

Розко А.Н.¹, Федоренко Ю.Г.¹, Туронок О.Ч.², Дяченко Е.В.³

¹ *Институт геохимии окружающей среды,*

² *Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского,*

³ *Медицинский институт Украинской ассоциации народной медицины.*

СОРБЦИЯ ¹³⁷Cs ЧАСТИЦАМИ КАОЛИНИТ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ.

Установлено, что дисперсность каолинита и его количество в образцах каолинит-полимерных композитов влияют на сорбцию ¹³⁷Cs из водных растворов, при этом катионы ¹³⁷Cs сорбируются полиакриламидом и каолинитом, а образцы композитов во время сорбции не разрушаются.

Введение

Известно, что глины и глинистые минералы обладают свойством сорбировать многие вещества, в том числе и радионуклиды. Процесс сорбции подчиняется основной закономерности — отношение количества сорбируемого вещества на поверхности частиц к его количеству в растворе прямо пропорционально поверхности адсорбента и его массе [1].

Сорбционные свойства глинистых частиц определяются активными центрами на поверхности [2]. В настоящее время качественно рассмотрена природа активных центров, связанных с особенностями структуры глинистых минералов [2,3] и выделены активные центры на поверхности частиц — RES (Regular Exchange Sites), а также сорбционные селективные центры в межслоевом пространстве — FES (Fraged Edge Sites) [4,5].

Удельная поверхность, определенная по методу Брунауэр, Эммет, Тейлор (БЭТ) достигает для некоторых глинистых минералов 70 м²/г и более. Большая удельная поверхность обусловлена малыми размерами кристаллитов. Например, толщина монтмориллонитовых кристаллитов из Черкасского месторождения бентонитовых и палыгорскитовых глин составляет около 10 нм, толщина каолинитовых кристаллитов из Глуховецкого месторождения — 70 нм, а из Глуховского около 8 нм [6]. Длина и ширина глинистых кристаллитов обычно в 5–10 раз превышает их толщину. При использовании таких высокодисперсных веществ в качестве сорбентов возникают сложности вызванные тем, что после завершения процессов сорбции отделить сорбент от очищенного раствора не всегда возможно. Это относится в первую очередь к сорбентам, которые в очищаемых водных растворах набухают, частицы расслаиваются и сорбент превращается в гелевидную массу.

Выход из указанной ситуации может быть найден, если глинистые агрегаты будут укреплены таким образом, чтобы они не разрушались в водных растворах, и при этом сохраняли свои сорбционные свойства.

В последнее время повышенное внимание вызывают вещества, в которых молекулы мономеров вводятся в глинистые суспензии и затем полимеризуются между глинистыми агрегатами [7,8]

Свойства полученных при этом веществ — глино-полимерных композитов (ГПК) существенно отличаются от свойств исходных компонентов и зависят от минерального состава глинистой компоненты, вида полимера, соотношения между ними, условиями проведения синтеза и т.д. Среди изучаемых свойств ГПК менее всего изучены сорбционные свойства по отношению к радионуклидам. В данной статье рассматривается сорбция ¹³⁷Cs частицами каолинит — полимерных композитов (КПК).

Объекты и методы исследования

Для опытов по изучению сорбции были синтезированы КПК на основе глуховецкого, просяновского и глуховского каолинитов. В качестве полимерной компоненты использовался акриламид (АА), который при полимеризации с помощью N,N'-метиленабисакриламида в каолинитовой суспензии превращался в объемно сшитый

полиакриламид (ПАА). Окислительно-восстановительные условия полимеризации создавались персульфатом аммония и аскорбиновой кислотой. Для всех опытов соотношение между компонентами было постоянным.

Синтез КПК проводился в коагуляционной системе: каолинит – акриламид – вода. В этой системе частицы каолинита являются сорбентом. Для изучения сорбции АА 5 г каолинита смешивались с 100 мл 9,3% раствора АА и выдерживались в растворе в течение 5 суток при периодическом перемешивании. Измерение концентрации АА в растворе после отделения раствора от сорбента производилось путем определения двойных связей бромид-броматным методом [9].

