## 4. ПЛАНАРНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ИЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Активированные угли давно используются для очистки воздуха от различных токсичных газов и паров, особенно гидрофобных. Требование энергоэффективности адсорбера и, следовательно снижения динамического сопротивления рабочего слоя, стимулирует создание планарных активных фильтров на базе угольных волокон. В настоящей работе угольные волокна российского производства использованы в адсорберах регулярной структуры, предназначенных для очистки газов от гидрофобных примесей. Одновременное использование в одном аппарате, волокон как из выщелоченных базальтов, так и из активированного угля позволяет очищать воздух и от гидрофобных веществ.

#### 4.1 Получение угольных волокон

Угольные волокна диаметром 20 микрон, получали пиролизом полимерных нитей без доступа воздуха с последующей обработкой графитизированного продукта горячим паром с целью развития высокой удельной поверхности. Испытаны различные типы полимеров, но наилучшие результаты получены со штапельным волокном на базе полиацетатов, которое и использовались в дальнейшем.

#### 4.2 Адсорбционные характеристики пористых волокон из активированного угля

В работе измерены адсорбционные характеристики угольных волокон по отношению к парам дихлорметана, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M=84.93), 2-бутанола (M=74.12), C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O, и толуола, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (M=92.14). Известно, что экспериментальные данные по адсорбции этих трех веществ позволяют детально охарактеризовать сорбент и обеспечивают возможность расчета его сорбционных характеристик по отношению к практически любым другим органическим парам.

В ходе диагностики хроматографическим методом при комнатной температуре определяли время прорыва изучаемого пара сквозь слой угольных волокон. Из полученных данных рассчитывали адсорбционную емкость сорбента. Данные для угольных волокон сравнивали с NIOSH-углем - одним из лучших гранулированных сорбентов, синтезируемых на основе активированного угля. Исследовали три пробы углей одной партии и для каждой пробы проводили два параллельных эксперимента. Полученные результаты приведены в **Табл. 11**.

Образец	Концент	Скорость	Время	Адсорбиро	Адсорбци	Адсорбционн
_	рация,	газа,	прорыва,	ванное	онная	ая емкость
	мг/мл	мл/мин	час	количе-	емкость,	NIOSH-угля,
				ство, мг	МΓ	ΜΓ/Γ
			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			
1	0.8178	70.210	2.30	7.924	59.170	
2	0.7879	70.474	2.15	7.163	57.144	
3	0.8176	71.792	2.10	7.396	54.777	
Среднее	0.8078				57.030	67.9
			2-бутанол			
			5.05			
1	0.8280	70.210	3.90	17.615	131.534	
2	0.8168	70.474	3.90	13.470	107.459	
3	0.7900	71.792		13.271	98.289	
Среднее	0.8116				112.427	160.1
			Толуол			
1	0.5491	70.210	-	-	-	
2	0.5387	70.474	7.45	16.942	135.158	
3	0.5322	71.792	7.25	16.620	123.093	
Среднее	0.5440				129.126	190

Табл. 11. Алсорбнионная емкость угольных волокон

Как следует из **Табл.11**, в цепочке: дихлорметан - бутанол - толуол сорбционная способность угля возрастает. Статическая емкость угольных волокон несколько выше, чем емкость лучших гранулированных сорбентов, но динамическая емкость заведомо выше у волоконных сорбентов по сравнению с гранулированными.

#### 4.3 Термостабильность угольных волокон.

#### 4.3.1 Термический анализ

Для дополнительной характеристики сорбентов использовали методы термического анализа: ДТА, ТГА, ДТГ и термостимулированного газовыделения (с масс-спектрометрическим способом детектирования выделяющихся из образца газов). Анализ проводили в режиме линейного нагревания в атмосфере азота со скоростью 5 град/мин в интервале температур от 20 - 550°C.

Кривые ТГ, ДТГ и ДТА исходных угольных волокон приведены на **Рис.40**, параметры основных эффектов собраны в **Табл.12**. Заметная потеря веса (выделение паров воды) происходит при температурах 50 - 90°С, а некоторое уменьшение веса - в широком интервале температур с пиком при 400°С, связанное с выделением углекислого газа (возможно из-за окисления угля следами кислорода в азоте). ДТА-кривая регистрирует экзо-эффект при 100°С и эндо-эффект при 450°С.



**Рис.40.** Термический анализ исходных угольных волокон 1 - кривая ТГ 2 - кривая ДТГ 3 - кривая ДТА

#### 4.3.2 Эманационно-

#### термический анализ угольных волокон

Эксперименты проводили с угольными волокнами диаметром 20 микрон, полученными



пиролизом полимерных нитей без доступа воздуха с последующей обработкой графитизированного продукта горячим паром с целью развития высокой удельной поверхности. Пробу волокон перерабатывали в порошок со средним диаметром зерен 50 микрон. Равновесную смесь тория и радия вводили в материал методом пропитки.

**Рис. 41**. Кривые термостимулированного выделения паров из угольных волокон в ходе линейного нагрева Кривая 1 - бутанол Кривая 2 - толуол Кривая 3 - дихлорметан

Процесс	$T_{min}$ , C	T <sub>max</sub> ,	ΔΜ, %
		Ċ	
	Исходные волокна		
	ΤΓΑ		
	21.6		
1	165.7	165.7	-9.23
2	ДТГ	528.8	-1.43
	78		
	DTA		
		80.8	
	Волокна с адсорбированными		
	парами		
	ΤΓΑ		
1	50.2	358.8	-17.69
	ДТГ		
	127.7		

Табл. 12. Результаты термического анализа угольных волокон.

Эманограммы снимали в ходе линейного нагрева (скорость нагрева 5 град/мин) и последующего охлаждения образца в атмосфере аргона. В ходе эксперимента непрерывно измеряли температуру образца и радиоактивность выделяющегося радона. Всего было осуществлено два



последовательных нагрева одного и того же образца (первый нагрев – до 500 °C, второй – до 750 °C).

Рис 42. Эманационно-термический анализ угольных волокон в режиме линейного нагревания и охлаждения. Сравнение экспериментальных результатов с расчетами по традиционной модели диффузии торона по однородной пористой среде.

Кривая 1 - первый нагрев Кривая 2 - первое охлаждение Кривая 3 - второй нагрев Кривая 4 - второе охлаждение

Эманограммы нагревов (как первого, так и второго) имели Sобразную форму ("эффект утомления") характерную для высокоэманирующего материала (к

каковому несомненно можно отнести высокопористый уголь) (**Рис.42**). При охлаждении после первого нагрева, эманирование уменьшается по кривой, выпуклой относительно оси температур. При этом кривая охлаждения лежит выше кривой нагревания. Цикл нагрев-охлаждение привел к существенному (в три раза) возрастанию эманирующей способности угля при комнатной температуре.

Данный пример наглядно демонстрирует возможности эманационного метода с точки зрения диагностики процесса развития транспортных пор и их очистки от различного рода примесей, адсорбированных на их поверхности. Известно, что в порах активированного угля, находившегося длительное время в контакте с атмосферным воздухом, присутствует значительное количество паров различных веществ, препятствующих диффузии по нему радиоактивного газового зонда. В ходе нагрева в атмосфере сухого инертного газа (аргона) адсобированные пары улетучиваются и эффективная поверхность, доступная для диффузии торона, увеличивается, что и проявляется в увеличении эманирующей способности активированного угля.

Рассчитанные из экспериментальных данных по классической теории эманационного метода параметры диффузии торона приведены в **Табл.13**. Видно, что после прогрева угля до  ${}^{0}$  С энергия активации диффузии торона уменьшилась более чем в четыре раза (от Q= 8.3 до Q=1.8 кДж/моль), что указывает на существенное облегчение процесса диффузии радона по открытой пористости. Одновременно возросло значение энтропийного множителя диффузии (от

D<sub>0</sub>=0.017 до D<sub>0</sub>=0.29 см<sup>2</sup>/сек), что, по-видимому, указывает на увеличение числа транспортных путей в ходе термической обработки.

Режим термической	А	D c n/c	Q, кДж/моль
обработки		$D_0, cm/c$	
1-ый нагрев	$1.47 \times 10^{4}$	0.017	8.347
1-ое охлаждение	$2.46 \times 10^{3}$	0.029	1.819
2-ой нагрев	89	0.324	2.643
2-ое охлаждение	525	6.675	59.635

Табл.13. Параметры диффузии радона в волокнах активированного угля.

В ходе второго нагрева до 750 С эманирование во всем интервале температур остается весьма высоким. Темп изменения эманирующей способности в ходе нагрева значителен при низких температурах, но по мере продвижения в область высоких температур существенно

уменьшается, так что в области температур 400-500 С скорость выделения торона практически не

зависит от температуры, а выше 700 С даже несколько уменьшается. Энергия активации диффузии радона в ходе 2-го нагрева существенно выше, чем в ходе первого (см. **Табл.13**), но несколько выше, чем была в ходе первого охлаждения. При этом предъэкспоненциальный множитель диффузии вырос более, чем на порядок.

Результаты показывают, что в ходе второго нагрева достигается высокая эманирующая способность, при которой маскируются твердофазные процессы, связанные с перестройкой пористой структуры адсорбента (эффект "утомления" - весь образовавшийся торон за время своей жизни успевает покинуть образец). Уменьшение пропускной способности транспортного канала при высоких величинах эманирования не отражается в виде уменьшения скорости счета (как это было бы при низких значениях эманирующей способности), поскольку весь объем материала доступен для диффузии. Происходящая в ходе термической обработки перестройка пор, приводящая к уменьшению эффективного диаметра пор, выражается не в падении эманирования (хотя в конце нагрева эманирование все же начинает падать), а в увеличении эффективной энергии активации диффузии торона.

