

## СОРБЦИЯ $^{137}\text{Cs}$ И $^{90}\text{Sr}$ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫМИ (НАНО)КОМПОЗИТАМИ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

*А.Н. Розко, Ю.Г. Федоренко, Б.Г. Шабалин, Т.И. Коромисличенко*  
 ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»  
 03680 пр. Палладина, 34 а, Киев-142, Украина

В статье изучено поглощение солей и радионуклидов из солевых растворов (имитирующих трапные воды АЭС) глинополимерными (нано)композитами. Установлено, что в изучаемых растворах частицы (нано)композитов одновременно набухают и сорбируют радионуклиды, поглощая соли из раствора. При десорбции соли легко вымываются из образцов, которые дополнительно набухают, однако большая часть радионуклидов остается в образцах в фиксированной форме. В отличие от бентонита раствор легко отделяется от нанокомпозита в ходе обычного фильтрования.

*Ключевые слова:* глины, полимеры, сорбция.

**Введение.** Свойство глин сорбировать радионуклиды наряду с их пластичностью и низкой водопроницаемостью определило перспективность их применения при строительстве хранилищ радиоактивных отходов [1]. Сорбционные характеристики глин связываются с активными центрами на поверхности глинистых частиц. Исходя из кристаллохимической структуры монтмориллонита, установлены пять основных разновидностей активных центров. Предполагается, что на боковых гранях кристаллитов существуют дополнительные центры, три из которых могут участвовать в катионном обмене [2]. Показано, что при повышении pH сорбция возрастает с увеличением комплексобразующих групп, локализованных на боковых поверхностях кристаллитов. При сорбции  $\text{Cs}^+$  монтмориллонитом допускается вхождение катиона в межслоевое пространство [3].

В результате исследования работе при исследовании сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  [4] установлено существование на поверхности монтмориллонитовых частиц активных центров трех типов и обнаружен эффект ремобилизации радионуклидов, находящихся в фиксированной форме, т. е. обратный переход радионуклидов из фиксированной в ионообменную форму, потенциально способную к водной миграции.

Из рассмотренного следует, что поверхность глинистых частиц в разных условиях благодаря многообразным активным центрам, может по-разному сорбировать радионуклиды. Так, например, было установлено, что по спо-

собности входить в обменный комплекс с H-формой монтмориллонита и других глинистых минералов катионы образуют ряд  $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ .

Для Al-формы ряд имеет другой вид [2]:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ .

За последние десятилетия выполнено большое количество работ по синтезу новых глинополимерных материалов – композитов и нанокомпозитов [5–7]. На рынке появились нанокомпозиты, содержащие бентонит, например, Super absorbent polymer Ecoflok A-07-43 K (Китай).

По сравнению с глинами, глинополимерные материалы имеют дополнительные активные центры катионного обмена за счет одного из водородов амидной группы [8], а также центры, активированные акриловой кислотой по принципу кислотной активации поверхности глинистых частиц [9].

При синтезе этих материалов происходит полимеризация молекул акриловой кислоты (АК) и акриламида (АА), часть которых внедряется в межслоевое пространство кристаллитов монтмориллонита [6, 10]. Полимерные цепочки сшиваются не только молекулами N,N-метиленабисакриламида, но и глинистыми частицами за счет активных центров на их поверхности [11, 12]. В результате возникают взаимопроникающие полимерные сетки глинополимерных композитов (частицы минералов в полимерной сетке) и нанокомпозитов внедрения (в полимерную сетку вплетены заполненные молекулами акриламида частицы минерала). В последующем изложении для таких материалов использован термин (нано)композиты.

Известно, что (нано)композиты имеют высокую степень свободного набухания в воде. Некоторые из них способны при свободном набухании поглощать в 300–400 раз больше воды, чем весят сами. Если они набухают в ограниченном объеме воды, под давлением или в солевых растворах, степень набухания уменьшается во много раз.

В глинополимерные материалы могут быть введены различные добавки, среди которых важная роль принадлежит минералу палыгорскиту, позволяющему в ходе синтеза получать (нано)композиты с высокой степенью набухания в воде [13]. В то же время, сведения о сорбции радионуклидов (нано)композитами, в том числе – с добавкой палыгорскита, из солевых растворов практически отсутствуют.

**Цель данной работы** – изучение поглощения солей и радионуклидов из солевых растворов глинополимерными (нано)композитами.

