

УДК 66.081: 661.879:621.763

РОЗКО А.М.

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», м.Київ

СОРБЦІЯ ^{137}Cs ТА ^{90}Sr КОМПОЗИЦІЙНИМИ МАТЕРІАЛАМИ, ЩО СТВОРЕНІ НА ОСНОВІ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ ТА ЦЕЛЮЛОЗНИХ ВОЛОКОН.

Розглянуто здатність глинистих мінералів у поєднанні з целюлозними та мінеральними волокнами до сорбції радіонуклідів, що може бути використано для створення бар'єрних матеріалів, які можуть виготовлятися у формі листа чи рулона певної товщини в залежності від призначення. Показано, що міцність фіксації полівалентних іонів (радіонуклідів) такими композиційними матеріалами вища, ніж у вихідних матеріалів.

Вступ

В технологіях захисту навколишнього середовища від негативного впливу техногенних забруднювачів збільшився попит на спеціальні матеріали, які б мали властивості природних дисперсних сорбентів – глин, але різнилися від них високими фізико – механічними властивостями. При будівництві гідротехнічних споруд, автомобільних шляхів, штучних іригаційних споруд стали використовувати матеріали виготовлені в Швеції, такі матеріали виробляються під загальною назвою «Бентомат». Поєднання глин і полімерів полягає у створенні таких матеріалів, у яких шар глинистої сировини товщею у декілька сантиметрів розташовується між шарами полімерного матеріалу, які з'єднуються між собою шляхом прошивання. Так створюються матеріали типу «Бентомат» (бентофікс). Бентофікс може мати різну структуру, наприклад [1]:

- 5 кг бентоніту між двома геотекстилями площею 1 м^2 (без формування);
- 5 кг бентоніту між двома геотекстилями площею 1 м^2 , фіксованого водорозчинним клеєм;
- 4,5 кг бентоніту між 200 г/м^2 нетканого і 100 г/м^2 тканого, голкопробивного з опором відшаруванню (міцністю на відрив) 65Н/10 см ;
- 4,5 кг бентоніту, з'єднані швом між двома нетканими полотнами (200г/м^2);
- 4,5 кг бентоніту між двома нетканими полотнами 300 г/м^2 , голкопробивними і т.д.

У 1990 році була опублікована робота [2], яка показала, що принципово можливо створити наноструктуру з полімеру та глинистого мінералу, у міжшаровий простір якого попередньо були введені молекули органічних речовин (органосилікатна глина). Автори створили новий матеріал на основі поліаміду та органосилікатного монтморилоніту [2].

В Росії на основі природних глинистих мінералів та синтетичних органічних сполук Інститутом механіки МДУ [3] створено водонабухаючий полімерно-мінеральний композит (товарний знак «Cavelast») зі щільністю $2,25 \text{ г/см}^3$, який має наступні властивості:

- стале та оборотне набухання під час багатократного замочування у воді та висихання, заморожування та відтаювання;
- нерозчинність та неруйнівність у воді [4]. Цей матеріал при включенні у полімер 4% глини виявив поліпшені механічні властивості та збільшений термічний опір по відношенню до чистої основи (полімеру).

«Бентомат» та «Cavelast» використовуються для гідроізоляції при будівництві доріг, каналів, крутих схилів.

Суттєвим недоліком цих матеріалів є висока вартість, що значно обмежує їх використання в Україні. В Україні аналога такого матеріалу в даний час немає, хоча потреба в цих матеріалах очевидна.

Експериментальна частина

Враховуючи позитивні і негативні властивості таких композиційних матеріалів, нами на основі природних дисперсних мінералів, які мають сорбційні властивості, та целюлозних волокон на натуральній основі «Армогель», які мали довжину від 20 до 2500 мкм, діаметр волокон приблизно 25 мкм, вагу від 25 до 250 г/г, стійкість до температури до 200°C, нерозчинні у воді та інертні по відношенню до кислот та лугів, було виготовлено ряд лабораторних зразків композитів.

Для цього використовувались такі глини та глинисті мінерали Черкаського родовища: монтморилоніт активований з додаванням 2 % карбонату Na, бентонітова глина, палигорскіт та цеоліт Сокирницького родовища (Закарпатська обл., Україна). Деякі фізико – хімічні властивості глин наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Фізико – хімічні властивості глинистих мінералів.

