

УДК 541.183.03:544.58

Л. Н. Москальчук, зав. лаб. (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси);
А. А. Баклай, науч. сотрудник (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси);
Т. Г. Леонтьева, науч. сотрудник (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МЕЛИОРАНТ-СОРБЕНТОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ ПОЧВ БЕЛАРУСИ

В работе представлены результаты исследований сорбционных свойств по отношению к ^{90}Sr природного органоминерального сырья (сапропель кремнеземистый) и промышленных отходов (глинисто-солевые шламы, нейтрализованный гидролизный лигнин и фосфогипс), а также бинарных смесей на их основе. Выполненный комплекс исследований агрохимических и сорбционных свойств как исходного сырья, так и бинарных смесей позволил установить, что оптимальным является следующее соотношение компонентов в мелиорант-сорбентах: 70–75% сапропеля кремнеземистого, 20% нейтрализованного гидролизного лигнина, 5–10% глинисто-солевого шлама и 5% фосфогипса. Использование запасов дешевого природного сырья и промышленных отходов в составе мелиорант-сорбентов позволит получить эффективные, относительно недорогие и экологически безопасные сорбенты.

Research results of sorption properties in relation on ^{90}Sr of natural organomineral raw materials (silica sapropel), industrial wastes (clay-salt slimes, hydrolyzed lignin and phosphogypsum), and binary mixes on their basis are presented in work. The executed complex of researches of agrochemical and sorption properties both initial raw materials, and binary mixes has allowed to establish that the following correlation of components in amendments is optimum: 70–75% of silica sapropel, 20% hydrolyzed lignin, 5–10% clay-salt slimes and 5% phosphogypsum. Use of stocks of cheap natural raw materials and industrial wastes will allow to receive effective, inexpensive and ecologically safe amendments.

Введение. Одним из наиболее крупномасштабных экологических последствий аварии на Чернобыльской АЭС является радиоактивное загрязнение значительных площадей сельскохозяйственных почв и территорий Республики Беларусь, России и Украины. Проблемы дальнейшего использования загрязненных радионуклидами почв, возвращение в сельскохозяйственный оборот временно выведенных из землепользования земель, а также получение на данных почвах безопасной сельскохозяйственной продукции являются основными научными и практическими задачами по минимизации дозовых нагрузок радиации на человека и по настоящее время остаются весьма актуальными.

Наиболее важным в решении данной проблемы является применение экологически безопасных методов и способов, направленных на повышение плодородия почв, увеличение емкости поглощения и снижение подвижности радионуклидов за счет закрепления их в почвенно-поглощающем комплексе, и, как результат, уменьшение годовых доз облучения населения [1].

Целью работы является разработка эффективных и экологически безопасных мелиорант-сорбентов на основе природного сырья и отходов промышленных производств для реабилитации и оздоровления почв, загрязненных радионуклидами.

Основная часть. В качестве компонентов мелиорант-сорбентов предлагается использовать природное сырье – сапропели кремнеземистого,

органического или карбонатного типов, в качестве отходов промышленных производств – гидролизный лигнин, глинисто-солевые шламы и фосфогипс.

Выбор оптимальных соотношений компонентов мелиорант-сорбентов и их сочетаний основывается на агрохимических, физико-химических и сорбционных свойствах исходного сырья. С сорбционной точки зрения мелиорант-сорбенты должны хорошо сорбировать и фиксировать как ^{137}Cs , так и ^{90}Sr , а также уменьшать соотношение $^{137}\text{Cs} / \text{K}$ и $^{90}\text{Sr} / \text{Ca}$ в поровом растворе после их внесения в почву. С физико-химической и агрохимической точек зрения мелиорант-сорбенты должны способствовать повышению водопроходной структуры почвы, от которой зависят ее водный, воздушный и биологический режимы, содержать определенное количество основных элементов питания растений, минимум вредных примесей, иметь кислотность не ниже шести [2].