**Объекты и методы исследования.** Для опытов были синтезированы образцы (нано)композита А-155, имеющие состав, %: бентонит – 11,34, палыгорскит – 11,39, акриламид – 5,7, кислота акриловая – 5,7, вода – 65,19. Метиленбисакриламид, персульфат аммония и другие иницирующие реакцию полимеризации компоненты составляли в сумме < 1 %.

В образцах использовали черкасский бентонит коммерческой марки ПБА-20, активированный содой, размер его частиц составлял < 100 мкм; (нано)композит 097–43К – сополимер акриламида и акрилата калия,

количество  $\text{K}_2\text{O}$  в (нано)композите составляло 14 %. Образец А-07-43К также содержал 18 % бентонита.

В качестве солевого раствора для проведения опытов был выбран 2 % раствор, имитирующий солевой состав трапных вод АЭС (имитат) содержащий, г:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – 3,51;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 1,63;  $\text{KCl}$  – 1,54;  $\text{KNO}_3$  – 1,13;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 1,97;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 10,22; воды до 1000 мл [14].

Активность имитата создавали за счет введения нитратов  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$ , она составляла  $1,18 \times 10^4$  Бк/мл и  $0,43 \times 10^4$  Бк/мл соответственно.

В проводимых экспериментах навеску образца массой 0,1 г помещали в 10 мл имитата на 48 часов. После чего раствор отфильтровывали, а образец промывали дистиллированной водой. Активность образцов вычисляли как разницу между активностью исходного раствора и слива. Опыты по набуханию параллельно дублировали с использованием неактивных растворов.

Десорбцию  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  проводили путем заливки активных образцов 10 мл дистиллированной воды на 1 сутки с последующим измерением ее активности. В воде масса образцов увеличивалась, часть солей, поглощенных при набухании, переходила в воду. Сливы с дублирующих образцов высушивали, и устанавливали количество поглощенных и вымытых из образцов солей.

**Результаты и обсуждение.** Данные, полученные при изучении сорбции и десорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  изучаемыми образцами, приведены

Таблица 1. Сорбция и десорбция  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из раствора имитата глинополимерными (нано)композитами и бентонитом

Образец	$^{137}\text{Cs}$				$^{90}\text{Sr}$			
	Сорбция		Десорбция		Сорбция		Десорбция	
	1	2	3	4	1	2	3	4
А-155	7400,0	62,7	6926,0	93,6	4081,0	95,3	3983,0	97,6
А-07-43К	6600,0	56,0	6349,0	96,2	3827,0	89,4	3794,0	99,1
Бентонит	5950,0	50,4	4510,0	75,8	3967,0	92,7	3792,0	95,6

Примечание: 1 – активность образца, Бк; 2 – доля сорбированной активности, %; 3 – активность образца после десорбции, Бк; 4 – доля остаточной активности, %.

Таблица 2. Поглощение и вымывание солей имитата из глинополимерных (нано)композитов и бентонита

Образец	Поглощение					Вымывание				
	Объем слива, мл	Масса набухш. образца, г	Степень набухания, г/г	Масса соли в образце, мг	Потеря на фильтре, мг	Масса образца, г	Масса образца после промыв., г	Объем слива, мл	Масса солей в сливе, мг	Доля вымытых солей из образца, %
А-155	7,00	1,65	15,50	31,00	1,45	1,65	4,25	7,00	19,00	61,30
А-07-43К	6,80	1,60	15,00	30,00	1,70	1,60	3,78	7,60	20,00	66,70
Бентонит	8,00	0,18	0,80	–	1,92	0,18	0,80	8,40	–	–

в табл. 1. Установлено, что синтезированный на основе глин Черкасского месторождения образец А-155 сорбирует примерно так же активно как и образец А-07-43К и больше, чем активированный бентонит. Однако, если первые два образца после сорбции оставались монолитными и раствор сливался без особых трудностей, то студнеобразный бентонит фильтровался плохо (в растворе оставалась взвесь из мелких частичек).

Одновременно с сорбцией  $^{137}\text{Cs}$  образцы поглощали из раствора соли имитата. При степени набухания около 15 г/г из раствора было поглощено приблизительно 30 мг солей. Солевой состав на фильтрах приравнялся к солевому составу исходного раствора, а активность – к активности слива.

Степень набухания образцов А-155 и А-07-43К почти одинакова, бентонит в солевом растворе практически не набухал. После промывания образцов масса (нано)композитов значительно увеличилась – до 3,8–4,2 г. Немного (до 0,8 г) увеличилась масса активированного бентонита (табл. 2).

При степени набухания  $\alpha = 15$  г/г для полного поглощения 10 мл раствора требуется 0,67 г (нано)композита. Т. е. используя (нано)композиты можно перевести радиоактивный солевой раствор в гелеобразное состояние.

