

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ СТРОНЦИЯ И ЦЕЗИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЕЛЕЙ

А.А.Веденов, Е.Б.Левченко, Г.Д.Мыльников, Ю.М.Сенаторов

Показано, что процесс уплотнения гелей в системе Na-монтмориллонит – вода в присутствии катионов Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} сопровождается избирательным поглощением этих катионов из раствора.

Суспензия Na-монтмориллонита в воде при достаточно больших концентрациях образует гель. Добавление в систему электролита вызывает уплотнение геля, при этом избыток раствора образует отдельную фазу меньшей плотности. В настоящей работе изучалась динамика такого расслоения в зависимости от ионного состава электролита, в частности в присутствии катионов стронция и цезия в связи с очисткой воды от этих ионов.

В работе использовался монтмориллонит (бентонит) из черкасского месторождения (Украина). В природном состоянии эта глина насыщена катионами кальция. В натриевую форму монтмориллонит переводился по методике ¹. В приготовленную суспензию, содержащую определенное количество глины, приливался раствор электролита заданного состава, общий

объем смеси доводился дистиллированной водой до фиксированного значения (25 мл), после чего суспензия тщательно перемешивалась и отстаивалась. Через некоторое время над плотной суспензией отслаивается прозрачный раствор, объем которого увеличивается со временем.

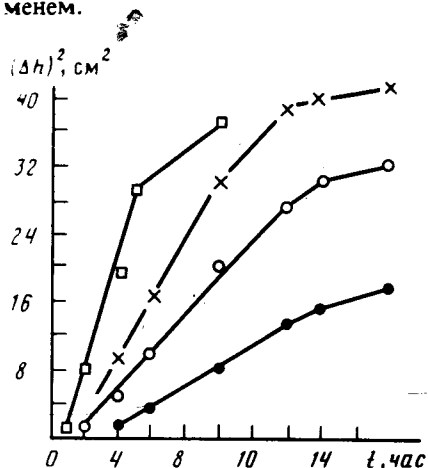


Рис. 1. Зависимость квадрата понижения верхней границы монтмориллонитового геля от времени в растворах солей: ● — 0,1 моль/л NaCl, ○ — 0,35 моль/л NaCl, × — 0,7 моль/л NaCl, □ — 0,1 моль/л CaCl₂

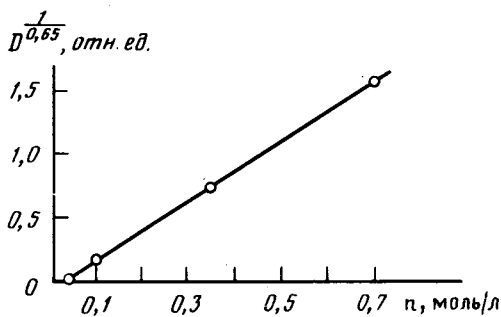


Рис. 2. Зависимость коэффициента коллективной диффузии монтмориллонитового геля от концентрации NaCl

На рис. 1 приведены экспериментальные данные, показывающие зависимость от времени положения границы раздела фаз в суспензиях, содержащих 1 г глины на 25 мл раствора различного ионного состава. Экспериментальные точки в широком диапазоне изменения объема плотной фазы (при $h \gtrsim h_0/3$, где h_0 — полная высота смеси в сосуде), следуют зависимости

$$\Delta h(t) = h_0 - h = \sqrt{D(t - t_0)}, \quad (1)$$

где параметры D , t_0 зависят от ионного состава и концентрации суспензии. Зависимости типа (1) можно интерпретировать в рамках модели коллективной диффузии, разработанной применительно к полимерным гелям²⁻⁵, если считать, что параметр t_0 в (1) имеет смысл времени формирования трехмерной сетки геля. Представим для простоты гель в виде одномерной системы, образованной N частицами массы m , связанными пружинами. Уравнения движения такой системы имеют вид

$$v \dot{x}_n = -mg(1 - \rho_L/\rho_C) - \frac{\partial}{\partial x_n} U, \quad x_0 \equiv 0. \quad (2)$$

