

Эманационно-термический анализ базальтовых волоконных адсорбентов

© И. Н. Бекман*, И. М. Бунцева*, В. Балек**

* Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет

** Институт ядерных исследований, Чехия

Получено 17.01.2003, в окончательной редакции 13.05.2003

УДК 539.219.3:541.183

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

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

Активные фильтры обычно представляют собой спрессованные при небольших давлениях пористые базальтовые волокна [4, 5]. Адсорбционно-десорбционные свойства таких материалов определены достаточно надежно, однако их термическая стабильность (температура начала коллапса пористой структуры волокна, температурный интервал спекания волокон и т.п.) изучена плохо. По этой причине остается неотработанной методика регенерации планарных адсорбентов.

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

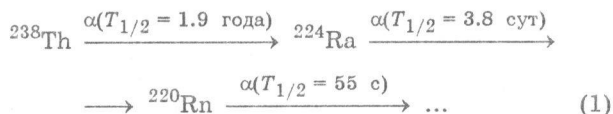
Химический состав исходного базальтового волокна (мас%): SiO_2 48–54, Al_2O_3 10–15, Fe_2O_3

7.5–15, MgO 3–7, щелочные оксиды 3%. Некоторые элементы, составляющие структуру природного базальта, хорошо растворимы в кислотах и могут быть удалены из материала.

В настоящей работе испытаны различные способы приготовления волоконных адсорбентов путем растворения отдельных компонентов базальта в кислотах. В ходе отладки методики варьировали тип кислоты, ее концентрацию, температуру и продолжительность обработки. Критериями выбора оптимальной методики служили общая пористость материала, отношение долей транспортных и адсорбционно-активных пор, удельная поверхность, сорбционная емкость по парам воды и серо-содержащим кислым газам, температура регенерации, механическая, термическая, радиационная и химическая стойкость полученных материалов. Установлено, что указанным критериям удовлетворяет двухстадийная методика, предусматривающая на первом этапе выщелачивание кислотой в жестких условиях (5 моль/л HCl , 95°C, 30 мин) с целью создания крупных транспортных пор, а на втором этапе выщелачивание в более мягких условиях (3 моль/л HCl , 85°C, 6 ч) с целью создания микропор – адсорбционно-активных центров [7]. При такой обработке достигается существенное увеличение сорбционной емкости материала.

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

В эманационно-термическом анализе регистрируется скорость выделения ^{220}Rn (торона), с постоянной скоростью образующегося из соли тория, нанесенной на поверхность образца. Эксперименты проводили с базальтовыми волокнами диаметром 1 мкм. Пробу волокна перерабатывали в порошок. Равновесную смесь тория и радия вводили в материал методом пропитки. С этой целью порошок заливали ацетоновым раствором материнских изотопов эманации с удельной радиоактивностью 10^5 Бк/мл и выдерживали 10 мин. Затем раствор упаривали, а образец высушивали. Атомы ^{220}Rn образовывались при спонтанном α -распаде по схеме



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

Меченые волокна помещали в установку для комплексного эманационно-термического анализа. В ходе эксперимента проточным детектором регистрировали скорость изменения потока ^{220}Rn , выделяющегося из материала, в режиме линейного нагрева образца (скорость нагрева 6 град/мин). Кривые ЭТА при нагреве и охлаждении снимали в атмосфере сухого воздуха.

Дополнительные сведения о происходящих в исследуемых материалах процессах в ходе нагревания получали методами термического анализа. С этой целью регистрировали кривые ТГ, ДТГ, ДТА, а также кривые термостимулированного выделения (динамический вариант масс-спектрометрического анализа десорбированных газообразных веществ, кривая МС).

Изотермы адсорбции и десорбции паров жидкого азота базальтовыми волокнами приведены на рис. 1. Заметен некоторый гистерезис в процессах сорбции и десорбции. Изотерма адсорбции хорошо спрямляется в координатах теории БЭТ, что позволяет использовать изотермы для расчета удельной поверхности и объема пор. Удельная площадь поверхности базальтового адсорбента равна $250 \text{ м}^2/\text{г}$. Выщелоченное базальтовое волокно включает исключительно мезопоры (микро- и макропоры практически отсутствуют, см. ниже).

