

6. КЕРАМИКА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Керамика на основе алюмотитаната кальция со структурой перовскита нашла применение для отверждения и захоронения радионуклидов (в первую очередь – кюрия и плутония). Керамика позволяет включать в себя достаточно большой объем отходов, коррозионно стойка и эффективно удерживает радионуклиды в агрессивных средах.

6.1 Синтез коррозионно стойкой керамики со структурой перовскита

В работе исследованы образцы керамики, содержащие элементы, моделирующие актиниды. Исходными веществами служили тетраизопропил титанат ($Ti(C_3H_7O)_4$) и трибутоксид алюминия ($Al(C_4H_9O)_3$). Порошки смешивали и гидролизовали. Цилиндрический образец керамики (диаметр 2 см, высота 1 см) изготавливали путем горячего прессования продукта гидролиза при температуре $1250^{\circ}C$ и давлении 29 МПа в течение двух часов. Состав керамики: $Ca_{0.98214}(Nd_{0.00790}Ce_{0.00996})Al_{0.01786}Ti_{0.98214}O_3$, где Nd и Ce использованы для моделирования Cm и Pu, соответственно. Керамика имела кристаллографическую структуру перовскита (*Перовскит* – минерал $CaTiO_3$ кубической сингонии, $a=7.63\text{Å}$).

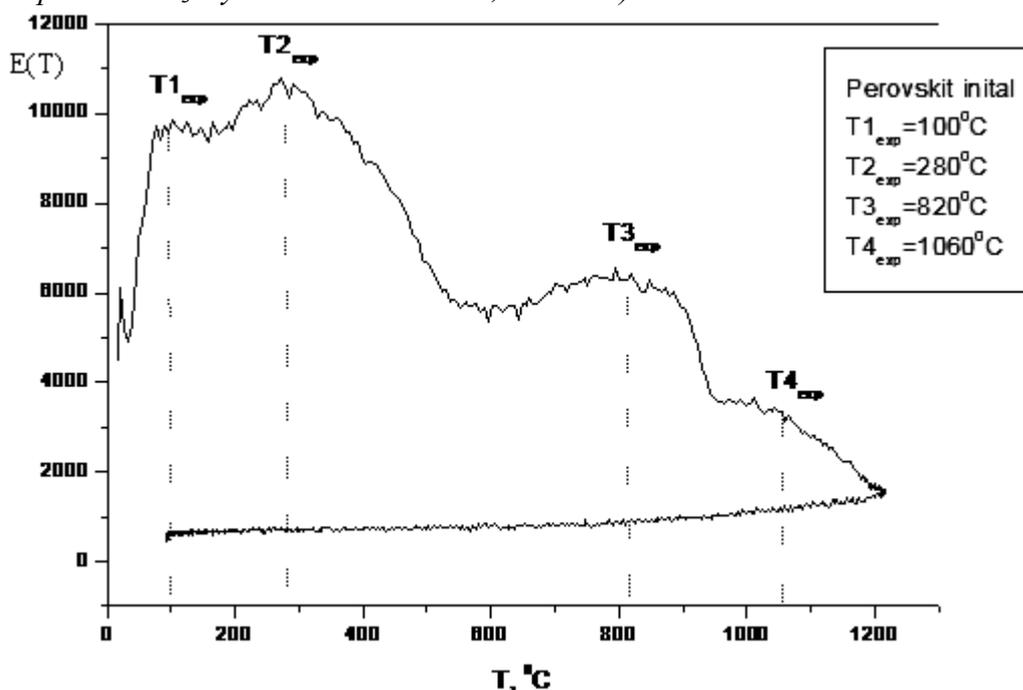
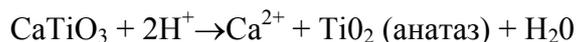


Рис. 67. ЭТА керамики со структурой перовскита (исходный материал) 1 – нагрев; 2 - охлаждение

6.2 Процессы выщелачивания керамики в агрессивных средах

Цилиндрический образец разрезали на два и полировали. Один полированный диск использовался как тестовый образец (эталонный или исходный), а другой полированный диск подвергали травлению в буферном растворе с $pH=2$ ($0.05M\ KCl+0.013M\ HCl$) при температуре $90^{\circ}C$ в течение двух месяцев. (четыре 7-дневных периода и один 28-дневный период). Диск, подвергнутый такой гидротермальной обработке, мы будем называть «выщелоченным».

Скорость выхода кальция в раствор в течение первых 28 дней монотонно увеличивалась во времени, а затем процесс выщелачивания стабилизировался. Растворение перовскита можно описать формулой:



Приповерхностный слой «эталонного» диска имел структуру перовскита, тогда как выщелоченный диск покрывал слой анатаза (*Анатаз* – минерал TiO_2 тетрагональной сингонии, $a=3.78\text{Å}$, $c=2.95\text{Å}$). Растровая электронная микроскопия обнаружила на поверхности эталонного диска царапины, созданные полированием, тогда как на поверхности выщелоченного диска находились кристаллиты размером 0.2 микрона. Внутренняя поверхность микропор на выщелоченном диске обогащена Nd и Ce.

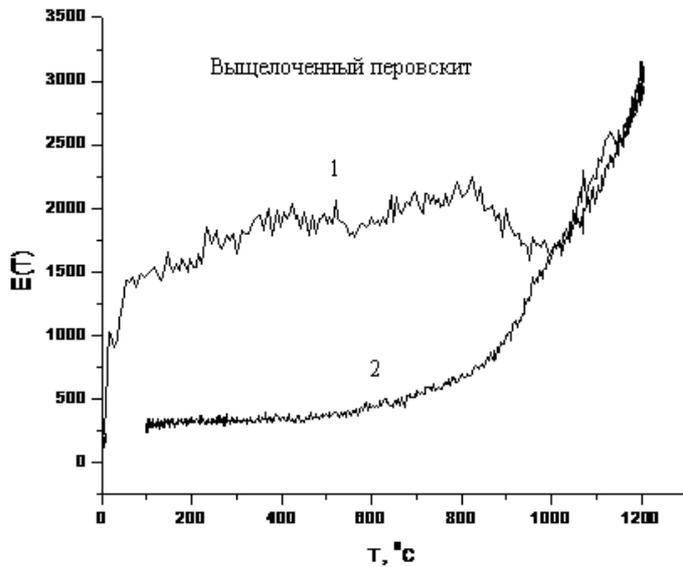


Рис. 68. ЭТА выщелоченного перовскита 1 – нагрев; 2 - охлаждение

6.3 Эманиционно-термический анализ исходного и выщелоченного перовскитов

Эманограммы исходного и выщелоченного образцов приведены на **Рис.67** и **Рис.68**, соответственно. Сравнение ЭТА- кривых нагрева исходного и выщелоченного базальтов проведено на **Рис.69А**, а охлаждения - на **Рис.69Б**. Для наглядности на **Рис.70** эманограммы нагрева пронормированы на высоту среднего пика, а на **Рис.71** – эманограммы

охлаждения пронормированы на начальную активность.

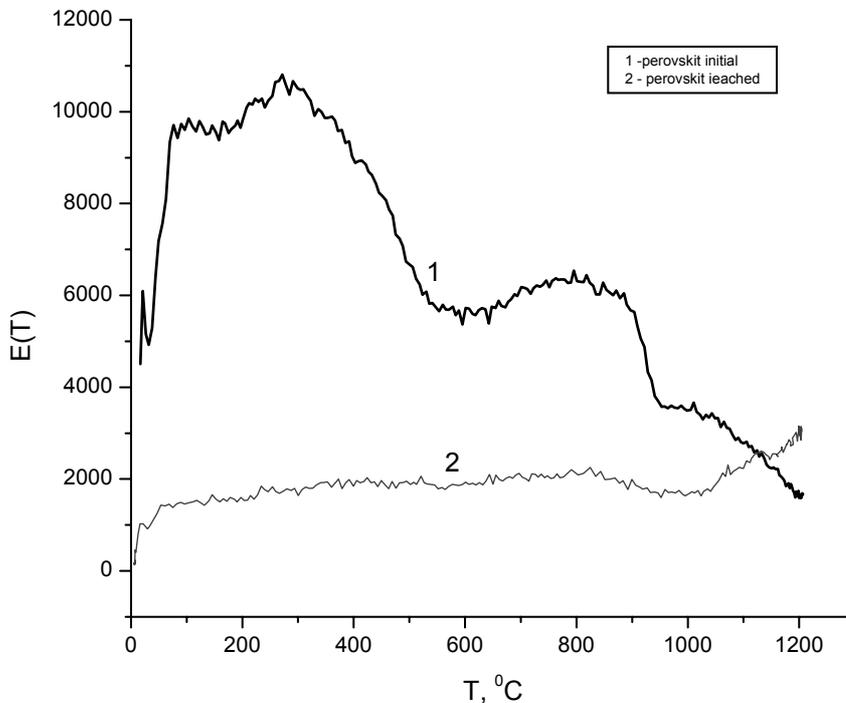


Рис. 69А. ЭТА перовскита в режиме линейного нагрева

1. Исходный
2. Выщелоченный

ЭТА-кривые хорошо отражают изменения микроструктуры, происходящие в приповерхностном слое материала, меченном радоном. Отжиг трещин, созданных в ходе полирования, отражается путем уменьшения эманирования в интервале температур 300 – 560⁰С. Уменьшение скорости выделения радона в интервале 880 – 1200⁰С связано с уплотнением образцов, полученных горячим прессованием, и отжигом остаточной пористости. ЭТА-кривая, измеренная при охлаждении образцов, отражает диффузионные свойства перовскита, нагретого до 1200⁰С в аргоне, содержащем 6% водорода.