Сделанный вывод о процессе интенсивной перестройки системы пор в угольных волокнах, происходящем в узком интервале температур (700 - 750 C) в ходе второго нагрева и продолжающийся в ходе последующего охлаждения, подтверждается результатом обработки кривой второго охлаждения. Эта кривая имеет типичную для объемной диффузии по непористому материалу экспоненциальную форму, что отличает ее от трех предыдущих кривых, имеющих форму, характерную для эманирования высокопористых твердых тел (подобные кривые всегда выпуклы относительно оси температур). Энергия активации диффузии торона при втором охлаждении существенно увеличилась и достигла величины Q=59.6 кДж/моль, что указывает на спекание пор, приводящее к уменьшению эффективного диаметра пор (макро- и мезопоры переходят в микропоры). Одновременно рост предъэкспоненциального множителя до величины D<sub>0</sub>=6.7 см /сек (см. **Табл.13**) указывает на возрастание общего числа микропор, имеющих доступ к поверхности.

Таким образом, эманационно-термический анализ позволил получить важную информацию о транспортных характеристиках пор и об их изменениях в ходе термических воздействий, ЭТА отражает процессы закупорки и открытия транспортных каналов в ходе сорбции и десорбции паров, соответственно, и коллапс пористой структуры в ходе спекания. Следует подчеркнуть два основных преимущества использования метода радиоактивного инертного газового зонда для диагностики твердых тел: возможность исследования процессов эволюции пористой структуры адсорбента непосредственно в ходе внешнего воздействия на материал и возможность непрерывного раздельного контроля изменения диффузионного сопротивления пор (определяемых такими параметрами, как длина и диаметр пор) и количества открытых пор (точнее – поверхности, доступной для диффузии).

#### 4.4 Регенерация угольных волокон

Для измерения термодесорбционных характеристик, угольные волокна сначала насыщали в парах всех трех указанных выше веществ. Исходя из табличных значений парциальных давлений этих паров, находящихся при комнатной температуре в равновесии с жидкостью, отношение концентраций паров в газовой фазе смеси  $CH_2Cl_2$ : 2-бутанол: толуол равно 37.87%: 37.58%: 25.19% или 1.5: 1.49: 1. Если волокна из активированного угля поместить в эту атмосферу, то с учетом адсорбционных характеристик, соотношение паров, адсорбированных на угле, составит  $CH_2Cl_2$ : 2-бутанол: толуол равно 16.24%: 38.30%: 45.45% или 1: 2.36: 2.8, т.е. если в газовой фазе преобладают пары дихлорметана, то на адсорбенте - пары толуола. Приведенное соотношение концентраций паров на угле можно рассматривать как начальное во всех последующих применениях методов термического анализа для анализа волокон.

Кривые термодесорбции в режиме линейного нагрева образца приведены на **Рис.43**, а параметры эффектов - в Табл.4. Видно, что различные пары выделяются в различных интервалах температур: максимальная скорость выделения бутанола при нагреве достигается при  $130^{\circ}$ С, толуола - при  $250^{\circ}$ С (регистрируется масс-спектрометром в виде большого и широкого пика), а дихлорметана - при  $280^{\circ}$ С, (может быть зарегистрирована только на весьма чувствительном диапазоне прибора). Масс-спектр выделяющихся при  $100^{\circ}$ С паров приведен на **Рис.44**. Хорошо видны пики воды (M=18), азота (M=28), кислорода (M=32), углекислого газа (M=44) и толуола (в виде двух фрагментов молекулы: M=91 и M=92). Еле заметен пик бутанола (M=74), а пики дихлорметана (M=84 и 86 - из-за присутствия в молекуле двух разных изотопов хлора)



практически отсутствуют.

**Рис.43.** Кривые термостимулированного выделения паров из угольных волокон в ходе линейного нагрева Кривая 1 - бутанол Кривая 2 - толуол Кривая 3 - дихлорметан

Полученные в рамках настоящей работы высокопористые угольные волокна обладают по отношению к парам органических веществ сорбционной способностью, сравнимой с мировыми аналогами, но имеют лучшие динамические характеристики. Регенерация угля для разных паров требует разных температур (130 C для бутанола и 250 C для толуола и дихлорметана). На базе активированных углей и тканей созданы планарные элементы адсорбционных аппаратов регулярной структуры, предназначенных для очистки воздуха от паров токсичных органических веществ.





#### 4.5 Гибридные адсорбционные аппараты регулярной структуры

Адсорбенты на базе активированного угля представляли собой

1) Длинные волокна

2) Нити, сплетенные из угольных волокон

3) Ткани из нитей, сплетенных из угольных волокон. Ткани различались как толщиной, так и типом переплетения нитей

На базе угольно-волоконных рабочих элементов были изготовлены аппараты регулярной структуры для очистки газовых промышленных выбросов от токсичных паров органических веществ. Основное применение подобных аппаратов – цеха лакокрасочных заводов и химчистки.

Существенное внимание в работе уделяли созданию гибридных адсорбционных аппаратов, использующих в качестве рабочих элементов композитные волоконные адсорбенты, изготовленные из выщелоченных базальтовых волокон (поглощение гидрофильных примесей) и из волокон из активированного угля (поглощение гидрофобных паров).

Композитные адсорбенты представляли собой:

1) Ткани, сотканные путем чередования базальтовых и угольных нитей

2) Чередующиеся слои базальтового и угольного войлока.

При монтаже в аппарате регулярной структуры адсорбент зажимали между пластинами из пористой керамики. Элементы имели как плоскую форму, так и форму полых цилиндров.

Испытание активных фильтров на базе гибридных волоконных адсорбентов в условиях очистки целевого газа от широкого спектра паров токсичных веществ, продемонстрировало их высокую эффективность.

#### 5. АІ-ПИЛЛАРОВЫЕ БЕНТОНИТЫ

В настоящее время одним из самых эффективных адсорбентов является цеолит. Его широкое применение обусловлено высокой пористостью (почти 100%), что обеспечивает высокую сорбционную емкость, одинаковыми размерами пор, что обеспечивает высокую селективность, и доступностью всего объема пор для адсорбирующегося вещества (открытая пористость). Однако, для многих веществ цеолиты неприменимы, поскольку маленькие диаметры пор не допускают сорбцию веществ со сравнительно высокими молекулярными весами и, следовательно, большими размерами молекул. Между тем, современные методы инсинерации полимеров, призванные обеспечить круговорот техногенных веществ, приводят к образованию больших молекул нефтеподобных продуктов. Переработка и очистка подобных паров требует использования адсорбентов и носителей катализаторов, с высокой пористостью и с "калиброванными" порами, но с существенно большим диаметром пор, чем у цеолитов.



В этой связи перспективным направлением представляется модификация природных глин, путем введения в их структуру

(катион

ядерного

ОТ

7

специальных катионов. Как известно, минералы глин имеют двумерную слоистую структуру. При контакте с водой глины набухают и в набухшем виде способны захватывать различные ионы, в том числе - полимолекулярные. Идея модификации заключается в ведении в структуру набухшей глины гидороксидных ионов, которые после прокаливания образуют прочные столбы (колонны, пиллары), разделяющие плоскости силикатов. В результате возникают трехмерные галлереи, способные предотвратить коллапс межслойного пространства при дегидратации. Их преимущество состоит в том, что поры, формирующиеся между катионами, можно систематически модифицировать путем варьирования размера катиона, его формы и расположения в пространстве.

Схема ионной модификации бентонитовых глин на базе монтморилонита приведена на **Рис. 45**. Кристаллографическая структура катиона полиоксиалюминия (Аl-кеггин иона) представлена на **Рис.46**, а форма и размеры Al-кеггин иона – на **Рис.47**.



Рис. 47. Форма и размеры АІ-кеггин иона.

Пилларовые глины способны абсорбировать различные вещества, например, углеводороды. Три особенности пилларовых глин: кислотность, высокая селективность и термическая стабильность определяют потенциал их полезности как катализаторов и адсорбентов. Пилларовые слоистые глинистые композиты характеризуются высокой термической, но низкой гидротермальной стабильностью. Гидротермальная стабильность этих материалов может быть улучшена путем использования полимерных комплексов металлов, обладающих оптимальным молекулярным весом и химическим составом. При этом проявляется хорошая ионно-обменная способность.

В настоящей работе микропористые Al-пилларовые бентониты использованы для очистки растворов от ионов радиоактивных металлов.

#### 5.1 Получение пористого бентонита

В работе в качестве исходного вещества использовалась глина Английского происхождения с содержанием монтмориллонита более 90%.

Как известно, монтмориллонит - минерал глины, в котором доминирует замещение  $Al^{3^+}$  на  $Mg^{2^+}$  в октаэдрических местоположениях. Структуру смектитной глины образуют октаэдры оксидов алюминия ( $AlO_6$ ) или магния ( $MgO_6$ ), распределенные между слоями тетраэдров оксида кремния. В природных глинах изоморфное замещение низковалентными ионами более высоковалентных катионов,  $Mg^{2^+}$  на  $Li^{2^+}$  или  $Al^{3^+}$  на  $Mg^{2^+}$  в октаэдральном слое или  $Si^{4^+}$  на  $Al^{3^+}$  в тетраэдре приводит к понижению заряда на слоях. Дефицит заряда компенсируется присутствием катионов, обычно  $Na^+$  или  $Ca^{2^+}$  в межслойном пространстве.