Диаметр пор, нм	Вклад в размерный спектр, %	Диаметр пор, нм	Вклад в размерный спектр, %
<6	1.40	12-16	4.41
6-8	1.57	16-20	8.10
8-10	2.09	20-80	78.35
10-12	3.15	>80	0.9

Распределение пор по размерам (дифференци-

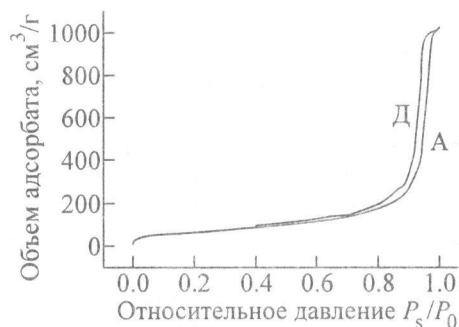


Рис. 1. Изотермы адсорбции (А) и десорбции (Д) паров жидкого азота на базальтовом волоконном адсорбенте.

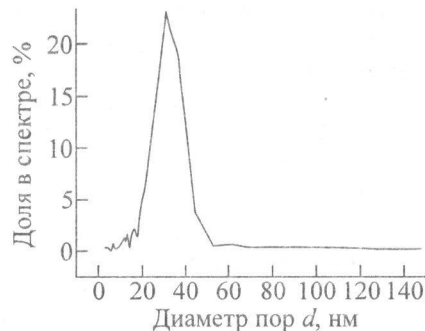


Рис. 2. Распределение пор по размерам базальтового волоконного адсорбента.

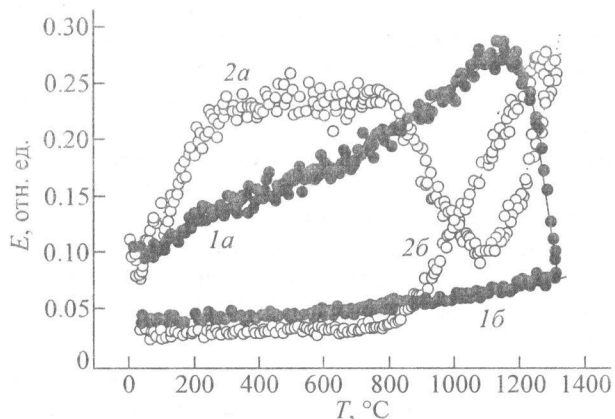


Рис. 3. Эманационно-термический анализ базальтового адсорбента. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – теоретический расчет. Эманирование: 1 – из исходных, 2 – из выщелоченных базальтовых волокон; а – при нагреве, б – при охлаждении.

альный размерный спектр пор, рис. 2) проявляет характерный пик при диаметре пор 32 нм (вклад в спектр 24%), но имеется существенный вклад пор диаметром 6–12 нм (вклад в спектр 7%). Материалы с таким типом размерного спектра пор обычно считаются бипористыми: в них присутствуют сравнительно большие транспортные поры и малые адсорбционно-активные поры.

Экспериментальные политермы эманирования базальтовых волокон представлены на рис. 3. В ходе нагрева исходных базальтовых волокон эманирование в интервале температур 17–180°C

возрастает согласно аррениусовской зависимости (рост коэффициента диффузии ^{220}Rn по кристаллической решетке базальта), затем (в интервале температур 300–700°C) темпы прироста падают (эффект «утомления» – локальный коэффициент эманирования приповерхностного слоя материала приближается к 100%), хотя поток ^{220}Rn из образца все же продолжает медленно возрастать. Эманирование начинает довольно круто увеличиваться при температурах выше 800°C и при 1150°C достигает максимума. После 1170°C поток ^{220}Rn из образца резко падает (рис. 3, кривая 1) вследствие начала спекания волокон, приводящего к уменьшению площади поверхности, доступной для эманирования. При охлаждении образца эманирование уменьшается по экспоненциальному закону. После охлаждения эманирование при комнатной температуре спеченного образца в два раза меньше эманирования, существовавшего до начала нагрева.