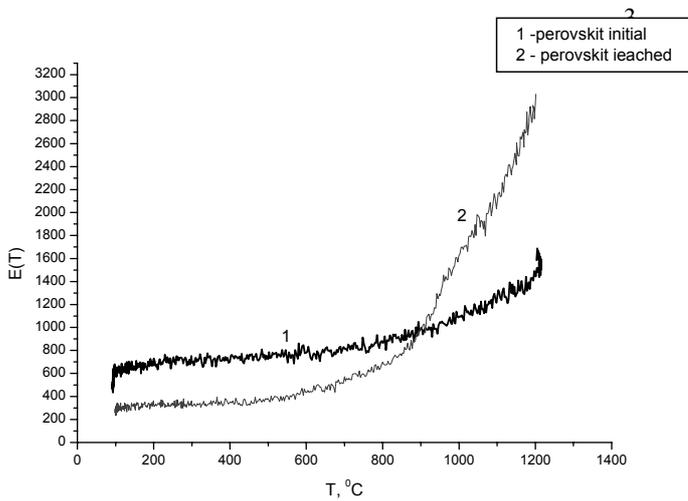


Рис. 69Б. ЭТА охлаждения перовскита 1 - Исходный, 2 - Выщелоченный

ЭТА результаты показывают, что термическое поведение образцов перовскита измененных в ходе травления при 90°C в течение двух месяцев отличаются от эталонного образца. Толщина измененного слоя, содержащего анатаз, оценена (по количеству перешедшего в раствор Са) примерно в 40 микрон. Эманограмма демонстрирует,

что дефекты полировки, наблюдаемые на эталонном образце, удаляются в ходе термической обработки.

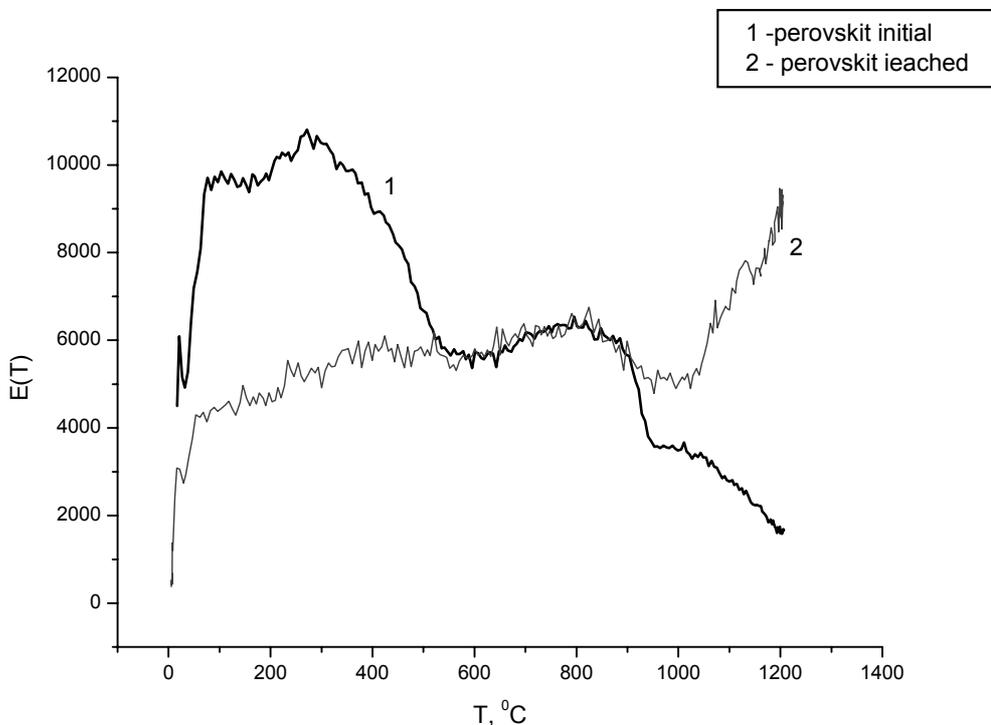


Рис. 70 Эманограммы перовскита, нормированные на высоту пика в районе 800°C . 1 – Исходный, 2 - Выщелоченный

Уменьшение скорости выделения радона в интервале температур $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ указывает на фазовый переход анатаз – рутил (*Рутил – минерал TiO_2 тетрагональной сингонии, $a=3.78$, $c=9.49$. Переход анатаз-рутил происходит в интервале температур $800 - 850^{\circ}\text{C}$*). ЭТА-данные выщелоченного образца указывают, что отжиг латентной пористости имеет место при нагреве выше 1000°C . Кроме того, диффузионная подвижность в перовскитовой керамике, содержащей РЗЭ, отражается на эманограмме. Для уточнения этого вопроса, скорость выделения радона, из образцов, нагретых до 1200°C , измеряли при охлаждении до комнатной температуры. Энергия активации диффузии радона в полированном и выщелоченном образцах в интервале температур $1000-1200^{\circ}\text{C}$ равны 62 и 136 кДж/моль, соответственно.

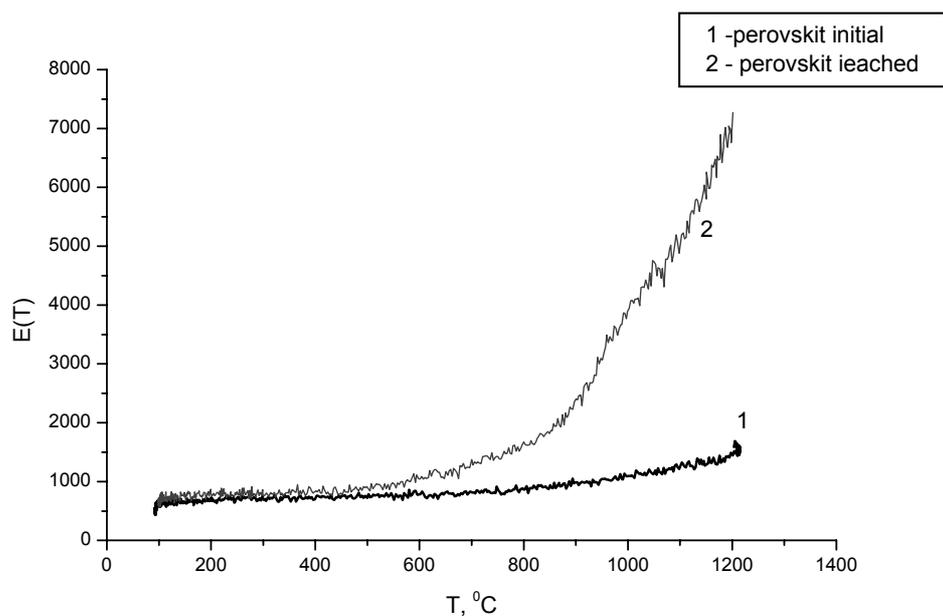


Рис. 71 Эманогаммы охлаждения перовскита, нормированные на эманирование при комнатной температуре

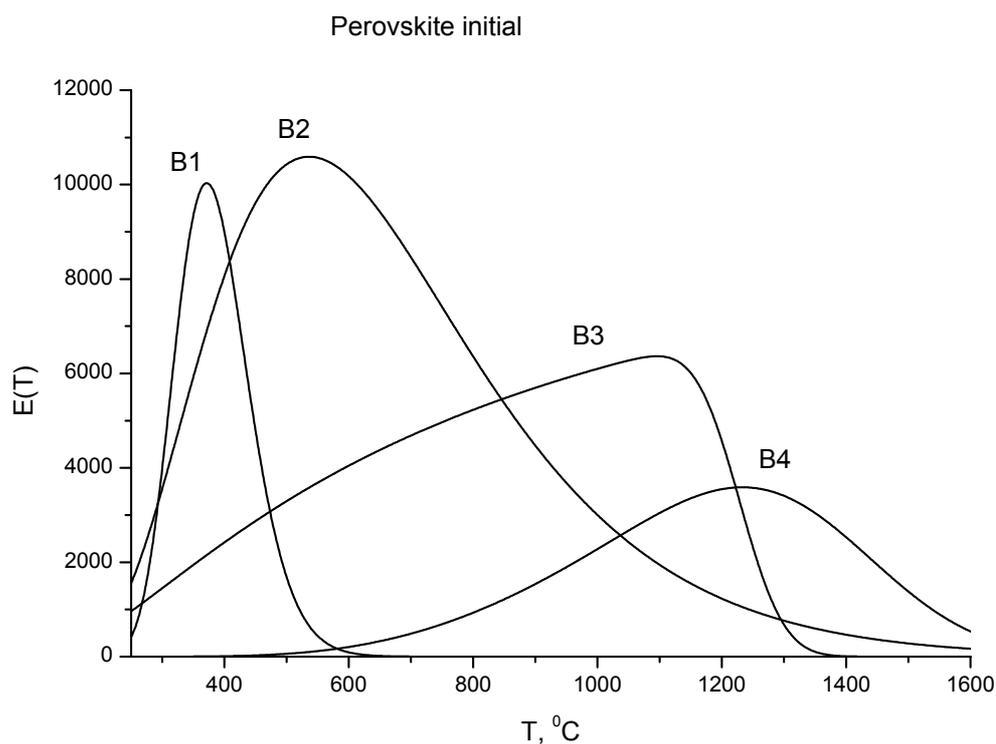


Рис. 72 Отдельные эманационные пики (пики Бекмана) исходного перовскита (Результат обработки экспериментальной эманогаммы).

Обработка экспериментальных данных позволила разложить экспериментальные ЭТА-кривые на элементарные составляющие (Рис.72). Уравнения, используемые при обработке эманогамм собраны в Табл. 23, рассчитанные параметры – в Табл.24 и Табл.25, а детали вычислений – в Приложении 3.

