

УДК (553.611.6 : 678.745.8) : 66.081

**Г. П. Задвернюк, В. М. Кадошніков, Ю. Г. Федоренко, Б. П. Злобенко,
Л. В. Спасова**

Гідросорбційні властивості бентонітових глин, модифікованих поліакриламидами

Розглянуті гідросорбційні властивості бентонітових глин, модифікованих поліакриламидами (глинополімерних композитів). Показано, що введення в активований бентоніт водорозчинних поліакриламідів підвищує його здатність до поглинання води.

Вирішення проблеми накопичення та утримання вологи у ґрунтах є визначальним для забезпечення рослин вологою, особливо в умовах посухи. Для зменшення негативного впливу нестачі води, крім традиційних агрохімічних методів, використовують речовини (меліоранти), які дозволяють утримувати вологу і поступово віддавати її рослинам за несприятливих умов. Це, у першу чергу, просторово зшиті поліакриламиди (ПАА), проте вони не знайшли широкого застосування.

Здатні утримувати вологу у ґрунті високодисперсні мінерали [6], але їх водонасичені агрегати можуть легко руйнуватися і ущільнюватися, що призводить до зменшення діаметра мікропор, з яких кореневій системі важко добувати вологу для нормального розвитку рослин.

Як перспективний варіант розглядаються глини, модифіковані водорозчинними полімерами — глинополімерні композити (ГПК), агрегати яких здатні накопичувати вологу і мають більш високі показники реологічних властивостей [1], що дозволяє сформувати у ґрунті сприятливі умови для розвитку рослин.

Для підвищення та регулювання гідросорбційних властивостей глин доцільно використовувати водорозчинні ПАА.

Метою роботи було вивчення гідросорбційних властивостей бентонітових глин, модифікованих ПАА.

Матеріали і методи. Для отримання ГПК використовували зразки подрібненої природної бентонітової глини (другий шар) Черкаського родовища бентонітових і палигорськітових глин. За допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН УМ-1 методом порошкового рентгенофазового аналізу було визначено її мінеральний склад, %: лужноземельний монтморилоніт — не менше 85, високодисперсний кварц та кальцит — до 15.

Як водорозчинні полімери ми використали аніонний ПАА марки А63023, катіонний — К83912, неіоногенний — Н70010 виробництва "HENG FLOK" (Китай). Деякі властивості цих полімерів наведені у таблиці.

Модифікування глини проводили наступним чином: до суспензії бентоніту додавали розчин карбонату натрію із розрахунку 2 % Na_2CO_3 від вихідної маси бентоніту. Отриману суміш перемішували до утворення однорідної суспензії. Через добу до неї додавали розраховану кількість водного розчину відповідного полімеру і знову перемішували до зменшення флокул і утворення візуально однорідної маси. Модифіковану глину висушували за кімнатної температури до повітряно сухого стану і подрібнювали [8]. У подальшій роботі використовували фракцію ≤ 100 мкм.

