## Эманационно-термический анализ базальтовых волоконных

## адсорбентов

# И.Н.Бекман<sup>1</sup>, И.М.Бунцева<sup>1</sup>, В.Балек<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет, химический факультет <sup>2</sup> Институт ядерных исследований, Чехия

#### УДК 539.219.3: 541.183

Комплексный эманационно-термический анализ использован для изучения процессов структурных изменений в базальтовых адсорбентах, происходящих при термических воздействиях на материал. Адсорбент готовили двухстадийной обработкой базальтовых волокон соляной кислотой. Измерены изотермы сорбции паров жидкого азота, рассчитаны площади открытой поверхности, пористость и термостимулированного размерные спектры пор. Методом газовылеления установлено, что адсорбированная вода находится в пористом базальтовом волокне в двух энергетически различных состояниях: основная часть паров воды десорбируется при температурах 90 – 110°C, но оставшаяся часть – в интервале температур 300 – 320°С. Полная регенерация сорбента требует прогрева до 550°С. Термическую стабильность волоконных сорбентов контролировали методом эманационнотермического анализа. Обнаружено, что коллапс пористой структуры волокон начинается при температуре 700°С, а спекание волокон – выше 1150°С. Предложена математическая модель эманирования пористых систем в режиме спекания и рассчитаны энергии активации эманирования исходных и пористых волокон. Показано, что выщелачивание, помимо создания и развития системы мезопор, создает многочисленные «точечные» дефекты. Высокая сорбционная активность и хорошая термическая стойкость базальтовых волоконных адсорбентов позволяет рекомендовать их для изготовления адсорбционных фильтров, предназначенных для переработки отходов радиохимических производств.

Создание эффективных переработки методов смешанных отходов, содержащих радиоактивные и стабильные нуклиды, представляет собой центральную проблему модернизации ядерного топливного цикла. Адсорбционные методы разделения веществ нашли широкое применение в очистке жидких стоков и выбросов атомной энергетики. Перспективный газовых подход к усовершенствованию таких систем основан на применении пространственно организованных аппаратов с регулярной упаковкой планарных материалов [1]. Рабочими элементами подобных аппаратов служат так называемые «адсорбционно-[2, 3]. Оптимизация пространственного активные фильтры» размещения адсорбирующего материала в аппарате значительно снижает аэродинамическое, диффузионное и термическое сопротивление рабочего слоя. Подобные фильтры отличаются высокой компактностью и низкой материалоемкостью.

Активные фильтры обычно представляют собой спрессованные при небольших давлениях пористые базальтовые волокна [4, 5]. Адсорбционнодесорбционные свойства таких материалов определены достаточно надежно, однако их термическая стабильность (температура начала коллапса пористой структуры

волокна, температурный интервал спекания волокон и т.п.) изучена плохо. По этой причине остается неотработанной методика регенерации планарных адсорбентов.

В настоящей работе методом эманационно-термического анализа, ЭТА [6], изучены процессы спекания исходных и пористых (выщелоченных) базальтовых волокон, происходящие в режиме линейного нагревания образца.

Химический состав исходного базальтового волокна (масс.%):  $SiO_2 - 48 - 54$ ,  $Al_2O_3 - 10 - 15$ ,  $Fe_2O_3 - 7.5 - 15$ , MgO - 3 - 7, щелочные оксиды 3%. Некоторые элементы, составляющие структуру природного базальта, хорошо растворимы в кислотах и могут быть удалены из материала.

В настоящей работе испытаны различные способы приготовления волоконных адсорбентов путем растворения отдельных компонентов базальта в кислотах. В ходе отладки методики варьировали тип кислоты, ее концентрацию, температуру и продолжительность обработки. Критериями выбора оптимальной методики служили общая пористость материала, отношение долей транспортных и адсорбционно-активных пор, удельная поверхность, сорбционная емкость по парам воды и серосодержащим кислым газам, температура регенерации, механическая, термическая, радиационная и химическая стойкость полученных материалов. Установлено, что указанным критериям удовлетворяет двустадийная методика, предусматривающая на первом этапе выщелачивание кислотой в жестких условиях (5N раствор соляной кислоты, температура  $95^{\circ}$ С, время травления 30 мин) с целью создания крупных транспортных пор, а на втором этапе выщелачивание в мягких условиях (3N раствор соляной кислоты, температура  $85^{\circ}$ С, время 6 часов) с целью создания микропор - адсорбционно-активных центров [7]. При такой обработке достигается существенное увеличение сорбционной емкости материала.