Табл.23. Математический аппарат МНК, использованный для обработки эманограмм исходной и выщелоченной пероскитовой керамики
ИСХОДНЫЙ

Нагрев

1. Пик 1:

$$E_1(T) = U_{01} * \exp\left(-\frac{Q_1}{R * T}\right) * \exp(-q_1 * T)$$

2. Пик 2:

$$E_2(T) = U_{02} * \exp\left(-\frac{Q_2}{R * T}\right) * \exp(-q_2 * T)$$

3. Пик 3:

$$E_3(T) = U_{03} * \exp\left(-\frac{Q_3}{R * T}\right) * \left\{ 1 - 0.5 * \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{T - T_{m3}}{\sigma_3 * \sqrt{2}}\right) \right] \right\}$$

4. Пик 4:

$$E_4(T) = U_{04} * \exp\left(-\frac{Q_4}{R * T}\right) * \left\{ 1 - 0.5 * \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{T - T_{m4}}{\sigma_4 * \sqrt{2}}\right) \right] \right\}$$

Охлаждение

$$E_c(T) = E_{18} + U_{CO1} * \exp\left(-\frac{Q_{C1}}{R * T}\right) + U_{CO2} * \exp\left(-\frac{Q_{C2}}{R * T}\right)$$

ВЫЩЕЛОЧЕННЫЙ

Нагрев

1. Пик 1:

$$E_1(T) = U_{01} * \exp\left(-\frac{Q_1}{R * T}\right) * \exp(-q_1 * T)$$

2. Пик 2:

$$E_2(T) = U_{02} * \exp\left(-\frac{Q_2}{R * T}\right) * \exp(-q_2 * T)$$

3. Пик 3:

$$E_3(T) = U_{03} * \exp\left(-\frac{Q_3}{R * T}\right) * \left\{ 1 - 0.5 * \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{T - T_{m3}}{\sigma_3 * \sqrt{2}}\right) \right] \right\}$$

4. EXP:

$$E_4(T) = U_{04} * \exp\left(-\frac{Q_4}{R * T}\right)$$

Охлаждение

$$E_c(T) = E_{18} + U_{CO1} * \exp\left(-\frac{Q_{C1}}{R * T}\right) + U_{CO2} * \exp\left(-\frac{Q_{C2}}{R * T}\right)$$

Табл.24. Параметры, рассчитанные из эманограмм перовскита

Перовскит выщелоченный			Перовскит исходный		
	$U_0, \text{см}^2/\text{с}$	$Q, \text{Дж/моль}$		$U_0, \text{см}^2/\text{с}$	$Q, \text{Дж/моль}$
Нагрев			Нагрев		
Пик 1	$2.7 * 10^{21}$	$1.239 * 10^5$	Пик 1	$1.3 * 10^{26}$	$1.57 * 10^5$
Пик 2	$5.7 * 10^6$	$2.804 * 10^4$	Пик 2	$4.76 * 10^3$	$6.342 * 10^3$
Пик 3	$1.13 * 10^4$	$1.024 * 10^4$	Пик 3	$7.04 * 10^3$	$1.861 * 10^4$
Пик 4	$8.68 * 10^4$	$6.029 * 10^4$	Exp	$1.25 * 10^5$	$9.164 * 10^4$

Охлаждение			Охлаждение		
Exp 1			Exp 1		
Exp 2	$1.25 \cdot 10^5$	$1.29 \cdot 10^5$	Exp 2	$4.5 \cdot 10^5$	$1.26 \cdot 10^5$

Табл.25А. Энергии активации миграции радона в приповерхностных слоях исходного и выщелоченного образцов керамики со структурой перовскита.

Исходный перовскит		Выщелоченный перовскит	
Интервал температур	Энергия активации [кДж•моль ⁻¹]	Интервал температур	Энергия активации [кДж•моль ⁻¹]
Нагрев		Нагрев	
340 – 600 °С	28.04	340 – 600 °С	6.342
600 – 980 °С	10.24	600 – 980 °С	18.61
980 – 1200 °С	60.29	980 – 1200 °С	91.64
Охлаждение		Охлаждение	
400 – 1200 °С	129	400 – 1200 °С	126

Табл.25Б. Параметры эманационных пиков исходного и выщелоченного перовскитов.

Perovskite initial					Perovskite leached			
Peak parameters, Heating								
	T max, K	T, 0C	Asymmetry	Width	T max, K	T, 0C	Asymmetry	Width
peak 1	422	149	0,634	138,7	372	99	0,173	116,1
peak 2	586	313	-0,036	517,2	893	620	-485	2452
peak 3	1146	873	0,772	744,6	1050	777	0,149	806
peak 4	1283	1010	0,316	526,8				
dS3	1226	953	-0,043	238,6	1294	1021	-0,232	1632
dS4	1356	1083	-0,011	637,4				
Diffusion parameters, Heating								
	P	Q, kJ/mol			P	Q, kJ/mol		
exp1	7456	123,9			9446	157,0		
exp2	1687	28,0			381	6,3		
exp3	616	10,2			1120	18,6		
exp4	156,4	2,6			5514	91,6		
Diffusion parameters, Cooling								
exp1	5200	86,4			7387	122,8		

ЭТА-результаты демонстрируют, что гидротермальная обработка приводит к важным микроструктурным изменениям в образцах перовскитной керамики. Выдавая информацию о миграции атомов радона в измененной травлением матрице ЭТА можно использовать для оценки подвижности примесных радионуклидов в керамиках, используемых для отверждению радиоактивных отходов, находящейся под воздействием коррозионно активной природной среды.

7. ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И РУТЕНИЯ

Система смешанных оксидов TiO_2 - RuO_2 была предложена как эффективный катализатор фотокаталитического разложения паров воды. Эффективность такой системы существенно выше, чем у чистого оксида титана. В последние годы смешанные титан-оксидные системы используют для разложения паров многих токсичных паров в системах жизнеобеспечения человека.

7.1 Синтез смешанных оксидов титана и рутения

Смешанный оксид готовили гидролизом раствора, содержащего хлориды рутения и титана с последующим высушиванием осадка. $TiCl_4$ разбавляли одинаковым объемом 1 мол/л

HCl с последующим добавлением дистиллированной воды, так, чтобы концентрация Ti^{4+} составляла около 0.7 моль/л в пересчете на TiO_2 . К этому раствору добавляли путем прикапывания (капля за каплей) раствора аммония концентрацией 2 моль/л. Одномолярный раствор хлорида рутения приготавливали растворением $RuCl_3 \cdot xH_2O$ в 0.1 N HCl. Смешанный раствор с молярным отношением $Ti:Ru=9:1$ готовили смешением растворов хлоридов Ti и Ru в заданном отношении. В этот раствор путем прикапывания добавляли 2 моль/л раствор аммония до полного осаждения. Полученный осадок промывали, фильтровали и высушивали при $120^{\circ}C$.

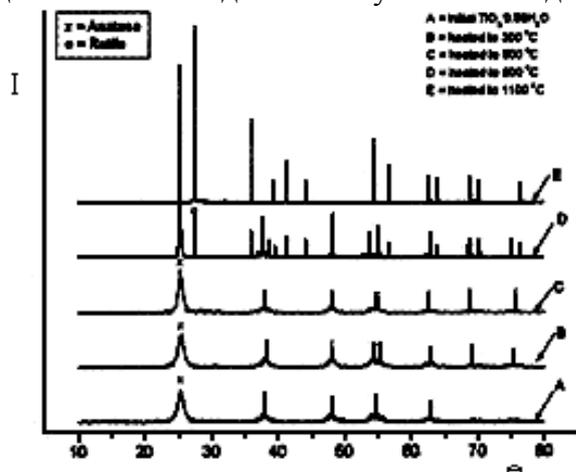


Рис. 73. Рентгенофазовый анализ образцов $TiO_2 \cdot 0.58H_2O$ предварительно отожженных при различных температурах в атмосфере аргона

7.2 Характеристика оксидов титана и рутения

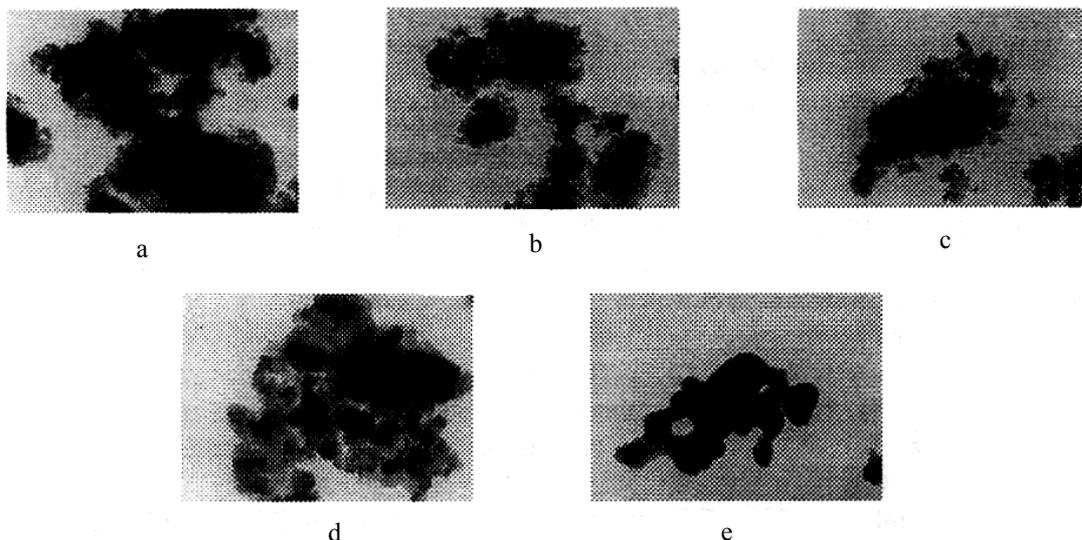
Из данных рентгенофазового анализа (**Рис.73**) следует, что оксид титана, полученный после гидролиза и сушки, имеет структуру исключительно анатаза (плохо закристаллизованного). В соосажденных оксидах молярного состава $Ti:Ru=0.9:0.1$ представлена смесь чисто кристаллического анатаза и аморфный

твердый раствор оксидов рутения и титана.

Согласно данным электронной микроскопии (**Рис.74**), образец $TiO_2 \cdot nH_2O$ (где $n=0.66$) состоит из 1-5 микронных агломератов, созданных из зерен размером 5 нанометров. Микроструктура смешанного оксида типа $(TiO_2)_{0.9} - (RuO_2)_{0.1} \cdot nH_2O$ (где $n=1.3$) образец подобна гидроксиду титана, но агломераты состоят из зерен несколько меньших размеров.

Площадь поверхности гидроксида титана составила $173 \text{ м}^2/\text{г}$, а смешанного оксида – $213 \text{ м}^2/\text{г}$.

Рис. 74 Электронная микроскопия образцов of $TiO_2 \cdot 0.58H_2O$ предварительно отожженных при



различных температурах в атмосфере аргона

7.3 Термическая стабильность гидроксидов

7.3.1 Термический анализ

Гидроксид титана. Данные потери веса образцом гидроксида титана (ТГ- кривая) показали, что в интервале температур $60 - 400^{\circ}C$ происходит непрерывная потеря воды (**Рис.75**). При последующем нагреве потеря веса продолжается вплоть до температуры $800^{\circ}C$, но интенсивность процесса незначительна. Общая потеря веса составила 11.5%, что соответствует 0.58 мол. воды.