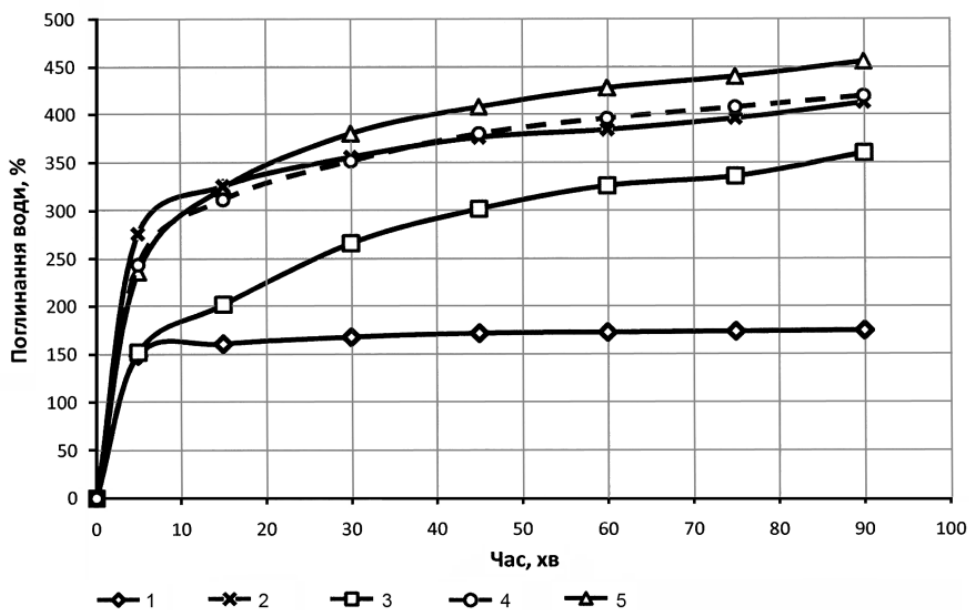


Рис. 1. Поглинання води бентонітами і ГПК: 1 – бентоніт, 2 – бентоніт +0,5 % катіонного ПАА, 3 – бентоніт активований, 4 – бентоніт +0,5 % неіоногенного ПАА, 5 – бентоніт +0,5 % аніонного ПАА

Дослідження процесу поглинання вологи зразками сорбентів проводили за методом "Enslin", що застосовують для оцінки водопоглинання бентонітів під час виробництва залізородних окатишів. Для цього ми застосовували пристрій, який складається з фільтра "Шота", з'єданого еластичною трубкою з піпеткою ємністю 10 мл і ціною поділок 0,1 мл. Піпетку розташовували на одному рівні з керамічною поверхнею фільтра "Шота". Перед початком вимірювань пристрій заповнювали дистильованою водою. На керамічну поверхню фільтра поміщали фільтрувальний папір відповідного розміру. Після повного поглинання вологи фільтром визначали об'єм води у піпетці – V_1 . На поверхню паперового фільтра поміщали наважку сорбенту (0,5 г), висушеного до постійної маси за $T = 105 \pm 1$ °С. Для зменшення випаровування вологи сорбентом верхню частину фільтра "Шота" накривали чашкою Петрі.

Через певний проміжок часу визначали об'єм поглиненої води – V_2 . Вологоємність W визначали за формулою:

$$W = \frac{V_1 - V_2}{m},$$

де W – вологоємність, %; V_1 – початковий об'єм води у піпетці, мл; V_2 – об'єм води через певний проміжок часу, мл; m – наважка сорбенту, г.

Здатність сорбентів утримувати воду досліджували наступним способом: наважку зразка поміщали у бюкс, у який додавали дистильовану воду в співвідношенні тверда фаза – рідина 1 : 5. Зразок залишали на 24 год для рівномірного розподілу вологи у ньому. Здатність сорбенту утримувати воду оцінювали за втратою вологи під час висушування зразка за певної температури протягом певного проміжку часу.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 показана залежність водопоглинання властивості ПАА

Властивості ПАА	Марка ПАА		
	A63023	K83912	H70010
Ступінь гідролізу, %	30	39	—
Молекулярна маса	$23 \cdot 10^6$	$12 \cdot 10^6$	$10 \cdot 10^6$