В единичной ячейке, сформированной из 20 кислородов и 4 гидроксидных групп, имеется восемь тетраэдрических и шесть октаэдрических местоположений. Когда все октаэдрические местоположения заполняются  $Mg^{2+}$ , возникает магниевый тальк  $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$ , не обладающий ионно-обменными свойствами. Монтмориллонит представляет собой октаэдрически замещенный смектит состава:

$$M_{x/n}^{n+}[Al_{4-x}Mg_{x}](Si_{8})O_{20}(OH)_{4}yH_{2}O$$

где M - Na<sup>+</sup> или Ca<sup>2+</sup>.

Использованный в рамках настоящей работы монтмориллонит имел состав  $Na_{0.42}Al_{1.58}Mg_{0.42}SiO_{10}(OH)_2$  с некоторой примесью Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Пилларовые глины являются членами смектитной группы 0:2 слоистых силикатов Приготовление пилларовых глин состоит в ионном обмене зарядокомпенсирующих катионов на большие полиоксокатионы или коллоидные частицы. Соединения алюминия, циркония, хрома, железа и титана могут быть использованы в качестве пилларирующих агентов. Из-за низкого слоевого заряда смектитных глин и высокого положительного заряда неорганических полимерных катионов возникают поры с размерами большими, чем в цеолите. В качестве неорганического полимера чаще используют алюминиевый Кеггин-ион [Al<sub>12</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup>.

полимера чаще используют алюминиевый Кеггин-ион  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ В нашей работе Al-пилларированная глина имела состав  $Na_{0.07}[Al_{13}O_4(OH)_{26.5}(H_2O)_{9.5}]^{4.5+}_{0.0778}Al_{1.58} Mg_{0.42}Si_4O_{10}(OH)_2*2.2H_2O.$ 

Теоретические оценки показали, что расстояния между пилларами должно быть 17 - 29А. Вычитая ширину пиллара (около 7А после дегидратации) получим свободное расстояние 10 - 22 А. Реальные поры могут быть несколько меньше

Реакцию модификации проводили следующим образом.

Алюминиевый Кеггин ион приготавливали растворением 15 г  $AlCl_3*6H_2O$  (0.062 мол) в 250 мл дистиллированной воды. В этот раствор добавляли прикапыванием 350 мл 0.43 М NaOH (0.15 мол) при перемешивании до достижения отношения OH/Al равного 2.43. Раствор Кеггин иона разбавляли до 0.0347 М и к нему добавляли при перемешивании 2% суспензию монтмориллонита. Отношение Кеггин ион и глины было 3:1. Перемешивание продолжалось 5 часов. Собранный осадок промывали до полного удаления хлор-иона, высушивали при 100°С, и прокаливали при 500°С в течение 3 часов. Термогравиметрический анализ показал, что общие потери веса составляют 18.74%. До 150°С теряется 8.5% воды. Эта вода содержалась во вновь созданных порах модифицированной глины. Выше этой температуры удаляется вода из разрушающихся Кеггин ионов (2.76%). При еще более высокой температуре разрушаются гидроксидные группы Кеггиниона и глины (выделение 7.59%).

По данным ренгенографии расстояние между слоями уменьшилось на 1А и составило 18.5 А, однако основная структура после модификации осталась неизменной. Измеренная методом БЭТ площадь поверхности равна 250 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор 0.171 см<sup>3</sup>/г. 85% микропор являются микропорами с диаметром 7 - 12А. Некоторое увеличение наклона изотермы показывает на присутствие больших микропор. Кривые сорбции-десорбции обнаруживают гистерезис, некоторые особенности которого указывают на поры типа трещин.

Повторное помещение термически обработанной модифицированной глины в воду на 24 часа, высушивание и ТГ-анализ показали, что бентонит способен вернуть 70% воды. Это означает, что пиллары могут частично регидратироваться и ведут себя как гидратированные оксиды. При нагреве Н<sup>+</sup>-ионы выходят из пилларов и, следовательно, модифицированные глины могут проявлять себя как ионно-обменники.

#### 5.2 Диагностика структуры модифицированных бентонитных глин

Анализ химического состава показал, что основными компонентами структуры являются кремний и алюминий с примесями железа, магния и кальция (См. Табл. 14.) Табл.14. Химический состав Аl-пилларового монтморилоннита

Катионно-обменную способность и термическую стабильность этих материалов определяли методом титрования, рентгеновской дифракции и ДТА измерениями.

Из адсорбционно-десорбционных изотерм азота, которые измеряли при температуре кипения азота, определены такие характеристики, как удельные площади поверхности (БЭТ-изотермы), объем микропор и удельная поверхность мезопор (t-кривая), распределение пор по размерам (десорбционная изотерма). Результаты подтвердили, что термически более стабильный материал с высокой площадью удельной поверхности может быть получен путем конверсии исходного ММТ в пилларированную форму. Удельная площадь поверхности увеличивается при пиларировании от 43 м г<sup>2</sup> до более чем 270 м г<sup>2</sup>, удельная поверхность мезопор увеличивается более чем в 2.5 раза, тогда как удельный объем мезопор - более чем в 10 раз. Измерения показали, что пилларирование открывает внутреннюю поверхность (увеличивает удельный объем микропор), что может быть важно с точки зрения адсорбции, но структура пилларированного монтморилонита сама по себе остается сохраненной. (Данные рентгено-фазового анализа и распределения пор по размерам). Приготовленный модифицированный бентонит представляет собой микропористый материал, который термически стабилен до температур выше 500°С.

### *5.3 Адсорбционные характеристики АІ- модифицированного бентонита* 5.3.1 Адсорбция модифицированными бентонитами ионов металлов

Основными радионуклидами, которые следует удалить из растворов ядерных отходов являются  $^{137}$ Cs и  $^{90}$ Sr. В настоящей работе разные типы пилларированных глин испытывали в плане их адсорбционной активности относительно этих изотопов. Выходным параметром служил  $K_d$ , определяемый как

$$\mathbf{K}_{d} = \left(\frac{\mathbf{C}_{0} - \mathbf{C}_{e}}{\mathbf{C}_{e}}\right) \mathbf{V} / \mathbf{m}$$
 мл/г,

где  $C_0$  начальная концентрация нуклида в растворе;  $C_e$  - концентрация при равновесии; V/m=27 - объем раствора, деленный на массу ионнообменника.

Результаты измерения адсорбционной эффективности по цезию и стронцию пилларовых глин, модифицированных хромом, цирконием и алюминием, приведены в **Табл.15**. В качестве растворов радионуклидов использовали реальные жидкие отходы атомной электростанции с реактором типа ВВЭР, содержащие помимо извлекаемых металлов борную кислоту, КОН, ионы натрия и сильные комплексообразователи. Обнаружено, что некоторые пилларовые глины имеют очень высокие значения  $K_d$  для  $Sr^{2+}$ , но не для  $Cs^+$ .  $K_d$  порядка 2000 мл/г рассматривается достаточными для очистки раствора. По мере увеличения концентраций комплексообразователя и ионов Na<sup>+</sup> в растворе адсорбция уменьшается.

Результаты свидетельствуют о высокой селективности пилларовых бентонитов к адсорбции стронция (см. Табл.15).

1						
Сорбент	d-пространство, А	Коэффициент		Площадь		
		распределения,		распределения, поверх		поверхност
		К <sub>d</sub> , мл/мг		и, м <sup>2</sup> /г		
		<sup>85</sup> Sr	<sup>137</sup> Cs			
Сапонит-Сг43С	21.3	2231	15.4	123		

Табл.15. Сорбционные	свойства по	Cs и Sr глин.	модифициров	анных различны	ми катионами.

		11		
Сапонит-Сr31Н	24.3	4290	10.2	78
Сапонит-Zr13N	25.4	13560	4.2	278
Сапонит-Zr13P	21/5	6767	3.9	252
МонтмориллонитА130М	19.1	972	15.8	273

Результаты тестирования некоторых модифицированных глин для извлечения различных радионуклидов из водных растворов (не содержащих комплексообразователи), моделирующих выбросы АЭС при аварийных ситуациях приведены в **Табл.16**.

**Табл. 16.** Сорбционные свойства различных неорганических сорбентов по отношению к водным растворам Cs, Sr, Pu и Eu

Сорбент	Коэффициент распределения К <sub>d</sub> [мл/г]				
	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Pu <sup>4+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	
Al-пилларовый					
монтмориллонит	1200	3700	163	53	
Al-пилларовый модернит	>105	230	1202	13	
Слиноптиолит/титановый					
гель	2600	8600	5540	5980	
Гидратированный оксид	1550	<105	26.860	6.4	
титана					
Hydrated titania	12000	550	1730	540	
Филипсит					

Как следует из Табл. Аl-пилларированный монтмориллонит может быть успешно применен для извлечения Sr и Cs из жидких аварийных сбросов АЭС, но для извлечения Pu и Ru известны другие более эффективные неорганические сорбенты.

#### 5.3.2 Адсорбция модифицированными глинами органических веществ

Изучена адсорбция алюминием модифицированным бентонитом таких веществ, как 3,5дихлофенол (ДХФ), представляющий класс хлорированных фенолов, и Бенгальский красный (БК), представляющий класс ароматических молекул с несколькими различными функциональными группами. Обнаружено, что наибольшей сорбционной емкостью по отношению к ДХФ характеризуются Al-MMT и NH<sup>+</sup> MMT

Сорбционная способность по ДХФ убывает в последовательности: Al-MMT>Cs-MMT>Mg-MMT>Li-MMT, тогда как для БК аналогичная последовательность имеет вид: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-MMT>Al-MMT>Cs-MMT>Li-MMT.