Было установлено, что доля акриламида, сорбированного различными каолинитами, отличается почти в 1,5 раза (таблица 1), в то время как удельная поверхность глуховского каолинита более чем в 6 раз превышает аналогичный показатель для глуховецкого каолинита ($10 \text{ м}^2/\text{г}$). Это является следствием того, что молекулы акриламида как и многих веществ [10] сорбируются боковыми поверхностями кристаллитов, т.е. поверхностями со значительными наружными связями и имеющими наибольшую фрактальную размерность [11].

Таблица 1. Сорбция акриламида из водного раствора каолинитами

Каолинит	Концентрация исходного раствора, %	Концентрация р-ра после сорбции, %	Доля акриламида сорбир. каолинитом, %
глуховецкий	9,3	8,5	8,6
просяновский	9,3	8,4	9,7
глуховский	9,3	7,95	14,5

Для изучения сорбции образцы КПК помещались в 10 мл раствора ^{137}Cs активностью 2100 Бк. Проверка показала, что при отношении Т:Ж 1:1000 равновесие между активностью раствора и активностью образца композита устанавливается на 4–5 сутки (рис. 1)

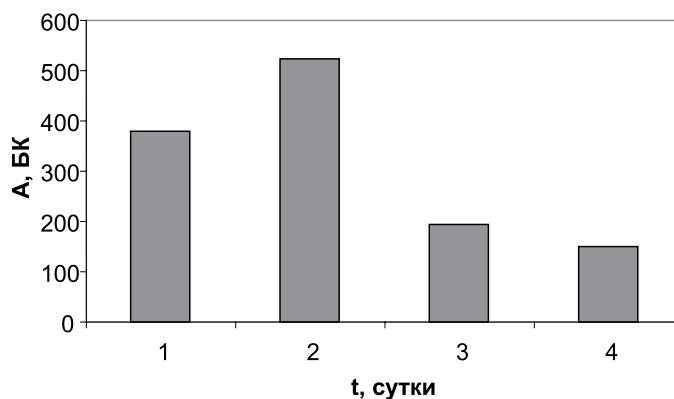


Рис. 1. Остаточная активность раствора после сорбции ^{137}Cs образцом композита массой 10 мг

После извлечения образцов из раствора, в котором они находились до установления равновесия в течение 5 суток, производилось измерение его активности. Для изучения десорбции образцы помещались в дистиллированную воду. Спустя 5 суток измерялась ее активность и определялась десорбция по отношению к активности образцов.

Считая в первом приближении, что образцы КПК имеют сферическую форму, измерив их массу и также учтя процентное содержание в образцах каолинита, была приближенно рассчитана величина поверхности частиц и удельная активность после сорбции, приходящаяся на поверхность каждого исходного образца КПК (табл. 2). Набухая в растворе, образцы КПК втягивают внутрь через поверхность раствор и увеличиваются в размерах обратно пропорционально содержанию каолинита в них. С уменьшением поверхности исследуемых образцов, удельная активность поверхности возрастает (табл. 2).

Таблица 2. Сорбция ^{137}Cs образцами композита на основе ПАА и глуховецкого каолинита

Масса образца, мг	Кол-во каолинита в образце, %	Плотность образца, г/см ³	Поверхность образца, см ²	Удельная активность поверхности, Бк/см ²
9,0	—	1,10	0,196	9811
11,0	8,5	1,23	0,209	9087
9,0	21,9	1,43	0,164	10637
10,0	35,9	1,64	0,161	11856
9,0	48,3	1,84	0,148	13020

По результатам таблицы 2 построено линейное уравнение зависимости удельной активности поверхности частиц от содержания каолинита в образце КПК:

$$A = 9140 + 76C, \quad R = 0,95 \quad (3)$$

где, A — удельная активность поверхности, Бк/см²;
 C — содержание каолинита в образце, %

Таблица 3. Зависимость удельной активности поверхности от количества глуховецкого каолинита

Масса образца, мг	Количество глуховецкого каолинита в образце, %	Активность образца после сорбции, Бк	Степень очистки раствора, %	Десорбция ^{137}Cs , %
9,0	—	1923	91,6	0,92
11,0	8,5	1890	90,0	0,85
9,0	21,9	1754	83,5	1,86
10,0	35,9	1897	90,3	0,70
9,0	48,3	1927	91,8	—

Данные таблицы 3 показывают, что, несмотря на уменьшение ПАА в образцах при увеличении в них каолинитов, степень очистки растворов практически не меняется. Можно утверждать, что агрегаты каолинита, располагающиеся в поверхностном, а возможно и в более глубоких слоях образцов, принимают участие в сорбции ^{137}Cs (Рис. 2).

