

ПОГЛОЩЕНИЕ СОЛЕВОГО ИМИТАТА ТРАПНЫХ ВОД АЭС ГЛИНОПОЛИМЕРНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ С НАПОЛНИТЕЛЕМ

Ю.Г. Федоренко, А.Н. Розко, Б.Г. Шабалин

ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

03680 пр. Палладина, 34 а, Киев-142, Украина

Один из способов, препятствующий распространению загрязненных (токсичных) вод при аварийных ситуациях – это их переводение в менее подвижную форму. В статье показано, что глинополимерные (нано)композиты, синтезированные с использованием бентонита и палигорскита Черкасского месторождения, а также акриломида, акриловой кислоты и вспомогательных веществ с помощью метода свободнорадикальной и термполимеризации, способны поглощать 2 % раствор, имитирующий солевой состав трапных вод АЭС, и превращать его в глинополимерный гидрогель.

Ключевые слова: глинополимерные композиты, трапные воды, поглощение.

Введение. Многие технологические процессы связаны с использованием воды или водных растворов, содержащих токсичные и радиоактивные вещества. При авариях и разрушениях объектов токсичные и радиоактивные воды могут попадать в окружающую среду и создавать целый ряд экологических проблем. В этой связи актуален поиск веществ и способов их применения, позволяющих в считанные часы ограничить распространение этих вод путем перевода их в менее подвижную гелеобразную форму.

В последние десятилетия были разработаны и находят применение глинополимерные композиты и нанокompозиты, состоящие из полимерной компоненты на основе акриламида (АА), акриловой кислоты (АК) и минеральной компоненты – монтмориллонита, а также функциональных наполнителей – цеолита, палигорскита и других, называемых далее по тексту (нано)композитами [1–4].

По структуре (нано)композиты с наполнителями – это взаимопроникающие полимерные сетки, в которые входят дисперсные частицы наполнителя.

Наполнитель выполняет несколько функций: катализирует процесс полимеризации и повышает сорбционные свойства (нано)композитов. В некоторых случаях частицы наполнителя могут выступать дополнительными сшивателями в полимерных сетках.

Характерным свойством (нано)композитов служит набухание – увеличение массы и объема, обусловленное поглощением воды или

водных растворов [3, 5, 6, 13]. Последнее зависит от химических свойств и концентрации солей, а также особенностей компонентного состава (нано)композитов и используемых наполнителей.

Например, введение 10 % палигорскита повышает поглощение (нано)композитами одновалентных катионов; а добавка 10 % вермикулита и каолинита увеличивает поглощение водных растворов CaCl_2 и FeCl_3 и т. д. [3].

При изучении методом “Enslin” поглощения водного раствора солей, состав которого имитирует некоторые жидкие растворы на АЭС, г/л: NaNO_3 – 60, CH_3COOH – 12; CH_3COONa – 8, было установлено, что максимальное поглощение имитата составляет 18 мл/г, что значительно выше его поглощения бентонитовой глиной – 3,4 мл/г. При этом (нано)композит содержал, %: бентонита – 62,4; акриламида – 32,1; вспомогательных веществ (сода, персульфат аммония, $\text{N,N}'$ – метиленбисакриламид и др.) – 5,5 [6].

(Нано)композиты, содержащие в качестве наполнителя разные каолиниты, показали повышенные сорбционные свойства по отношению к радионуклидам и имели высокие показатели набухания [7].

Цель работы – изучение поведения глинополимерных (нано)композитов в солевых имитатах трапных вод.

Объекты и методы исследования. Для проведения опытов были синтезированы образцы (нано)композитов с глинами Черкасского месторождения: 1 – бентонитовая глина (II слой); 2 – палигорскитовая глина (III слой).

Для опытов глину предварительно размягчали в воде. Так как монтмориллонит, содержащийся в глине, находится в Са-форме, его переводили в На-форму, добавляя в суспензию раствор соды, после чего смесь выдерживали 2 суток при комнатной температуре и периодическом перемешивании. Затем в полученные глинистые дисперсии вводили раствор АА [8].