Плотность выщелоченного базальтового волокна составляет  $\rho = 2.0$  г/см<sup>3</sup>, пористость 87%. Химический и нейтронно-активационный анализ полученного материала показал, что он представляет собой практически чистый оксид кремния. Исходные и пористый материал характеризовали методом БЭТ. Из изотерм адсорбции-десорбции паров жидкого азота рассчитывали площадь удельной поверхности и пористость образцов, а также распределение пор по размерам.

В эманационно-термическом анализе регистрируется скорость выделения радона-220 (торона), с постоянной скоростью образующегося из соли тория, нанесенной на поверхность образца. Эксперименты проводили с базальтовыми волокнами диаметром 1 микрон. Пробу волокна перерабатывали в порошок.

Равновесную смесь тория и радия вводили в материал методом пропитки. С этой целью порошок заливали ацетоновым раствором материнских изотопов эманации с удельной радиоактивностью 10<sup>5</sup> Бк/мл и выдерживали 10 мин. Затем раствор упаривали, а образец высушивали. Атомы торона образовывались при спонтанном альфа - распаде по схеме:

$${}^{228}\text{Th} \xrightarrow{\alpha(T1/2=1.9y)} {}^{224}\text{Ra} \xrightarrow{\alpha(T1/2=3.8d)} {}^{220}\text{Rn} \xrightarrow{\alpha(T1/2=55s)} (1)$$

и за счет энергии отдачи внедрялись в матрицу базальта. Меченые образцы хранили в эксикаторе в течение месяца для достижения равновесия во всей цепочке генетически связанных радионуклидов.

Меченые волокна помещали в установку для комплексного эманационнотермического анализа. В ходе эксперимента проточным детектором регистрировали скорость изменения потока торона, выделяющегося из материала, в режиме линейного нагрева образца (скорость нагрева 6 град/мин). ЭТА-кривые нагрева и охлаждения снимали в атмосфере сухого воздуха.



**Рис. 1** Изотермы адсорбции (А) и десорбции (Д) паров жидкого азота на базальтовом волоконном адсорбенте.

3

Дополнительные сведения о происходящих в исследуемых материалах процессах в ходе нагревания получали методами термического анализа. С этой целью регистрировали интегральную потерю веса образцом (ТГ – кривая), скорость потери веса образцом (ДТГ – кривая), тепловые эффекты (ДТА – кривая) и кривые термостимулированного выделения (динамический вариант масс-спектрометрического анализа десорбированных газообразных веществ, МС- кривая).



Рис.2 Распределение пор по размерам базальтового волоконного адсорбента.

Изотермы адсорбции и десорбции паров жидкого азота базальтовыми волокнами приведены на рис.1. Заметен некоторый гистерезис в процессах сорбции и десорбции. Изотерма адсорбции хорошо спрямляется в функциональном масштабе теории БЭТ, что позволяет использовать изотермы для расчета удельной поверхности и объема пор. Удельная площадь поверхности базальтового адсорбента равна 250 м<sup>2</sup>/г. Выщелоченное базальтовое волокно включает исключительно мезопоры (микро- и макропоры практически отсутствуют, табл.1). Распределение пор по размерам (дифференциальный размерный спектр пор, рис.2) проявляет характерный пик при диаметре пор 32 нм (вклад в спектр 24%), но имеется существенный вклад пор диаметром 6 – 12 нм (вклад в спектр – 7%). Материалы с таким типом размерного спектра пор обычно считаются бипористыми: в них присутствуют сравнительно большие транспортные поры и малые адсорбционно-активные поры.



Рис.3 Эманационно-термический анализ базальтового адсорбента.

Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – теоретический расчет. Кривая 1а – эманирование при нагреве исходных базальтовых волокон; Кривая 1б – эманирование при охлаждении исходных базальтовых волокон; Кривая 2а - эманирование при нагреве выщелоченных базальтовых волокон; Кривая 2б – эманирование при охлаждении выщелоченных базальтовых волокон

Экспериментальные политермы эманирования базальтовых волокон представлены рис.3. В ходе нагрева исходных базальтовых на волокон, 17  $180^{\circ}C$ эманирование температур возрастает В интервале согласно аррениусовской коэффициента диффузии зависимости (рост торона по кристаллической решетке базальта), затем (в интервале температур 300 - 700°С) темпы прироста падают (эффект «утомления» – локальный коэффициент эманирования приповерхностного слоя материала приближается к 100%), хотя поток торона из образца все же продолжает медленно возрастать. Эманирование начинает довольно круто увеличиваться при температурах выше 800°С и при 1150°С достигает максимума. После 1170°С поток торона из образца резко падает (Кривая 1, рис.3) -

начало процесса спекания волокон, приводящего к уменьшению площади поверхности, доступной для эманирования. При охлаждении образца эманирование уменьшается по экспоненциальному закону. После охлаждения эманирование при комнатной температуре спеченного образца в два раза меньше эманирования, существовавшего до начала нагрева.

Интервал диаметров пор, нм	Вклад в размерный спектр, %		
Ниже 6	1.40		
6 - 8	1.57		
8 - 10	2.09		
10 - 12	3.15		
12 - 16	4.41		
16 - 20	8.10		
20 - 80	78.35		
Свыше 80	0.9		

Таблица 1. Размерный спектр пор базальтового волоконного адсорбента

Рост эманирования пористого базальта на начальной стадии нагревания идет более круто (кривая 2, рис.3), чем у непористого базальта. Выше  $300^{\circ}$ С эманирование стабилизируется почти на постоянном уровне (при температурах 300 –  $800^{\circ}$ С поток торона увеличивается незначительно, несмотря на продолжающийся рост коэффициента диффузии торона). После  $700^{\circ}$ С начинается коллапс пористой структуры волокна, заканчивающийся при  $900^{\circ}$ С. Затем происходит спекание волокон (скорость падения эманирования увеличивается), заканчивающееся при  $1050^{\circ}$ С. Выше  $1100^{\circ}$ С эманирование увеличиваться по экспоненциальному закону. По-видимому, удаление примесных элементов из базальта при выщелачивании привело к уничтожению мелких потенциальных ям и к общему сдвигу спектра термодесорбции в высокоэнергетическую область.

При температурах ниже 200°С на эманирование существенное влияние оказывает процесс осушки пористых волокон. Коллапс пористой структуры начинается и протекает при температурах существенно меньших температуры спекания самого базальта. Спекание выщелоченных волокон происходит при температурах несколько меньших, чем исходных, и идет более интенсивно. Эманирование при охлаждении в области 1300 – 1000°С падает менее круто, чем росло при нагреве – редкий случай в практике эманационно-термического анализа.

Как известно, эманирование твердых тел складывается из эманирования за счет отдачи и эманирования за счет диффузии [6]. Поток торона из материала зависит от геометрической формы и размеров образца, величин пробегов атомов отдачи радия и торона, начальной функции распределения материнских нуклидов эманации по объему материала, периодов распада трех основных радионуклидов. При этом эманирование за счет отдачи дополнительно зависит от пробегов всех атомов отдачи, вовлеченных в процесс эсхаляции торона, площади удельной поверхности образца и степени выраженности рельефа поверхности. Эманирование за счет диффузии зависит от начальной функции распределения торона по объему материала, от удельной площади поверхности, от величины коэффициента диффузии (при выполнении Аррениусовской зависимости - от величин частотного множителя, D<sub>0</sub>, и от энергии активации диффузии, Q<sub>D</sub>), а также от скорости нагрева.





А) Изменение «эманационной» поверхности материала.

Б) Скорость изменения «эманационной» поверхности материала (кинетика спекания). Кривая 1 – исходные базальтовые волокна; Кривая 2 – пористые базальтовые волокна.

При возникновении коллапса пористой структуры или при спекании волокон происходит уменьшение удельной поверхности доступной для выделения торона, существенно, но различным образом, отражающееся на эманировании за счет отдачи и за счет диффузии. Если в материале образца происходят подобные процессы, то эманирование будет зависеть от числа образовавшихся компонентов структуры, параметров диффузии торона в каждом компоненте и от величин соответствующих поверхностей, доступных для эманирования.