Изучение десорбции показало, что в условиях проведения опытов наибольшая десорбция радионуклидов наблюдается при обработке водой бентонита. Значительно прочнее удерживаются  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  образцами (нано)композитов. При этом из (нано)композитов вымывается гораздо больше солей, чем радионуклидов.

Если увеличить количество промывочной воды, то по-видимому, возможно суще-

ственно отмыть (нано)композиты от солей, но при этом большая часть радионуклидов останется в (нано)композитах.

Несмотря на преобладающее количество в растворе имитата катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , а также катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , удаленных из межслоевого пространства кристаллитов монтмориллонита при интеркаляции акриламида, активные центры на поверхности глинистых частиц не претерпевают при синтезе существенных изменений и достаточно прочно удерживают катионы  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

Сорбция глинополимерными (нано)композитами несколько увеличивается по сравнению с природными бентонитами также за счет замены одного из атомов водорода амидной группы акриламида.

Образцы (нано)композитов имеют существенно разный состав, тем не менее и сорбционные и десорбционные свойства оказываются близкими, как набухание в солевых растворах и поглощение солей. Слабее удерживает радионуклиды активированный бентонит, что, по-видимому, служит предпосылкой к поиску других сорбентов, входящих в состав (нано)композитов, и их предварительной подготовке.

Набухание (нано)композитов зависит от многих факторов, в том числе от условий синтеза: температуры, продолжительности перемешивания, дисперсности минеральных составляющих и др. Поэтому степень набухания в одних и тех же средах может быть разной.

Так, например, если сразу после синтеза высушить образцы до воздушно-сухого состояния, а затем поместить их в 2 % раствор солей имитата, то получим  $\alpha = 24,8$  г/г, в воде этот показатель в два раза больше (48,2 г/г). Набухание образцов в растворах отдельных солей, входящих в солевой состав имитата, приведено в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, значительно уменьшают набухание соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ; тогда как  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в концентрации 1 % почти не влияет на набухание, а соли  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  степень набухания увеличивают.

**Выводы.** 1. Глинополимерные (нано)композиты, как и глины (бентонит), служат хорошими сорбентами радионуклидов из водных растворов. Однако отделять от растворов после сорбции частицы (нано)композитов легче, чем бентонит.

Таблица 3. Набухание (нано)композита А-155 в растворах солей, входящих в состав имитата

Формула	Концентрация раствора, %	Степень набухания, г/г
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,35	47,40
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,16	17,40
$\text{KCl}$	0,15	16,00
$\text{KNO}_3$	0,11	18,80
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,20	44,80
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1,00	25,40
Имитат (смесь солей)	2,00	24,80
$\text{H}_2\text{O}$	100,00	48,20

2. В 2 % радиоактивных растворах, имитирующих состав трапных вод АЭС (имитатах), сорбция  $^{137}\text{Cs}$  больше, чем  $^{90}\text{Sr}$ .

3. При десорбции частицы (нано)композитов лучше удерживают  $^{137}\text{Cs}$ , чем частицы бентонита.

4. Высокие сорбционные показатели при сорбции  $^{90}\text{Sr}$  могут свидетельствовать в пользу существования таких активных центров, которые удерживают  $^{90}\text{Sr}$  и не блокируются одновалентными катионами.

Высокая доля остаточной активности при десорбции (96–99 %) наблюдается для частиц (нано)композитов и для бентонита.

5. В имитатах частицы (нано)композитов набухают одновременно сорбируя радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , поглощая соли из раствора. Увеличив количество (нано)композита весь радиоактивный солевой раствор можно перевести в менее подвижную гелеобразную

форму, что существенно снижает риск распространения радионуклидов при непредвиденных (аварийных) ситуациях (разгерметизация контейнеров, коррозия и т. д.).

6. При десорбции (промывке) водой образцов (нано)композитов, соли легко вымываются, образцы дополнительно набухают, однако большая часть радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  остается в образцах в фиксированной форме.

7. Полученные результаты изучения поведения глинополимерных (нано)композитов в радиоактивных солевых растворах свидетельствуют о возможности разделения солевых растворов на радиоактивный глинополимерный гидрогель и малоактивные солевые растворы. Отделение последних от гидрогеля может быть осуществлено путем фильтрации или осаждения.