С целью получения дополнительных активных центров на поверхности частиц глинистых минералов в образцы добавляли АК (по принципу кислотной активации поверхности глинистых минералов) [9]. Полный компонентный состав образцов представлен в табл. 1.

В изучаемых образцах нанокompозитов варьировали содержание наполнителя – палыгорскита (от 0 до 14,6 %) и акриловой кислоты (от 5,7 до 14,9 %). Интерес к этим веществам обусловлен некоторыми особенностями их свойств: влиянием палыгорскита на процесс полимеризации АА [5], повышением качества буровых растворов при введении в их состав палыгорскита для прохождения солевых толщ [10], возможной кислотной активации поверхности частиц палыгорскита АК [11] при подготовке этой поверхности к сорбции радионуклидов, присутствующих в реальных трапных водах АЭС.

Полимеризация и сополимеризация нанокompозитов произведена двумя способами: 1) путем введения окислителя – персульфата аммония (ПСА) и восстановителя – аскорбиновой кислоты (Аск) (свободнорадикальная полимеризация); 2) нагреванием образцов до 99 °С (термополимеризация).

В каждую смесь добавляли сшиватель N,N-метиленабисакриламид (МБАА). Для тер-

Таблица 1. Компонентный состав образцов при свободнорадикальной полимеризации

Компоненты, %	Номера образцов						
	А-96	А-100	А-102	А-104	А-107	А-108	А-119
Бентонит	10,73	11,34	12,02	9,68	12,02	12,80	10,00
Палыгорскит	10,78	11,39	6,04	14,60	–	–	10,00
АА	5,39	5,70	6,04	4,87	6,04	6,43	5,18
АК	10,78	5,70	6,04	14,60	12,08	6,43	14,91
МБАА	0,10	0,11	0,11	0,09	0,11	0,12	0,13
ПСА	0,45	0,47	0,50	0,40	0,50	0,53	0,56
Сода	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,04
Вода	61,67	65,19	69,14	55,75	69,14	73,58	59,11
Аск	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,09

Примечание. Прочерк – вещество не использовали. При термополимеризации Аск отсутствует.

мополимеризации в смесь вводили только МБАА и ПСА. При температуре (55–65) °С начиналась термополимеризация; образцы нагревали со скоростью (4÷18) °С/мин. При 95–99 °С полимеризация заканчивалась.

Заполимеризованные (нано)композиты представляли взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) обусловленные синтезом нанокompозитов внедрения молекул АА в межслоевое пространство кристаллитов монтмориллонита и композитов с сополимерами АА и АК. В ВПС размещались частицы монтмориллонита и палыгорскита, активированные АК.

По завершении процессов полимеризации все образцы разрезали на пробы массой 5 г, которые помещали в дистиллированную воду и в имитат. Степень свободного набухания (η) определяли по формуле:

$$\eta = (m_{\text{кон}} - m_{\text{нач}}) / m_{\text{нач}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{нач}}$ – начальная масса запполимеризованного образца; $m_{\text{кон}}$ – масса образца после завершения процесса набухания.

Раствор, имитирующий солевой состав трапных вод (имитат), содержал [12], г: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 0,351$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,163$; $\text{KCl} - 0,154$; $\text{KNO}_3 - 0,113$; $\text{K}_2\text{CO}_3 - 0,197$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 1,022$; вода до 100 мл рН 2 % раствора составляло около 10,5.

Одновременно из синтезированных образцов были отобраны пробы массой 5 г, которые высушивали до постоянной массы. Степень усушки (ϕ) определяли по формуле:

$$\phi = (m_{\text{исх}} - m_{\text{сух}}) / m_{\text{исх}}, \quad (2)$$

где $m_{\text{исх}}$ – масса образцов до сушки; $m_{\text{сух}}$ – масса просушенных образцов.