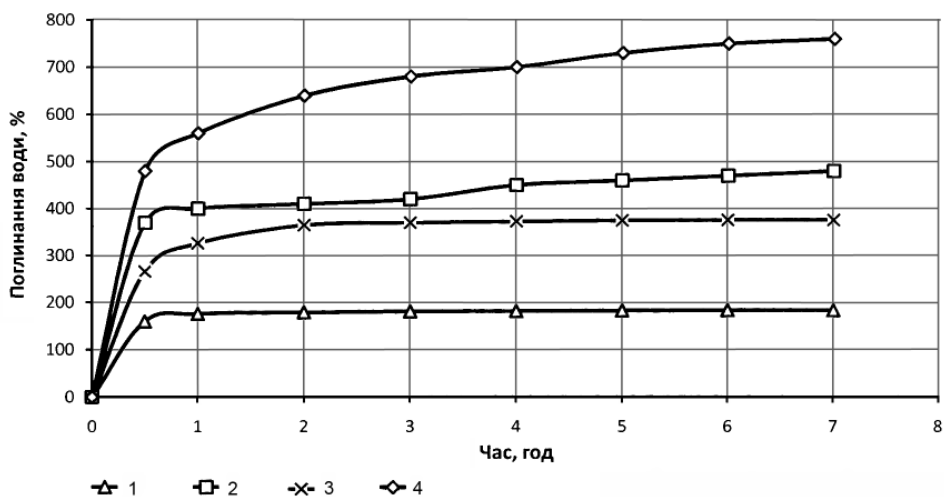


Рис. 2. Поглинання води бентонітами і ГПК з неіоногенним ПАА: 1 — бентоніт, 2 — бентоніт + 0,5 % неіоногенного ПАА, 3 — бентоніт активований, 4 — бентоніт + 5 % неіоногенного ПАА

сорбенту від часу його контакту з водою. Як видно із наведених даних, основна маса води поглинається сорбентами протягом 15–30 хв від початку досліду. Природний бентоніт (Са-форма) основну частину вологи вбирає менше ніж за 15 хв (особливо різкий підйом на графіку спостерігається за перші 5 хв), а далі йде тільки незначне збільшення водопоглинання. Бентоніт, активований карбонатом натрію, продовжує повільно вбирати воду. Заміна обмінного катіону Ca^{2+} на Na^+ призводить до значного уповільнення вбирання вологи глиною [4, 9]. Водночас, максимальне водопоглинання Na-активованим бентонітом за час проведення досліду значно більше (350 %), ніж у природного бентоніту (180 %).

Відомо, що у ході адсорбції парів води лужноземельним бентонітом у міжшаровому просторі розташовуються два шари молекул води [2, 7]. Швидке формування двох шарів адсорбованої води у міжшаровому просторі Са-монтморилоніту пов'язано з прагненням до октаедричного розташування молекул води навколо обмінних катіонів. Внаслідок заміни Ca^{2+} на Na^+ навколо іона натрію формуються октаедри молекул води. Але енергія іонів Na^+ недостатня для збільшення міжшарового простору кристалітів і формування навколо них об'ємної гідратної оболонки [7]. Оскільки іон Na^+ однозарядний, зв'язок між сусідніми шарами у кристаліті значно послаблений. Під час контакту глини з водою відбувається процес самодиспергування (пептизації), що суттєво змінює кількісний і якісний склад пор у коагуляційній системі глина — вода. Збільшення кількості мікропор призводить, з одного боку, до значного уповільнення поглинання вологи глиною, а з другого, до збільшення загальної кількості води, яка утримується у системі глина — вода. Ми вважаємо, що основна кількість поглиненої води у Na-активованому бентоніті міститься не у міжшаровому просторі кристалів монтморилоніту, а в інтерміцелярному середовищі, що виникає в процесі диспергування частинок монтморилоніту.

Заміна обмінного катіону Ca^{2+} на Na^+ суттєво змінює пористість водонасиченої глини за рахунок зміни як кількості, так і розміру макро- і мікропор, що відповідним чином відбивається на водопоглинанні бентоніту після його активації карбонатом натрію.

Досліди показали (рис. 1), що введення ПАА до активованого бентоніту суттєво змінює гідросорбційні властивості глини. Незалежно від виду ПАА, якщо його кількість не перевищує 0,5 %, динаміка поглинання води композитами майже ідентична. Основна маса вологи (75 %) вбирається ГПК протягом перших 30 хв,