Рост эманирования пористого базальта на начальной стадии нагревания идет более круто (рис. 3, кривая 2), чем у непористого базальта. Выше 300°C эманирование стабилизируется почти на постоянном уровне (при 300–800°C поток ^{220}Rn увеличивается незначительно, несмотря на продолжающийся рост коэффициента диффузии ^{220}Rn). Выше 700°C начинается коллапс пористой структуры волокна, заканчивающийся при 900°C. Затем происходит спекание волокон (скорость падения эманирования увеличивается), заканчивающееся при 1050°C. Выше 1100°C эманирование увеличивается по экспоненциальному закону. Повидимому, удаление примесных элементов из базальта при выщелачивании привело к уничтожению мелких потенциальных ям и к общему сдвигу спектра термодесорбции в высокоэнергетическую область.

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

Как известно, эманирование твердых тел складывается из эманирования за счет отдачи и за счет диффузии [6]. Поток ^{220}Rn из материала зависит от геометрической формы и размеров образца, величин пробегов атомов отдачи радиия и ^{220}Rn , начальной функции распределения материнских нуклидов эманации по объему материала, периодов распада трех основных радионукли-

дов. При этом эманирование за счет отдачи дополнительно зависит от пробегов всех атомов отдачи, вовлеченных в процесс эсхалации ^{220}Rn , площади удельной поверхности образца и степени выраженности рельефа поверхности. Эманирование за счет диффузии зависит от начальной функции распределения ^{220}Rn по объему материала, от удельной площади поверхности, от величины коэффициента диффузии (при выполнении аррениусовской зависимости – от величин частотного множителя D_0 и энергии активации диффузии Q_D), а также от скорости нагрева.

При возникновении коллапса пористой структуры или при спекании волокон происходит уменьшение удельной поверхности, доступной для выделения ^{220}Rn , существенно, но различным образом отражающееся на эманировании за счет отдачи и за счет диффузии. Если в материале образца происходят подобные процессы, то эманирование будет зависеть от числа образовавшихся компонентов структуры, параметров диффузии ^{220}Rn в каждом компоненте и от величин соответствующих поверхностей, доступных для эманирования.

Изменение эманирования в режиме нагрева можно представить в виде

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

где E_0 – эманирование при комнатной температуре, в основном представляющее собой эманирование за счет отдачи; $E_D(T)$ – изменяющаяся во времени составляющая, зависящая от эффектов отдачи и диффузии, температуры, а также от типа кинетики и топологии развития твердофазного процесса.

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

$$E_D = 3y^{-1}(\text{cthy} - y^{-1}), \quad (3)$$

где $y = \lambda/D(T)^{1/2}$, λ (с^{-1}) – постоянная распада ^{220}Rn .

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

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

где Q_D (Дж/моль) – энергия активации диффузии ^{220}Rn , D_0 – предэкспоненциальный (частный) множитель диффузии, $R = 8.31$ Дж/(град·моль) – газовая постоянная.

На практике часто используется упрощенная форма уравнения (3)

$$E_D = 3/y. \quad (5)$$

График температурной зависимости эманулирующей способности имеет S-образную форму [эффект «утомления», уравнение (3)]. Однако часто температурная зависимость потока ^{220}Rn из однородной среды, в которой не происходит каких-либо изменений в геометрии или в структуре материала, описывается простой экспоненциальной зависимостью [но с энергией активации в два раза ниже, чем энергия активации диффузии ^{220}Rn по данному материалу, уравнение (5)].

В пористых материалах ситуация осложняется. Здесь выделение ^{220}Rn может проходить по двум независимым каналам: по микропорам и по макропорам (механизм параллельной диффузии). Возможна также перекачка атомов ^{220}Rn из одного диффузионного канала в другой (диссоциативный механизм диффузии). В более сложном случае по мере нагрева не только меняются значения диффузионной проводимости по каждому транспортному каналу, но и относительное число самих транспортных каналов.

При наличии каких-либо процессов изменения структуры материала температурную зависимость эманурирования можно схематически представить в виде

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

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

$$\Psi(T) = 1 - 0.5\{1 + \text{erf}[(T - T_m)\sigma^{-1} \cdot 2^{-1/2}]\}, \quad (7)$$

где T_m – температура максимальной скорости спекания, σ – дисперсия (полный интервал температур превращения $\Delta T = 3\sigma$).