Здесь v — стоксов коэффициент трения, x_n — вертикальные координаты частиц, g — ускорение силы тяжести, ρ_L/ρ_C — отношение плотностей воды и глины. Непрерывный предел (2) имеет вид уравнения теплопроводности²⁻⁵ с граничным условием $(\partial x_n/\partial n)|_N = a - a_0$, где a и a_0 — начальное расстояние между частицами и расстояние соответствующее минимуму упругой энергии пружин соответственно. Если пружины следуют закону Гука, т. е. $U = \frac{1}{2} k \sum (x_{n+1} - x_n - a_0)^2$ то из (2) при $t \gg v/k$ получаем зависимость ($g \rightarrow 0$), аналогичную (1):

$$\Delta h(t) = u_N(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (a - a_0) \sqrt{(k/v)t}, \quad u_N = Na - x_N. \quad (3)$$

Таким образом, коэффициент D , входящий в (1) определяется модулем упругости геля, его начальным растяжением $a - a_0$ и коэффициентом трения v . В случае полимерных гелей связь коэффициента коллективной диффузии, определяемого из макроскопических измерений, с микроскопическими параметрами, определяемыми из экспериментов по неупругому

рассеянию света, исследована в ^{2, 5}. Корневая зависимость типа (1), (3) при уплотнении геля под действием обратного осмоса, найдена в ⁴.

Рассмотрим свойства монтмориллонитовых гелей, возникающих в растворах различного состава. При изменении концентрации n NaCl в суспензии в пределах $(3,4 - 70) \cdot 10^{-2}$ моль/л коэффициент диффузии D , определяемый из данных аналогичных приведенным на рис. 1, следует степенной зависимости $D \sim (n - n_c)^f$, где $f = 0,65$, $n_c = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (4 г глины на 1 л воды). Поскольку вязкость раствора, а также по-видимому, характерный размер частиц, входящие в ν , мало изменяются в указанном диапазоне изменения n , то наблюдаемая сильная зависимость D от концентрации соли должна быть обусловлена такой же зависимостью модуля упругости геля: $k \sim (n - n_c)^f$. Таким образом, влияние соли на свойства суспензии монтмориллонита аналогично влиянию "сшивок" на свойства растворов полимеров ^{3, 6}. Однако, показатель f в рассматриваемом случае резко отличается по величине от случая полимеров: для последних, согласно перколяционной теории ³, характерно значение $f = 1,7 - 1,9$, эксперимент (казеиновый гель) дает $f \approx 2,06$ ⁷. Наблюдаемое значение показателя $f \approx 0,65$ близко к величине, предсказываемой более общей моделью упругих свойств неупорядоченного твердого тела ⁸, в которой упругие элементы, связывающие частицы, могут необратимо разрушаться при некоторой критической нагрузке. Численное исследование, проведенное в ⁸, дало $f = 0,8 \pm 0,15$.

Добавление в систему Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} (при постоянной ионной силе раствора) приводит при небольших концентрациях к увеличению коэффициентов диффузии (пример данных для Ca^{2+} приведен на рис. 1), а с ростом доли этих ионов — к изменению характера уплотнения, связанного с нарушением сплошности геля. Монтмориллонитовые глины обладают способностью избирательно связывать катионы Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} ⁹⁻¹¹. Селективность выражают с помощью функции ¹⁰, которая, например, для пары $Na^+ - Cs^+$ имеет вид

$$K(N_{Cs}^c/N_{ex}^c) = \frac{n_{Cs}^c/n_{Na}^c}{n_{Cs}^s/n_{Na}^s} \quad (4)$$

где $n_{Cs, Na}$ — концентрация ионов ("c" и "s" относятся соответственно к глине и раствору), N_{ex} — число обменных мест в глине. Согласно ¹⁰, $\ln k \approx 13$ при $N_{Cs}^c \sim 10^{-2} N_{ex}$ и $\ln K \approx 3,6$ при $N_{Cs}^c > 10^{-1} N_{ex}$. С учетом уравнений баланса вещества из (4) получаем при $N_{Cs}^t \ll N_{ex}$ ($N_{Cs}^+ = N_{Cs}^c + N_{Cs}^s$)

$$\frac{N_{Cs}^t - N_{Cs}^c}{N_{Cs}^t} \approx K^{-1} (N_{Cs}^t/N_{ex}) \frac{N_{Na}^t - N_{ex} + N_{Cs}^t}{N_{ex} - N_{Cs}^t} \ll 1 \quad (5)$$