#### 5.4 Термическая стабильность АІ-модифицированного бентонита

#### 5.4.1 Термический анализ модифицированных бентонитов

Термическую стабильность как самого модифицированного бентонита, так и его исходных продуктов измеряли традиционными методами анализа: ТГА и ДТА, проводимыми в режиме линейного нагревания образца. Результаты приведены на **Рис.48**.

Кривая потери веса (ТГА) фиксирует два процесса: потерю адсорбционной воды, которая происходит в интервале температур 20-500°C с максимальной скоростью, достигаемой при температуре 110°C, и выделение воды в ходе реакции дегидратации, происходящей в интервале температур 500-650°C и достигающей максимальной скорости при температуре 620°C. Потеря веса в последнем случае составляет 17.5% от общей потери веса образцом в ходе нагрева.



**Рис. 48.** Термический анализ (дифференциально-термический анализ, ДТА и потеря веса, ТГ) оксидом алюминия модифицированного монтмориллонита.



ДТА-кривая четко фиксирует два процесса: эндо-эффект при 113°С и экзоэффект при температуре 923°С. Кроме того, наблюдаются крайне незначительные экзо-эффекта при температурах 557 - 717°С непонятной физической природы (процесс дегидратации связан с поглощением тепла, т.е. должен давать эндо-эффект).

**Рис.49.** Рентегнофазовый анализ образцов оксидом алюминия модифицированного бентонита, прокаленного при различных температурах

Первый (низкотемпературный) процесс потери адсорбционной воды также исследовался нами методами термического анализа. ДТА фиксирует четкий эндо-эффект при температуре 113°C. Общее выделение тепла составило 153 Дж/г. Целесообразно сопоставить эту величину с энергией активации диффузии радона в ходе сушки бентонита. Однако для пересчета знать молекулярный вес нало Alпилларового бентонита. ТГА-кривая обнаруживает интенсивную потерю веса образца в интервале температур 40-240°С

12

(82.5% от общей потери веса и 11.5% от веса образца). Отсутствие компьютерных массивов не позволило обработать кривую потери веса.

5.4.2 Ренгенофазовый анализ структуры бентонита

Для изучения влияния термического отжига при постоянной температуре на кристаллографическую структуру алюминием модифицированного бентонита использовали ренгенфазовый анализ. Дифрактограммы образцов, предварительно отожженных в течение 3 часов при различных температурах, приведены на **Рис.49**.

Данный метод обнаружил несколько сменяющих друг друга процессов, происходящих в пилларовом бентоните при нагреве (Табл.17).

Табл.17 Основные рефлексы Al-пилларового бентонита при разных температурах

20°С: 18.462 (основной); 4.4741; 2.5332

500°С: 18.592; 4.4857; 2.5141 (основной)

700°С: 18.684; 4.4655; 3.3731; 3.1632 (основной)

895°С: 10.075; 3.3438; 3.2051; 1.8503 - все пики - малой амплитуды

1087°С: 5.3725; 4.2777; 4.1216; 3.3983 (основной); 3.2202; 2.8951; 2.7016; 2.5530; 2.4496; 2.2988; 2.2156; 2.1304; 2.0272

1350°С: 8.4892; 5.4050; 4.8966; 4.1030 (основной); 3.3926; и т.п. мелкие пики вплоть до 1.4263



**Рис.50.** Влияние температуры отжига на величину постоянной решётки (в направлении 001) бентонита, модифицированного оксидом алюминия.

Температурная зависимость постоянной решетки  $d_{001}$  от температуры отжига модифицированного бентонита приведена на **Рис.50**. Видно, что структура Al-пилларового бентонита остается устойчивой до  $400^{0}$ C, после

чего начинает разрушаться, причем наибольшая скорость уменьшения постоянной кристаллографической решетки достигается около 1100<sup>0</sup>C.





#### бентонитов

Площадь поверхности образцов, пористость и распределение пор по размерам измеряли путем адсорбции-десорбции паров жидкого азота. Использовали исходный образец и образцы, полученные прогревом в течение 3 часов исходного образца при различных (последовательно увеличивающихся) температурах.

**Рис.51.** Изотермы сорбции-десорбции паров жидкого азота на образцах оксидом алюминия модифицированного бентонита, подвергнутых трехчасовому отжигу при различных температурах: 150 (1), 500(2), 700(3), 900(4)<sup>0</sup>C. а) Адсорбция

d) Десорбция

Типичные изотермы сорбции приведены на **Рис.51**. Форма изотермы подчиняется закону БЭТ (изотермы хорошо спрямляются в функциональном масштабе метода БЭТ). Наблюдается сильный гистерезис процессов сорбции и десорбции.

Исходный образец имел узкий спектр распределения пор по размерам: поры диаметром 3.91 нм составляют 30,8% (см. **Рис.52**). При этом микропоры менее 6 нм составляют 58.1 об.%, микропоры в диапазоне 6-20 нм 18.57% (всего микропоры в диапазоне 0-20 нм 76.7%,), мезопоры (диапазон 20-80 нм) дают вклад 17.3% и макропоры с диаметром пор более 80 нм - 6.05%.





0.05674 см<sup>3</sup>/г. Объем мезопор - 0.1 см<sup>3</sup>/г.

Рис.53. Изменение площади поверхности образцов оксидом алюминия модифицированного бентонита, отожженных при различных температурах

Термическая обработка материала в интервале температур 150-900<sup>0</sup>С не приводит к существенному изменению размерного спектра пор в районе наиболее вероятного диаметра (около 4 нм)

(Рис.52), но существенно изменяет как площадь поверхности (Рис.53), так и пористость материала (Рис.54). При этом, нагрев до 500°С незначительно изменяет общий объем пор (от 0.1571 при 20°С до 0.1556 см<sup>3</sup>/г при 500°С), заметно уменьшает поверхность микропор (от 126.9 до 100.7) и объем микропор (от 0.05674 до 0.04502 см<sup>3</sup>/г), но увеличивает как объем мельчайших (менее 6 нм) пор (от 58.09 до 52.68), так и объем мезопор (от 17.29 до 18.65) (Табл.18). Более сильные эффекты наблюдаются при нагреве до более высоких температур. Наибольшая скорость отжига



температур. Наибольшая скорость отжига поверхности достигается при температуре 850°С.

**Рис.54.** Влияние температуры отжига на пористость (объем пор (1) и объем микропор (2)) образцов оксидом алюминия модифицированного бентонита.

Т,0С	20	500	700	900	110
БЭТ площадь	204.8	191.9	132.9	49.1	0
Общий объем пор, см3/г	0.1571	0.1556	0.1214	0.0899	
Площадь поверхности микропор м <sup>2</sup> /г	126.9	100.7	71.0	10.8	
Объем микропор, см3/г	0.0567	0.0450	0.03183	0.00458	
Объем мезопор, $cm^3/\Gamma$	0.1004	0.1106	0.0318	0.0853	
Вклад в размерный спектр наиболее вероятного диаметра пор 3.91 нм	30.77	28.6	29.35	28.88	
Вклад пор диаметром менее 6 нм	58.09	52.68	54.33	47.05	
Вклад микро пор (0-20 нм)	76.66	74.05	77.27	68.33	
Вклад мезопор (20-80 нм)	17.29	18.65	18.6	21.23	
Вклад макропор (выше 80 нм)	6.05	7.31	7.13	10.43	

**Табл.18.** Влияние термической обработки на параметры пористой структуры Al-пилларового бентонита.

Как видно из таблицы, нагрев до 500°С не оказывает существенного влияния на структуру пор (хотя некоторое перераспределение в пределах размерного спектра пор все же имеет место). Нагрев до 700°С вызывает уже заметное понижение общей поверхности образца, общего объема пор, объема микропор и т.п. Но наиболее драматические изменения в значениях этих параметров происходят после нагрева до 900°. Интересно отметить, что несмотря на коллапс пористой структуры, микро поры диаметром 3.91 нм продолжают доминировать в размерном спектре. Относительный вклад мезо- и макропор после термической обработки возрастает.

Характер изменения размерного спектра пор в ходе термического отжига модифицированного бентонита при различных температурах иллюстрирует Табл.19.

**Табл.19.** Влияние температуры отжига Al-модифицированного бентонита на размерный спектр пор.

	Температура отжига, °С								
	2	0	500		700		900		
Диаметр	Объем,	Вклад,	Объем,	Вклад,	Объем,	Вклад,	Объем,	Вклад,	
пор, нм	см <sup>3</sup> /г	%	см <sup>3</sup> /г	%	см <sup>3</sup> /г	%	см <sup>3</sup> /г	%	
До 6	0.05623	58.09	0.05377	52.68	0.05433	54.33	0.05613	47.05	
6 – 8	0.00487	5.03	0.00529	5.18	0.00486	4.80	0.00556	4.66	

					10			
8-10	0.00370	3.82	0.00390	3.82	0.00364	3.64	0.00464	3.89
10-12	0.00333	3.44	0.00371	3.64	0.00340	3.40	0.00437	3.66
12 – 16	0.00222	2.29	0.00466	4.57	0.00420	4.20	0.00600	5.03
16 - 20	0.00386	3.93	0.00425	4.16	0.00390	3.90	0.00482	4.04
20 - 80	0.01674	17.29	0.00903	18.65	0.01860	18.60	0.02533	21.23
Выше 80	0.00586	6.05	0.00746	7.31	0.00713	7.13	0.001244	10.43

16



# 5.4.4 Эманационно-термический анализ АІ-модифицированного бентонита

**Рис.55** Эманограммы нагрева и охлаждения оксидом алюминия пилларированного бентонита. Кривая 1 – нагрев; кривая 2 - охлаждение

Порошки пористого бентонита, меченные материнскими нуклидами эманации, нагревали со скоростью 5 град/мин в потоке воздуха в аппаратуре для

комплексного эманационно-термического анализа. Использовали две группы меченных образцов. Первую группу нагревали в широком интервале температур (от  $16^{\circ}$  до  $1300^{\circ}$ C). При этом были зарегистрированы 5 пик-эффектов (с максимумами при температурах: 100, 550, 770, 920 и  $1180^{\circ}$ C) и два экспоненциальных участка (**Puc.55**). Обнаружено, что лучше всего выражен пик при  $550^{\circ}$ C, пик при  $929^{\circ}$ C выражен слабо. Эманирование при охлаждении описывается монотонно ниспадающей кривой и хорошо описывается одной экспонентой.



