

УДК 541.183.03:544.58

**Л. Н. Москальчук**, кандидат сельскохозяйственных наук,  
заведующий лабораторией (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);  
**А. А. Баклай**, старший научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);  
**Т. Г. Леонтьева**, научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);  
**Е. В. Гаркуша**, младший научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси)

### ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Разработан способ получения органоминеральных сорбентов на основе местного природного сырья и промышленных отходов, значительные запасы которых имеются в Беларуси. Изучены их физико-химические и сорбционные свойства. Показано, что для получения органоминеральных сорбентов с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами предпочтительно использовать материалы при следующем соотношении: 70–75 мас. % сапропеля кремнеземистого, 20 мас. % гидролизованного лигнина нейтрализованного и 5–10 мас. % глинисто-солевого шлама.

Method of making of organomineral amendments on the basis of natural raw materials (sapropel) and industrial wastes (clay-salt slimes, hydrolyzed lignin), which are available in significant quantity in Belarus, are developed. Physico-chemical and sorption properties are studied. For production of amendments with optimum physico-chemical and sorption properties it is rather to use given materials in the following rations was demonstrated: 70–75 mas. % of silica sapropel, 20 mas. % of hydrolyzed lignin and 5–10 mas. % clay-salt slimes.

**Введение.** В настоящее время для улучшения радиэкологической ситуации в Беларуси и ряде стран бывшего СССР, создавшейся в результате аварии на ЧАЭС, весьма актуальной задачей является разработка простой технологии получения больших количеств дешевых и эффективных сорбирующих материалов, производство которых возможно на основе местных сырьевых ресурсов. Особую важность данная проблема приобрела для Беларуси, Украины и России в связи с необходимостью проведения мероприятий по реабилитации загрязненных радионуклидами почв. В результате аварии на ЧАЭС значительные площади Гомельской, Брестской и Могилевской областей Беларуси, представленные в основном дерново-подзолистыми песчаными и супесчаными почвами, оказались загрязненными радионуклидами, в основном  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

Процессы и реакции, происходящие в почвенно-поглощающем комплексе и имеющие в своей основе физико-химическую природу, во многом определяют подвижность радионуклидов и их потенциальную доступность для растений. В связи с этим процесс поглощения радионуклидов растениями можно разделить на две стадии:

1) распределение радионуклидов между твердой и жидкой (почвенным раствором) фазами почвы;

2) поглощение радионуклидов корнями растений из почвенного раствора.

При этом выделяют соответственно и два уровня регулирования переноса в системе почва – растение: почвенный, количественно характери-

зуемый коэффициентом распределения  $K_d$ , и биологический (или физиологический) уровень, оцениваемый концентрационным фактором.

Анализ литературных данных показал, что к основным факторам, определяющим поведение радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – растение можно отнести обеспеченность почв калием и уровень кислотности (рН) почвенного раствора.

Существенные различия в поведении  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  при попадании их в почву создают определенные трудности для связывания данных радионуклидов различными сорбентами при внесении их в почву. Так сорбция и фиксация  $^{137}\text{Cs}$  лучше происходит на минеральной составляющей почвы (вторичных глинистых минералах). В то время как радионуклид  $^{90}\text{Sr}$  лучше сорбируется на органической составляющей почвы, а фиксируется на ее минеральной части. Также поступление радионуклидов в растения имеет высокую корреляцию с долей радионуклида, которую он занимает в корневом обменном комплексе.

В этой связи ряд исследователей указывают на перспективность использования различных природных материалов, а также промышленных отходов, включая отходы переработки древесины, в качестве возможных материалов для проведения реабилитации почв, загрязненных радионуклидами [1–4].

Для получения органоминеральных сорбентов, которые будут одновременно сорбировать и фиксировать как  $^{137}\text{Cs}$ , так и  $^{90}\text{Sr}$  при их внесении в почву, предлагается использовать ме-

стное органоминеральное сырье (сапропели) и промышленные отходы (гидролизный лигнин и глинисто-солевые шламы) [4, 5].

Целью данной работы является исследование и оценка физико-химических и сорбционных свойств органоминеральных сорбентов (ОМС) для реабилитации загрязненных радионуклидами почв.

