

Таблица 60

Изменение скорости фильтрации в процессе испытаний

<i>t</i> , ч	0–168	168–360	360–744	744–900	900–1480	1480–2522	2522–3936
Линейная скорость фильтрации, м/ч	50	85	100	85	120	145	95
Объем пропущенного теплоносителя, колон. объемов	$1,80 \cdot 10^4$	$3,40 \cdot 10^4$	$8,20 \cdot 10^4$	$2,82 \cdot 10^4$	$1,45 \cdot 10^5$	$3,20 \cdot 10^5$	$2,80 \cdot 10^5$

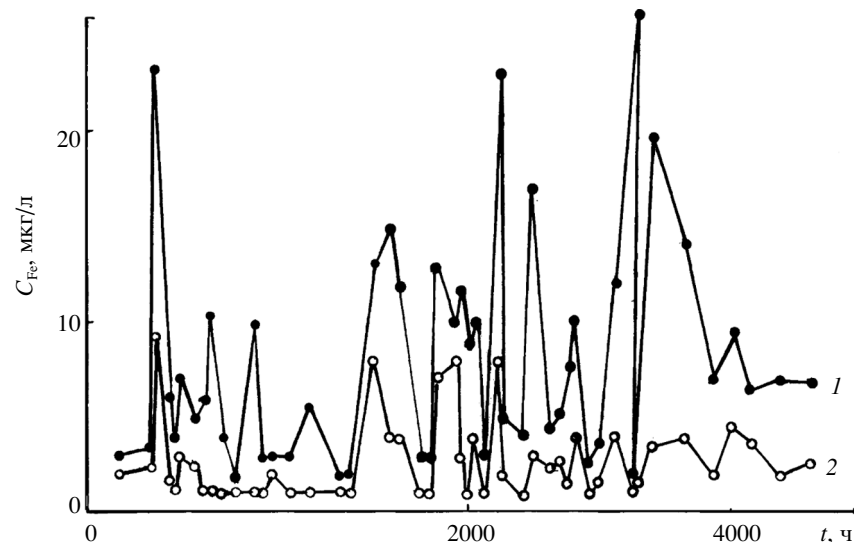


Рис. 129. Изменение содержания железа в циркуляционной воде (1) и фильтрате (2) в зависимости от времени испытаний

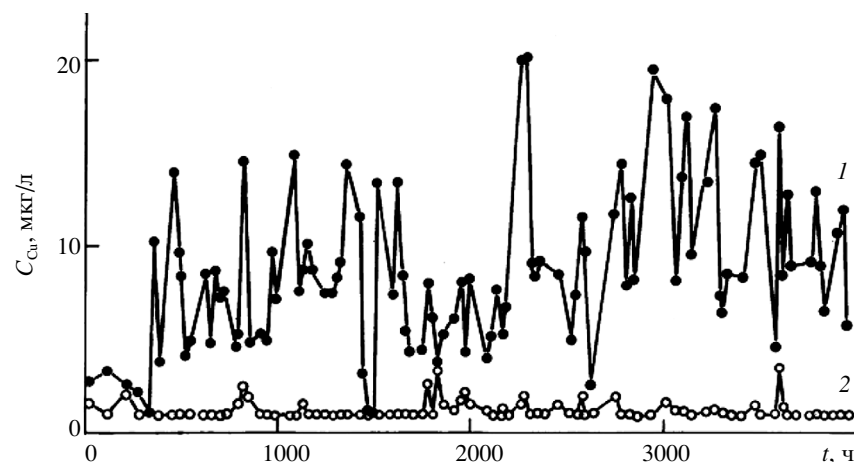


Рис. 130. Изменение содержания меди в циркуляционной воде (1) и фильтрате (2) от времени испытаний

Таблица 61

Средняя активность нуклидов в циркуляционной воде и фильтрате и коэффициенты очистки