**Рис.56**. Сравнение эманационнотермического метода в режиме линейного нагрева образца с данными других методов термического анализа оксидом алюминия пилларированного бентонита

- 1 эманограмма нагревания
- 2 ДТА (схематически)
- 3 потеря веса (ТГ –кривая)
- 4 скорость отжига поверхности (схема)
- 5 скорость изменения постоянной
- кристаллографической решетки (схема)

Сравнение эманограммы нагрева с данными других методов термического анализа проведено

на **Рис.56**. Видно, что эманограмма фиксирует четыре эффекта в районе 100, 580, 800, 950<sup>o</sup>C и высокотемпературный экспоненциальный рост. Ни один их других методов физико-химического анализа сам по себе не фиксирует все процессы, но совокупность методов фиксирует те же четыре эффекта. Лишь область температур выше  $1000^{\circ}$ C является прерогативой эманационного метода. При эманационный пики в районе  $100^{\circ}$ C (потеря адсорбционной воды) и  $600^{\circ}$ C (разложение гидроокисей) подтверждаются данными ДТА, ТГ и ДТГ, пик при  $800^{\circ}$ C – данными по отжигу

поверхности (спекание), а пик при 950<sup>0</sup>С – данными рентгенофазового анализа (разрушение кристаллической решетки материала).

Эманограммы нагрева бентонита обрабатывали методом наименьших квадратов с использованием различных математических моделей. В результате, сложный процесс эманирования удалось разложить на элементарные составляющие. Детали вычислений и величины подгоночных параметров приведены в **Приложении 1**.



**Рис.57.** Эманационно-термический анализ исходного модифицированного окисью алюминия бентонита Точки – эксперимент, сплошные линии – теория. Кривая 1 – нагрев, кривая 2 - охлаждение

Другую образцов группу многократному подвергали термическому циклированию: нагреву от комнатной до высокой температуры последующим с охлаждением до комнатной В температуры. каждом последующем цикле максимальную температуру увеличивали: 1-ый

нагрев осуществляли до температуры 500°С, второй - до 700°С, третий - до 900°С, 4-тый - до 1100°С и 5-ый - до 1300°С.



1100°С и 5-ый - до 1300°С. Рис. 58а. Результаты обработки экспериментальной

эманограммы (Рис.57) первого нагрева Аl-пилларового бентонита.

A) Диффузионная составляющая, построенная в аррениусовских координатах.

Нагрев 1 – D1(T), 2 – D2(T); охлаждение 3 – D1(T); 4 – D2(T)

На эманограмме первого нагрева наблюдается площадка (плоховыраженный пик) при температурах 120-200°С. Далее эманирование возрастает практически по экспоненциальной зависимости (**Puc.57**). Результаты обрабатывали по модели 1: пик плюс экспонента. Подгоночные кривые даны на **Puc.57**, результаты расчетов – на **Puc.58a** (диффузионные составляющие) и на

Рис.586 (структурные составляющие), а значения рассчитанных параметров - в Табл.20.



**Рис. 586**. Результаты обработки экспериментальной эманограммы первого нагрева Al-пилларового бентонита.

Б) Температурные зависимости структурных функций (S<sub>K</sub>-поверхности) для процесса

#### выделения адсорбированной бентонитом воды а) Исходный масштаб б) Аррениусовские координаты Сплошная линия – нагрев, пунктир - охлаждение

Полагали, что температурная зависимость коэффициента диффузия радона подчиняется аррениусовскому закону, а число адсорбционно активных центров, способных поглощать и удерживать радон, в ходе нагрева уменьшается по S-образному закону интегрального нормального распределения (Гаусса). Эманационный пик (температура пика 220°С, ширина на полувысоте 109°. положительная асимметрия 1,89) вызван процессом термодесорбции радона из приповерхностных по-видимому, существенное состояний, на который, влияние оказывает десорбция адсорбированной и (при температурах выше 130°C) - химически связанной воды. Энергия активации термодесорбции радона аномально велика для данного интервала температур (Q<sub>D</sub>=49 кДж/моль), что указывает на высокий энергетический вклад процесса выделения химически связанной воды в общий процесс эманирования Пик температурной зависимости скорости изменения числа адсорбционно активных (по отношению к радону) состояний, приходится на температуру 88°C (ширина пика 144°C) т.е. на участок максимальной скорости потери адсорбированной воды. Здесь пик отжига адсорбционно активных состояний опережает пик термодесорбции радона, причем пик отжига состояний заметно шире пика эманирования. Такое расхождение, отчасти связано с различиями в величинах эффективных теплот десорбции радона и воды, но в основном свидетельствует о том, что помимо выделения воды, на кинетику эманирования существенное влияние оказывают и процессы отжига дефектов в тонких приповерхностных слоях. На участке 200-500°С идет обычный процесс диффузии радона по



замкнутые микропоры).

На ЭТА-кривой второго нагрева (**Рис.59**) имеются два четких пика: при  $120^{\circ}$ С и при  $550^{\circ}$ С с довольно крутыми высокотемпературными фронтами. Первый пик по-прежнему связан с десорбцией воды. Предыдущий нагрев активировал поверхность, освободил многие поры от конденсированной жидкости, убрал химически связанную воду. В результате образец более активно поглощает пары воды из воздуха и более легко ее отдает при нагреве. Выделение вновь адсорбированной из окружающей атмосферы воды эффективно отражается на эманировании. При этом пик эманирования (температура максимума  $78^{\circ}$ С) оказался сильно сдвинутым в сторону

приповерхностному слою сухого продукта.

**Рис.59.** Эманационно-термический анализ Аlпилларового бентонита, предварительно прогретого до 500<sup>0</sup>C.

Точки – эксперимент, сплошные линии – теория. Кривая 1 – нагрев, кривая 2 - охлаждение

500°C Кривая охлаждения от ло комнатной температуры является суперпозицией двух процессов эманирования с двумя энергиями активации: 7.3 кДж/моль, доминирующей при низких температурах (диффузия радона по открытым порам и трещинам) и 110 кДж/моль, доминирующей при высоких температурах (объемная диффузия радона, возможно с захватом в ловушках, в роли которых выступают низких температур (по сравнению с первым нагревом). Он стал более широким ( $\Delta T=122^{\circ}C$ ) и практически полностью симметричным. Температура максимальной скорости отжига адсорбционно-активных (по отношению к радону) центров (66°C) также сдвинулась в сторону низких температур, но пик стал более узким ( $\Delta T=119^{\circ}C$ ) при полной симметрии. Таким образом, параметры пиков десорбции воды и кинетики отжига адсорбционно-активных центров практически совпали, что свидетельствует о лимитирующем воздействии процесса выделения воды на термодесорбцию радона. Энергия активации десорбции радона (39 кДж/моль) попрежнему высока для данного интервала температур (лимитирующее влияние паров воды), но несколько меньше, чем при первом нагреве, что свидетельствует об облегченной десорбции адсорбированной воды по сравнению с десорбцией химически связанной воды при первом



нагреве.

**Рис. 60а.** Результаты обработки экспериментальной эманограммы (Рис.57) второго нагрева Alпилларового бентонита. A) Диффузионная составляющая, построенная в аррениусовских координатах. Harpeв 1 – D<sub>1</sub>(T), 2 – D<sub>2</sub>(T); охлаждение 3 – D<sub>1</sub>(T); 4 – D<sub>2</sub>(T)

Второй пик на кривой ЭТА отражает процесс разложения гидроокисей. При этом происходит коллапс пористой структуры и спекание, в свою очередь приводящее к уменьшению удельной поверхности. Эманационный пик приходится на температуру 554°C, имеет ширину 554° и асимметрию 0.3. Пик максимальной скорости отжига диффузионных путей достигается при температуре существенно

более высокой (724°С). Ситуация здесь отличается от ситуации с низкотемпературным пиком, где пик отжига состояний несколько опережал пик термодесорбции радона. "Структурный" пик существенно уже (ширина 252°) эманационного. Таким образом, в довольно широком интервале температур диффузия радона не осложнялась отжигом диффузионных путей. Лишь при приближении к 500°С (предел термической стабильности исходного материала) процесс коллапса пористой структуры становится критериальным. Энергия активации диффузии 14 кДж/моль соответствует типичному значению для диффузии радона по сильно разупорядоченной кристаллической решетке оксида.