Анализ литературных данных [3–6] по физико-химическим и агрохимическим свойствам сапропелей, гидролизного лигнина, глинисто-солевых шламов и фосфогипса позволяет сделать следующее заключение:

– сапропели характеризуются большой емкостью катионного обмена, большим количеством гуминовых кислот, фосфора, азота, их кислотность составляет 4,5–6,5. Высокое содержание гуминовых кислот и наличие минеральной части в сапропелях определяет их исполь-

зование в качестве основного компонента для получения мелиорант-сорбентов в количестве до 70%;

– гидролизный лигнин характеризуется высокой емкостью катионного обмена, низким содержанием гуминовых кислот, имеет высокий гумусообразующий потенциал, кислотность колеблется от 2,5 до 7,5. Низкое содержание гуминовых кислот и отсутствие глинистых минералов ограничивает его использование в качестве компонента для получения мелиорант-сорбентов до 30%;

– глинисто-солевые шламы содержат большое количество алюмосиликатов, хлористого калия, обладают высокой дисперсностью и большой емкостью катионного обмена. Однако наличие в составе водорастворимого хлористого натрия в количестве до 15% ограничивает их использование в качестве компонента для получения мелиорант-сорбентов до 20%;

– фосфогипс обладает низкой емкостью катионного обмена, является источником серы и кальция, что положительно сказывается на агрохимических свойствах почвы. Использование его в качестве компонента для получения мелиорант-сорбентов не превышает 5%.

Для определения оптимального состава мелиорант-сорбентов проведены исследования агрохимических, физико-химических и сорбционных свойств по отношению к ^{90}Sr исходных материалов: сапропелей кремнеземистого, карбонатного и органического типов, лигнина кислого и нейтрализованного двух производителей, различных видов глинисто-солевых шламов и фосфогипса.

Сорбционная способность исходных материалов определялась по изменению концентрации ^{90}Sr в жидкой фазе суспензии от времени методом ограниченного объема [7] в статических условиях при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Через определенные промежутки времени после центрифугирования при 5000 об/мин отбиралась жидкая фаза, которая затем фильтровалась через фильтр с размером пор 0,2 мкм. В полученных растворах измерялась активность ^{90}Sr с помощью гамма-бета-спектрометра РУС-91М. Активность рабочих растворов для проведения сорбционных экспериментов по ^{90}Sr составляла 100 ± 10 Бк/мл.

Фиксирующая способность исходных материалов определялась по доле обменно-сорбированного ^{90}Sr , извлекаемого из образцов сырья 0,5 М раствором хлористого кальция при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10 для фосфогипса и глинисто-солевых шламов и 1 : 25 для лигнинов и сапропелей. После отбора жидкой фазы суспензии образцы сырья промывались дистиллированной водой в течение 1 ч, центрифугировались, надосадочная жидкость

сливалась. После этого образцы сырья подвергались экстракции 0,5 М CaCl_2 в течение суток, затем центрифугированию. Надосадочная жидкость фильтровалась и в полученных растворах измерялась активность ^{90}Sr .

На основании экспериментальных данных рассчитывали кинетические параметры сорбции ^{90}Sr исходными материалами. Расчет проводился по формулам (1) и (2)

$$F_t = \left(1 - \frac{a_t}{a_0}\right) 100\%, \quad (1)$$

где F_t – степень сорбции ^{90}Sr исходным материалом в момент времени t , %; a_0 и a_t – концентрация ^{90}Sr в растворе, исходная и в момент времени t , Бк/мл.

Время достижения сорбционного равновесия между исходным материалом и раствором определяли по прекращению изменения концентрации ^{90}Sr в растворе. Равновесную степень сорбции (F_c) определяли по формуле (1). Суммарный коэффициент распределения ^{90}Sr между исходным материалом и раствором рассчитывали по формуле (2)

$$K_d^{tot} = \frac{F_c}{1 - F_c} \frac{V}{m}, \quad (2)$$

где F_c – равновесная степень сорбции ^{90}Sr на исходном материале, %; V – объем раствора, л; m – масса исходного материала, кг.

Параметр фиксации ^{90}Sr исходными материалами определяли с использованием диффузионной модели фиксации [8] по формуле

$$W_t = W_\infty + \frac{\delta W_\infty}{\sqrt{t}}, \quad (3)$$

где W_t , W_∞ – доля подвижной формы ^{90}Sr в момент времени t и при равновесии ($t = \infty$) соответственно, %; δ – диффузионный параметр фиксации, сут 0,5 ; t – время, сут.