Показатель	Cu ⁶⁴	Fe ⁵⁹	Co ⁶⁰	Cr ⁵¹	Zn ⁶⁵	Mn ⁵⁴	As ⁷⁶	Na ²⁴
Активность теплоносителя, Кюри/л	9,6·10 ⁻⁶	4,0·10 ⁻⁷	2,2·10 ⁻⁷	3,2·10 ⁻⁶	5,8·10 ⁻⁷	1,5·10 ⁻⁷	6,3·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁵
Активность фильтрата, Кюри/л	2,3·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁸	2,6·10 ⁻⁸	1,7·10 ⁻⁷	5,0·10 ⁻⁸	5,5·10 ⁻⁹	8,3·10 ⁻⁷	8,0·10 ⁻⁶
Коэффициент очистки	4,2	32,0	9,0	19,0	12,0	27,0	7,5	1,5

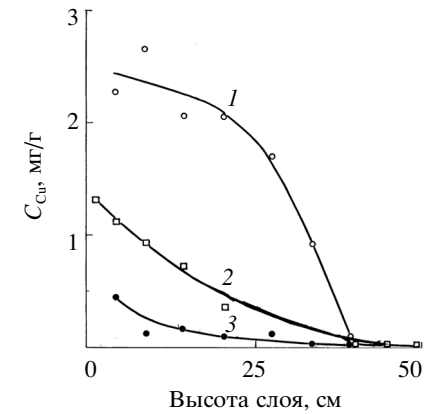
Таблица 62

Содержание железа на сорбентах, мг/г

Высота слоя, см	Содержание железа на сорбентах, мг/г			Высота слоя, см	Содержание железа на сорбентах, мг/г		
	ГДО-М	ГДТ-М	Смесь ГДО-М и ГДТ-М		ГДО-М	ГДТ-М	Смесь ГДО-М и ГДТ-М
1,3	–	–	8,6	27,3	–	2,5	2,5
4,2	12,3	6,9	8,0	33,5	5,9	2,1	2,2
8,7	11,2	5,1	6,3	39,0	2,5	1,9	2,1
14,3	–	6,2	5,2	44,3	–	–	1,2
20,5	9,4	–	2,9	49,0	–	–	0,6

онной воде составило 7,5 мкг/л, в фильтрате – 3,5. Средний коэффициент очистки, исходя из этих данных, равен 2,1. Однако при малых концентрациях примесей более объективные данные об эффективности очистки теплоносителя дает радиоспектрометрический метод. Согласно радиометрическим данным (табл. 61), коэффициент очистки равняется 32,0, т. е. в течение всего периода испытаний происходила эффективная очистка циркуляционной воды от железа. Изменение скорости фильтрации в пределах 50–150 м/ч не оказывает существенного влияния на эффективность очистки. На рис. 130 представлено изменение концентрации меди в циркуляционной воде и фильтрате при испытании. Средняя концентрация меди в циркуляционной воде составила 5,6 мкг/л, в фильтрате – 1,4 мкг/л. Содержание меди в фильтрате в большинстве определений находилось ниже чувствительности химического метода анализа. Средний коэффициент очистки по меди 4,0, что очень хорошо

Рис. 131. Распределение меди по высоте загрузки фильтра:
1 – сорбент ГДО-М, 2 – смешанная загрузка, 3 – сорбент ГДТ-М



согласуется со значением 4,2 по радиометрическому методу анализа (см. табл. 61). Смесь гранул сорбентов ГДО-М и ГДТ-М эффективно удаляет из циркуляционной воды также хром, кобальт, цинк, марганец и мышьяк. В процессе экспериментов не удалось обнаружить воздействие скорости теплоносителя в пределах 50–150 м/ч на эффективность очистки теплоносителя от указанных нуклидов.