Изменение эманирования в режиме нагрева можно представить в виде:

$$E(T) = E_0 + E_D(T),$$
 (2)

где E<sub>0</sub>- эманирование при комнатной температуре, в основном представляющее собой эманирование за счет отдачи, E<sub>D</sub>(T) - изменяющаяся во времени составляющая, зависящая от эффектов отдачи и диффузии, температуры, а также от типа кинетики и топологии развития твердофазного процесса.

Для порошков с диаметром зерен менее микрона, при высоких значениях эманирующей способности и при отсутствии твердофазных процессов поток радона из материала можно оценить по формуле [8]:

$$E_{\rm D} = \frac{3}{\rm y} \left( {\rm Coth}({\rm y}) - \frac{1}{\rm y} \right), \tag{3}$$

где у= $(\lambda/D(T)^{1/2}, \lambda \text{ [сек}^{-1}]$  - постоянная распада <sup>220</sup>Rn, r<sub>0</sub>=10<sup>-4</sup> см – радиус зерна порошка.

При нагреве образца и при отсутствии в материале структурных превращений или изменения поверхности эманирующая способность увеличивается, причем вид функции E<sub>D</sub>(T) определяется в основном характером влияния температуры на величину коэффициента диффузии радона, т.е. видом функции D(T), которая обычно подчиняется закону Аррениуса:

$$D(T)=D_0 \exp(-Q_D/RT), \qquad (4)$$

где Q<sub>D</sub> [Дж/моль] – энергия активации диффузии торона, D<sub>0</sub> – предъэкспоненциальный (частный) множитель диффузии, *R* = 8,31 дж/град\*моль – газовая постоянная.

На практике часто используется упрощенная форма Ур.3:

$$\mathbf{E}_{\mathbf{D}} = \frac{3}{\mathbf{y}} \tag{5}$$

График температурной зависимости эманирующей способности, имеет Sобразную форму (эффект "утомления", Ур.3). Однако часто температурная зависимость потока торона из однородной среды, в которой не происходит какихлибо изменений в геометрии или в структуре материала, описывается простой экспоненциальной зависимостью (но с энергией активации в два раза ниже, чем энергия активации диффузии торона по данному материалу, см. Ур.5).

В пористых материалах ситуация осложняется. Здесь выделение торона может проходить по двум независимым каналам: по микропорам и по макропорам - механизм параллельной диффузии. Возможна также перекачка атомов торона из одного диффузионного канала в другой - диссоциативный механизм диффузии. В более сложном случае, по мере нагрева не только меняются значения диффузионной проводимости по каждому транспортному каналу, но и относительное число самих транспортных каналов.

При наличии каких либо процессов изменения структуры материала температурную зависимость эманирования можно схематически представить в виде:

$$E(T) = E_0 + E_D(D, T) * \Psi(T),$$
 (6)

Вид формулы для расчета диффузионной составляющей, E<sub>D</sub>, зависит от геометрии образца и вида температурной зависимости коэффициента диффузии, D, а «структурная функция»,  $\Psi(T)$ , определяется характером изменения поверхности образца, доступной для эманирования. При исследовании процессов спекания в первом приближении можно полагать, что функция  $\Psi(T)$  подчиняется интегральному распределению Гаусса:

$$\Psi(\mathbf{T}) = 1 - 0.5 * \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\mathbf{T} - \mathbf{T}_{\mathrm{m}}}{\sigma * \sqrt{2}}\right) \right]$$
(7)

где T<sub>m</sub> – температура максимальной скорости спекания, σ - дисперсия (полный интервал температур превращения ΔT=3σ).

При росте температуры коэффициент диффузии - возрастающая функция, а  $\Psi$  (T) при спекании - ниспадающая функция, поэтому на ЭТА-кривой возможно появление пиков. В рамках модели последовательных процессов ЭТА-кривую разбивают на несколько участков, причем в каждом интервале температур процесс описывается своими конкретными функциями  $D_i(T)$  и  $\Psi_i(T)$ .