Зразок	Питома поверхня, м ² /г	Розмір частинок, мкм	Вміст основних мінералів, %	Обмінна ємність, мг/екв. · 100 г	Форма кристалітів
Монтморилоніт Черкаський	115±20	0,05	97	87	пластини
Бентоніт Черкаський	85±15	0,05	85	65	пластини
Палигорскіт	150±20	0,05-0,015	90	47	голки
Цеоліт Сокирницький	250	2-70	80	25	уламки

В композитах використовувались такі волокнисті компоненти: промислові базальтові волокна та целюлозні волокна. Для виготовлення композитів подрібнені волокнисті матеріали змішувались з мінеральною компонентою в співвідношеннях 70 : 30 або 50 : 50 відповідно. Суміш після ретельного перемішування диспергувалася з розрахованою кількістю води та коландувались на паперовій машині. Отриманий матеріал висушувався до повітряно - сухого стану і мав вигляд тонких однорідних листків білого кольору товщиною 0,1-0,2мм, мінеральна компонента рівномірно розподілялась між волокнами. Для вивчення сорбційних властивостей композиційний матеріал розрізався на дрібні шматочки, розмір яких складав 2 x 5 мм. Наважка оброблялась розчином радіоцезію (з сумарною активністю 760 Бк) в співвідношенні Т : Р як 1:100. Сорбцію оцінювали по відношенню активностей розчинів, які були внесені, і розчину після сорбції. Сорбцію ⁹⁰ Sr досліджували таким же чином як і сорбцію ¹³⁷ Cs.

Результати досліджень наведені в табл. 2, 3. Десорбцію (зворотню сорбцію) оцінювали за кількістю радіонукліду, що залишився на твердій фазі у % від кількості радіонукліду, що знаходився у зразку напочатку (після сорбції).

Після десорбції на композитах залишається основна кількість радіонуклідів цезію та стронцію на відміну від чистих мінералів (табл. 2, 3).

З отриманих результатів видно, що при малих концентраціях ¹³⁷ Cs (760 Бк/мл) в системі, кількість поглинутого радіонукліду визначалася в основному сорбційною здатністю бентоніту, наприклад, волокна целюлози поглинають 71% по ¹³⁷ Cs та 43% по ⁹⁰ Sr від кількості радіонукліду, що введено в систему, а бентоніт в тих самих умовах поглинає до 97% ¹³⁷ Cs та ⁹⁰ Sr.

Обговорення результатів

Об'єднання целюлозних волокон з бентонітом, не дивлячись на зменшення концентрації його в композиті, має практично ту ж величину сорбційної ємності, що й чистий бентоніт.

Таблиця 2. Сорбція ^{137}Cs з розчину композитами на основі целюлозних та мінеральних волокон з сорбентами (внесли 760 Бк)

Зразок	Розмір фракцій глини та глини. мінералу, мм	Сорбція, %	Десорбція, %
Целюлозні волокна	н.в.	71	67
Целюлозні волокна + На-монтморилоніт у вигляді гелю	н.в.	98	79
Целюлозні волокна + бентоніт Черкаського родовища	< 0,1	92	90
Целюлозні волокна + палигорскіт Черкаського родовища	< 0,25	н.в.	н.в.
Цеоліт	< 0,1	н.в.	н.в.
Бентоніт у На-формі з базальтовими волокнами	< 0,1	95	92
Бентоніт	< 0,1	97	55

Таблиця 3. Сорбція ^{90}Sr з розчину композитами на основі целюлозних та мінеральних волокон з сорбентами

Зразок	Розмір фракцій глини та глини. мінералу, мм	Сорбція, %	Десорбція, %
Целюлозні волокна	н.в.	43,8	43,5
Целюлозні волокна + На-монтморилоніт у вигляді гелю	н.в.	98	79
Целюлозні волокна + бентоніт Черкаського родовища	< 0,1	61,8	61,4
Бентоніт у На-формі з базальтовими волокнами	< 0,1	74,5	45,8
Бентоніт	< 0,1	52,0	12,0

Примітка: у табл. 2, 3 частка десорбованого радіонукліду наведена у відсотках від частки сорбованого.

На нашу думку, це можливо в двох випадках:

– коли кількості сорбенту в системі недостатньо для насичення сорбційних центрів бентоніту. В цьому випадку зменшення вмісту мінерального компонента в композиті практично не впливає на його сорбційні властивості. На користь цього припущення може свідчити те, що при збільшенні кількості бентоніту від 50 до 80 % в композиті показники сорбції практично однакові;

– коли диспергація бентоніту в целюлозних волокнах призводить до часткової руйнації мікроагрегатів бентонітових частинок та внаслідок цього з'являється додаткова кількість активних центрів, що здатні утримувати іони радіонуклідів. При цьому можливий частковий перенос сорбованих іонів радіоцезію з дифузійного йонного в протийонний шар.