Рис. 606. Результаты обработки экспериментальной эманограммы второго нагрева (после предварительного прогрева до 500°С Аl-пилларового бентонита. Б) Температурные зависимости структурных функций (S<sub>к</sub>поверхности) в области температур потери адсорбционной воды а) Исходный масштаб б) Аррениусовские координаты Сплошная линия – нагрев, пунктир охлаждение Сравнение интенсивности эффектов в низкотемпературном и высокотемпературном пиках показывает, что вклад первого процесса в общее эманирование составлят примерно 7%, тогда как второго - 93%. Отношение амплитуды первого эманационного пика к амплитуде второго равно 0.32, тогда как соответствующее отношение для "структурных" пиков равно 2.11.

Диффузионные составляющие эманограммы 2-го нагрева приведены на **Рис.60а**, структурные составляющие – на **Рис.60б**. Сравнение графиков температурных зависимостей структурных составляющих для процессов потери бентонитом адсорбционной воды и разложения гидроксиде алюминия проведено на **Рис.60в**. Уравнения математических моделей и рассчитанные



по ним из экспериментальной эманограммы параметры собраны в **Табл.20**.

Рис.60в. Результаты обработки экспериментальной эманограммы второго нагрева Al-пилларового бентонита. B) Температурные зависимости структурных функций (S<sub>K</sub>- для процесса выделения адсорбированной бентонитом воды, кривая 1, S – для процесса разложения гидроокиси алюминия, кривая 2)

Эманограмма охлаждения описывается двумя экспонентами с

энергиями активации 5 кДж/моль (ниже соответствующей энергии охлаждения после первого нагрева) и 148 кДж/моль (выше соответствующей энергии охлаждения после первого нагрева). Табл.20 Диффузионные и структурные параметры, рассчитанные из эманограмм Al-пилларового

#### бентонита

1ый - Нагрев.

Модели:

*1-ый вариант*: Пик + экспонента

$$J(T) = P1 * \exp(-\frac{P2}{T}) * \left\{ 1 - 0.5 \cdot \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{T - P3}{P4 \cdot \sqrt{2}}\right) \right] \right\} + P5 * \exp\left(-\frac{P6}{T}\right)$$

 $\lambda$ =0.012 с<sup>-1</sup>; R<sub>0</sub>=10<sup>-4</sup> см; R<sub>1</sub>=1.987; R<sub>2</sub>=4.182 D<sub>10</sub>=P1<sup>2</sup>R<sub>0</sub><sup>2</sup> $\lambda$ /9 см<sup>2</sup>/с; Q<sub>1</sub>=P2<sup>2</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> кДж/моль; T<sub>m</sub>=P3 - 273 °C D<sub>20</sub>=P5<sup>2</sup>R<sub>0</sub><sup>2</sup> $\lambda$ /9 см<sup>2</sup>/с; Q<sub>2</sub>=P6<sup>2</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> кДж/моль

где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> – газовые постоянные (сначала для перевода в ккал/моль, затем – в кДж/моль). 2-ой вариант: Диссоциативная диффузия.

#### 1ое - Охлаждение

$$\label{eq:Modents} \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \underline{Modents}: \ \exists \mathsf{k}\mathsf{спонентa} \ 1 + \exists \mathsf{k}\mathsf{c}\mathsf{п}\mathsf{с}\mathsf{n}\mathsf{c}\mathsf{h}\mathsf{e}\mathsf{r}\mathsf{s}\mathsf{s} \\ \mathsf{J}(\mathsf{T}) = \mathsf{P1}^* \exp(-\frac{\mathsf{P2}}{\mathsf{T}}) + \mathsf{P3}^* \exp(-\frac{\mathsf{P4}}{\mathsf{T}}) + \mathsf{P5} \\ \hline D_{10} = \mathsf{P1}^2 \mathsf{R}_0^2 \lambda / 9 \ \mathsf{cm}^2 / \mathsf{c}; \ Q_1 = \mathsf{P2}^2 \mathsf{R}_1 \mathsf{R}_2 \ \mathsf{\kappa} \square \mathsf{k} \mathsf{m}\mathsf{o}\mathsf{n}\mathsf{b}; \ \mathsf{T}_m = \mathsf{P3} - 273 \ ^{o}\mathsf{C} \\ \hline D_{20} = \mathsf{P3}^2 \mathsf{R}_0^2 \lambda / 9 \ \mathsf{cm}^2 / \mathsf{c}; \ Q_2 = \mathsf{P4}^2 \mathsf{R}_1 \mathsf{R}_2 \ \mathsf{\kappa} \square \mathsf{k} \mathsf{m}\mathsf{o}\mathsf{n}\mathsf{b} \\ \hline \mathsf{Harpeb} \ D_0 \ Q \ \mathsf{T}_m \ \mathsf{d}\mathsf{J} \ \mathsf{A}_{\mathsf{s}\mathsf{J}} \ \mathsf{T}_{\mathsf{mS}} \ \mathsf{d}\mathsf{S} \\ \hline \Pi_{\mathsf{U}\mathsf{K}} \ 104.1 \ 48.71 \ 220 \ 109 \ 1.84 \ 88 \ 144 \end{array}$$

Экспонента	$1,24 \times 10^{-3}$	11.67			
Охлаждение					
Эксп1	$3.69 \times 10^{-4}$	7.32			
Эксп2	204	110.3			

#### 2ой - нагрев.

<u>Модель:</u> Пик 1 + Пик 2

$J(T) = P1 * exp(-\frac{P2}{T}) * \begin{cases} \\ \\ \end{cases}$	$\left[1-0.5\cdot\right]1+\mathrm{erf}\left(\frac{1}{\mathrm{H}}\right)$	$\left[\frac{\Gamma-P3}{P4\cdot\sqrt{2}}\right] + P5*ex$	$\exp\left(-\frac{P6}{T}\right) * \left\{1-\frac{1}{2}\right\}$	$0.5 \cdot \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{T - P7}{P8 \cdot \sqrt{2}} \right) \right] \right\}$
$2 - 0.012^{-1} - 10^{-4}$	<sup>4</sup> D 1.005	7 D 4 100		

 $\lambda$ =0.012 с<sup>-1</sup>; R<sub>0</sub>=10<sup>-4</sup> см; R<sub>1</sub>=1.987; R<sub>2</sub>=4.182 D<sub>10</sub>=P1<sup>2</sup>R<sub>0</sub><sup>2</sup> $\lambda$ /9 см<sup>2</sup>/с; Q<sub>1</sub>=P2<sup>2</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> кДж/моль; T<sub>m1</sub>=P3 - 273 °C D<sub>20</sub>=P5<sup>2</sup>R<sub>0</sub><sup>2</sup> $\lambda$ /9 см<sup>2</sup>/с; Q<sub>2</sub>=P6<sup>2</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> кДж/моль; T<sub>m2</sub>=P7 - 273 °C

#### 2е - Охлаждение

Модель: Экспонента 1 + Экспонента 2

$$J(T) = P1 * exp(-\frac{P2}{-}) + P3 * exp(-\frac{P4}{-}) + P5$$

			1				
Нагрев	D <sub>0</sub>	Q	T <sub>m</sub>	dJ	A <sub>sJ</sub>	T <sub>mS</sub>	dS
Пик1	56.4	39.14	78	122	0.009	66	119
Пик 2	$1.23*10^{-3}$	13.75	558	554	0.295	724	252
Охлаждение							
Экспонента 1	$1.x10^{-4}$	5.11					
Экспонента 2	380.4	148.3					
	E 0 200 IZ	0 0	C	0.11			

KE=maxE<sub>1</sub>/maxE<sub>2</sub>=0.302; KS=maxS<sub>1</sub>/maxS<sub>2</sub>=2.11 F1=0.066; F2=0.934



Fig. 61. ЭТА 3-го нагрева бентонита

На ЭТА-кривой третьего нагрева в интервале температур 18 - 700°С (**Рис.61**) рост эманирования отражает параллельную диффузию торона по двум независимым транспортным каналам: микропорам (низкая энергия активации,  $Q_1=19$  кДж/моль) и основному материалу (высокая энергия активации,  $Q_2=54$  кДж/моль). Окончательный коллапс пористой структуры

21

происходит при 750°С, что отражается резким падением эманирования. Общее эманирование представляет собой суперпозицию двух пиков, каждый из которых характеризуется собственной диффузионной проводимостью, но структурная функция - одна для обоих твердофазных процессов. Первый широкий эманационный пик с "плоской" вершиной достигает максимума при 694°С. Его ширина на полувысоте  $\Delta T=1025^{\circ}$ , асимметрия 0.46. Второй (высокотемпературный) более узкий, более островершинный и более симметричный пик достигает максимума при 852°С. Его ширина 437°, асимметрия 0.19. В общее эманирование первый пик вносит вклад в 1.94 раза больший, чем второй. Пик максимальной скорости изменения структурной функции (964°С) сдвинут в сторону более высоких температур относительно обоих эманационных пиков. Ширина симметричного структурного пика 268°.