Надійшла 04.09.2013

#### Литература

1. Лавров Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В. Изоляционные свойства бентонитового буфера в условиях подземного хранилища высокоактивных отходов // Геология рудных месторождений. – 2004. – 46, № 1. – С. 27–42.
2. Васильев Н.Г., Гончарук В.В. Природные силикаты: строение свойства, реакционная способность. – К.: Наук. думка, 1992. – 176 с.
3. Пшинко Г.М. Засади прогнозування поведінки радіонуклідів в доквіллі та дезактивація об'єктів природного середовища : Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. – К., 2010. – 36 с.
4. Кононенко Л.В., Колябина И.Л., Маничев В.И., Коромысличенко Т.И. Кинетика сорбции цезия-137 и стронция-90 глинами // Минерал. журн. – 2010. – 32, № 3. – С. 88–95.
5. Gao F. Clay/polimer composites : the story // Materials today. – 2004. – 7, № 11. – P. 50–55.
6. Jui-Ming, Shir-Joe Liou, Ya-Wen Chang. Polyacrylamide – clay nanocompozite materials prepared by polymerization with acrylamide as an intercalating agent // Journal of Applied Polymer Science. – 91, Is. 6 (16 January 2004) – P. 3489–3496.
7. Jun Ping Zhang, Aiqin Wang. Study on superabsorbent composites IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamides/clay composites based on various clays // Reactive and Functional Polymers. – 2007. – 67, Is. 8. – P. 737–745.
8. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д. Полиакриламид. – М.: Техника, 1969. – 188 с.
9. Мдивнишвили О.М. Активные центры глинистых минералов (монтмориллонита и каолинита) : Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. – Киев, 1972. – 32 с.
10. Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Туронок О.Ч., Дяченко Е.В. Нанокompозиты внедрения с высоким содержанием минеральной компоненты // Минерал. журн. – 2010. – 30, № 4. – С. 34–39.
11. Yoshimi Tanaka, Jain Ping Gong and Yoshihito Osada. Novel Hydrogels With excellent mechanical performance // Properties in Polymer Science. – 2005. – 30, Is. 1 (January) P. 1–9.
12. Jun Ping Zhang, An Li and Ai Qin Wang. Study on superabsorbent composites/ Synthesis, swelling behaviors and application of poly(acrylic acid-co acrylamide)/ sodium humate/attapulgit superabsorbent composites // Polymer for Advanced Technologies. – 2005. – 16, Is. 11–12 14 (Nov.). – P. 813–820.
13. Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Туронок О.Ч., Дяченко Е.В. Использование монтмориллонит палыгорскитовых глин IV слоя черкасского месторождения для синтеза глинополимерных нанокompозитов // Минерал. журн. – 2013. – 35, № 1. – С. 72–77.
14. Пузырная Л.Н., Пшинко Г.Н. Имобилизация радиоактивных солей кубовых остатков в керамических матрицах // Химия и технология воды. – 2012. – 34, № 1, – С. 84–97.
15. Головка Н.В., Розко А.М., Коромисличенко Т.И. Роль органічної речовини в утворенні міграційних форм радіонуклідів // Геохімія та екологія. – Вип. 1. – К., 2008. – С. 93–102.

**Розко А.М., Федоренко Ю.Г., Шабалин Б.Г., Коромисличенко Т.И. Сорбція  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  глинополімерними (нано)композитами з сольових розчинів.** У статті досліджено поглинання солей та радіонуклідів з сольових розчинів (що імітують трапні води АЕС) глинополімерними (нано)композитами. Установлено, що в дослідних розчинах частинки (нано)композитів одночасно набухають та сорбують радіонукліди, поглинаючи солі з розчину. У ході десорбції солі легко вимиваються зі зразків, які додатково набухають, але більша частина радіонуклідів залишається в зразках у фіксованій формі. На відміну від бентоніта розчин легко відокремлюється від нанокомпозиту шляхом звичайної фільтрації.

*Ключові слова:* глини, полімери, сорбція, (нано)композит.

**Rozko A.M., Fedorenko Yu.G., Shabalin B.G., Koromyslichenko T.I. Sorption of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  by polyacrylamide-clay (nano)composites from saline solutions.** The authors studied absorption of salts and radionuclides from saline solutions (simulating NPPs' waste water) by polyacrylamide-clay (nano)composites. It was found that in the test solutions, the (nano)composite particles simultaneously swell and adsorb radionuclides absorbing salts from the solution. At desorption, the salts are easily leached from the samples, which continue to swell, while most of the radionuclides remain in the samples in the immobile form. In contrast with bentonite, the solution is readily separated from the (nano)composite by routine filtering.

*Keywords:* clay, polymer, absorption, (nano)composite.