Как уже упоминалось, ЭТА-аппаратура метода регистрирует не эманирующую способность, а скорость счета  $\alpha$ -частиц, испущенных тороном, при прохождении им проточного детектора,  $I_{\alpha}$ . В данной работе значения  $I_{\alpha}(T)$  нормировали на значения скорости образования торона в материале образца. При этом  $I_{\alpha}(T)$  делили на интенсивность  $\gamma$ -излучения того же образца (образец предварительно выдерживали в запаянной ампуле для накопления торона и установления радиоактивного равновесия с продуктами его распада).  $E(T)=I_{\alpha}/I_{\gamma}$  - ЭТА-кривая - использовалась для обработки результатов.



Рис.5 Термический анализ базальтового волоконного адсорбента. Кривая 1 – термический анализ (ДТА – кривая); Кривая 2 – изменения веса образца (ТГ – кривая); Кривая 3 – скорость изменения веса образца (ДТГ –кривая).

ЭТА -кривую разбивали на два участка: первый – для температур  $20 - 450^{\circ}$ С, второй – для  $450 - 1350^{\circ}$ С (рис.3а) Для первого температурного участка подгонку методом наименьших квадратов проводили по Ур.3, для второго – по Ур.6. ЭТАкривую охлаждения обрабатывали по Ур.5. Из рис. За видно, что предложенная нами математическая модель эманирования в ходе спекания достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты. ЭТА – кривую выщелоченного базальта также разбивали на два температурных участка: низкотемпературный (интервал  $20 - 1150^{\circ}$ С) и высокотемпературный (1150 – 1350<sup>\end</sup>C) (рис. 3б). Первый участок обрабатывали по Ур.6, второй по Ур.5, а ЕТА - кривую охлаждения - по Ур.3. Параметры температурной зависимости коэффициента диффузии представлены в табл.2 (энергии активации диффузии E<sub>D</sub> выражены в кДж/моль, предэкспоненциальный множитель D<sub>0</sub> – в см<sup>2</sup>/с).

На рис.4 представлены рассчитанные из эманограмм температурные зависимости «структурных функций», отражающие изменение площади открытой поверхности материала. Интегральные кривые  $\psi(T)$ , построенные на рис.4а, отражают кинетику спекания исходных волокон (кривая 1) и кинетику коллапса пористой структуры выщелоченных волокон (кривая 2); дифференциальные кривые (рис. 4б), характеризуют скорости соответствующих процессов. В табл. 3 даны параметры функций спекания для образцов базальтовых волокон.

Образец	Нагрев				Охлаждение	
	Q <sub>D1</sub>	$D_{01}$	$Q_{D2}$	$D_{02}$	$Q_{D \text{ охл}}$	D <sub>0 oxd</sub>
Исходный	Интервал температур		Интервал температур			
	20 - 450 °C		450-1150 °C			
	20.9	$1.1*10^{-11}$	55.6	8.3*10 <sup>-12</sup>	64.5	$2.3*10^{-12}$
Пористый	Интервал температур		Интервал температур			
	20 - 800 °C		1150-1350 °C			
	31.5	1.5*10 <sup>-9</sup>	276.3	8.7*10 <sup>-4</sup>	220.3	$1.5*10^{-4}$

Таблица 2. Параметры диффузии радона в образцах базальтовых волокон.

Таблица 3 Параметры «структурных функций», характеризующих процессы коллапса пористой структуры и спекания базальтовых волокон при нагревании.

Образец	Температура максимальной	Ширина дифференциального		
	скорости изменения	пика спекания на полувысоте,		
	поверхности, Т <sub>тах</sub> , °С	$\Delta T^{o}C$		
Исходный	1272	126.4		
Пористый	922	184.5		

Результаты термического анализа волоконного базальтового адсорбента, проводимого методами гравиметрии, дифференциально-термического анализа и термостимулированного газовыделения, представлены на рис. 5. Видно, что ДТА – кривая регистрирует экзо - эффект при  $100^{\circ}$ С и слабый экзо-эффект в широком диапазоне температур (200 -  $500^{\circ}$ C) с максимумом при  $450^{\circ}$ C. Эти эффекты отражают десорбцию адсорбированных (в ходе хранения волокон в обычной атмосфере) паров. ТГ-кривая демонстрирует начало падения веса образца при нагреве выше  $40^{\circ}$ С, интенсивное падение веса в интервале температур 60 -  $130^{\circ}$ С (потеря веса при нагреве в интервале температур 21 –  $186^{\circ}$ С составила 5,2%) и менее интенсивное уменьшение веса при температурах 250 - $550^{\circ}$ С (потеря веса в интервале температур 186 –  $550^{\circ}$ С составила 4,6%). Нагрев привел к уменьшению веса образца на 9,78%. ДТГ – кривая дает эффект при температуре 91,2<sup>o</sup>С и широкий, хуже

регистрируемый эффект при 350°С. МС- кривая (по всем массам) имеет два пика: при 100 и 322°С.



