

УДК 544.726; 621.039.735

Т.Г. Леонтьева, ст. науч. сотр.; Л.Н. Москальчук, гл. науч. сотр.
(ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси, г. Минск)

СОРБЕНТЫ РАДИОЦЕЗИЯ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ ОАО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ»

ОАО «Беларуськалий» является одним из крупнейших в мире и на территории СНГ производителем и поставщиком калийных удобрений. В процессе переработки сильвинитовой руды, которая представляет собой смесь хлоридов калия и натрия и нерастворимого осадка, образуются промышленные отходы. Одними из основных отходов процесса производства хлорида калия являются галитовые и глинисто-солевые шламы.

Глинисто-солевые шламы (ГСШ) представляют собой 69–82% суспензию нерастворимого осадка в рассолах, имеющих минерализацию 200 г/л. Нерастворимая часть шлама представлена алюмосиликатами, карбонатами и сульфатами. Из карбонатов преобладает доломит, сульфаты кальция, которые представлены ангидритом, алюмосиликаты – глинистыми минералами, преимущественно гидрослюдами. Нерастворимая часть шламов преобладает над содержанием растворимых солей калия и натрия: нерастворимый остаток – 65–70%, NaCl – 20–25% и KCl – 13–15%. Жидкая фаза, основную часть которой составляют KCl и NaCl, трудно отделяется от твердой, так как ГСШ тонкодисперсны (содержание фракции размером менее 20 мкм составляет около 70% от общей массы) и удерживают влагу капиллярными силами [1].

В настоящее время ГСШ не подвергаются переработке, а накапливаются в шламохранилищах ОАО «Беларуськалий», представляющих собой специальные гидротехнические сооружения. По данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь на 01.01.2016 на ОАО «Беларуськалий» накоплено 1043,2 млн т отходов. На территории Солигорского района хранится свыше 110,5 млн т ГСШ и 932,7 млн т галитовых отходов. За 2015 год в шламохранилища поступило около 3,15 млн. т ГСШ [2].

Солеотвалы и шламохранилища существенно влияют на состояние окружающей среды, химический состав поверхностных, подземных вод и сельскохозяйственных почв в пределах зоны их влияния [3]. Шламохранилища занимают площади свыше 1100 га земель, требуют создания солезачитных экранов для предотвращения загрязнения окружающей среды (проникновения рассолов в подземные воды и засоления почв).

В настоящее время ни один из методов утилизации ГСШ не реализован в промышленном масштабе. Одним из основных препятствий яв-

ляется повышенная влажность ГСШ – 70–80%, мелкодисперсность и высокая вязкость. Основной проблемой при его реализации является обезвоживание. Для этих целей могут использоваться процессы вакуум-фильтрации, центрифугирования. Содержание влаги после центрифугирования снижается до 10–12%.

ГСШ обладают рядом важных специфических свойств: высокая дисперсность частиц, способность к набуханию и ионному обмену, значительная гидрофильность. Высокая дисперсность ГСШ обуславливает их высокую удельную поверхность (40–45 м²/г), а высокая степень дефектности кристаллической структуры – высокую сорбционную способность (9 мг-экв/100г) [1]. Благодаря указанным свойствам ГСШ могут являться хорошими сорбентами радионуклидов и при соответствующей переработке использоваться для очистки жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности, а также загрязненных радионуклидами водных сред и экосистем. Так как основными минералами, входящими в состав ГСШ являются монтмориллонит, иллит, калиевый полевой шпат и кварц, то ГСШ могут служить исходным минеральным сырьем для получения алюмосиликатных сорбентов радионуклидов [4].

С целью оценки эффективности использования ГСШ в качестве сорбентов для очистки загрязненных радионуклидами водных растворов проведены исследования селективных сорбционных свойств образцов ГСШ по отношению к радиоцезию в статических условиях по методу J. Wauters [5]. В качестве объектов исследования использовались 3 образца ГСШ, отобранные из шламохранилищ 1, 2 и 3 рудоуправлений (РУ) ОАО «Беларуськалий». Образцы ГСШ подвергались промывке дистиллированной водой от водорастворимых солей, а также модификации путем обработки соляной кислотой [4]. Характеристика образцов ГСШ представлена в таблице 1. Многократная обработка исходных образцов ГСШ водой позволила значительно снизить содержание водорастворимых солей, а обработка кислотой – разрушить кальцит и доломит и соответственно повысить содержание сорбционно-активной составляющей.