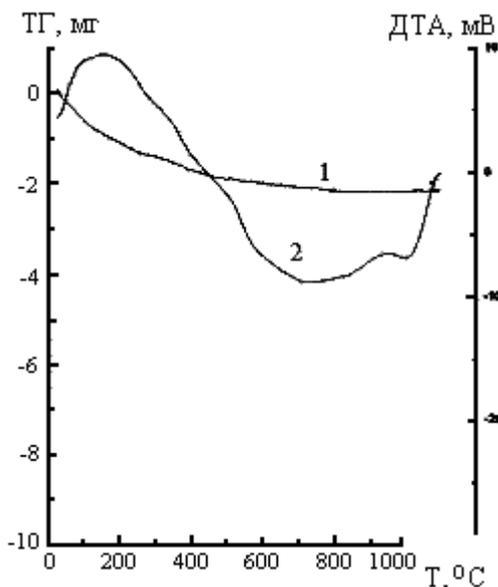


Рис. 75. Термический анализ (ТГ(1) и ДТА(2)-кривые) $\text{TiO}_2 \cdot 0.58\text{H}_2\text{O}$ в режиме линейного нагрева (скорость нагрева 6 К/мин)

Для уточнения структурных изменений, имеющих место при термической обработке материала, порошки оксидов отжигали в течение трех часов при температурах 300, 500, 800 и 1000⁰С. Диагностику осуществляли методами РФА, ВЭТ и ЭМ. Результаты представлены на **Рис.73 и 74**.

Обнаружено, что до 300⁰С размеры зерен не изменяются, структурных изменений также не происходит, но согласно электронной микроскопии вода, ранее адсорбированная на поверхности воды и в межзеренном пространстве, полностью удаляется. Площадь поверхности образца, нагретого до 300⁰С равна 148.4 м²/г. При нагреве до 400⁰С частично кристаллический анатаз детектируется рентгенофазовым анализом. В образце, нагретом до 500⁰С, размер первичных зерен увеличивается до 0.1 микрон, а площадь поверхности уменьшается до 89.7 м²/г. Наиболее интенсивные линии на дифрактограмме сужаются, указывая на кристаллизацию анатаза. При температуре 800⁰С развиваются хорошо образованные кристаллы анатаза размером до 1 микрона. Пики на дифрактограмме становятся уже и интенсивнее, но главное – рентгенофазовый анализ обнаруживает начало перехода анатаза в рутил (в спектре присутствуют линии как анатаза, так и рутила). Площадь поверхности уменьшается до 41.6 м²/г. После нагрева до 1100⁰С, фазовый переход заканчивается и рентгенофазовый анализ фиксирует только структуру хорошо закристаллизованного рутила.

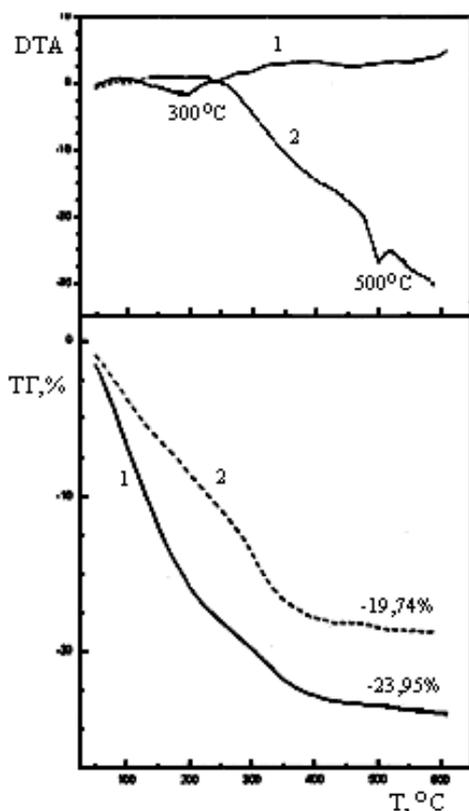


Рис. 76. Термический анализ (ТГ и ДТА-кривые) образцов $(\text{TiO}_2)_x \cdot (\text{RuO}_2)_{1-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в режиме линейного нагрева в аргоне (скорость нагрева 6 К/мин). Сплошные кривые: $x = 0.9$, пунктир: $x = 0.7$.

Смешанный гидроксид титана состава 9:1. ТГ-кривая (см. **Рис.76**, где для сравнения приведены также данные для состава 7:3) обнаруживает в интервале температур 60- 450⁰С интенсивную потерю массы (24%): выделение воды, адсорбированной как на поверхности, так и в межзеренном пространстве. Потеря веса соответствует 1.5 мол. воды. При дальнейшем нагреве выделение воды продолжается вплоть до температуры 1000⁰С с интенсивностью несколько большей по сравнению с чистым оксидом титана. Нагрев до 400⁰С не изменяет размер зерен. Нагрев до более высоких температур приводит к существенному росту зерен (**Рис.77**) и к образованию полностью кристаллического твердого раствора оксидов титана-рутения со структурой рутила (**Рис.78**). На ДТА- кривой при температурах 430 – 480⁰С наблюдается слабый экзотермический эффект, отражающий процесс кристаллизации.

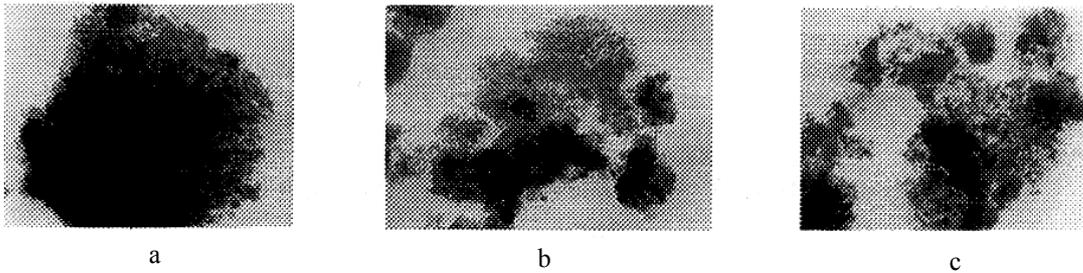


Рис. 77. Электронная микроскопия образцов $(\text{TiO}_2)_{0.9}-(\text{RuO}_2)_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отожженных при различных температурах в аргоне: а) исходный образец; б) температура отжига 400°C ; в) температура отжига 600°C .

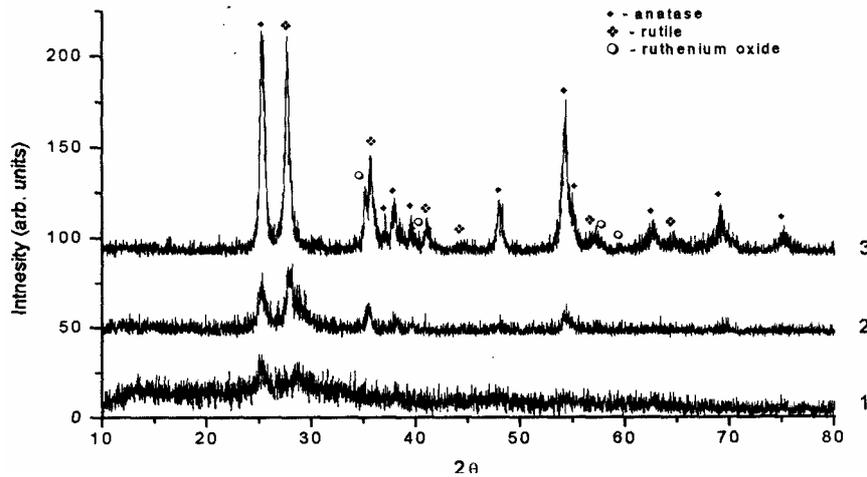
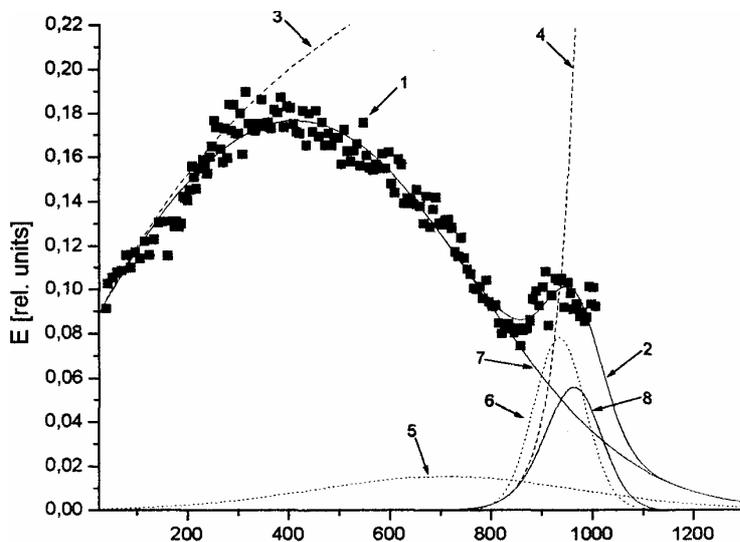


Рис. 78. Рентгенофазовый анализ образцов $(\text{RuO}_2)_{0.1}(\text{TiO}_2)_{0.9} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отожженных в аргоне при различных температурах (1) – комнатная температура, (2) - 400°C and (3) - 600°C

7.3.2 Эманационно-термический анализ

Гидроксид титана. Эспериментальная эманограмма, снятая в атмосфере аргона) исходного гидроксида титана (**Рис.79**) фиксирует два процесса. Первый связан с изменениями микроструктуры, сопровождающими процесс дегидратации (максимальная скорость выделения радона достигается при 330°C). После 330° , несмотря на продолжающееся увеличение коэффициента диффузии радона из-за роста температуры, эманирование в интервале температур $330-800^\circ$ падает, что связано с преимущественным ростом зерен образца и уменьшением поверхности образца. Второй процесс начинается при температуре 800° ,