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

Как уже упоминалось, аппаратура метода ЭТА регистрирует не эманулирующую способность, а скорость счета α -частиц, испущенных ^{220}Rn при прохождении им проточного детектора, I_α . В данной работе значения $I_\alpha(T)$ нормировали на значе-

Параметры диффузии радона в образцах базальтовых волокон

Образец	Нагрев*				Охлаждение	
	Q_{D1}	D_{01}	Q_{D2}	D_{02}	$Q_{D, \text{охл}}$	$D_{0, \text{охл}}$
Исходный	20.9	$1.1 \cdot 10^{-11}$	55.6	$8.3 \cdot 10^{-12}$	64.5	$2.3 \cdot 10^{-12}$
Пористый	31.5	$1.5 \cdot 10^{-9}$	276.3	$8.7 \cdot 10^{-4}$	220.3	$1.5 \cdot 10^{-4}$

* Интервал температур, °C: Q_{D1} , D_{01} – 20–450 (исходный образец), 20–800 (пористый образец); Q_{D2} , D_{02} – 450–1150 (исходный образец), 1150–1350 (пористый образец).

ния скорости образования ^{220}Rn в материале образца. При этом $I_\alpha(T)$ делили на интенсивность γ -излучения того же образца (образец предварительно выдерживали в запаянной ампуле для накопления ^{220}Rn и установления радиоактивного равновесия с продуктами его распада). Кривую ЭТА $E(T) = I_\alpha/I_\gamma$ использовали для обработки результатов.

Кривую ЭТА разбивали на два участка: первый – для температур 20–450°C, второй – для 450–1350°C (рис. 3, а). Для первого температурного участка подгонку методом наименьших квадратов проводили по уравнению (3), для второго – по уравнению (6). Кривую ЭТА при охлаждении обрабатывали по уравнению (5). Из рис. 3, а видно, что предложенная нами математическая модель эманурирования в ходе спекания достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты. Кривую ЭТА выщелоченного базальта также разбивали на два температурных участка: низкотемпературный (20–1150°C) и высокотемпературный (1150–1350°C) (рис. 3, б). Первый участок обрабатывали по уравнению (6), второй по уравнению (5), а кривую ЭТА при охлаждении – по уравнению (3). Параметры температурной зависимости коэффициента диффузии представлены в таблице (энергии активации диффузии Q_D выражены в кДж/моль, предэкспоненциальный множитель D_0 – в $\text{см}^2/\text{с}$).

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

Образец	Температура максимальной скорости изменения поверхности $T_{\text{макс}}$, °C	Ширина дифференциального пика спекания на полувысоте, ΔT , °C
Исходный	1272	126.4
Пористый	922	184.5

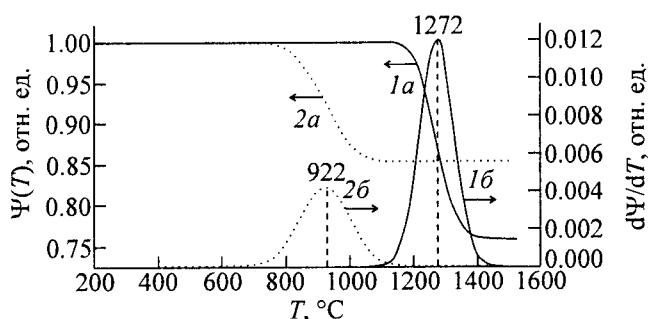


Рис. 4. Температурная зависимость «структурных» функций, рассчитанных по данным эманационно-термического анализа базальтовых волокон. *a* – изменение «эманационной» поверхности материала, $\Psi(T)$; *b* – скорость изменения «эманационной» поверхности материала (кинетика спекания), $d\Psi/dT$. 1 – исходные базальтовые волокна; 2 – пористые базальтовые волокна.

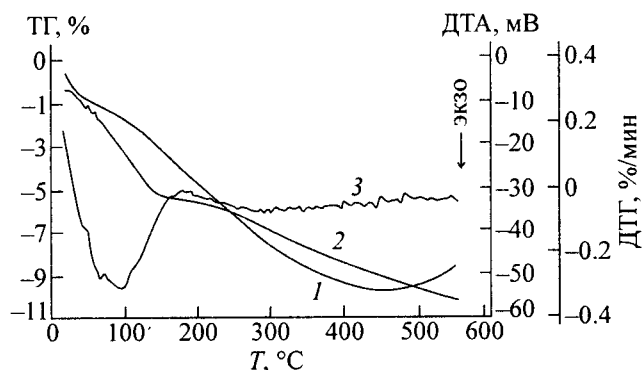


Рис. 5. Термический анализ базальтового волоконного адсорбента. 1 – ДТА, 2 – ТГ, 3 – ДТГ.