На основании данных, полученных при изучении свойств различных типов сапропелей, в качестве основы для изготовления мелиорант-сорбентов был выбран кремнеземистый сапропель (оз. Червоное, Гомельская обл.), который является наиболее перспективным с сорбционной точки зрения [9].

Установлено, что время достижения сорбционного равновесия в системе сапропель – раствор не более 15 сут. Величина равновесной степени сорбции ^{90}Sr на сапропеле при влажности 30% составляет 62%, а суммарный коэффициент распределения – 40,8 л/кг. Диффузионный параметр фиксации для сапропеля равен 0,11 сут 0,5 . На рис. 1 представлены результаты

обработки экспериментальных данных по фиксации ^{90}Sr на сапропеле в соответствии с диффузионной моделью.

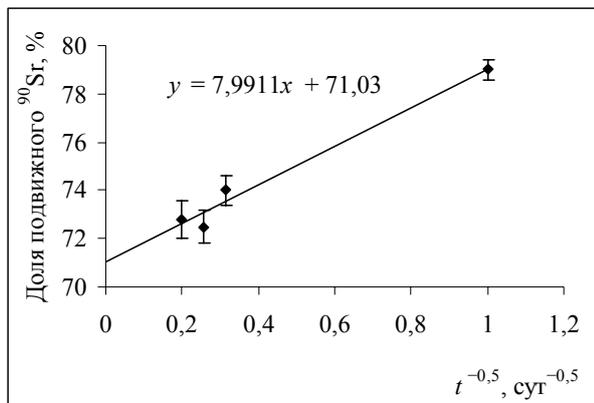


Рис. 1. Диффузионная кинетика фиксации ^{90}Sr на кремнеземистом сапропеле

В качестве дополняющих компонентов были выбраны нейтрализованный гидролизный лигнин (Речицкий гидролизный завод), глинисто-солевой шлам с техпроцесса (РУП ПО «Беларуськалий») и фосфогипс (Гомельский химический завод).

Изучение кинетики сорбции ^{90}Sr образцом нейтрализованного гидролизного лигнина показало, что время достижения сорбционного равновесия в системе твердая фаза – раствор составляет 15 сут. Кинетическая кривая сорбции ^{90}Sr образцом гидролизного лигнина представлены на рис. 2.

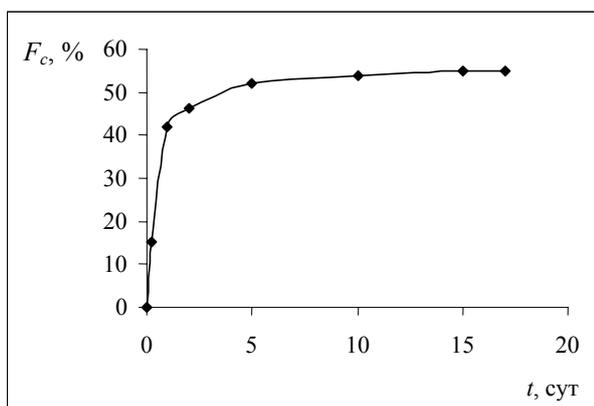


Рис. 2. Кинетика сорбции ^{90}Sr на нейтрализованном гидролизном лигнине

Сорбция ^{90}Sr на нейтрализованном гидролизном лигнине протекает достаточно быстро: в первые двое суток сорбируется до 83% радионуклида ^{90}Sr от его равновесного количества. Степень равновесной сорбции ^{90}Sr образцом нейтрализованного лигнина при влажности 30% составила 55%.

Глинисто-солевые шламы образуются в качестве отхода при переработке сильвинитовых

руд на калийные удобрения. По химическому и минералогическому составу они представлены хлоридами (NaCl и KCl) (20–25%), сульфатами магния и кальция (2–5%) и глинисто-карбонатными минералами (70–80%). Содержание карбонатов в глинисто-солевом шламе варьируется в пределах от 20 до 30%. Фиксация ^{90}Sr на глинисто-солевом шламе происходит, по-видимому, за счет образования труднорастворимых соединений с сульфатами и изоморфного замещения кальция на ^{90}Sr в карбонатах [5].