**Основная часть.** В работе [6] были проведены исследования физико-химических и сорбционных свойств исходного сырья и бинарных смесей, полученных на их основе. В качестве исходных компонентов для получения бинарных смесей, путем их механического смешивания при определенных условиях, были использованы сапропель кремнеземистый (СК, оз. Червоное, Гомельская обл.), нейтрализованный гидролизный лигнин (ГЛН, Речицкий гидролизный завод) и глинисто-солевой шлам (ГСШ, РУП ПО «Беларуськалий») с фракцией зерен меньше 0,63 мм. В результате исследований было установлено, что наиболее перспективной бинарной смесью (БС) для одновременного извлечения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из растворов является бинарная смесь (СК + ГСШ) с содержанием 10–20 мас. % ГСШ. Анализ данных по кинетике сорбции  $^{90}\text{Sr}$  из раствора на бинарной смеси (СК + ГСШ) показал, что процесс сорбции  $^{90}\text{Sr}$  характеризуется тремя областями. Первая область с характерным временем менее 10 ч обусловлена, по-видимому, поверхностной сорбцией. Методом прерывания контакта фаз (БС – раствор) было показано, что при продолжительности контакта БС с раствором менее 10 ч преобладает поверхностная сорбция. Вторая область медленнее первой, ее характерное время составляет порядка нескольких дней, а сорбция связана, по-видимому, с перераспределением  $^{90}\text{Sr}$  на компонентах БС. Третья область сорбции самая медленная и связана, очевидно, с диффузией  $^{90}\text{Sr}$  в объем зерен компонентов, входящих в состав БС. Равновесие в системе БС – раствор устанавливается в течение 15 сут. При этом кинетику сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на бинарной

смеси (СК + ГСШ) нельзя рассматривать как очень медленную, поскольку значения времени полуобмена ( $t_{0,5}$ ) на ней составляет менее 10 ч.

Для повышения сорбционных свойств бинарной смеси (СК + ГСШ) по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  была проведена эквивалентная замена 10–20 мас. % ГЛН, емкость катионного обмена (ЕКО) которого в 1,5 раза выше, чем у СК. В результате такой замены были получены ОМС, состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

## Характеристика состава ОМС

Шифр образца	Компоненты ОМС, мас. %		
	СК	ЛНР	ГСШ
ОМС 1-1	70	20	10
ОМС 1-2	75	20	5
ОМС 1-3	60	20	20
ОМС 1-4	80	10	10
ОМС 2-1	70	20	10
ОМС 2-2	75	20	5
ОМС 2-3	60	20	20
ОМС 2-4	80	10	10

Отличие первого типа ОМС от второго заключается в использовании для их приготовления различных образцов глинисто-солевых шламов (ГСШ-1 или ГСШ-2). Образец ГСШ-1 был отобран непосредственно из шламохранилища РУП ПО «Беларуськалий» и использован для приготовления ОМС 1, а образец ГСШ-2 был использован в качестве компонента ОМС 2 и отобран после получения КС1 из сильвинитовой руды.

Для определения физико-химических свойств ОМС были использованы стандартизированные методики. Сорбционная способность ОМС определялась по методике, представленной в работе [15]. Для оценки физико-химических свойств образцов ОМС были определены такие характеристики, как содержание органического вещества, кислотность водной вытяжки ( $\text{pH}_{\text{водн}}$ ), ЕКО и содержание водорастворимых катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Результаты исследований образцов ОМС представлены в табл. 2.

Таблица 2

## Физико-химические свойства ОМС

Шифр образца	Содержание органического вещества, %	$\text{pH}_{\text{водн}}$	ЕКО, мг-экв./кг	Содержание водорастворимых катионов, мг-экв./л			
				$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$
ОМС 1-1	50,8	6,2	718	26,7	4,4	4,2	16,3
ОМС 1-2	53,1	5,8	754	27,4	4,7	2,3	7,9
ОМС 1-3	46,8	6,4	664	32,4	3,3	8,5	35,1
ОМС 1-4	56,9	6,2	685	30,3	5,1	3,9	15,9
ОМС 2-1	52,0	6,5	708	29,1	5,1	13,9	25,0
ОМС 2-2	54,2	6,3	762	30,0	5,3	7,1	13,8
ОМС 2-3	47,2	6,7	660	34,9	6,3	28,9	47,1
ОМС 2-4	57,0	6,4	692	32,1	5,6	6,9	24,2

Как видно из данных табл. 2, содержание органического вещества в образцах ОМС 1 и ОМС 2 изменяется соответственно в пределах 46,8–56,9% и 47,2–57% и зависит от соотношения органического и минерального материала, входящего в ОМС.

Кислотность образцов ОМС 1 изменяется от слабокислой (5,8) до нейтральной (6,4) реакции среды, для образцов ОМС 2 характерна нейтральная реакция среды (6,3–6,7), что является благоприятным фактором при внесении ОМС в дерново-подзолистую почву, загрязненную радионуклидами, для оптимизации ее физико-химических свойств.