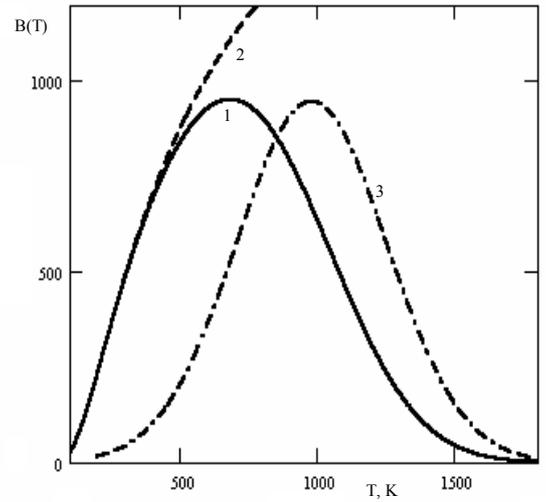
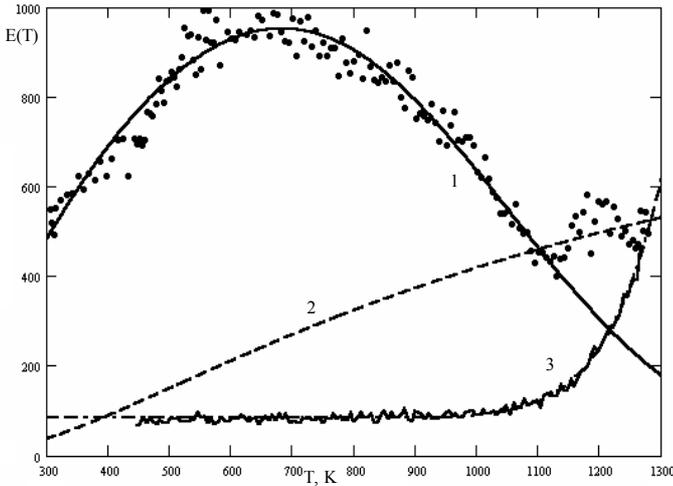


достигает максимума при 950°C и заканчивается при 1000°C . Он связан с сильным разупорядочением кристаллической решетки в районе фазового перехода анатаз-рутил. При температурах выше 950° эманирование падает в связи с образованием хорошо закристаллизованного рутила.

Рис. 79. Эманационно-термический анализ $\text{TiO}_2 \cdot 0.58\text{H}_2\text{O}$. Точки – эксперимент (кривая 1), кривые 2-8 – расчет

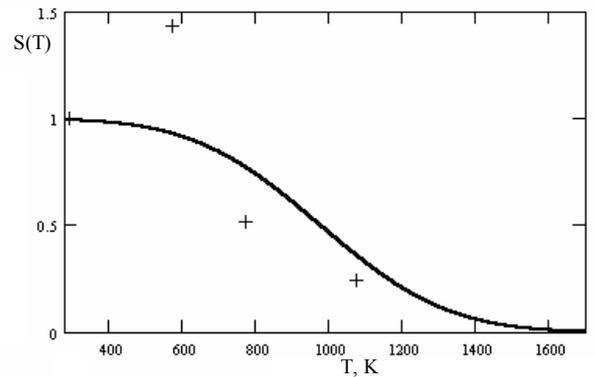
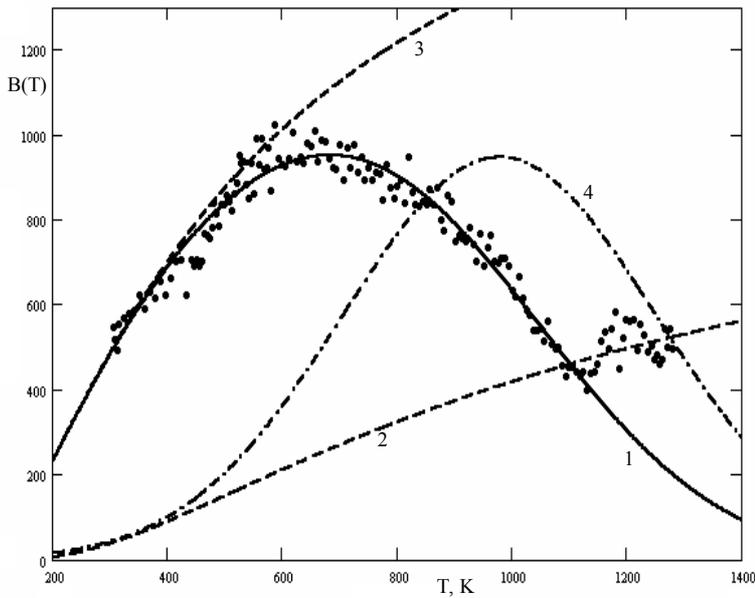
Экспериментальные эманограммы обрабатывали методом МНК в рамках моделей как параллельных, так и последовательных процессов. На первом этапе радонотермограммы разлагали на отдельные пики и экспоненты, затем каждый индивидуальный пик, в свою очередь, разлагали

на диффузионную (в предположении аррениусовской зависимости коэффициента диффузии от температуры) и структурную (в предположении возможности описания скорости твердофазного процесса дифференциальным



гауссовским распределением) составляющие.

Рис.80А Экспериментальные эманогаммы нагрева и охлаждения чистого оксида титана и результаты их обработки в рамках модели параллельного механизма диффузии: пик + экспонента (нагрев), две экспоненты (охлаждение)



Рассчитанные зависимости приведены на **Рис.80**, а значения параметров – в **Табл.26**.

Табл.26А. Параметры эманирования, рассчитанные по эманогамме нагрева чистого оксида титана (параллельный механизм выделения зонда, расчеты Зеленака).

$E(T)=E_1(T)+E_2(T)$	A	Q, кДж/моль	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
E_1	$2 \cdot 10^{-10}$	7.2	413	785
E_2	$3.8 \cdot 10^{14}$	588	964	134

Табл. 26Б. Параметры эманирования, рассчитанные по эманогаммам нагрева и охлаждения чистого оксида титана (последовательный механизм выделения зонда, разные модели (с пиком и без), расчеты Бекмана).

	Q, кДж/моль	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
Нагрев, $E_1(T); E_2(T)$			
E1	7.8	678	232
E2	166.1	964	55
Охлаждение, D	320		

Нагрев, E; D			
E	7.4	701	273
D	17.1		
Охлаждение, D ₁ +D ₂			
D ₁	4.3		
D ₂	333.6		

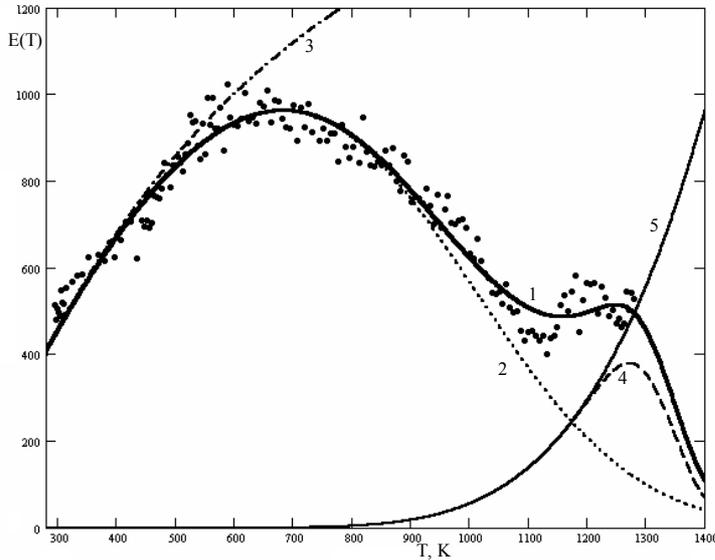


Рис.80Б. Обработка эманогаммы нагрева чистого гидроксида титана в рамках модели параллельной диффузии: два пика.

Рассчитанную по политерме эманирования оксида титана «структурную функцию» сравнивали с результатами измерения поверхности методом БЭТ в изотермических условиях. **Рис.81** обнаруживает хорошее согласие различных способов определения поверхности.

Адекватность предложенной модели подтверждается сравнением результатов обработки эманогаммы с

рентгенограммами промежуточных продуктов термической обработки. **Рис.82** подтверждает, что в условиях настоящей работы переход анатаз-рутил начинается при 700⁰С и заканчивается при 1100⁰С.

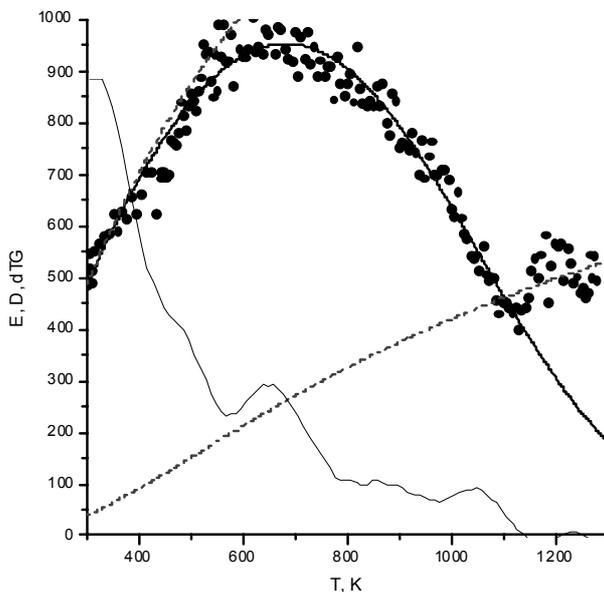


Рис.80Б. Сравнение эманогаммы нагрева чистого гидроксида титана с кривой ДТГ.

Смешанный гидроксид титана состава 9:1. Эманогамма образца (TiO₂)_{0.9}-(RuO₂)_{0.1}*nH₂O приведена на **Рис.83**. Видно, что увеличение скорости эманирования вызвано процессом дегидратации, происходящим в интервале температур 50-240⁰С. Выделение паров воды – продукта твердофазной реакции - стимулирует выделение структурного зонда (радона). При дальнейшем нагреве процесс спекания зерен и сопровождающий его процесс уменьшения площади поверхности, доступной для диффузии, приводит к уменьшению эманирования в ходе нагрева в интервале

температур 300-580⁰С. При температурах выше 580⁰ происходит некоторый рост эманирования, отражающий образование метастабильного дегидратированного продукта с последующей кристаллизацией. На ЭТА-кривой происходящие процессы регистрируются плохо выраженным пиком при 670⁰С. Дальнейшее уменьшение эманирования связано с образованием более упорядоченной структуры, содержащей низкую концентрацию дефектов, функционирующих как транспортные пути диффундирующего радона. После 800⁰С эманирование возрастает по экспоненциальной зависимости, отражающей обычный механизм объемной диффузии радона по упорядоченной кристаллической решетке.