Исследования по сорбции-десорбции ^{90}Sr , выполненные на образце глинисто-солевого шлама, показали, что время установления сорбционного равновесия в системе глинисто-солевой шлам – раствор составляет 15 сут. Величина равновесной степени сорбции не превышает 31%, а суммарный коэффициент распределения – 4,5 л/кг. Диффузионный параметр фиксации ^{90}Sr для глинисто-солевого шлама равен 0,26 сут $^{0.5}$.

На рис. 3 представлены результаты обработки экспериментальных данных по фиксации ^{90}Sr на глинисто-солевом шламе в соответствии с диффузионной моделью.

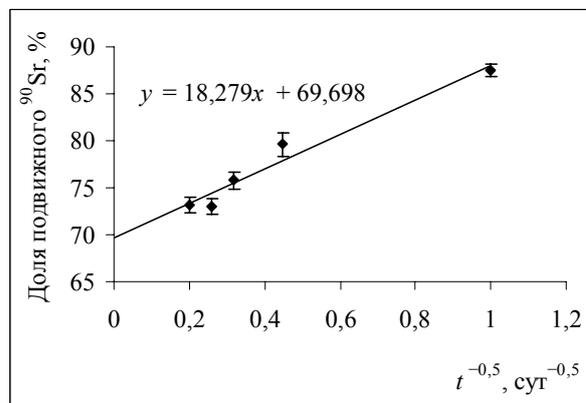


Рис. 3. Диффузионная кинетика фиксации ^{90}Sr на глинисто-солевом шламе

По данным рентгенофазового анализа установлено, что основу фосфогипса составляет $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В экспериментальных исследованиях по сорбции-десорбции ^{90}Sr на образце фосфогипса выявлено, что за быстрой поверхностной сорбцией следует медленная диффузионная стадия сорбции ^{90}Sr , обусловленная плотной структурой фосфогипса. Время установления сорбционного равновесия в системе фосфогипс – раствор наступает в течение 3 ч, а величина равновесной степени сорбции составляет 47%. Суммарный коэффициент распределения равен 8,9 л/кг, диффузионный параметр фиксации ^{90}Sr составляет 0,17 ч $^{0.5}$. Переход ^{90}Sr в необменное состояние на фосфо-

гипсе происходит в результате изоморфного замещения кальция [6].

На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что исходные материалы значительно отличаются по своим агрохимическим и сорбционным свойствам и будут дополнять друг друга в мелиорант-сорбенте.

Для определения оптимальных соотношений исходных компонентов в составе мелиорант-сорбентов были приготовлены следующие виды бинарных смесей:

- сапропель кремнеземистый и глинисто-солевой шлам (СК + ГСШ);
- гидролизный лигнин нейтрализованный и глинисто-солевой шлам (ГЛН + ГСШ);
- гидролизный лигнин нейтрализованный и фосфогипс (ГЛН + ФГ).

Содержание глинисто-солевого шлама в составе бинарных смесей составляло 5, 10, 15, 20 и 30 мас. %. Содержание фосфогипса в бинарной смеси изменялось в пределах 1, 2, 4 и 5 мас. % на абсолютно сухой вес.

Исследование кинетических закономерностей сорбции-десорбции ^{90}Sr на образцах бинарной смеси СК + ГСШ показало, что время достижения сорбционного равновесия составляет 15 сут. При этом в течение первых суток на образцах бинарной смеси сорбируется более 80% радионуклида ^{90}Sr от его равновесного количества. В табл. 1 представлены параметры сорбции ^{90}Sr образцами бинарной смеси СК + ГСШ.

Таблица 1

**Сорбционные характеристики ^{90}Sr
на образцах бинарной смеси СК + ГСШ**

Соотношение компонентов, мас. %	F_c , %	K_d^{tot} , л/кг	δ , сут ^{0,5}
СК + ГСШ = 95 + 5	61,8	40,4	0,135
СК + ГСШ = 90 + 10	58,9	35,8	0,160
СК + ГСШ = 85 + 15	55,4	31,1	0,178
СК + ГСШ = 80 + 20	52,3	27,4	0,183
СК + ГСШ = 70 + 30	51,0	26,0	0,190

Как видно из данных в табл. 1, с увеличением содержания ГСШ в бинарной смеси растет кинетический параметр фиксации ^{90}Sr . Это явление можно объяснить за счет происходящего взаимодействия компонентов бинарной смеси между собой. Так, рН кремнеземистого сапропеля ($\text{pH}_w = 5,1$) в бинарной смеси увеличивается за счет его нейтрализации карбонатами, входящими в состав ГСШ. Повышение рН кремнеземистого сапропеля, имеющего достаточно высокое содержание органического вещества, усиливает его фиксирующие свойства [10].