Таблица 1 – Характеристика образцов ГСШ

Шифр образца	Характеристика	pH _в	Содержание водорастворимых солей, г/л
ГСШ-1-в	Отмыт от водорастворимых солей NaCl+KCl	7,3	0,51
ГСШ-2-в		7,8	0,22
ГСШ-3-в		7,6	0,34
ГСШ-1-м	Модифицированный, размер фракции <45 мкм	5,6	0,57
ГСШ-2-м		4,1	0,25
ГСШ-3-м		4,6	0,25

В результате сорбционных экспериментов получены следующие данные: степень сорбции ^{137}Cs (F_s), коэффициент распределения ^{137}Cs (K_d), потенциал связывания ^{137}Cs (RIP(K)) и распределение форм ^{137}Cs в твердой фазе образцов ГСШ (водорастворимая α_v , обменная $\alpha_{\text{обм}}$, фиксированная $\alpha_{\text{ф}}$), которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сорбционно-селективные характеристики образцов ГСШ по отношению к ^{137}Cs

Шифр образца	F_s , %	K_d , л/кг	RIP(K), ммоль/кг	Содержание форм ^{137}Cs , %		
				α_v	$\alpha_{\text{обм}}$	$\alpha_{\text{ф}}$
ГСШ-1в	99,2	$1,27 \cdot 10^4$	6364,0	1,2	11,4	87,5
ГСШ-2в	98,5	$0,66 \cdot 10^4$	3313,4	2,1	13,4	84,6
ГСШ-3в	99,1	$1,1 \cdot 10^4$	5491,4	1,2	10,9	87,8
ГСШ-1м	99,2	$1,22 \cdot 10^4$	6098,9	1,6	13,0	85,4
ГСШ-2м	99,0	$1,0 \cdot 10^4$	4988,0	1,6	13,9	84,5
ГСШ-3м	99,3	$1,34 \cdot 10^4$	6724,4	2,0	16,1	82,0

Установлено, что F_s ^{137}Cs как отмытыми от водорастворимых солей, так и модифицированными образцами ГСШ достигает 98,5–99,3% после 24 ч контакта с радиоактивным раствором. Среди характеристик селективной сорбции ^{137}Cs наибольшую практическую значимость имеет потенциал связывания радиоцезия (Radiocaesium Interception Potential, RIP(K)), характеризующий способность материала селективно сорбировать ^{137}Cs . Согласно полученным данным наибольшим значением RIP(K) и соответственно K_d обладают образцы ГСШ-1в, ГСШ-1м и ГСШ-3м. Модификация образца ГСШ 1 РУ практически не оказывает влияния на повышение его селективных сорбционных свойств по отношению к ^{137}Cs . Для образца ГСШ 3 РУ модификация приводит к повышению селективности по отношению к ^{137}Cs в 1,2 раза, при этом наблюдается максимальное значение RIP(K) равное 6724,4 ммоль/кг. Для образца ГСШ 2 РУ модификация также приводит к повышению сорбции ^{137}Cs в 1,5 раза, что может быть связано с увеличением содержания сорбционно-активных минералов в составе модифицированных образцов ГСШ. Полученное значение RIP(K), используемое для сравнения способности различных материалов сорбировать ^{137}Cs , для образца ГСШ-3м более чем в 2 раза превышает значение RIP(K) для иллита и клиноптилолита [5].

Содержание водорастворимых форм в образцах ГСШ незначительно и составляет порядка 1,2–2,1%. Модификация не оказывает значительного влияния и на содержание обменных форм ^{137}Cs . Содержание фиксированных форм для образцов ГСШ, отмытых от водорастворимых

солей, в среднем составляет 86,6%, а для модифицированных – 84%, т. е. модификация существенным образом не влияет на степень фиксации радиоцезия образцами ГСШ.

Полученные результаты исследований свидетельствуют, что благодаря наличию алюмосиликатов (иллит, монтмориллонит), высокой дисперсности и развитой пористой структуре образцы ГСШ обладают хорошими сорбционными свойствами по отношению к радиоцезию. Объем накопившихся в Республике Беларусь ГСШ позволяет рассматривать их как возможный источник дешевого сырья для получения сорбентов радионуклидов. При этом основными операциями для получения алюмосиликатных сорбентов являются водно-кислотная обработка и обезвоживание.

ЛИТЕРАТУРА

1 Можейко, Ф. Ф. Исследование химико-минералогического состава нерастворимого в воде остатка калийной руды 4-го шахтного поля Старобинского месторождения / Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, А. И. Войтенко // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2004 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2004. – С. 164–167.

2 Наличие, образование и движение многотоннажных и характерных видов отходов производства в 2015 г. Официальная статистическая информация // Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://minpriroda.gov.by/ru/othodu/>.

3 Проблемы освоения крупнейших калийных месторождений мира / Е.Н. Батулин [и др.] // Современные проблемы науки и образования [Электронный ресурс]. – 2012. – № 6. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/106-7513>.

4 Леонтьева, Т.Г. Перспективы использования глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» для очистки водных сред и экосистем от радиоцезия / Т.Г. Леонтьева, Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай // Труды БГТУ. – 2016. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 74–80.

5 Влияние концентрации ионов калия и аммония на селективную сорбцию ^{137}Cs иллитом и клиноптилолитом / В.Е. Попов [и др.] // Радиохимия. – 2011. – Т. 53, № 1. – С. 86–90.