Кривая третьего охлаждения Al-MMT четко распадается в аррениусовских координатах на два прямолинейных участка, что свидетельствует о наличии в материале двух различных типов диффузионных путей. Один, с энергий активации диффузии радона 38 кДж/моль, доминирует при низких температурах, другой, с энергией активации 572 кДж/моль - при высоких температурах. Таким образом, и после нагрева до 1100°C структура пилларового бентонита с диффузионной точки зрения продолжает оставаться микрогетерогенной. Табл.20 (Продолжение)

#### Зий - Нагрев.

Модель: Пик 1 + Пик 2

$$J(T) = \left[P1 * \exp\left(-\frac{P2}{T}\right) + P3 * \exp\left(-\frac{P4}{T}\right)\right] * \left\{1 - 0.5 \cdot \left[1 + erf\left(\frac{T - P5}{P6 \cdot \sqrt{2}}\right)\right]\right\}$$

#### Зье - Охлаждение

Модель: Экспонента 1 + Экспонента 2

 $J(T) = P1 * \exp(-\frac{P2}{T}) + P3 * \exp(-\frac{P4}{T}) + P5$ 

Нагрев	$D_0$	Q	T <sub>m</sub>	dJ	A <sub>sJ</sub>	T <sub>mS</sub>	dS
Пик 1	6.33*10 <sup>-5</sup>	18.95	694	1025	0.458	964	268
Пик 2	$6.89 \times 10^{-3}$	54.33	852	437	0.186		
Охлаждение							
Экспонента 1	$1.37 \times 10^{-4}$	38.04					
Экспонента 2	$6.75 \times 10^{20}$	571.7					

 $K_E = maxE_1/maxE_2 = 1.7$ ;  $F_1 = 0.66$ ;  $F_2 = 0.34$ .

На ЭТА кривой четвертого нагрева Al-MMT рассмотренные выше пики полностью исчезли (**Puc.62**). В начале нагрева эманирующая способность образца в сравнительно широком интервале температур 20-700°C увеличивается незначительно (диффузия радона характеризуется низким значением энергии активации 3 кДж/моль). При температуре порядка 800°C происходит смена механизма диффузии и наблюдается резкий рост эманирующей способности (диффузия радона управляется высокой энергией активации 241 кДж/моль). В интервале температур 950-1000°C темпы роста эманирования уменьшаются и на кривой наблюдается небольшой пик, связанный с кристаллизацией аморфного бентонита. При дальнейшем нагреве эманирование вновь увеличивается по экспоненциальной зависимости с энергией активации 263 кДж/моль. Экспериментальную кривую можно представить как суперпозицию двух пиков (до перехода) и последующую экспоненту. Первый широкий и низкий пик с плоской вершиной достигает максимума при температуре 890°C (ширина 1088°C, асимметрия 0.761), а второй узкий пик - при температуре 988°C (ширина пика 164°C, асимметрия 0.19). Первый пик вносит в общее эманирование вклад в 6.5 раза больший, чем второй высокотемпературный пик. Структурный пик





Fig. 62 ЭТА 4-го нагрева бентонита

Кривая 4-го охлаждения Al-MMT адекватно описывается двумя экспонентами с энергиями активации 117 и 612 кДж/моль.

Табл.20 (Продолжение)

#### 4ый - Нагрев.

Модель: Пик 1 + Пик 2 + Экспонента

$$J(T) = \left[ P1 * \exp(-\frac{P2}{T}) + P3 * \exp\left(-\frac{P4}{T}\right) \right] * \left\{ 1 - 0.5 \cdot \left[ 1 + \exp\left(-\frac{T - P5}{P6 \cdot \sqrt{2}}\right) \right] \right\} + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{P2}{T} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{P2}{T} + \frac{1}{2} + \frac{$$

 $+P7*exp(-\frac{P8}{T})$ 

4е - Охлаждение

<u>Модель</u>: Экспонента 1 + Экспонента **Р2 Р4** 

$J(T) = P1 * exp(-\frac{T}{T}) + P3 * exp(-\frac{T}{T}) + P5$										
Нагрев	$\mathrm{D}_0$	Q	T <sub>m</sub>	dJ	A <sub>sJ</sub>	T <sub>mS</sub>	dS			
Пик 1	1.1*10 <sup>-5</sup>	2.883	890	1088	0.761	1019	105			
Пик 2	$9.65 \times 10^4$	241.3	988	164	0.19					
Экспонента	$1.42 \times 10^{6}$	262.7								
Охлаждение										
Экспонента 1	0.268	116.9								
Экспонента 2	$1.11 \times 10^{19}$	612								
/ /										

 $K_E = maxE_1/maxE_2 = 1.21$ ;  $F_1 = 0.866$ ;  $F_2 = 0.134$ .

Кривая пятого нагрева Al-MMT в целом аналогична четвертому (при температурах 300-450°C имеется небольшое и непонятное вздутие кривой) и небольшой, но четкий пик при 1200°C, связанный со структурными превращениями в полученном после термической обработки материале (**Puc.63**). Эманирование описывается суперпозицией двух пиков с чисто экспоненциальной зависимостью после перехода. Первый плосковершинный пик достигает максимума при 1141°C (ширина пика 1322°C, асимметрия 0.853) и определяется диффузионным процессом с энергией активации 2.5 кДж/моль, второй узкий пик достигает максимума при 1141°С (ширина пика 166°С, асимметрия 0.373) и определяется диффузионным процессом с энергией активации 231 кДж/моль. Вклад в общее эманирование первого процесса на 23% больше второго (отношение 1.23). После перехода эманирование возрастает с энергией активации 435 кДж/моль.



Fig. 63. ЭТА 5-го нагрева бентонита

ЭТА-кривая охлаждения Al-MMT может быть описана одной экспонентой с энергией активации 270 кДж/моль. Таким образом, дробный нагрев в конце концов привел к возникновению однородного материала с единственным механизмом эманирования. Интересно, что сквозной нагрев сразу от комнатной до конечной температуры также привел к однородному веществу с предъэкспоненциальным множителем D0=7.83x10<sup>4</sup> и энергией активации 264 кДж/моль, лишь незначительно ниже окончательного охлаждения после дробного нагрева.

#### 5ый - Нагрев.

Модель: Пик 1 + Пик 2 + Экспонента

$$J(T) = \left[ P1 * \exp(-\frac{P2}{T}) + P3 * \exp\left(-\frac{P4}{T}\right) \right] * \left\{ 1 - 0.5 \cdot \left[ 1 + \exp\left(\frac{T - P5}{P6 \cdot \sqrt{2}}\right) \right] \right\} + C$$

$$+ P7 * exp(-\frac{P8}{T})$$

**Зье - Охлаждение** <u>Модель:</u> Экспонента

$$J(T) = P1 * exp(-\frac{P2}{T}) + P3$$

Нагрев	$D_0$	Q	T <sub>m</sub>	dJ	A <sub>sJ</sub>	T <sub>mS</sub>	dS
Пик 1	3.23*10 <sup>-6</sup>	2.521	1141	1322	0.853	1238	71
Пик 2	$1.37 \times 10^4$	231.7	1199	166	0.373		
Экспонента	$6.17 \times 10^{10}$	434.7					
Охлаждение							
Экспонента	$1.92 \times 10^{5}$	270.1					

 $K_E = maxE_1/maxE_2 = 0.199$ ;  $F_1 = 0.551$ ;  $F_2 = 0.449$ .

Табл.21 Параметры эманирования бентонита (Итоговая таблица)

Нагрев	Γ	$\mathbf{D}_0$	Q	Tm	dJ	AsJ	TmS	dSm	ΔS
Пик	1	04.1	48.71	220	109	1.84	88	6.54	144

Экспонента	$1,24 \times 10^{-3}$	11.67						
Охлаждение								
Экспонента1	$3.69 \times 10^{-4}$	7.32						
Экспонента2	204	110.3						
Нагрев2								
Пик1	56.4	39.14	78	122	0.009	66	7.88	119
Пик2	$1.23*10^{-3}$	13.75	558	554	0.295	724	3.74	252
Охлаждение								
Экспонента1	$1.x10^{-4}$	5.11						
Экспонента2	380.4	148.3						
Нагрев3								
Пик1	6.33*10 <sup>-5</sup>	18.95	694	1025	0.458	964	3.5	268
Пик2	$6.89 \times 10^{-3}$	54.33	852	437	0.186			
Охлаждение								
Экспонента1	$1.37 \times 10^{-4}$	38.04						
Экспонента2	$6.75 \times 10^{20}$	571.7						
Нагрев4								
Пик1	1.1*10 <sup>-5</sup>	2.88	890	1088	0.761	1019	9.0	105
Пик2	$9.65 \times 10^4$	241.5	988	164	0.19			
Экспонента	$1.42 \times 10^{6}$	262.7						
Охлаждение								
Экспонента1	0.268	116.9						
Экспонента2	$1.107 \mathrm{x} 10^{19}$	612						
Нагрев5								
Пик1	3.23*10 <sup>-6</sup>	2.521	1141	1322	0.853	1238	13.3	71
Пик2	$1.37 \times 10^4$	231.7	1199	166	0.373			
Экспонента	$6.17 \times 10^{10}$	434.7						
Охлаждение5								
Экспонента	$1.92 \times 10^{5}$	270.1						

Табл.22 Вклады отдельных процессов в общее эманирование бентонита.

Нагрев	$KE = maxE_1/maxE_2$	$F_1$	F <sub>2</sub>	$KF = F_1/F_2$
2	0.302	0.066	0.934	0.07
3	1.7	0.66	0.34	1.94
4	1.21	0.866	0.134	6.467
5	0.2	0.551	0.449	1.226



**Рис. 64-1** Бентонит А) –все кривые нагрева В) – все кривые охлаждений



Рис.64-2. Результаты обработки эманограмм повторного нагрева оксидом алюминия модифицированного бентонита. А) Отдельные эманационные пики.

Использованные модели и рассчитанные функциональные зависимости представлены на **Рис.64**, параметры расчетов собраны в **Табл.20-22**, а детали вычислений - в **Дополнении** 2.