По результатам проведенных исследований установлено, что с сорбционной точки зрения для бинарной смеси СК + ГСШ оптимальным является следующее соотношение компонентов: 80–90% сапропеля кремнеземистого и 10–20% глинисто-солевого шлама.

Исследование кинетических закономерностей сорбции-десорбции ^{90}Sr на образцах бинарной смеси ГЛН + ГСШ показало, что время достижения сорбционного равновесия составляет 15 сут. При этом в течение первых двух суток сорбируется более 85% радионуклида ^{90}Sr от его равновесного количества. В табл. 2 представлены параметры сорбции ^{90}Sr образцами бинарной смеси ГЛН + ГСШ.

Таблица 2

**Сорбционные характеристики ^{90}Sr
на образцах бинарной смеси ГЛН + ГСШ**

Соотношение компонентов, мас. %	F_c , %	K_d^{tot} , л/кг	δ , сут ^{0,5}
ГЛН + ГСШ = 95 + 5	53,9	29,2	0,201
ГЛН + ГСШ = 90 + 10	52,1	27,2	0,212
ГЛН + ГСШ = 85 + 15	51,8	26,3	0,223
ГЛН + ГСШ = 80 + 20	50,0	25,0	0,238
ГЛН + ГСШ = 70 + 30	48,2	23,3	0,248

Как видно из данных в табл. 2, величины равновесной степени сорбции для образцов бинарной смеси ГЛН + ГСШ лежат в узком интервале значений 53,9–48,2%, т. е. с ростом содержания ГСШ уменьшается доля обменного ^{90}Sr , растет кинетический параметр фиксации ^{90}Sr .

По результатам проведенных исследований выявлено, что с точки зрения сорбционных свойств для бинарной смеси ГЛН + ГСШ оптимальным соотношением является включение 70–80% нейтрализованного гидролизного лигнина и 20–30% глинисто-солевого шлама.

Исследование кинетических закономерностей сорбции ^{90}Sr на образцах бинарной смеси ГЛН + ФГ показало, что при использовании 1% фосфогипса величина равновесной степени сорбции увеличивается до 83,1%. Дальнейшее увеличение содержания фосфогипса приводит к некоторому росту данной величины, которая достигает 91% при содержании фосфогипса 4 мас. %, а затем к ее уменьшению до 86% при содержании фосфогипса 5 мас. %. Это, по-видимому, связано с конкурентной борьбой за сорбционные места между ^{90}Sr и основными катионами (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}).

Добавка фосфогипса в количестве до 5 мас. % к образцу нейтрализованного гидролизного лигнина повышает его сорбционные свойства по отношению к ^{90}Sr .

Выполненный комплекс экспериментальных и аналитических исследований по агрохимическим, физико-химическим и сорбционным свойствам как отдельных материалов, так и их сочетаний позволил определить состав и соотношение компонентов в мас. % на абсолютно сухой вес в мелиорант-сорбентах:

- 1) СК : ГЛН : ГСШ – 70 : 20 : 10;
- 2) СК : ГЛН : ГСШ – 75 : 20 : 5;
- 3) СК : ГЛН : ГСШ : ФГ – 70 : 20 : 5 : 5.

Для оценки агрохимических свойств изготовленных опытных образцов мелиорант-сорбентов были рассчитаны такие характеристики, как содержание органического вещества, кислотность водной вытяжки, электропроводность и содержание основных водорастворимых и обменных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+). В табл. 3 показаны агрохимические свойства исследованных образцов мелиорант-сорбентов.

Таблица 3
Агрохимические характеристики образцов мелиорант-сорбентов

Образец	Органическое вещество, %	pH_w	Электропроводность, мкСм/см
1	52,7	6,85	4500
2	58,4	6,65	2720
3	52,0	6,50	3940

Данные табл. 3 демонстрируют последовательное уменьшение содержания органического вещества в образцах мелиорант-сорбентов с увеличением доли ГСШ и фосфогипса. Этот показатель может служить в качестве критерия правильности изготовления образцов мелиорант-сорбентов. Величина pH_w и электропроводность также увеличиваются с ростом содержания ГСШ.