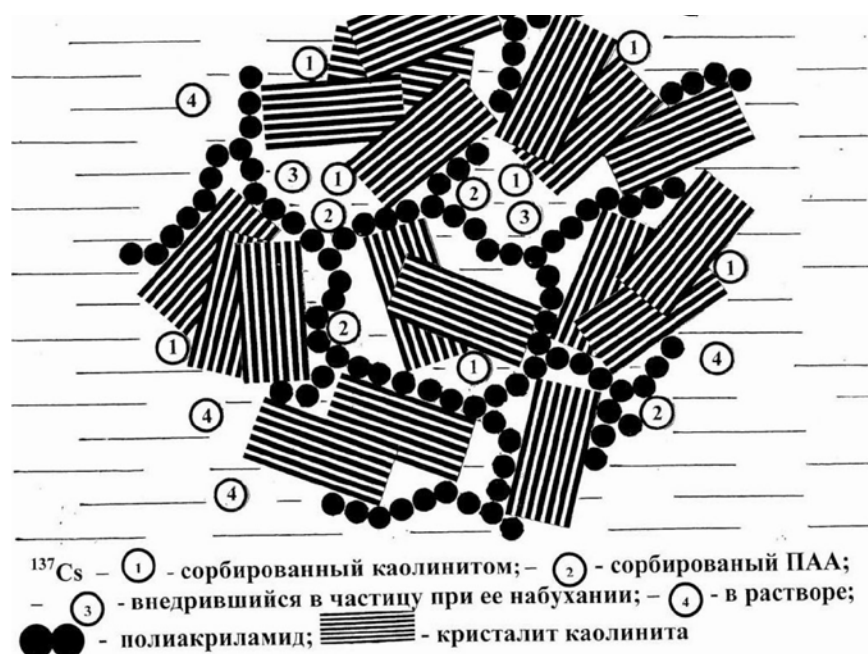


Рис. 2. Схематическое изображение взаимодействия ^{137}Cs в растворе с образцом КПК

Таблица 4. Сорбция ^{137}Cs частицами КПК при соотношении сорбента к раствору 1:1000 (1 и 2 параллельные эксперименты)

Каолинит в составе композита	1		2	
	Степень очистки раствора, %	Коэффициент распределения	Степень очистки раствора, %	Коэффициент распределения
глуховецкий	90,6	$9,7 \cdot 10^3$	92,0	$11,6 \cdot 10^3$
просяновский	93,5	$14,3 \cdot 10^3$	97,4	$37,2 \cdot 10^3$
глуховский	94,4	$16,8 \cdot 10^3$	97,6	$41,6 \cdot 10^3$
полиакриламид	—	—	94,3	$16,6 \cdot 10^3$

В каждом из проведенных экспериментов (таблица 4) наилучшие показатели сорбции ^{137}Cs отмечались для композитов, в составе которых был глуховский каолинит с высокой удельной поверхностью и низкой степенью структурного упорядочения.

Для изучения сорбции КПК, в которых прекратился процесс водопоглощения, образцы КПК массой 100 мг помещали для набухания в дистиллированную воду до полного насыщения. Затем они переносились в 10 мл раствора с активностью ^{137}Cs равной 2100 Бк. Через сутки раствор сливался, и измерялась его активность. Результаты измерений представлены в таблице 5.

Таблица 5. Сорбция ^{137}Cs набухшими образцами КПК.