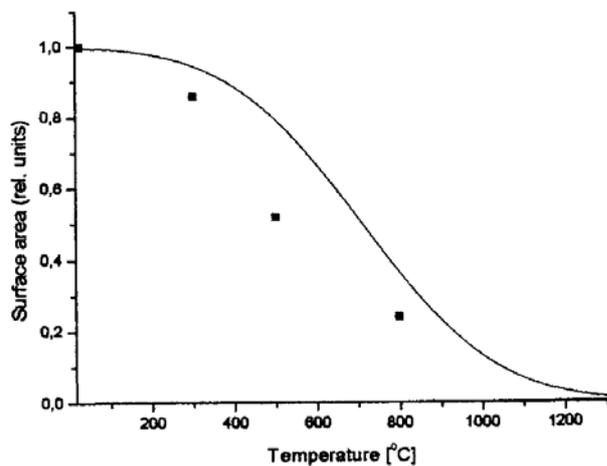


Рис. 81. Площадь поверхности гидроксида титана, определенная различными методами. Точки – метод БЭТ, сплошная кривая – обработка ЭТА-кривой

Экспериментальные результаты обрабатывали методом МНК с использованием предложенных в рамках настоящей работы моделей. Теоретические кривые представлены на **Рис.84**, а параметры – в **Табл.27**. **Рис.85** позволяет сравнить эманограмму чистого оксида титана с эманограммой допированного рутением титана и сравнить

влияние добавок как на твердофазные процессы, имеющие место в ходе термической обработки, так и процессы выделения газового зонда.

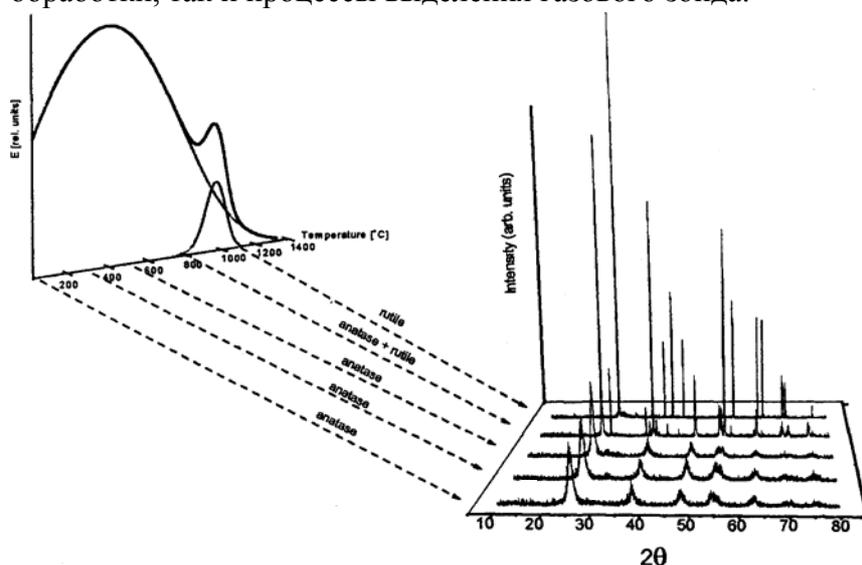


Рис. 82. Термическое поведение гидроксида титана, изученное ЭТА и методом рентгенофазового анализа.

Табл. 27А. Параметры эманирования, рассчитанные по эманограмме нагрева смешанного оксида состава $(\text{TiO}_2)_{0.9}-(\text{RuO}_2)_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (параллельный механизм выделения зонда, расчеты Зеленака).

$E(T)=E_1(T)+E_2(T)$	A	Q , кДж/моль	T_m , °C	ΔT , °C
E_1	$1.3 \cdot 10^{-8}$	13.7	279	378
E_2	8.54	163.2	489	91

Табл. 27Б. Параметры эманирования, рассчитанные по эманограммам нагрева и охлаждения $(\text{TiO}_2)_{0.9}-(\text{RuO}_2)_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (последовательный механизм выделения зонда, разные модели (с пиком и без), расчеты Бекмана).

	Q , кДж/моль	T_m , °C	ΔT , °C
Нагрев, $E_1(T)$; $E_2(T)$;			
D	12.1	399	152
E1	204.5	610	97
E2	216.1		
Охлаждение, D_1+D_2	2.7		
D_1	347.4		
D_2			

В рамках настоящей работы эманационо-термический анализ был применен также к более подробному исследованию системы $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$. С этой целью ЭТА-кривые снимали для образцов с различным содержанием рутения: от чистого оксида титана, через смешанные оксиды, до чистого оксида рутения. Рассчитанные по этим эманограммам параметры диффузии радона, построены на графиках зависимости частотного (предэкспоненциального, энтропийного) множителя от энергии активации. Зависимости строили отдельно для процесса дегидратации (низкие температуры, **Рис.86**), отдельно – для процесса кристаллизации (высокие

температуры, **Рис.87**). Видно, что при переходе от оксида рутения к оксиду титана увеличивается как значение частотного множителя, так энергии активации. При этом разброс значений для процесса кристаллизации весьма существенен, тогда как для процесса кристаллизации полученные значения хорошо укладываются на прямолинейную зависимость (так называемый компенсационный эффект).

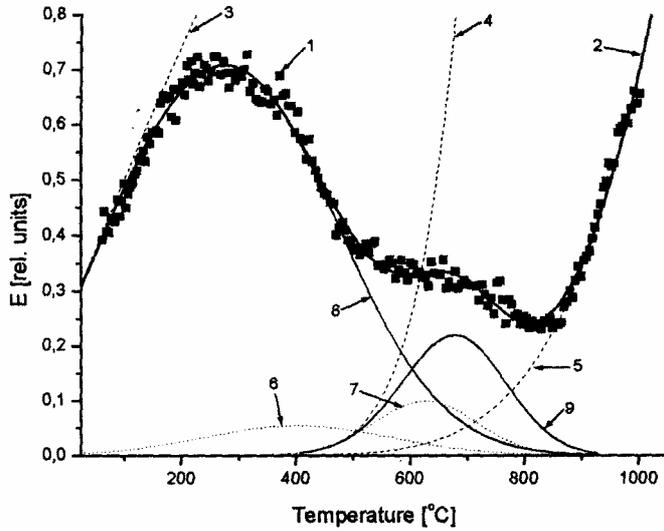


Рис. 83. Эманационно термический анализ $(\text{TiO}_2)_{0.9}-(\text{RuO}_2)_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Точки – эксперимент (кривая 1), кривые 2-9 - расчет

В настоящей работе основное внимание уделено развитию комплексной системы диагностики твердых тел и твердофазных превращений, происходящих в ходе термической и химической обработке вещества. Основной проблемой исследования твердофазных процессов типа дегидратации и спекания, осуществляемых в режиме линейного нагревания, является отсутствие прямых

методов контроля динамики изменения открытой поверхности образца. Современные методы измерения поверхности реализуются при низких температурах и принципиально являются статическими. Единственным методом, который мог бы дать информацию о кинетике отжига поверхности непосредственно при высоких температурах и без прерывания реакции, является метод диффузионно-структурного анализа. Применение радиоактивного инертного газового зонда (радона) способно обеспечить непрерывный контроль за изменением в ходе структурного превращения как диффузионного сопротивления материала, так и внешней поверхности образца. Однако, до настоящего времени реализовать эту возможность не удалось из-за отсутствия математических методов обработки экспериментальных кривых.

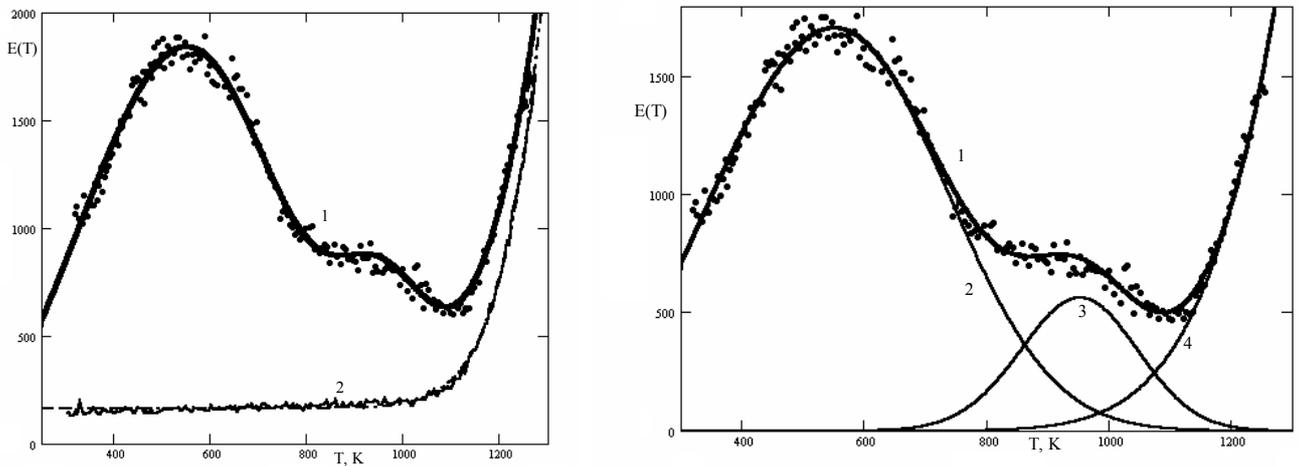
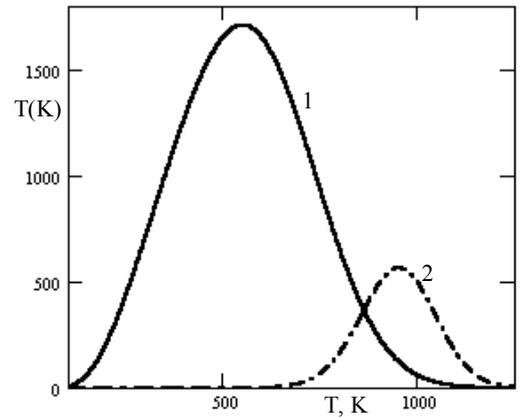
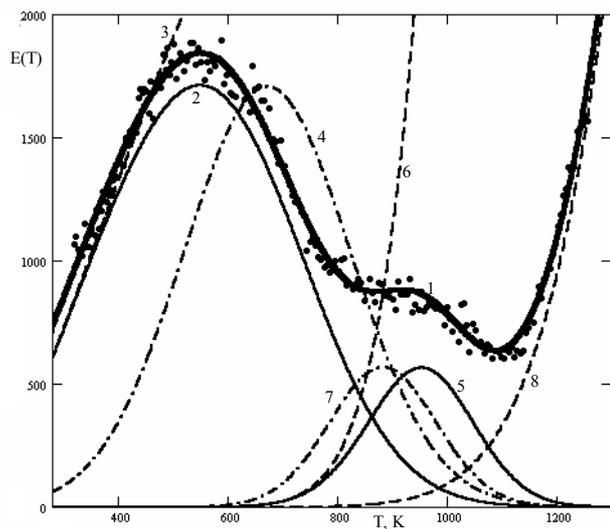
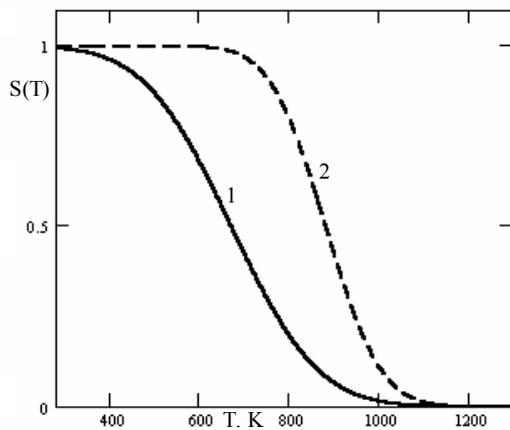