Загальновідомо, що сорбція катіонів поверхнею глинистої частинки в водному середовищі при низькій концентрації радіонукліду переважно відбувається за рахунок

електронних сил в реакціях еквівалентного лігандного обміну. Дифузія частини сорбованих радіонуклідів з дифузно-йонної атмосфери в шар протийонів підвищує взаємодію поверхні з частинкою та відповідно зменшує ймовірність десорбції поглинутого радіонукліда водним розчином.

Такий механізм взаємодії безпосередньо підтверджується результатами досліджень (табл. 2,3) по десорбції радіонуклідів водою з композитів, отриманих на основі бентоніту та целюлозних волокон.

Зменшення десорбції з композитів в порівнянні з матеріалами, з яких вони були виготовлені, дає підставу вважати, що в процесі виготовлення композиту рештка глинистих частинок диспергується, при цьому кількість центрів, що приймають участь у фіксації радіонуклідів, суттєво змінюється.

Окрім целюлозних волокон для виготовлення композитів можна використовувати мінеральні волокна, наприклад, базальтові, але сорбційні властивості таких композитів гірші ніж бентоніт-целюлозних.

Замість бентоніту можна використовувати цеоліт та палигорскіт. Додавання палигорскіту та цеоліту зменшує сорбційні властивості композиту на відміну від композитів з бентонітом.

За економічними показниками цей матеріал вигідно відрізняється від відомих аналогів. Проте, внаслідок хімічної деструкції термін цілісності такого покриття буде меншим, ніж при застосуванні мінеральних волокон, наприклад, базальтових. Позитивною властивістю бар'єрних матеріалів у такій формі є те, що після закінчення їх використання вони можуть бути легко зняті (згорнуті) і транспортовані у місця зберігання (захоронення).

Додавання мінеральної фракції в целюлозні волокна дещо погіршує сорбційні властивості композиту порівняно з чистим мінералом. Проте, водночас підвищується міцність фіксації радіонуклідів; десорбція їх з сорбенту ускладнена.

Висновки

Сполучення природних сорбентів з волокнистим матеріалом дозволяє одержати матеріал, який: легко транспортувати; утворює рівномірне за товщиною покриття; може поглинати вологу і токсичні речовини.

Фізико-механічні властивості таких композитів кращі ніж у природних матеріалів, з яких вони виготовляються.

Лабораторні досліді, які проводилися з залученням виготовлених нами зразків, показали принципову можливість створення багатошарового покриття з грубодисперсними частинками палигорскіту, з вмістом частинок глини у шарі від 50 до 80%.

Міцність фіксації полівалентних іонів (радіонуклідів) таким композиційним матеріалом вища, ніж у вихідних матеріалів.

Кількість поглинутого радіонукліду визначалася, в основному, сорбційною здатністю бентоніту, наприклад, волокна целюлози поглинають 71 % по ^{137}Cs та 43 % по ^{90}Sr від кількості радіонукліду, яка введена в систему, а бентоніт в тих самих умовах поглинає до 97% ^{137}Cs та ^{90}Sr .

1. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: www.bentofix.com/naue/ad.slope.html.
2. Okada A., Kawasumi M, Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T. and Kamigaito O. / Nylon 6 – clay hybrid // Mater. Res. Soc. Proc. – 1990. – V.171. – P.45-50.
3. Григорян С.С., Гулакян К.А., Шахназаров А.А. / Полимерминеральный композит // Инженер. – 1991. – №10, – С.19.
4. Григорян С.С., Гулакян К.А., Шахназаров А.А. / Авторское свидетельство СССР № 1707052А1 «Способ получения полимерминерального композита», 23.01.92. – Бюл. №3.

РОЗКО А.М.

СОРБЦИЯ ^{137}Cs ТА ^{90}Sr КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ, СОЗДАНЫМИ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН.

В статье рассмотрена способность композиционных материалов, созданных на основе глинистых минералов, органических и минеральных волокон сорбировать радионуклиды. Это может быть использовано при создании барьерных материалов изготовленных в виде листа или рулона определенной плотности, в зависимости от применения. Показано, что сила фиксации поливалентных ионов (радионуклидов) такими композитами выше, чем у исходных материалов.

ROZKO A.

SORPTION OF ^{137}Cs AND ^{90}Sr BY COMPOSITE MATERIALS BASTD ON CLAY MINERALS AND CELLULOSE FIBERS.

The article discusses the ability of clay minerals mixed with cellulose and mineral fibers to adsorb cesium and strontium radionuclides, which can be used to produce barrier materials. The strength of immobilization of polyvalent ions (radi-onuclides) by such composite materials is shown to be higher than that of the source materials.