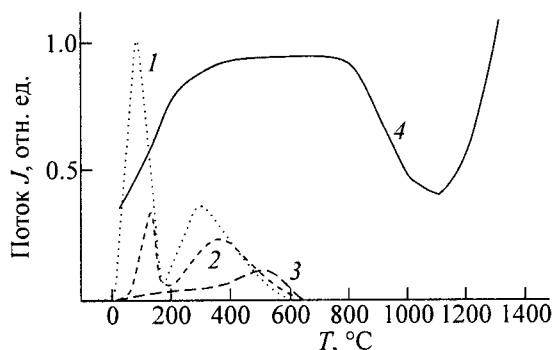


Рис. 6. Процессы газовой выделения из базальтового волоконного адсорбента в ходе его термической обработки. 1 – пары H_2O , 2 – CO_2 , 3 – пары толуола, 4 – ^{220}Rn .

Результаты термического анализа волоконного базальтового адсорбента, проводимого методами гравиметрии, дифференциально-термического анализа и термостимулированного газовой выделения, представлены на рис. 5. Видно, что кривая ДТА регистрирует экзоэффект при $100^\circ C$ и слабый экзоэффект в широком диапазоне температур ($200\text{--}500^\circ C$) с максимумом при $450^\circ C$. Эти эффекты отражают десорбцию адсорбированных (в ходе хранения волокон в обычной атмосфере) паров. Кривая ТГ демонстрирует начало потери массы

образца при нагреве выше $40^\circ C$, интенсивную потерю массы в интервале температур $60\text{--}130^\circ C$ (потеря массы при нагреве в интервале температур $21\text{--}186^\circ C$ составила 5.2%) и менее интенсивную – при $250\text{--}550^\circ C$ (потеря массы в интервале температур $186\text{--}550^\circ C$ составила 4.6%). Нагрев привел к уменьшению массы образца на 9.78%. Кривая ДТГ дает эффект при температуре $91.2^\circ C$ и широкий, хуже регистрируемый эффект при $350^\circ C$. Кривая МС (по всем массам) имеет два пика: при 100 и $322^\circ C$.

Образцы выщелоченных волокон выдерживали в атмосфере химической лаборатории, что приводило к адсорбции на них различных газов и паров. Состав адсорбированных веществ контролировали методом масс-спектрометрии в режиме термодесорбции. Показано, что первый пик газовой выделения на кривой ДТГ отражает выделение воды (пик при $94^\circ C$) и CO_2 (пик при $102^\circ C$). Второй пик дегазации (при температурах $300\text{--}350^\circ C$) связан с выделением воды, CO_2 и некоторых других веществ с массой менее 40. При сравнительно высоких температурах происходит выделение небольшого количества паров с молекулярными массами 40–100. Из них основным является толуол ($M = 92$), для которого максимальная скорость выделения достигается при $450^\circ C$, причем процесс дегазации заканчивается лишь при $550^\circ C$.

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

Отметим, что, меняя методику выщелачивания, можно легко варьировать соотношение сильно- и слабосвязанных форм адсорбата. При этом следует иметь в виду, что создание адсорбционно-активных пор увеличивает адсорбционную емкость базальтовых волокон, одновременно увеличивая и количество сильносвязанных форм. В результате растет вклад высокотемпературного участка термодесорбционного спектра. Так, в адсорбентах с малой адсорбционной емкостью практически вся вода выделяется при $100^\circ C$, тогда как

в адсорбентах с очень большой емкостью удаление воды требует прогрева отработанного сорбента при 340°C. Увеличение температуры десорбции приводит к росту энергетических затрат на регенерацию сорбента, что, естественно, нежелательно. Поэтому при выборе методики выщелачивания базальтовых волокон следует стремиться к компромиссу между адсорбционной емкостью сорбента и температурой его полной дегазации.