Рис.6 Процессы газовыделения из базальтового волоконного адсорбента в ходе его термической обработки.

Кривая 1 – выделение паров воды;

Кривая 2 – выделение углекислого газа;

Кривая 3 – выделение паров толуола;

Кривая 4 – выделение радона-220 (торона).

Образцы выщелоченных волокон выдерживали в атмосфере химической лаборатории, что приводило к адсорбции на них различных газов и паров. Состав адсорбированных веществ контролировали методом масс-спектрометрии в режиме термодесорбции. Показано, что первый пик газовыделения на кривой ДТГ отражает выделение воды (пик – при  $94^{0}$ C) и CO<sub>2</sub> – (пик при  $102^{0}$ C). Второй пик дегазации (при температурах  $300 - 350^{0}$ C) связан с выделением воды, CO<sub>2</sub> и некоторых других веществ с массой менее 40. При сравнительно высоких температурах происходит выделение небольшого количества паров с молекулярными весами 40 – 100. Из них основным является бензол (M = 92), для которого максимальная скорость выделения достигается при  $450^{0}$ C, причем процесс дегазации заканчивается лишь при  $550^{0}$ C.

Использованная в рамках настоящей работы методика двухстадийного выщелачивания привела к созданию базальтового волоконного бипористого сорбента, содержащего достаточно большое количество, как транспортных, так и адсорбционно активных пор. Выщелачивание позволяет коренным образом изменять размерный спектр пор, площадь открытой поверхности и, следовательно, адсорбционно-десорбционные характеристики сорбента. Базальтовые волоконные адсорбенты, обладая площадью поверхности  $200 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$  (в зависимости от методики выщелачивания), активно поглощают из атмосферы практически все содержащиеся в ней пары и газы. Многие из адсорбированных веществ, например пары воды, находятся в двух энергетически различных состояниях: основная часть (порядка 70%) - в слабо сорбированном состоянии и десорбируется при температурах  $100^{\circ}$ C, другая – в сильно связанном состоянии и десорбируется при температуре  $320^{\circ}$ C (рис.6).

Отметим, что, меняя методику выщелачивания, можно легко варьировать соотношение сильно- и слабосвязанных форм адсорбата. При этом следует иметь ввиду, что создание адсорбционно-активных пор увеличивает адсорбционную емкость базальтовых волокон, одновременно увеличивая и количество сильно связанных видов. В результате растет вклад высокотемпературного участка термодесорбционного спектра. Так, в адсорбентах с малой адсорбционной емкостью практически вся вода выделяется при  $100^{\circ}$ С, тогда, как в адсорбентах с очень большой емкостью, удаление воды требует прогрева отработанного сорбента при  $340^{\circ}$ С. Увеличение температуры десорбции приводит к росту энергетических затрат на регенерацию сорбента, что, естественно, не желательно. Поэтому при выборе методики выщелачивания базальтовых волокон следует стремиться к компромиссу между адсорбционной емкостью сорбента и температурой его полной дегазации.

Высокие температуры регенерации нежелательны и из-за угрозы разрушения пористой структуры сорбента, что может резко ухудшить его эксплуатационные характеристики. В связи с тем, что регенерация активных отработанных сорбентов требует довольно высоких температур, возникла необходимость исследования спекания исходных и выщелоченных волокон. Эту проблему удалось решить методом эманационно-термического анализа. Применение ЭТА к исследованию поведения базальтовых волоконных сорбентов при термических воздействиях позволило обнаружить наличие двух процессов: 1) коллапса пористой структуры и 2) спекания волокон. Обнаружено, что обрушение пористой структуры волокна начинается при температурах выше  $700^{0}$ С, а максимальная скорость коллапса приходится на температуру 920<sup>0</sup>С (Рис.6). Спекание собственно волокон начинается при температуру 920<sup>0</sup>С (Рис.6). Слекание собственно волокон начинается (550<sup>0</sup>С), что позволяет регенерировать сорбент без угрозы коллапса пор.