Рис.84. Обработка эманограмм нагрева и охлаждения смешанных 9:1 гидроксидов титана и рутения.

В данной работе предложены способы разложения сложной кривой эманирования на элементарные составляющие с последующим расчетом для каждого процесса диффузионной и структурной функций. В результате впервые осуществлен количественный контроль за изменением поверхности образца непосредственно в ходе таких процессов, как потеря адсорбционной воды, дегидратация, кристаллизация, фазовые переходы, спекание, коллапс пористой структуры и др. Одновременно изучены закономерности изменения диффузионного сопротивления материала, определяющие величины потоков из образца, как самого зонда, так и газообразных продуктов твердофазной реакции. Метод испытан на различных классах веществ



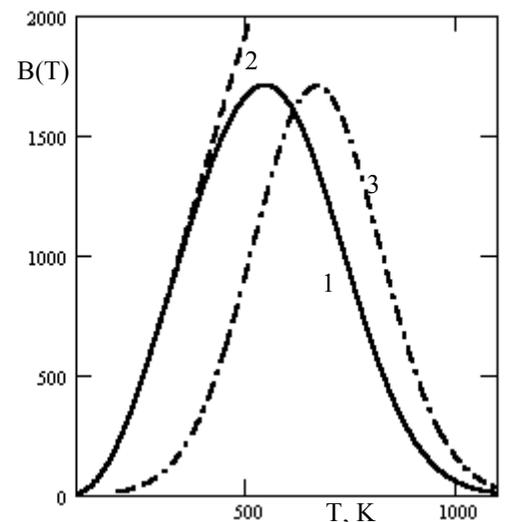
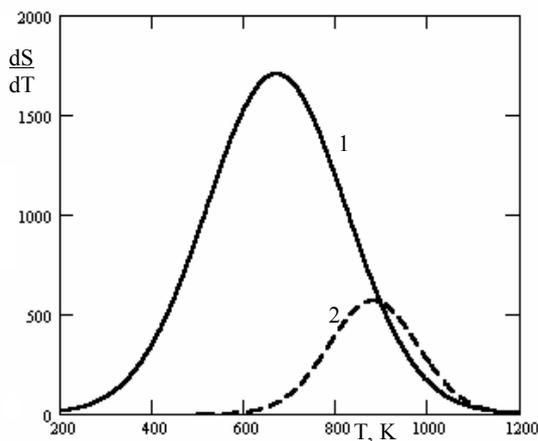
способность.



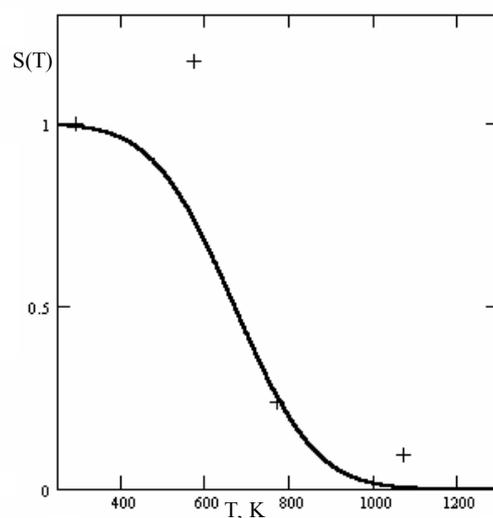
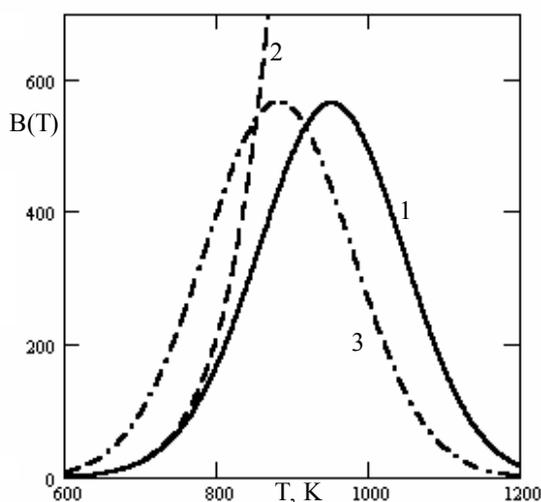
и типов твердофазных процессов. Продемонстрирована его высокая чувствительность и разрешающая

Новые методы диффузионной диагностики были применены к исследованию новых материалов. Материалы предназначены для установок экологического назначения: адсорберов для очистки сбросных газов химических производств (базальтовые выщелоченные волокна, волокна из активированного угля) или очистки жидких отходов от тяжелых металлов (окисью алюминия модифицированный бентонит), каталитических аппаратов переработки токсичных веществ (окисью алюминия модифицированный бентонит, оксид титана, оксид титана, допированный оксидом рутения),

а также для систем отверждения высокоактивных радиоактивных отходов (выщелоченные базальтовые волокна, модифицированные глины и керамика со структурой перовскита).



В результате проведенных исследований с использованием ДСА удалось выявить температурные области протекания основных температурных процессов. В частности выявлены температуры начала коллапса пористой структуры адсорбента и спекания волокон. Даны рекомендации по подбору оптимальных условий термической обработки материалов. На примере базальтовых планарных адсорбентов осуществлены все циклы дизайна



(молекулярный, фазовый, модульный и аппаратный) и даны рекомендации по разработке конструкции адсорбционного аппарата регулярной структуры. Оксидом алюминия модифицированный бентонит рекомендован в качестве подложки для катализаторов реакций термического разложения высокомолекулярных веществ. Модифицированные глины, кроме того, рекомендованы для извлечения радиоактивных веществ из сбросных растворов предприятий ядерно-топливного цикла. Для остекловывания радиоактивных веществ с целью их последующего длительного захоронения применяли выщелоченные базальтовые волокна, а для керамизации отходов – керамику на основе перовскита. Химическую стойкость продуктов, предназначенных для захоронения радионуклидов, испытывали на примере перовскитоподобной керамики, подвергнутой термохимической обработке. Созданные благодаря примененным новым методам диагностики материалы будут переданы на атомные станции Чехии и России, а фотокатализаторы на основе оксида титана – на предприятия Японии, изготавливающие самоочищающуюся керамику и материалы для внешней отделки зданий.

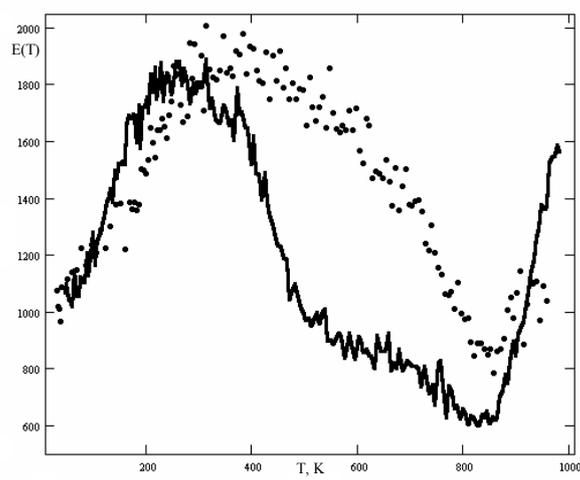
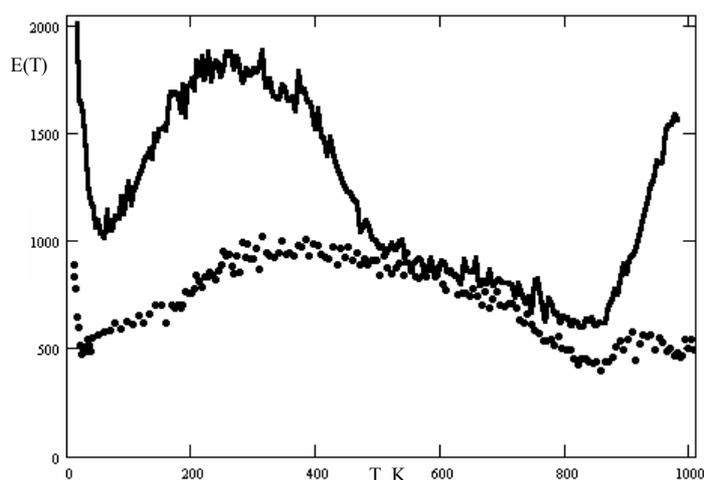
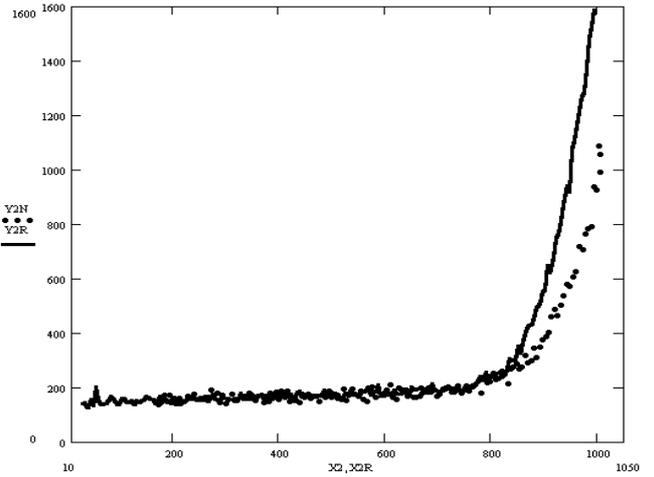
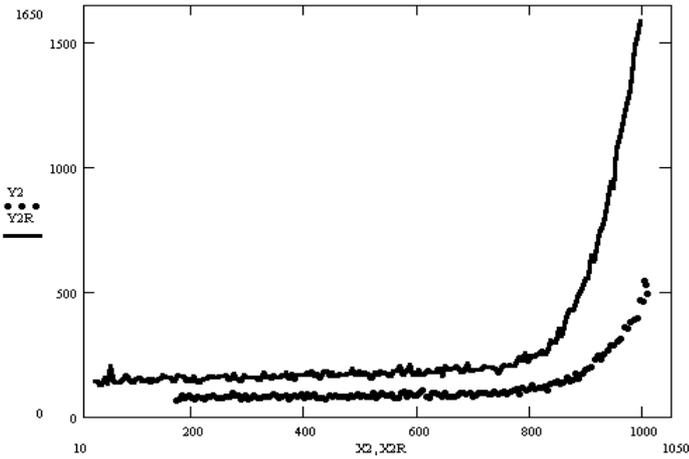