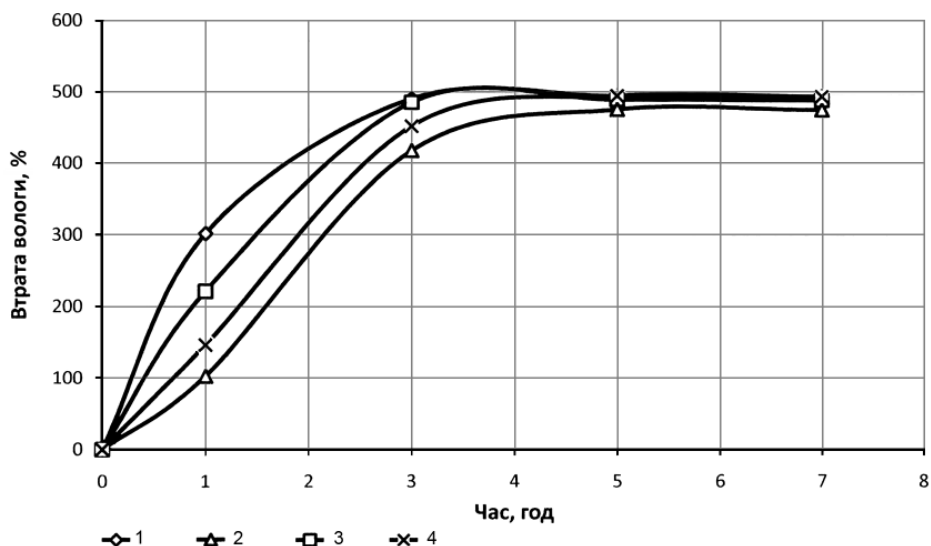


Рис. 3. Втрата води бентонітами і ГПК з неіоногенними ПАА за $T=105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Умовні позначення, як на рис. 2

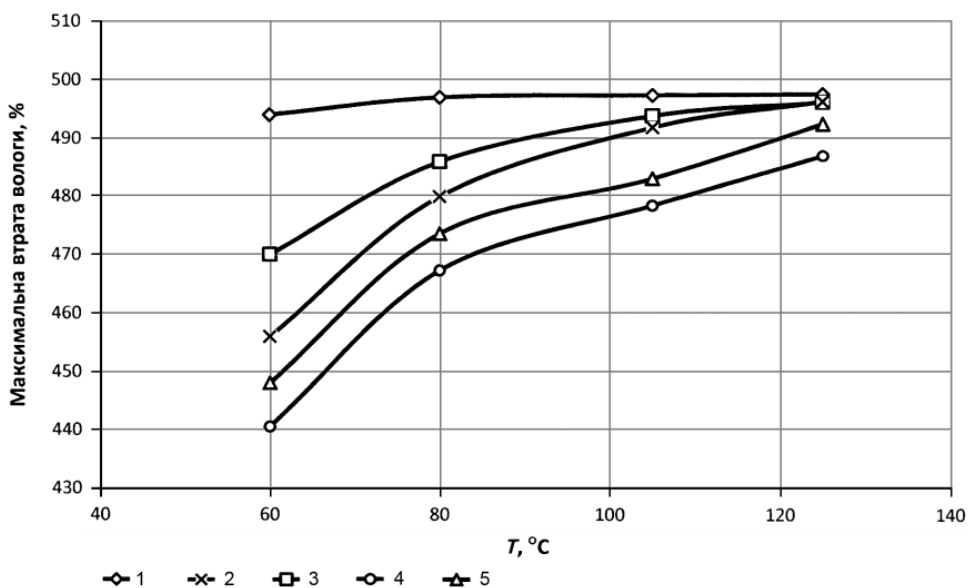


Рис. 4. Залежність максимальної втрати води від температури. Умовні позначення, як на рис. 1

а далі поглинання сповільнюється. Високу швидкість поглинання води ГПК на першому етапі гідратації, у порівнянні з Na-активованою глиною, ми пов'язуємо зі збільшенням пористості ГПК внаслідок зміни гідрофільно-гідрофобного балансу зовнішньої поверхні бентонітових частинок. Ймовірно, що адсорбція ПАА глиною дещо уніфікує її зовнішню поверхню, що і впливає на динаміку поглинання води ГПК.

На рис. 2 наведено криві поглинання води бентонітами та ГПК з вмістом в них 0,5 і 5% неіоногенного ПАА відповідно. З нього видно, що збільшення концентрації ПАА у ГПК до 5% призводить до зростання вологостійкості майже на 50% у порівнянні з композитом, в якому вміст полімеру складає 0,5%.