Значение ЕКО между образцами ОМС 1 и ОМС 2 соответствующего состава отличаются незначительно, но при этом наблюдается увеличение значения ЕКО с уменьшением в их составе содержания ГСШ и увеличением содержания СК при постоянном содержании ГЛН.

По содержанию водорастворимых катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  образцы ОМС двух типов отличаются между собой незначительно. Содержание водорастворимых катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  значительно выше в ОМС 2 по сравнению с ОМС 1, что связано с использованием в составе ОМС 2 ГСШ-2, в котором наблюдается преобладание данных элементов по сравнению с ГСШ-1.

При проведении исследований сорбционной способности образцов ОМС по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в качестве количественных показателей сорбции использовали следующие:

- доля обменных форм  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  ( $\alpha_{\text{обм}}$ ), содержащихся в ОМС;
- значение ЕКО;
- обменный потенциал связывания  $^{137}\text{Cs}$   $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$ .

Выбор данных показателей обусловлен тем, что именно от соотношения данных величин зависит переход  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения.

Количественные показатели селективной сорбции  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  образцами ОМС представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Показатели селективной сорбции  $^{90}\text{Sr}$  ОМС

Шифр образца	ЕКО, мг-экв./кг	$K_d(^{90}\text{Sr})$ , л/кг	$\alpha_{\text{обм}}$ , %	$\alpha_{\text{обм}}/\text{ЕКО} \cdot 10^{-4}$ , кг/мг-экв.
ОМС 1-1	718	76,3	38,9	5,4
ОМС 1-2	754	65,0	44,5	5,9
ОМС 1-3	664	49,9	34,3	5,2
ОМС 1-4	685	64,1	38,2	5,6
ОМС 2-1	708	64,8	39,1	5,5
ОМС 2-2	762	75,1	43,2	5,7
ОМС 2-3	660	50,2	35,1	5,3
ОМС 2-4	692	63,2	37,9	5,5
СК + ГСШ = 90 + 10	640	27,5	38,9	6,08
СК + ГСШ = 80 + 20	575	18,6	30,6	5,32

Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что при эквивалентной замене в бинарной смеси 10–20 мас. % СК на 10–20 мас. % ГЛН приводит к изменению таких величин, как ЕКО и отношения  $\alpha_{\text{обм}}/\text{ЕКО}$ . Так при переходе от бинарной смеси (СК + ГСШ), содержащей в своем составе 90 мас. % СК и 10 мас. % ГСШ-2, к ОМС 2-1 (соотношение компонентов СК : ЛНР : ГСШ-2 = 70 : 20 : 10 мас. %) величина ЕКО возрастает, а отношение  $\alpha_{\text{обм}}/\text{ЕКО}$  уменьшается на 10%.

Эквивалентная замена 20 мас. % СК на 20 мас. % ГЛН в бинарной смеси (СК + ГСШ = 80 + 20) вызывает увеличение значения ЕКО на 15%, а отношение  $\alpha_{\text{обм}}/\text{ЕКО}$  при такой замене не претерпевает изменений. В свою очередь коэффициент распределения ( $K_d$ )  $^{90}\text{Sr}$  последовательно уменьшается с ростом содержания ГСШ в образцах ОМС обоих типов.

Таблица 4

Показатели селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  ОМС

Шифр образца	$\text{RIP}(\text{K})$ , мг-экв./кг	$\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$ , мг-экв./кг	$\alpha_{\text{обм}}$ , %	$\alpha_{\text{обм}}/\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}} \cdot 10^{-4}$ , кг/мг-экв.
ОМС 1-1	1570	502	32,0	6,4
ОМС 1-2	880	377	42,8	11,4
ОМС 1-3	2850	656	23,0	3,5
ОМС 1-4	1570	408	26,0	6,4
ОМС 2-1	665	179	26,9	15,0
ОМС 2-2	642	173	28,1	15,6
ОМС 2-3	1500	364	24,1	6,6
ОМС 2-4	668	182	27,2	14,9
СК + ГСШ = 90 + 10	1017	233	22,3	9,6
СК + ГСШ = 80 + 20	1325	253	19,1	7,5

Как видно из приведенных в табл. 4 данных, наличие в ОМС глинисто-солевого шлама оказывает значительное влияние на их способность сорбировать и фиксировать  $^{137}\text{Cs}$ . Наибольшее значение  $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  характерно для ОМС обоих типов с наиболее высоким содержанием ГСШ, а наименьшее – с минимальным содержанием ГСШ.