т. е. большая часть катионов цезия адсорбируется на поверхности глинистых частиц. Аналогичная ситуация имеет место для Ca^{2+} и Sr^{2+} . Соотношение (5) проверялось для растворов различного состава с использованием методик химического и радиохимического анализа. В последнем случае использовались препараты содержащие изотопы ¹³⁴Cs и ⁸⁹Sr и ⁹⁰Sr. При наименьших исследованных концентрациях степень поглощения цезия и стронция составила более 97%, что соответствует значению $k \approx 50$ в качественном согласии с ^{10, 11}.

Кальциевая, цезиевая и стронциевая формы монтмориллонита образуют плотные суспензии, в которых расстояние между алюмосиликатными пластинками не превышает 20 Å ^{12, 13}. Замещение части катионов Na^+ на Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} приводит к возникновению плотных, "квазикристаллических" контактов в суспензии ^{1, 14}. Этим можно объяснить увеличение коэффициента D и, соответственно, модуля упругости гелей в присутствии этих катионов. При увеличении концентрации цезия, стронция или (и) кальция уплотнение геля сопровождается появлением трещин на различных стадиях процесса. Отметим, что это обстоятельство качественно совпадает с выводом ⁸ о том, что вдали от порога перколяции, т. е. при большом

числе связей между отдельными частицами, имеет место хрупкое разрушение твердого тела. При дальнейшем увеличении концентрации соли происходит флокуляция глины: вместо бесконечного кластера в суспензии возникают отдельные хлопья, оседающие независимо друг от друга.

Таким образом, в определенном интервале концентраций электролита суспензия монтмориллонита в воде образует гель, содержащий избыток растворителя. Осаждение этого геля происходит тем быстрее, чем больше катионов Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} содержится в системе. Эти катионы избирательно осаждаются в уплотняющийся гель, и отслаивающий раствор оказывается обедненным этими катионами.

Авторы выражают благодарность Л.И.Третьяковой, А.Ф.Усатому, В.И.Финько и А.А.Хрулеву за содействие в выполнении работы.

Литература

1. *Lagally G., Stange H., Weiss A.* Kolloid Z.Z. Polymere, 1972, **250**, 675.
2. *Tanaka T., Hocker L.O., Benedek G.B.* J. Chem Phys., 1973, **59**, 5151.
3. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров, М.: Мир, 1982.
4. *Hecht A.M., Geissler E.* J. Chem. Phys. 1980, **73**, 4077.
5. *Tanaka T., Sato E., Hirokawa Y., Hirotsu S., Peetermans J.* Phys. Rev. Lett., 1985, **55**, 2455.
6. *Stauffer D., Coniglio A., Adam M.* Adv. Polym. Sci., 1982, **44**, 103.
7. *Tokita M., Niki R., Hikichi K.* J. Chem. Phys., 1985, **83**, 2583.
8. *Sahimi M., Goddard J.D.* Phys. Rev., 1986, **33B**, 7848.
9. *Sawney B.L.* Clays and Clay Minerals, 1972, **20**, 93.
10. *Brouwer E., Baeyens B., Maes A., Gremers A.* J. Phys. Chem., 1983, **87**, 1213.
11. *Maes A., Verheyeden D., Gremers A.* Clays and Clay Minerals 1985, **33**, 251.
12. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Под ред. Г.Брауна, М.: Мир, 1965.
13. *Van Olphen H.* An Introduction in to Clay Colloid Chemistry, Wiley, 1977.
14. *Веденов А.А., Третьякова Л.И.* Письма в ЖЭТФ, 1981, **34**, 271.