Важливою властивістю ГПК є здатність утримувати вологу під час висушування. Нами вивчено динаміку втрати води бентонітами і ГПК за значень температури 60–125 °C. На рис. 3 наведено криві втрати води бентонітами і ГПК з вмістом

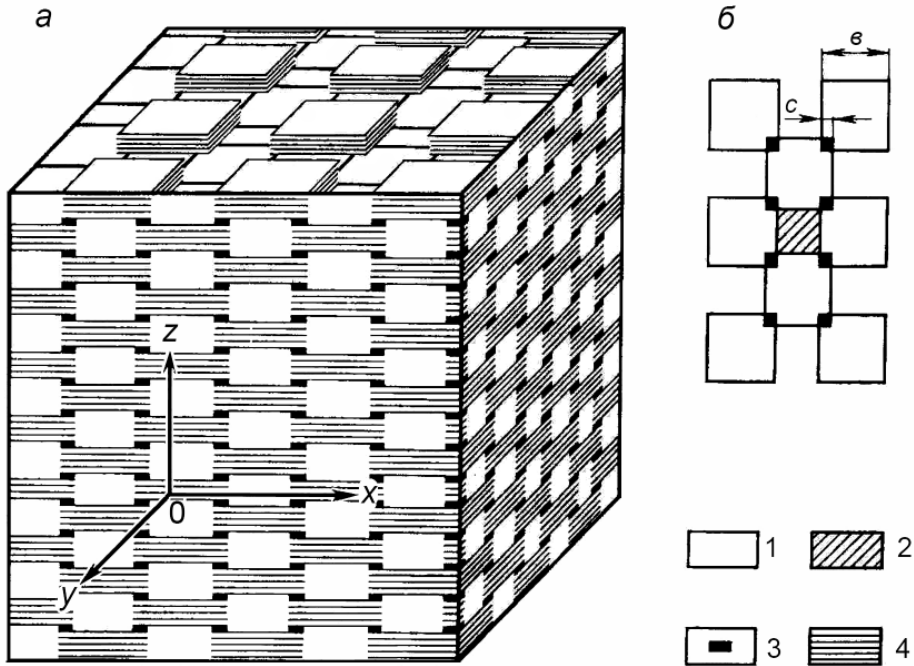


Рис. 5. Фізико-хімічна модель водонасиченої глини [3]: а – загальний вигляд моделі, б – фрагмент моделі (вигляд зверху, пл. xoy); 1 – наскрізні макропори в пл. $\parallel xoy$, 2 – ненаскрізні макропори в пл. $\perp xoy$, 3 – мікропора, 4 – мікроагрегати глинистих частинок

неіоногенного ПАА, відповідно, 0,5 і 5 % за $T = 105^\circ\text{C}$.

Як і очікувалось, природний бентоніт найгірше утримує вологу. Активація його іонами Na^+ сповільнює втрату води під час висушування, що логічно пояснюється наявністю системи мікропор, утворених у процесі пептизації. Введення в активований бентоніт полімеру сповільнює видалення води із ГПК, причому цей процес найбільш активний, якщо вміст ПАА у композиті становить 0,5 %. Підвищення вмісту полімеру до 5 % посилює водовіддачу. Порівнюючи отримані дані з результатами, наведеними на рис. 2, ми припускаємо, що у сорбентах з вмістом ПАА 5 % кількість макропор у ГПК більша, ніж у аналогічних композитах з вмістом полімеру 0,5 %, що і позначається на їхній здатності утримувати вологу.

Вплив ПАА на гідросорбційні властивості ГПК видно з рис. 4, на якому наведено динаміку втрати води у процесі висушування в діапазоні значень температури 60–125 °С. Наведені дані показують, що природа полімеру впливає на здатність ГПК утримувати вологу. Найкращу здатність до утримання води мають ГПК, до складу яких входить неіоногенний ПАА. Отримані дані щодо гідросорбційних властивостей глин можна пояснити за допомогою фізико-хімічної моделі водонасичених глин (рис. 5) [3].