В табл. 62 приведено распределение поглощенных оксидов железа в пересчете на Fe по высоте загрузки фильтра. Максимальное содержание железа наблюдается в верхних слоях. Причем на ГДО-М концентрация поглощенного железа в среднем в 2 раза выше, чем на ГДТ-М. Как и при испытании других марок ТНС, суммарное количество железа, поглощенное сорбентом, оказалось существенно выше ожидаемого количества по результатам химического анализа теплоносителя и фильтрата.

На рис. 131 представлены кривые распределения оксидов меди в пересчете на Cu по высоте смешанной загрузки фильтра на сорбентах ГДО-М и ГДТ-М. Наибольшее количество поглощенной меди находится в верхних слоях, причем содержание на ГДО-М примерно на порядок больше, чем на ГДТ-М.

Существенное расхождение в величинах емкости обнаружено для солей жесткости. Если емкость сорбента ГДО-М по солям при параметрах первого контура составила около 0,3 мг-экв/г, что хорошо согласуется с испытаниями сорбентов ГДО-М и ГДО, то для ГДТ-М емкость имеет незначительную величину, около 0,01 мг-экв/г.

В табл. 63 приведены данные по распределению сорбированных нуклидов на ГДО-М и ГДТ-М по высоте загрузки фильтра. При одинаковых условиях эксперимента поглощенных на ГДО-М Cr⁵¹ и Zn⁶⁵ примерно на порядок больше,

**Активность нуклидов на сорбентах ГДО-М и ГДТ-М
по высоте загрузки фильтра, Кюри/г**

Номер пробы	Cr ⁵¹	Mn ⁵⁴	Zn ⁶⁵	Co ⁶⁰	Sb ¹²⁴
1	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$
2	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
3	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
4	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
5	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
6	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$
7	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	—
	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	—

Примечание. В числителе ГДО-М, в знаменателе ГДТ-М.

чем на ГДТ-М. Содержание Mn⁵⁴ и Sb¹²⁴ почти одинаковое, а Co⁶⁰ на ГДО-М в 2–3 раза больше, чем на ГДТ-М.

Характер распределения сорбированных элементов по данным радиоспектрометрического и химического анализов свидетельствует об их сложном агрегативно-химическом состоянии в циркуляционной воде при бескоррекционном водном режиме второго блока БАЭС. Следует отметить, что соотношение накопленных продуктов коррозии на ГДО-М и ГДТ-М существенным образом зависит от дисперсного состава продуктов коррозии, следовательно, от условий испытаний. Однако из сравнительной оценки следует, что наибольшее различие в сорбционной способности ГДТ-М и ГДО-М обнаруживается для элементов, находящихся в контурных водах в истинно растворенном состоянии и для которых имеет смысл понятие емкости сорбента как верхнего предела сорбции, например солей жесткости.

Для элементов, склонных к гидролизу и полимеризации ионов в растворе, различие в сорбционной способности

ГДО-М и ГДТ-М будет тем меньше, чем выше склонность элемента к гидролизу и полимеризации. Такие элементы образуют самостоятельную фазу внутри пор сорбента, для них нарушается корреляция между величиной удельной поверхности и сорбционной способностью и понятие емкости сорбента теряет физический смысл. Сравнение кривых распределения примесей по высоте смешанной загрузки фильтра и сорбента ГДО-М показывает, что при применении механической смеси сорбентов более полно используется высокая сорбционная способность ГДО-М.

Испытания показали, что механическая смесь сорбентов ГДО-М и ГДТ-М эффективно очищает теплоноситель от самых разнообразных примесей при параметрах первого контура и скорости фильтрации 50–150 м/ч. В зависимости от требований, предъявляемых к системе очистки, могут быть использованы смеси разного состава. Например, если требуется очистка теплоносителя преимущественно от продуктов коррозии (оксидов железа), то в качестве основы загрузки можно выбрать ГДТ-М. В этом случае вводится в смесь с небольшим количеством ГДО-М для увеличения эффективности очистки по отношению к растворимым продуктам коррозии. Если необходима очистка теплоносителя от примесей, находящихся преимущественно в истинно растворенном состоянии, например солей жесткости, то содержание ГДО-М в смеси следует увеличить.