Каолинит в составе композита	Активность слитого раствора, Бк	Активность набухшего образца КПК, Бк	Водопогл. набухшего образца КПК, г/г	Объем набухшего образца, см^3	Удельная активность образца, Бк/ см^3
глуховецкий	1280	820	18,0	1,87	438
просяновский	1002	1098	11,0	1,17	936
глуховский	795	1305	7,5	0,82	1586

Анализ результатов проведенных экспериментов (таблица 5) показал, что максимально набухшие в воде образцы композита также сорбируют ^{137}Cs из раствора. Композиты на основе глуховского каолинита сорбируют ^{137}Cs лучше, чем композиты, содержащие просяновский или глуховецкий каолиниты.

Выводы

Установлено, что ^{137}Cs сорбируется как полимерной, так и минеральной компонентами КПК. С увеличением содержания каолинита удельная активность поверхности сорбирующих образцов возрастает. ^{137}Cs лучше сорбируется композитами, содержащими высокодисперсный и низко упорядоченный глуховский каолинит. Образцы композита, в которые предварительно внедрялась вода при набухании, также сорбируют ^{137}Cs . Десорбция ^{137}Cs за 5 суток составляла до 2% от активности образца.

Во всех опытах отмечалось, что образцы КПК в водных растворах не разрушались. Это является следствием того, что в образцах композитов кристаллиты и микроагрегаты сорбентов соединены друг с другом объемной полимерной сеткой, которая препятствует размоканию (раскисанию) образцов и превращению их в гель. Такие образцы композитов легко отделялись от раствора.

1. Соботович Э.В., Ольховик Ю.А. К вопросу о защитных свойствах цеолитовых дамб. // Сб. Чернобыль-88, Доклады I Всесоюзного научно-технического совещания по итогам ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Под ред. Игнатенко Е.И., 1989, стр 26–28.
2. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. К. «Наукова думка», 1975. 351 С.
3. Кульчицкий Л.И. Роль воды в формировании свойств глинистых пород. М. «Надра», 1975, 212с.

4. Cremers A., Elsen A., De Preter P., Maes A. Influence of ratio of different chemical forms of radionuclides in spoil solution as on agricultural countermeasure // Nature. V.335. N6178.1988 — P. 247–249.
5. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperature environment. // IAEA. Technical Reports Series N364. Vienna, 1994 — P.47.
6. Федоренко Ю.Г., Куковский Е.Г., Кадошников и др. Рентгеновское изучение особенностей тонкой структуры природных и модифицированных каолинов // Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л. «Наука», 1976, С 71–75.
7. An Li, Ai Qin Wang. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite // European Polymer Journal 2005, V. 41, Is. 7, p.1630–1637.
8. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.П. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия. // Высокомолекулярные соединения. Серия А, т.44, N5, с.802–808.
9. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л. Химия, 1972.
10. Васильев Н.Г., Гончарук В.В. Природные силикаты: свойства и реакционная способность. К. «Наукова думка», 1992. — 176с.
11. Ю.Г. Федоренко, Б.П. Злобенко, А.Н. Розко, В.М. Кадошников Фрактальные характеристики частиц барьерных материалов. // Сб. н. труд. Института геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины, Вып.10, с.63–68.

Розко А.М., Федоренко Ю.Г., Туронк О.Ч., Дяченко О.В. СОРБЦІЯ ^{137}Cs ЧАСТИНКАМИ КАОЛІНІТ-ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ.

Встановлено, що дисперсність каолініту та його кількість в зразках каолініт-полімерних композитів впливає на сорбцію ^{137}Cs з водних розчинів, при цьому катіони ^{137}Cs сорбуються поліакриламідом та каолінітом, а зразки композитів під час сорбції не руйнуються.

Rozko A.N., Fedorenko Yu.G., Turonok O.Ch., Diachenko E.V. ^{137}Cs SORPTION BY PARTICLES OF KAOLIN-POLYMER COMPOSITES.

Dispersity of kaolin and its quantity in kaolin-polymer composites was found to influence ^{137}Cs sorption from water solutions. ^{137}Cs cations are sorbed by the acrylamide polymer and kaolin whereas the samples of the composite are not destroyed during sorption.