Згідно з міркуванням авторів [3], всю воду, яка знаходиться у водонасиченій глині, можна розділити на дві категорії: воду мікропор, у яких проявляється розклинювальний тиск, і воду макропор. Між цими видами вологи є принципова відмінність. Відповідно до [5], розклинювальний тиск у мікропорах виникає внаслідок того, що хімічний потенціал рідини у міжфазному шарі відрізняється від хімічного потенціалу рідини в об'ємі, тобто:

$$P_{\text{розкл}} = \frac{(\mu_0 - \mu)}{V_m},$$

де $P_{\text{розкл}}$ – розклинювальний тиск, μ_0 – хімічний потенціал рідини у шарі, μ – хімічний потенціал рідини в об'ємі, V_m – молярний об'єм.

Зміна хімічного потенціалу поверхні внаслідок адсорбції на ній водорозчинних

полімерів суттєво змінює $P_{\text{розкл}}$. Додавання ПАА до глини змінює гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні і призводить до перерозподілу мікро- і макропор у системі. Останнє твердження вимагає додаткових досліджень.

Таким чином, гідросорбційні властивості глини можна регулювати шляхом введення у них модифікаторів з певними фізико-хімічними властивостями, які змінюють як кількісний, так і якісний склад пор у коагуляційній системі глини — вода.

Висновки. Введення у бентоніт водорозчинних ПАА змінює його гідросорбційні властивості. За вмісту полімеру до 0,5 % природа ПАА майже не впливає на динаміку поглинання вологи, проте наявність полімеру у глині, навіть у незначній кількості, суттєво збільшує її вологоємність. Підвищення вмісту полімеру до 5 % підсилює водопоглинання і одночасно зменшує утримання вологи у композиті. Показано, що зміною виду і кількості модифікатора можна регулювати гідросорбційні властивості глини.

1. *Задвернюк Г. П., Федоренко Ю. Г., Злобенко Б. П., Коромисличенко Т. І.* Глінополімерні композити як нові компоненти бар'єрних матеріалів // Зб. наук. статей III міжнар. конф. "Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення" (10–14 верес., Харків – Алушта). — 2007. — Т. 1. — С. 212–216.
2. *Кульчицкий Л. И.* Природа гидратации глинистых минералов и гидрофильность глинистых пород // Связанная вода в дисперсных системах. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. — Вып. 2. — С. 114–140.
3. *Кульчицкий Л. И., Усъяров О. Г.* Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. — М.: Недра, 1981. — 178 с.
4. *Мануцаров А. С., Черноморченко Н. И., Карпачевский Л. О., Зубкова Т. А.* Влияние обменных катионов на гидросорбционные свойства минералов // Почвоведение. — 2004. — № 9. — С. 1126–1133.
5. *Нертин С. В., Чудновский А. Ф.* Физика почвы. — М.: Наука, 1967. — 588 с.
6. *Роде А. А.* Основы учения о почвенной влаге. — Л.; М.: Гидрометеиздат, 1965. — 664 с.
7. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 352 с.
8. *Федоренко Ю. Г., Задвернюк Г. П., Злобенко Б. П., Коромисличенко Т. И.* Сорбция ^{137}Cs глінополімерними композитами, созданными на основе бентонита и анионных полиакриламидов // Зб. наук. пр. ІГНС НАН та МНС України. — 2007. — № 14. — С. 115–125.
9. *Харитонова Г. В., Мануцаров А. С., Черноморченко Н. И., Земленухин В. Н.* Влияние обменных катионов Na^+ , Mg^{2+} на поверхностные свойства глинистых минералов // Почвоведение. — 2002. — № 1. — С. 87–92.

Ін-т геохімії навколиш. середовища
НАН та МНС України, Київ

Надійшла 13.03.2008

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены гидросорбционные свойства бентонитовых глин, модифицированных полиакриламидами (глинополимерных композитов). Показано, что введение в активированный бентонит водорастворимых полиакриламидов увеличивает его водопоглотительную способность.

SUMMARY. Water-sorption properties of polyacrylamide-modified bentonites (clay-polymer composites) are considered in the paper. It is shown that addition of water-soluble polyacrylamides to activated bentonite increases its water-sorption capacity.