Используя результаты, полученные при наблюдении за набуханием свежеприготовленных и высушенных образцов, можно приближенно подсчитать степень набухания воздушно-сухих образцов:

$$\varepsilon = \theta \cdot (\eta + \phi) / (1 - \phi) \quad (3)$$

ε – степень набухания воздушно-сухих образцов; η – степень набухания свежесинтезированных образцов; ϕ – степень усушки свежесинтезированных образцов; θ – поправочный коэффициент, определяемый экспери-

ментально. Для серии изучаемых образцов и условий эксперимента $\theta = 0,63$.

Результаты и их обсуждение. Экспериментальные измерения усушки (ϕ) и набухания в воде (η) свежеприготовленных образцов приведены в табл. 2.

Несмотря на изменение количества наполнителя и акриловой кислоты, полученные результаты имеют близкие значения при любом способе полимеризации.

Анализ результатов, приведенных в табл. 2 показывает, что добавки наполнителя приводят к уменьшению степени набухания. Из уравнения (1) может быть получена следующая формула, объясняющая этот результат:

$$\eta = \eta_0 / (1 + m_{\text{нап}} / m_{\text{нач}}), \quad (4)$$

где η – степень набухания свежезаполимеризованного (нано)композита с наполнителем; η_0 – степень набухания свежезаполимеризованного (нано)композита без наполнителя; $m_{\text{нап}}$ – масса наполнителя; $m_{\text{нач}}$ – масса образца без наполнителя.

Результаты вычисления степени набухания образцов в воде и в имитате сведены в табл. 3, из которой следует, что все образцы в

Таблица 2. Степень набухания и усушки образцов (нано)композитов, г/г

Номер образца	Способ полимеризации			
	Свободнорадикальная		Термополимеризация	
	η	ϕ	η	ϕ
А-96	67,60	0,60	56,80	0,56
А-100	56,00	0,62	53,90	0,60
А-102	64,00	0,66	64,40	0,64
А-104	57,80	0,48	68,30	0,46
А-107	70,00	0,61	72,50	0,60
А-108	70,60	0,68	77,60	0,62
А-119	60,30	0,53	73,40	0,49

Таблица 3. Рассчитанная степень свободного набухания воздушно-сухих образцов в воде и в имитате, (α), г/г

Способ полимеризации	Свободно-радикальная		Термополимеризация	
	в воде	в имитате	в воде	в имитате
Степень набухания				
А-96	107,4	34,8	82,1	30,4
А-100	93,9	38,0	85,8	23,6
А-102	119,8	30,0	113,8	33,0
А-104	69,3	25,9	80,2	27,3
А-107	114,1	36,2	115,1	39,8
А-108	147,0	31,0	129,7	29,2
А-119	81,3	25,1	91,2	32,7

имитате набухают в 3–4 раза меньше, чем в дистиллированной воде. При этом показатели набухания остаются достаточно высокими, т. е. 1 г (нано)композита может перевести в гелеобразную форму 24–38 г имитата.

Из приведенной табл. 3 также видно, что для (нано)композитов, набухающих в солевых растворах, в качестве наполнителя могут использоваться глины из II и III слоя.

Степень набухания в имитате при свободнорадикальной полимеризации может быть описана уравнением:

$$\alpha = 38,5 - 0,1m_{\text{пал}} - 0,6m_{\text{АК}}, \quad (5)$$

при $R = 0,54$

при термополимеризации –

$$\alpha = 58,8 - 0,7m_{\text{пал}} - 0,64m_{\text{АК}}, \quad (6)$$

при $R = 0,73$,

где α – степень набухания, г/г; $m_{\text{пал}}$ – масса палыгорскита в образцах, %, $m_{\text{АК}}$ – масса акриловой кислоты, %.