9.6. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОЧИСТКИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

При использовании термостойких сорбентов в системах поддержания водного режима АЭС очень важно влияние высокотемпературной очистки на образование железооксидных отложений по тракту теплоносителя. Для исследования этого вопроса при испытании сорбентов ГДТ-М и смешанной загрузки сорбентов до фильтра и после него были смонтированы экспериментальные участки в виде предварительно обработанных нержавеющей трубок. По окончании испытаний из экспериментальных участков вырезали образцы, которые анализировали на содержание в оксидной пленке радиоактивных нуклидов, а также определяли химический состав оксидной пленки.

Таблица 64

**Удельная активность отложений (нуклидов) на трубах
при испытании сорбента ГДТ-М, Кюри/см²**

Образец	Co ⁶⁰	Cr ⁵¹	Zn ⁶⁵
Труба до фильтра	1,7·10 ⁻⁸	1,4·10 ⁻⁸	5,9·10 ⁻⁸
Труба после фильтра	1,5·10 ⁻⁹	1,3·10 ⁻⁸	2,6·10 ⁻⁸
Коэффициент уменьшения отложений	11,3	1,1	2,3

Таблица 65

**Удельная активность отложений на трубах
при испытании сорбентов ГДО-М и ГДТ-М, Кюри/см²**

Показатель	Cr ⁵¹	Co ⁵⁸	Co ⁶⁰	Mn ⁵⁴	Zn ⁶⁵	Fe ⁵⁹
На входе фильтра	5,6·10 ⁻⁷	2,5·10 ⁻⁸	6,5·10 ⁻⁷	3,9·10 ⁻⁸	1,7·10 ⁻⁶	4,8·10 ⁻⁸
На выходе фильтра	1,9·10 ⁻⁷	1,5·10 ⁻⁹	8,9·10 ⁻⁸	2,1·10 ⁻⁹	9,8·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁹
Коэффициент уменьшения отложений	2,9	16,7	7,3	18,6	17,3	48,0

Визуальный осмотр показал существенную разницу между образцами трубок. Внутренняя поверхность трубок до фильтра имела сплошную темно-коричневую оксидную пленку, в то время как поверхность трубки после фильтра была окрашена в цвета побежалости. Радиоспектрометрический анализ отложений при испытаниях сорбента ГДТ-М (табл. 64) и смешанной загрузки сорбентов (табл. 65) показал, что удельная активность отложений на трубке после фильтра по всем основным изотопам коррозионного происхождения меньше, чем до фильтра. Особенно значительны коэффициенты уменьшения отложений были достигнуты по Co⁶⁰ при испытании ГДТ-М и по Co⁵⁸, Co⁶⁰, Mn⁵⁴, Zn⁶⁵, Fe⁵⁹ для смешанной загрузки фильтра. Следует иметь в виду, что для долгоживущего изотопа Co⁶⁰ приведенные данные отражают его накопление в течение всего времени испытаний, в то время как для изотопов с малым периодом полураспада, например Cr⁵¹ (T_{1/2} = 28), данные табл. 64, 65 отражают коэффициенты отложений к концу испытаний.

Таблица 66

Химический состав оксидной пленки на трубах, мг/см²

Показатель	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	Сумма оксидов
До фильтра	1,46	0,13	0,10	0,009	1,70
После фильтра	0,39	0,05	0,02	0,004	0,46
Коэффициент уменьшения отложений	3,70	2,60	5,00	2,25	3,70