Таким образом, эманационно-термический анализ Al-MMT позволил

обнаружить в ходе термической обработки бентонита пять эффектов при температурах 120, 550, 750, 950 и 1200°С. Наиболее важным представляется эффект в районе 550°С, где начинается процесс разрушения микропористой структуры материала. Именно этот процесс определяет термическую стабильность пористого материала и задает температурный диапазон его эксплуатации как адсорбента, катализатора и носителя катализатора.



Обработка полученных эманограмм Al-MMT в рамках предложенных моделей позволила найти параметры, определяющие диффузию радона (т.е.



параметры пропускной

**Рис.64-4.** Результаты обработки эманограмм повторного нагрева оксидом алюминия модифицированного бентонита. В) Структурные составляющие эманационных пиков.

способности диффузионных путей) и параметры изменения числа самих путей, происходящего в ходе термической обработки исходного материала (см. Дополнение 1)

Диффузионная информация, извлеченная из обработки эманограмм пилларового бентонита (21 пара значений), представлена на диаграмме  $logD_0$  -  $Q_D$  (**Рис.65**). Видно, что при термической обработке

материала энергии активации диффузии радона изменялись на три порядка, предъэкспоненциальные множители - на 30 порядков! Результаты демонстрируют четкий компенсационный эффект. Если в обычной кинетике, при выводе уравнения Аррениуса для температурной зависимости константы скорости реакции предполагается полная независимость частотного множителя и энергии активации друг от друга, то в процессах десорбции и диффузии частотный множитель D<sub>0</sub> и энергия активации Q<sub>D</sub> зависят друг от друга по экспоненциальному закону. В полулогарифмическом масштабе график logD<sub>0</sub> - Q<sub>D</sub> представляет прямую линию с коэффициентом регрессии (0.94) достаточно близким к единице. Если брать только значения для охлаждения (т.е. для более или менее стабильных структур), то коэффициент корреляции еще выше (0.98). Для кривых нагрева, т.е. для диффузии радона в условиях твердофазных процессов, коэффициент регрессии ниже, но тоже достаточно высок (0.83).



**Рис.64-5.** Результаты обработки эманограмм повторного нагрева оксидом алюминия модифицированного бентонита. Б) Диаграмма ширина пика – температура элементарного эманационного пика.

Компенсационный эффект (зависимость частотного множителя от температуры) хорошо описан в литературе. Он связан с учетом (помимо частоты и длины диффузионного скачка) координационного числа (точнее с его изменением при нагреве), определяющееся числом путей, по которым диффузант (радон) может покинуть свое местоположение. Для термодесорбции из ловушек с

частичным заполнением адсорбированным видом нами этот эффект был предсказан и подробно рассмотрен. Теперь он установлен и для классического варианта эманационного метода. Удивляет, что значения, рассчитанные для стабильных структур и для твердофазных процессов, легли на одну прямую (Так же как данные нагрева и охлаждения). Это свидетельствует о том, что с диффузионной теоретически точки зрения, несмотря ни на какие метаморфозы твердого тела, мы имеем дело с одним и тем же типом кристаллографической структуры. Твердофазные реакции в приповерхностном слое, типа выделения адсорбционной или химически связанной воды, увеличивают разброс результатов. Но не более того: прямолинейная зависимость сохраняется. Более детальный анализ, показывает, что данные группируются в кластеры (3-4 кластера), каждый из которых, по-видимому, связан с каким-то конкретным механизмом газовыделения



(термодесорбция, химически стимулированная

**Рис.64-6.** Результаты обработки эманограмм повторного нагрева оксидом алюминия модифицированного бентонита. Г) Совокупность рассчитанных эманограмм охлаждения.

диффузия, объемная диффузия с удержанием и др.) в рамках некоторого общего для всех подвидов механизма. Наличие корреляционной зависимости

позволяет предсказать развитие диффузионных событий при

дальнейших термических обработках, а также оценивать частотный множитель по энергии активации (и наоборот). Компенсационный эффект имеет важное значение и для общей радиохимии, так как однозначно свидетельствует о зарядовом состоянии радона в твердом теле. Однако, этот вопрос выходит за рамки настоящей работы.

Структурная информация представлена на Рис. Г.

**Рис.65.** Компенсационный эффект диффузии радона при циклической термической обработке оксидом алюминия модифицированного бентонита.



Видно, что шесть "структурных" пиков группируются вокруг четырех процессов: при 350, 1000,

1300 и 1500К. Можно оценить их личный вклад в суммарный процесс термического трансформации материала. Именно эти процессы наиболее важны с точки зрения термической стабильности Al-пилларовых бентонитов. Некоторые из этих процессов обнаруживаются традиционными методами физико-химического анализа (ТГА, ДСК, БЭТ), но только эманационный метод выявляет всю их совокупность, причем сразу по одному циклу нагревохлаждение. Методы измерения поверхности в конечном итоге выдают пять функций, изменяющихся с температурой: S<sub>b</sub>- БЭТ площадь поверхности, м<sup>2</sup>/г, S<sub>m</sub>- Микропор площадь поверхности, м<sup>2</sup>/г, S<sub>t</sub>- t-кривой площадь поверхности, м<sup>2</sup>/г, S<sub>v</sub>- Общая площадь поверхности м<sup>2</sup>/г и S<sub>...</sub>- микропор площадь поверхности, см<sup>3</sup>/г. Графики их зависимости от температуры приведены на **Рис.66**. При этом оказалось, что  $S_{vm}(T)=S_m(T)$ , поэтому на рисунке даны только четыре экспериментальных кривых. На кривой S, наблюдался рост, по-видимому, не имеющий под собой физической основы (ошибка эксперимента). В целом графики всех функций падают в интервале температур 500-1200К, более детальный анализ показывает, что семейство кривых распадается на две группы по двум кривым в каждом: графики отжига поверхности S<sub>b</sub> (БЭТ) и S<sub>m</sub> (поверхность микропор) начинают совместно падать при более низких температурах и процесс протекает в более узком интервале температур, чем S<sub>t</sub> (t-поверхность) и S<sub>v</sub> (общий объем пор). Поскольку tповерхность связана с поверхностью узких капилляров, в которых происходит конденсация паров, а радон - не конденсирующийся в данном интервале температур газ, то поведением S<sub>t</sub> мы в дальнейшем интересоваться не будем и сосредоточимся на трех функциях S<sub>b</sub>(T), S<sub>m</sub>(T) и S<sub>v</sub>(T). Теперь в нашем распоряжении имеются три экспериментальные функции, измеренные традиционными методами при низких температурах и одна теоретическая функция S(T), полученная после обработки ЭТА-кривой. Функция S в пределах ошибки эксперимента совпадает с функциями S<sub>b</sub> и S<sub>m</sub> (при более низких температурах S ближе к S<sub>b</sub> но по мере развития процесс



дегидратации S следует графику  $S_m(T)$ ).

**Рис.66.** Изменение поверхности и объёма пор порошка оксидом алюминия модифицированного бентонита в ходе спекания. Точки – данные метода адсорбции паров жидкого азота; кривая – расчёт по эманограмме линейного нагрева.

Совпадение кривых изменения поверхности, определенных совершенно различными методами, не случайным. Оно может быть доказывает как справедливость модели, положенной В основу обработки эманограммы (гипотеза о симметричности процесса отжига и описание изменения поверхности интегральной функцией ошибок), так и правильность расчета параметров. Одновременно становится ясным, что эманирование в ходе дегидратации управляется уменьшением именно общей поверхности пор (а не их объемом, диаметром пор и т.п.), причем сначала эманирование ориентируется на поверхность всех пор, а при более высоких температурах - на коллапс объема

микропор. С точки зрения кинетики отжига поверхности, ЕТА и БЭТ для рассматриваемого здесь процесса дают равнозначную информацию, но ЭТА предоставляет и другие необычайно важные сведения, в частности о пропускной способности пор по тестовому газу. Об эволюции этого параметра в ходе термической обработки можно судить по величинам энергии активации и предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии радона.

#### 5.5 Иммобилизация токсичных отходов

Выделение опасных веществ из радиоактивных или промышленных сточных вод путем осаждения их на адсорбентах является лишь первой стадией управления отходами. Второй стадией является иммобилизация токсинов и перевод их (например, путем отверждения) в коррозионно устойчивую форму, пригодную для длительного захоронения. В рамках настоящей работы предложены два способа иммобилизации радионуклидов в матрице отработанных сорбентов:

- термическая обработка отработанных сорбентов, содержащих радионуклиды, с образованием непористой и химически стойкой керамики;

застекловывание отработанных сорбентов в смеси со стеклянными легкоплавкими добавками с образованием коррозионно стойких химических форм.

Эксперименты по капсулированию радионуклидов проводили с Al – пилларовым бентонитом. Процесс выделения летучих веществ из плавящих стеклянных добавок контролировали методом масс-спектрометрии. В температурном интервале 870 – 1015<sup>0</sup>С наблюдался резкий выброс вещества, для которого отношение M/Z=64 (по-видимому, цинк). Эманограмма смеси отражает процессы взаимодействия Al модифицированного бентонита с плавящими стеклами, начинающиеся при температурах выше 800<sup>0</sup>С. Эти процессы ускоряют капсулирование сорбированных веществ.

В результате проведенного исследования было продемонстрирована возможность эффективной иммобилизации опасных веществ, сконцентрированных на Al-пилларовых бентонитах, путем спекания последних со специальными стеклообразными добавками. Добавки существенно снижают температуру застекловывания, что снижает энергоемкость процесса. Полученный продукт коррозионно стоек и его можно использовать для длительного захоронения радионуклидов.