Из уравнений 5 и 6 следует, что уменьшение степени набухания обусловлено увеличением количества палыгорскита, выполняющего роль функционального наполнителя, а также увеличением количества АК, которая в этих составах образует более короткие полимерные цепочки, сшивка между которыми происходит не только молекулами МБАА, но и активными центрами на поверхности глинистых частиц.

Для выяснения поведения солей имитата более подробно изучено набухание образца А-155, состав которого повторяет состав промежуточного по набуханию в имитате образца А-100.

Пробы из свежесинтезированного образца массой по 5 г мы помещали на разное время в 150 мл имитата. Спустя 24, 48, 120 часов образцы извлекали из раствора и определяли степень их набухания, а раствор (слив) упаривали до постоянной массы. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4. Поглощение солей из раствора образцом А-155 при набухании

Номер слива	Время набухания, час	Масса набухшего образца, г	Масса слива, г	Масса солей в сливе, г	Масса солей в набухшем образце, г
1	24	44,5	108	2,36	0,64
2	48	50,8	99,4	1,98	1,02

Таблица 5. Вычисленная степень набухания ((α), г/г) воздушно сухих образцов в воде после набухания в растворе имитата

Номер образца	Степень набухания		
	В имитате	В 1 промывочной воде	Во 2 промывочной воде
А-96	34,8	46,9	100,7
А-100	38,0	53,2	112,6
А-102	30,0	46,1	123,3
А-104	25,9	36,5	85,1
А-107	36,2	58,2	122,9
А-108	31,0	49,2	137,1
А-118	25,1	38,5	98,4

Так как в 150 мл исходного 2 % раствора содержится 3 г солей, а в 99,4 г слитого раствора после упаривания содержалось солей только 1,98 г, часть из которых была в виде кристаллогидратов, то можно предположить, что оставшиеся соли поглощены набухшим образцом.

В набухшем образце массой 50,8 г содержится 1,74 г сухого остатка (бентонит, палыгорскит, АА и др.), и около 49 г воды, в которой растворено 1,02 г солей. С учетом потерь и погрешности вычислений получается, что в набухшем (нано)композите в поглощенном растворе концентрация гидратированных солей составляет около 2 %. Следовательно, спустя 48 часов после начала набухания концентрация раствора в (нано)композите при указанном составе приближается к исходной концентрации имитата. Результаты, полученные при продолжительности опыта 120 часов, практически совпали с результатами за 48 часов. Возможное отличие солевого состава поглощенного раствора от состава имитата – предмет отдельного исследования.

Если набухшие в солевом растворе образцы, синтезированные с помощью метода сво-

боднорадикальной полимеризации, поместить в воду, то соли из образцов выходят, а масса образцов постепенно увеличивается (табл. 5).

При увеличении продолжительности опыта до 144 часов в условиях комнатной температуры наблюдалась остановка прироста массы образцов, т. е. процесс набухания практически прекращался. Промытые образцы снова помещали в раствор имитата, где происходило уменьшение их объема. Масса образцов становилась меньше, следовательно, происходил процесс, обратный процессу набухания.

Если набухший в солевом растворе образец поместить в воду, то ее рН постепенно возрастает за счет вымывания солей из образца. Это еще раз подтверждает, что при набухании происходит поглощение (нано)композитами солей из раствора.

Выводы. Полученные нанокомпозиты с использованием глин из продуктивных слоев Черкасского месторождения, а также акриламида и акриловой кислоты, при взаимодействии с 2 % раствором, имитирующим солевой состав трапных вод АЭС, в процессе набухания поглощают не только воду, но и растворенные в ней соли.

Концентрация солей в поглощенном растворе набухших (нано)композитов приближается к их концентрации в имитате, что позволяет, увеличивая количество (нано)композита, при необходимости поглощать трапные АЭС и другие щелочные или нейтральные загрязненные воды практически полностью, тем самым переводить их в менее подвижную гелеобразную форму.