Полученные данные по содержанию основных катионов в воздушно-сухих образцах мелиорант-сорбентов свидетельствуют о значительном содержании как водорастворимого, так и обменного кальция и магния во всех образцах мелиорант-сорбентов, что будет благоприятно сказываться на формировании почвенно-поглощающего комплекса и способствовать поступлению кальция в растения.

Органическое вещество и минералы играют большую роль в формировании водной структуры, от которой зависят водный, воздушный и биологический режим почв, их противозерозионная устойчивость. Удачное сочетание органического вещества (более 50%) в образцах мелиорант-сорбентов за счет сапропеля и гидролизного лигнина и вторичных минералов в основном за счет глинисто-солевого шлама будет способствовать улучшению структуры и плодородия почвы.

Заключение. Анализ результатов проведенных исследований по агрохимическим, физико-химическим и сорбционным свойствам исходных материалов и бинарных смесей показал, что разработанные на их основе мелиорант-сорбенты будут способствовать закреплению радионуклидов в почве, предотвращая их поступление в растения, а также улучшению структуры и плодородия почвы.

Применение разработанных мелиорант-сорбентов при реабилитации загрязненных радионуклидами почв позволит уменьшить подвижность ^{90}Sr в почвах, что должно привести к снижению его доступности для растений.

Использование запасов дешевого природного сырья (сапропелей) и промышленных отходов (гидролизного лигнина, глинисто-солевых шламов, фосфогипса) в качестве компонентов мелиорант-сорбентов позволит получить эффективные, относительно недорогие и экологически безопасные сорбенты.

Включение в состав мелиорант-сорбентов глинисто-солевых шламов, гидролизного лигнина и фосфогипса способствует более эффективному и рациональному решению проблем, связанных с хранением и утилизацией промышленных отходов.

Литература

1. Москальчук, Л. Н. Теоретические аспекты разработки мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв / Л. Н. Москальчук // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2003. – № 3. – С. 15–19.
2. Бедрна, З. О почве для садоводов-любителей / З. Бедрна; пер. со словац. Г. В. Буковой. – Минск: Ураджай, 1988. – 160 с.
3. Москальчук, Л. Н. Использование сапропелей в качестве мелиорант-сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами / Л. Н. Москальчук // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2005. – № 4. – С. 86–91.
4. Исследование гидролизного лигнина в целях возможного использования в качестве мелиорант-сорбента для реабилитации загрязненных радионуклидами почв / И. Б. Капустина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – № 1. – С. 17–22.
5. Клементьев, В. П. Исследования по использованию шламовых отходов обогащения калийных руд в качестве мелиорант-сорбентов / В. П. Клементьев, А. Д. Смычник, Л. Н. Москальчук // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 нояб. 2000 г. / Белорус. гос. технол. ун-т;

редкол: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2000. – С. 24–27.

6. Белинская, Ф. А. Сравнительные исследования катионного обмена на фосфогипсе и сульфате кальция в системах противоионов $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$ / Ф. А. Белинская, Т. А. Мельдо // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, вып. 5. – С. 738–742.

7. Знаменский, Ю. П. Кинетика ионообменных процессов / Ю. П. Знаменский, Н. В. Бычков. – Обнинск: Асар, 2000. – 204 с.

8. Булгаков, А. А. Диффузионная модель фиксации радионуклидов почвами. Сравнение с экспериментальными данными и другими моделями / А. А. Булгаков, А. В. Коноплев // Геохимия. – 2001. – № 2. – С. 218–222.

9. Коноплев, А. В. Разработка составов и технологии получения мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв и прогнозирование эффективности их применения / А. В. Коноплев, Л. Н. Москальчук // Проблемы очистки и реабилитации территорий, загрязненных радиоактивными материалами: тез. докл. Междунар. семинара, Москва, 4–6 июня 2007 г. / ООО «Геоцентр Групп». – М., 2007. – С. 63–67.

10. Juo, A. S. The retention of strontium by soils as influenced by pH, organic matter and saturation cations / A. S. Juo, S. A. Barber // Soil Sci. Soc. Am. Proc. – 1970. – Vol. 109. – P. 143–148.

Поступила 31.03.2010