Сравнительный анализ потенциалов связывания  $^{137}\text{Cs}$  для ОМС 1 и ОМС 2 (табл. 4) показывает, что для получения органоминерального сорбента, обладающего повышенной селективностью к извлечению ионов цезия из растворов, предпочтительно использовать в качестве компонента ОМС образец ГСШ-1.

Результаты приведенных исследований показывают, что эквивалентная замена в бинарной смеси (СК + ГСШ) сапропеля кремнеземистого на ЛНР ухудшает такие сорбционные параметры, как обменный потенциал связывания  $^{137}\text{Cs}$  и отношение  $\alpha_{\text{обм}}/\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$ . Так эквивалентная замена СК в бинарной смеси (СК + ГСШ) с содержанием 10 мас. % ГСШ-2 на ГЛН в количестве 20 мас. % уменьшает ее обменный потенциал связывания на 23,2% и увеличивает отношение  $\alpha_{\text{обм}}/\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  на 56,3%, а в бинарной смеси (СК + ГСШ) с содержанием 20 мас. % ГСШ-2 такая эквивалентная замена вызывает снижение обменного потенциала связывания  $^{137}\text{Cs}$  на 5,9% и увеличение отношения  $\alpha_{\text{обм}}/\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  на 34,7%.

Сравнительный анализ результатов исследований (табл. 3 и 4) показывает, что для получения ОМС с оптимальными сорбционными свойствами для одновременного извлечения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из растворов использование ГСШ свыше 10 мас. % нецелесообразно, поскольку его увеличение приводит к снижению сорбционных свойств ОМС по отношению к  $^{90}\text{Sr}$ . Другим сдерживающим фактором для увеличения количества ГСШ в ОМС является значительное содержание водорастворимого хлористого натрия, которое может создать неблагоприятные условия для роста и развития растений.

**Заключение.** Систематические исследования физико-химических и сорбционных свойств образцов сапропелей и отходов промышленного производства позволили определить перспективные образцы материалов для получения на их основе ОМС. К ним относятся: сапропель кремнеземистый (оз. Червоное, Гомельская обл.), гидролизный лигнин нейтрализованный (Речицкий гидролизный завод) и глинисто-солевой шлам (РУП ПО «Беларуськалий»).

В результате исследований сорбционных свойств ОМС, изготовленных на основе вышеуказанных видов сырья, установлено, что изме-

нение содержания ГСШ в ОМС от 5 до 20 мас. % при неизменном содержании ГЛН приводит к увеличению обменного потенциала связывания  $^{137}\text{Cs}$   $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  примерно в 1,9 раза и снижению коэффициента распределения  $K_d$   $^{90}\text{Sr}$  в 1,5 раза.

Для получения ОМС с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами необходимо использовать материалы при следующем их соотношении: 70–75 мас. % сапропеля кремнеземистого, 20 мас. % гидролизного лигнина нейтрализованного и 5–10 мас. % глинисто-солевого шлама. В составе ОМС целесообразно использовать образец ГСШ-1, а не образец ГСШ-2, поскольку обменный потенциал связывания  $^{137}\text{Cs}$  для образца ГСШ-1 в 2,4 раза выше, чем для образца ГСШ-2, а содержание водорастворимого натрия в 2 раза ниже.

Таким образом результаты проведенных исследований образцов разработанных сорбентов позволяют сделать заключение об оптимальном соотношении компонентов в их составе и перспективности применения ОМС для проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв.

## Литература

1. Рекомендации по ведению агропромышленного производства в условиях радиоактивного загрязнения земель Республики Беларусь / под ред. И. М. Богдевича [и др.] // РНИУП «Институт радиологии». – Минск, 2003. – 72 с.
2. Valcke, E. The use of sapropels as amendments in radiocaesium and radiostrotrium contaminated soils / E. Valcke, A. Cremers, L. Moskaltchuk // Applied Geochemistry. – 1998. – Vol. 13, No. 2. – P. 155–163.
3. Получение и сорбционные свойства окисленных древесных углей / Б. Г. Ершов [и др.] // Радиохимия. – 2001. – Т. 43, № 6. – С. 566–568.
4. Москальчук, Л. Н. Применение природных органических и минеральных веществ и промышленных отходов для реабилитации радиационно загрязненных почв Беларуси / Л. Н. Москальчук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 278–282.
5. Москальчук, Л. Н. Сорбционные свойства основных типов почв, природного сырья и промышленных отходов / Л. Н. Москальчук. – Минск: Белорус. наука, 2008. – 231 с.
6. Москальчук, Л. Н. Разработка составов мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси / Л. Н. Москальчук, А. А. Баклай, Т. Г. Леонтьева // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVI. – С. 146–151.

Поступила 28.02.2011