Поступила 04.09.2013

Литература

1. Gao F. Clay/polymer composites : the story // Materials today. – 2004. – 7, № 11. – P. 50–55.
2. Luo J., Daniel I.M. Characterization and modeling of mechanical behaviors of polymer/clay nanocomposites // Composites Sci. and Technol. – 2003. – 63, № 11. – P. 1607–1616.
3. Junping Zhang, Aiqin Wang. Study on superabsorbent composites. Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide, clay composites based on various clays // Reactive and Functional Polymers. – 2007. – 67, Is. 8 (Aug.). – P. 737–745.
4. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2002. – 44, № 5. – С. 802–808.
5. Junping Zhang, Aiqin Wang. Study on superabsorbent composites. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft, attapulgite superabsorbent composite // Carbohydrate Polymers. – 2006. – 65, Is. 2 (25 July). – P. 150–158.
6. Задвернюк Г.П., Федоренко Ю.Г., Павлишин Г.П. Поглощение воды и водных растворов глинополимерными нанокомпозитами внедрения // Минерал. журн. – 2011. – 33, № 3. – С. 50–54.

7. Розко А.Н., Федоренко Ю.Г., Туронок О.Ч., Дяченко Е.В. Сорбция ^{137}Cs частицами каолинит-полимерных композитов // Геохімія та екологія. – 2009. – Вип. 17. – С. 93–97.
8. Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Туронок О.Ч., Дяченко Е.В. Нанокомпозиты внедрения с высоким содержанием минеральной компоненты // Минерал. журн. – 2010. – 30, № 4. – С. 34–39.
9. Мдивнишвили О.М. Активные центры глинистых минералов (монтмориллонита и каолинита) : Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. – К., 1972. – 32 с.
10. Васильев Н.Г., Гончарук В.В. Природные силикаты: и свойства и реакционная способность. – К.: Наук. думка, 1992. – 176 с.
11. Розко А.Н., Федоренко Ю.Г. Синтез глинополимерных нанокомпозитов с использованием минеральных смесей // Пошук. та екол. геохімія. – 2012. – № 1 (12). – С. 33–36.
12. Пузырная Л.Н., Пшинко Г.Н. Имобилизация радиоактивных солей кубовых остатков в керамических матрицах // Химия и технол. воды. – 2012. – 34, № 1. – С. 84–97.
13. Розко А.Н., Федоренко Ю.Г., Злобенко Б.П., Павлышин Г.П. Свободное набухание частиц глинополимерных композитов // Геохімія та екологія. – 2011. – Вип. 19. – С. 87–89.

Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Шабалин Б.Г. Поглинання солевого імітату трапних вод АЕС глинополімерними нанокомпозитами з наповнювачем. Одним зі способів, що обмежують розповсюдження забруднених (токсичних) вод при аварійних ситуаціях, є переведення їх у менш рухому форму. У статті показано, що глинополімерні (нано)композити синтезовані з використанням Черкаського бентоніту та палигорскіту, а також акриламід, акрилової кислоти та допоміжних речовин за допомогою методу вільнорадикальної і термopolімерізації здатні поглинати 2 % розчин, що імітує солевий склад трапних вод АЕС, та перетворювати його на глинополімерний гідрогель.

Ключові слова: глинополімерні нанокомпозити, трапні води, поглинання.

Fedorenko Y.G., Rozko A.N., Shabalin B.G. Absorption of a solution which simulates the NNP wastewater by the clay-polymer filler. One of the methods limiting spreading of contaminated (toxic) Water in emergency situation is its transfer into less mobile form.

The article informs that using Cherkaskyi bentonite and palygorskite as well as acrylamide, acrylic acid and auxiliary substances, polyacrylamide-clay (nano)composites have been synthesized by free-radical and termopolimerization methods. The (nano)composites are able to absorb 2% solution which simulates the NNP waste water saline Composition and to Transform it into polymer-clay hydrogel.

Keywords: the clay-polymer, filler wastewater, absorption.