Рис.85А. Сравнение эманационных кривых нагрева чистого гидроксида титана (точки) и смешанного гидроксида с содержанием рутения 10% (сплошная кривая).

Вверху: экспериментальная эманограмма;

Внизу: эманограммы, нормированные на скорость эманирования при 50⁰С.

Информация, полученная в рамках настоящей работы, использована для написания трех глав монографии В.Балек, И.Н.Бекман «Диффузионно-структурный анализ твердых тел», а так же составила основу курса лекций, читаемого студентам химического факультета МГУ по теме «Экологическое материаловедение». По материалам работы подготовлено и направлено в

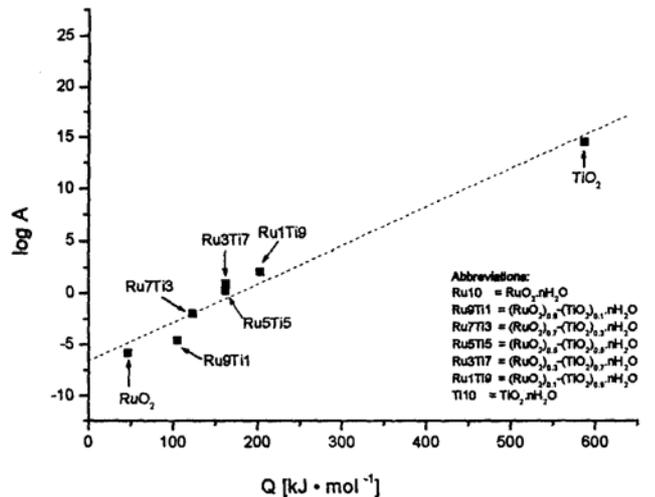
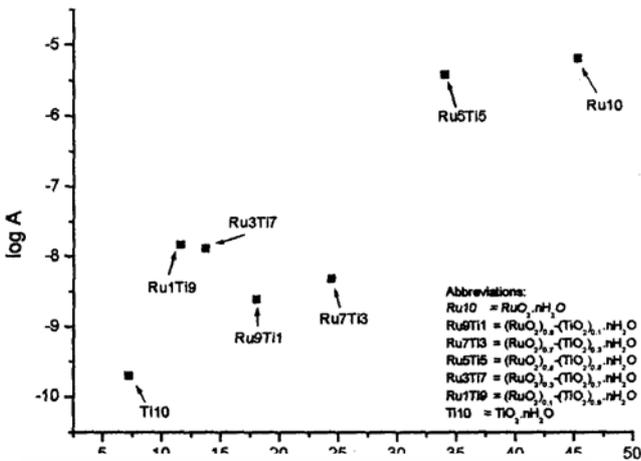


печатать пять научных статей и сделано четыре доклада на Международных научных конференциях.

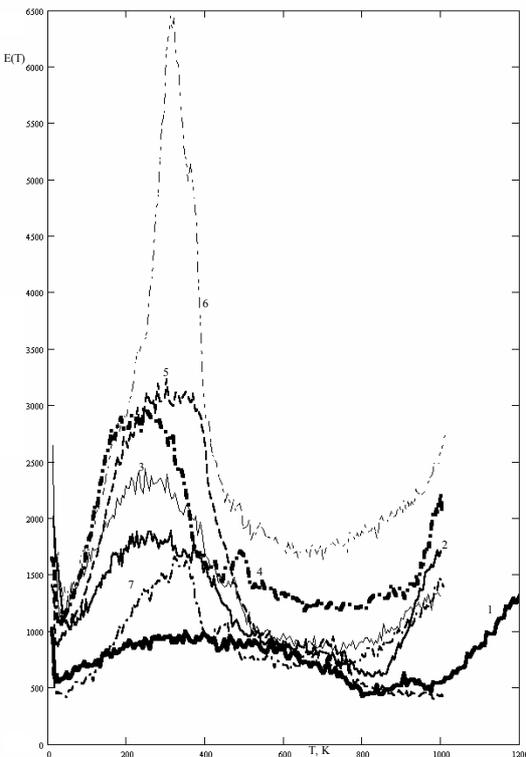
Рис.85Б. Сравнение эманационных кривых охлаждения чистого гидроксида титана (точки) и смешанного гидроксида с содержанием рутения 10% (сплошная кривая).

Вверху: экспериментальная эманограмма;
Внизу: эманограммы, нормированные на скорость эманирования при 170⁰С.

Рис. 86. Зависимость значений частотного



множителя (logA) от энергий активации (Q) диффузии радона для процесса дегидратации нескольких гидроксидов из системы титан-рутений.



Публикации по теме договора.

1. А.Ю.Зюзин, В.И.Коробков, И.Н.Бекман //Метод радиоактивного диффузионного газового зонда в исследовании неоднородности структуры адсорбента // Радиохимия т.32, N.1 (1990) 52-54
2. И.Н.Бекман, В.И.Волков, Ю.Р.Дзелме, М.С.Сафонов, Т.И.Щербак // Способ получения пористого материала для фильтров // Авторское свидетельство N.1444314 от 15.08.88, приоритет от 16.03.87
3. V.Balek, U.Toelgyessy, Emanation Thermal Analysis and other Radiometric Emanation Methods, in: Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Part XIIC, Elsevier Sci. Publ. (1984) pp. 43-71.
4. V.Balek, T.Banda, I.N.Beckman, Z.Malek, J.Subrt

Рис.87А. Эманограммы смешанных гидроксидов титана-рутения (исходные кривые)

Annealing of glass surface roughness and substance irregularities characterised by means of emanation thermal analysis

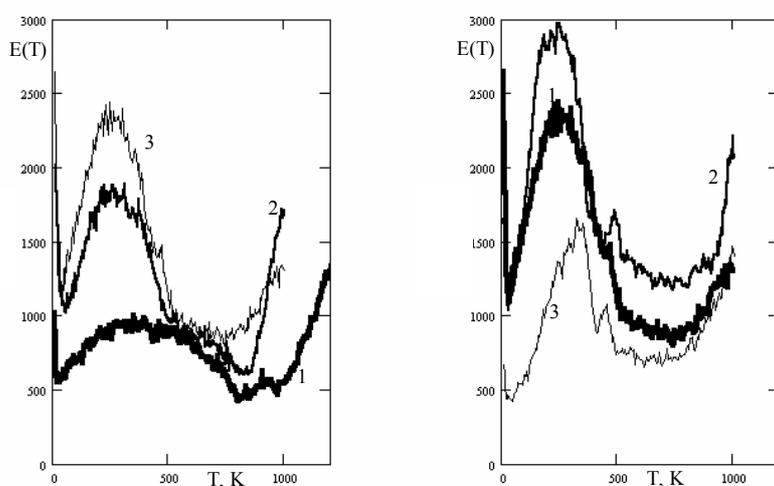
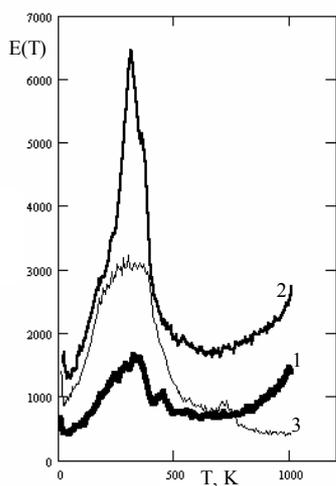
J. Thermal. Anal. 69 (2000) 989-996

6. А.В.Железнов, Э.А.Калинин, И.Н.Бекман, М.С.Сафонов // Планарные сорбирующие материалы из базальтового волокна. 1.Адсорбция серосодержащих газов // Ж. физич.химии, т.66, N.5 (1992) 1277-1280

5. И.Н.Бекман, В.Балек, Г.Матушек, А.Кеттруп // Эманационно-термический анализ выщелоченных базальтовых волокон // Вестник МГУ, серия 2: химия (в печати)

7. А.В.Железнов, А.Ю.Зюзин, И.Н.Бекман // Изучение термостимулированного выделения меченного сероводорода из выщелоченных базальтовых волокон // Радиохимия т.33, N.4 (1991) 108-116

8. И.Н.Бекман, В.Балек, Г.Матушек, А.Кеттруп // Адсорбционные и транспортные характеристики угольных волокон // Вестник МГУ, серия 2: химия, 2000, (в печати)

**Рис.86Б.** Последовательное сравнение эманограмм гидроксидов титана-рутения

Ru	Tmin	Emin	E50	E90/Ei
0	23	555	639	2.125
10	73	1021	1100	1.235
30	36	1134	1253	1.084
50	28	1076	1190	1.141
70	49	422	474	2.865
90	53	1298	1358	1
100	28	906	1059	1.295