При испытании сорбента ГДТ-М определен химический состав оксидной пленки на внутренней поверхности труб до фильтра и после него (табл. 66). Как и следовало ожидать, основную долю оксидной пленки составляют оксиды железа. Суммарное содержание последних в пленке на внутренней поверхности труб после фильтра в 3,7 раза меньше, чем до него. Оксидная пленка на трубах есть результат двух одновременно протекающих процессов: коррозии самого металла и образования наносных отложений. Без учета конкретных условий трудно оценить роль каждого процесса в формировании оксидной пленки на поверхности металла. Однако вместе с испытаниями сорбента исследовали коррозию образцов нержавеющей стали на втором блоке БАЭС. За среднюю скорость коррозии можно принять экспериментально найденную величину 0,25 мг/(м²·ч), которая соответствует выдержке образцов в среде теплоносителя в течение 4050 ч. Если из плотности суммарной оксидной пленки вычесть вес оксидов, возникших в результате коррозии основы с поправкой на их растворение, то получим плотность наносных отложений. Расчеты показывают, что наносные отложения оксидов на трубах после фильтра приблизительно в 8 раз меньше, чем до него. Эта цифра удовлетворительно согласуется с величиной уменьшения в отложениях нуклида Co⁶⁰, содержание которого в пленке, можно предположить, пропорционально плотности наносных отложений.

В работе [408] установлено, что скорость образования железооксидных отложений пропорциональна содержанию двух- и трехвалентного железа в среде. Авторы другой работы [409] также показали, что скорость отложений повышается с увеличением содержания железа (размер фракций продуктов коррозии менее 10 мк). Согласно данным

[408], при концентрации железа в воде 0,5 мг/л скорость составляет 2,7 мг/см²·мес. в пересчете на Fe₂O₃. Если провести экстраполяцию этой скорости на условия испытаний (средняя концентрация железа в воде до фильтра и после него 78,5 и 13,5 мкг/л соответственно) и рассчитать количество отложений, которые должны накопиться за 5,5 месяцев испытаний, то получим результаты, очень близкие к экспериментальным. После фильтра расчетная величина отложений составляет 0,35 мг/см² против опытных 0,39 мг/см², до фильтра – 2,12 против опытных 1,46 мг/см². Следовательно, экспериментально обнаруженное уменьшение отложений на трубах есть результат эффективной очистки теплоносителя от продуктов коррозии термостойкими неорганическими сорбентами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для высокотемпературной очистки водного теплоносителя АЭС рекомендованы неорганические сорбенты, состоящие из наиболее устойчивых в гидротермальных условиях кристаллических модификаций оксидов титана, олова и циркония. При параметрах первого контура АЭС обосновано применение стабильных и метастабильных термостойких сорбентов.

Стабильные сорбенты имеют малую величину удельной поверхности и практически не изменяют своих физико-химических свойств в воде высоких параметров. В качестве стабильного сорбента рекомендован гранулированный диоксид титана рутильной модификации (сорбент ГДТ). Модифицированный диоксид титана (сорбент ГДТ-М), обладающий более высокой сорбционной способностью, синтезирован модифицированием ГДТ диоксидом циркония.

В качестве метастабильного термостойкого сорбента, обладающего значительной удельной поверхностью и высокой сорбционной способностью, предложен композиционный материал на основе твердого раствора оксидов титана, олова и циркония с кристаллической структурой типа рутила. Разработана золь-гель технология получения композиционных сорбентов.

Термостойкие неорганические сорбенты обладают высокой радиационной стойкостью и могут быть использованы в системах очистки в непосредственной близости от активной зоны реактора при значительных потоках ионизирующих излучений.

Проведены длительные испытания термостойких сорбентов по очистке реального водного теплоносителя первого контура Белоярской АЭС. Определены гидравлические характеристики, химическая и термическая устойчивость, эффективность очистки и сорбционная способность по разным примесям стабильных и метастабильных сорбентов. Эффективная очистка теплоносителя от примесей термостойкими сорбентами позволяет существенно сни-

зить отложения продуктов коррозии и радионуклидов в первом контуре реактора.