Предложенная в рамках настоящей работы модель эманирования с учетом изменения открытой поверхности при спекании достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные как в режиме нагрева, так и охлаждения. Хорошее совпадение теории и эксперимента позволило рассчитать энергии активации процесса выделения торона. При этом оказалось, что описание эманирования во всем исследованном интервале температур требует введения двух энергий активации. В исходном базальте энергии активации эманирования равны 21 и 56 кДж/моль для низко- и высокотемпературного интервалов, соответственно, а в пористом базальте – 32 и 276 кДж/моль, соответственно. Резкое увеличение энергии активации эманирования с температурой означает смену механизма диффузии торона: если при низких температурах миграция торона происходит по элементам пористой структуры, то при высоких температурах – по структуре самого материала (характеризующегося широким спектром энергетических состояний дефектов, так называемых элементов «свободного объема»). Кроме того, в энергию активации эманирования при высоких температурах свой вклад вносят процессы разрушения пористой структуры и спекания. Энергия активации эманирования при охлаждении исходного базальта (65 кДж/моль) оказалась выше соответствующего значения для нагрева (56 кДж/моль), что свидетельствует о том, что спекание волокон несколько увеличивает энергию активации диффузии радона. Наоборот, для пористого базальта энергия активации эманирования при охлаждении (220 кДж/моль) меньше энергии активации при нагреве (276 кДж/моль). Данный факт косвенно свидетельствует о том, что при нагреве пористого образца до сравнительно высоких температур (1150 - 1350<sup>°</sup>C) энергия активации эманирования складывается из энергии активации диффузии торона и энергии активации спекания волокон.

Процесс выщелачивания (и, следовательно, создание пор) приводит к увеличению энергии активации эманирования, как в низкотемпературном (32 кДж/моль для пористого волокна по сравнению с 21 кДж/моль для непористого), так и высокотемпературном интервале (276 кДж/моль для пористого по сравнению с 56 кДж/моль для непористого). Вероятно выщелачивание приводит к возникновению многочисленных точечных дефектов структуры, проявляющих себя как эффективные ловушки, захватывающие атомы торона (механизм диффузии с временным удержанием диффузанта в ловушках), и затрудняющие его выделение из материала.

Приведенные факты лишний раз свидетельствуют, что эманационный метод является эффективным инструментом дефектоскопии материалов в динамических

условиях. ЭТА дал ценные сведения об изменении пористости образца в ходе спекания, что в свою очередь, позволило установить интервал термической стабильности исследуемого материала.

Нам представляется, что активные фильтры на базе пористых базальтовых волокон, обладающих высокой адсорбционной способностью, хорошими аэродинамическими свойствами, термической стойкостью и малой температурой регенерации можно рекомендовать для использования в системах переработки смешанных отходов ядерной индустрии.

### Список литературы.

- 1. Сафонов М.С., Воскресенский Н.М.//Теор. основы химич. технологии, Т.22 (1988), С.463
- Зюзин А.Ю., Бельнов В.К., Бекман И.Н., Калинин Э.А., Сафонов М.С. // Ж.Физ.химии, Т.66 N.5 (1992) С.1281
- Бельнов В.К., Сафонов М.С., Зюзин А.Ю., Калинин Э.А., Бекман И.Н.// Ж. физич. химии, Т.67, N.3 (1993) С.582
- Железнов А.В., Калинин Э.А., Бекман И.Н., Сафонов М.С.//Ж.Физ.химии, Т.66 N.5 (1992) C.1277
- 5. Железнов А.В., Зюзин А.Ю., Бекман И.Н.//Радиохимия, Т.33, N.4 (1991) С.108
- 6. Балек В., Тельдеши Ю. Эманационно-термический анализ. Применение в химии твердого тела, аналитической химии и технике. М.:Мир, 1886, 368 с.
- 7. Щербак Т.И., Бекман И.Н., Железнов А.В.//Способ получения сорбента для очистки газов//А.С. 158553 СССР//Б.И. 1989, №46
- 8. Flugge S., Zimen E.E.//Z/Physik.Chem, B42 (1939) Z.179