Высокие температуры регенерации нежелательны и из-за угрозы разрушения пористой структуры сорбента, что может резко ухудшить его эксплуатационные характеристики. В связи с тем что регенерация активных отработанных сорбентов требует довольно высоких температур, возникла необходимость исследования спекания исходных и выщелоченных волокон. Эту проблему удалось решить методом эманационно-термического анализа. Применение ЭТА к исследованию поведения базальтовых волоконных сорбентов при термических воздействиях позволило обнаружить наличие двух процессов: коллапса пористой структуры и спекания волокон. Обнаружено, что обрушение пористой структуры волокна начинается при температурах выше 700°C, а максимальная скорость коллапса приходится на температуру 920°C (рис. 6). Спекание собственно волокон начинается при 1170°C (максимальная скорость процесса достигается при 1270°C). Эти температуры существенно выше максимальной температуры дегазации сорбента (550°C), что позволяет регенерировать сорбент без угрозы коллапса пор.

Предложенная в рамках настоящей работы модель эманирования с учетом изменения открытой поверхности при спекании достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные в режиме как нагрева, так и охлаждения. Хорошее совпадение теории и эксперимента позволило рассчитать энергии активации процесса выделения ^{220}Rn . При этом оказалось, что описание эманирования во всем исследованном интервале температур требует введения двух энергий активации. В исходном базальте энергии активации эманирования равны 21 и 56 кДж/моль для низко- и высокотемпературного интервалов соответственно, а в пористом базальте – 32 и 276 кДж/моль соответственно. Резкое увеличение энергии активации эманирования с температурой означает смену механизма диффузии ^{220}Rn : если при низких температурах миграция ^{220}Rn происходит по элементам пористой структуры, то при высоких температурах – по структуре самого материала (характеризующегося широким спектром энергетических состояний дефектов, так называемых элементов «свободного объема»). Кроме того, в энергию активации эманирования при высоких температурах свой вклад вносят процессы разрушения пористой структуры и спекания. Энергия активации эманирования при охлаждении исходного базальта (65 кДж/моль) оказалась

выше соответствующего значения для нагрева (56 кДж/моль), что свидетельствует о том, что спекание волокон несколько увеличивает энергию активации диффузии радона. Наоборот, для пористого базальта энергия активации эманирования при охлаждении (220 кДж/моль) меньше энергии активации при нагреве (276 кДж/моль). Данный факт косвенно свидетельствует о том, что при нагреве пористого образца до сравнительно высоких температур (1150–1350°C) энергия активации эманирования складывается из энергии активации диффузии ^{220}Rn и энергии активации спекания волокон.

Процесс выщелачивания (и, следовательно, создания пор) приводит к увеличению энергии активации эманирования как в низкотемпературном (32 кДж/моль для пористого волокна по сравнению с 21 кДж/моль для непористого), так и в высокотемпературном интервале (276 кДж/моль для пористого по сравнению с 56 кДж/моль для непористого). Вероятно, выщелачивание приводит к возникновению многочисленных точечных дефектов структуры, проявляющих себя как эффективные ловушки, захватывающие атомы ^{220}Rn (механизм диффузии с временным удержанием диффузанта в ловушках) и затрудняющие его выделение из материала.

Приведенные факты еще раз свидетельствуют о том, что эманационный метод является эффективным инструментом дефектоскопии материалов в динамических условиях. ЭТА дал ценные сведения об изменении пористости образца в ходе спекания, что, в свою очередь, позволило установить интервал термической стабильности исследуемого материала.

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

Список литературы

- [1] Сафонов М. С., Воскресенский Н. М. // Теорет. основы хим. технологии. 1988. Т. 22. С. 463.
- [2] Зюзин А. Ю., Бельнов В. К., Бекман И. Н. и др. // ЖФХ. 1992. Т. 6, № 5. С. 1281.
- [3] Бельнов В. К., Сафонов М. С., Зюзин А. Ю. и др. // ЖФХ. 1993. Т. 67, № 3. С. 582.
- [4] Железнов А. В., Калинин Э. А., Бекман И. Н., Сафонов М. С. // ЖФХ. 1992. Т. 66, № 5. С. 1277.
- [5] Железнов А. В., Зюзин А. Ю., Бекман И. Н. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 108.
- [6] Балек В., Тельдеши Ю. Эманационно-термический анализ. Применение в химии твердого тела, аналитической химии и технике. М.: Мир, 1986. 368 с.
- [7] Щербак Т. И., Бекман И. Н., Железнов А. В. А.с. 158553 (СССР) // БИ. 1989. № 46.
- [8] Flugge S., Zimen E. E. // Z. Phys. Chem. 1939. Bd 42. S. 179.