Термостойкий неорганический сорбент ГДТ-М, отвечающий требованиям ТУ 95.6138-77, внедрен в ядерную установку 60-ИК в качестве наполнителя фильтров высокотемпературной системы очистки теплоносителя первого контура. Применение сорбента ГДТ-М позволило отказаться от теплообменного оборудования. Установка 60-ИК разработана НИКИЭТ (г. Москва).

Термостойкий неорганический сорбент ГДТ, отвечающий требованиям ТУ 95.6137-77, включен в проекты установок МБУ и Э-7 в качестве наполнителя фильтров высокотемпературной очистки воды первого контура. Применение сорбента ГДТ позволило отказаться от теплообменной аппаратуры в системе очистки первого контура, разместить фильтр первого контура внутри прочного корпуса моноблочного парогенерирующего агрегата и тем самым ликвидировать внешнюю разветвленную сеть трубопроводов первого контура. Это существенно сказалось на улучшении надежности всей установки в целом и упрощении биологической защиты. Использование фильтра с наполнителем из термостойкого сорбента ГДТ дало возможность значительно увеличить расход воды на очистку и тем самым улучшить качество воды первого контура, что в свою очередь оказало благоприятное влияние на работоспособность и долговечность конструкционных материалов активной зоны.

Термостойкий сорбент ГДТ-М использовался для очистки питательной воды парогенераторов реактора на быстрых нейтронах БН-350. Сорбент позволил снизить тепловые потери, уменьшить коррозионные отложения, увеличить срок службы оборудования и повысить надежность реактора БН-350.

Сорбент марки ГДТ внедрен в систему очистки теплоносителя исследовательского реактора ИВВ-2М в качестве головного и хвостового насыпных механических фильтров. Сорбент позволяет поддерживать качество теплоносителя реактора по продуктам коррозии на высоком уровне, уменьшать дозозатраты и сокращать количество радиоактивных отходов. Сорбенты без замены находятся в эксплуатации более 30 лет.

Проведены полномасштабные испытания сорбента ГДТ-М по высокотемпературной очистке сепаратора СПП

от продуктов коррозии. По результатам испытаний сорбент ГДТ-М рекомендован для очистки горячих потоков атомных станций с реакторами РБМК, БН и АСТ.

Термостойкий сорбент ГДТ-М включен в проект атомной станции теплоснабжения (АСТ-500) в качестве наполнителя фильтров высокотемпературной очистки теплоносителя первого контура. В Свердловском филиале НИКИЭТ создано опытное производство сорбентов ГДТ и ГДТ-М, наработана опытная партия сорбентов около 1,5 т и направлена в Нижний Новгород на стройплощадку атомной станции АСТ-500. В период перестройки строительство реактора АСТ-500 было остановлено решением нижегородского губернатора Б. Немцова.

В 1987 г. произведена загрузка неорганического сорбента ГДО-М в систему очистки водного теплоносителя реактора ледокола «Ленин». Несколько лет он осуществлял плавание, используя систему, которая обеспечивала высокие показатели качества водно-химического режима реактора, до периода, пока ледокол не был поставлен на хранение как музейный экспонат.

В 1988 г. разработка термостойких неорганических сорбентов была удостоена Государственной премии СССР.

Разработка термостойких неорганических сорбентов включает в себя более 20 изобретений и выполнена в Свердловском филиале Научно-исследовательского и конструкторского института энерготехники. Значительный вклад в разработку внесли ведущие специалисты института А.П. Штин, В.Ф. Гончар, С.Я. Третьяков, В.И. Барыбин, В.М. Галкин, Т.Н. Перехожева, С.М. Вовк, Т.Г. Малых и др.

Автор выражает особую благодарность Л.А. Шарыгиной за помощь в области научно-технической информации, патентоведения и подготовку рукописи.

Отзывы и предложения направлять по адресу:
ЗАО ПНФ «Термоксид».
624250, Свердловская область, г. Заречный, а/я 94.
E-mail: admin@termoxid.ru
Тел/факс (343-77) 7-28-60