

Л. Н. Москальчук, зав. лабораторией; А. А. Баклай, вед. инженер-радиохимик;
Н. М. Позылова, науч. сотрудник (ОИЭЯИ-Сосны НАН Беларуси)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ РУП ПО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ» В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ РАДИОНУКЛИДОВ

The results of research of physical-chemical and sorption properties of industrial waste clay-salt slimes (Production Factory «Belaruskali») in relation to radionuclides ^{137}Cs and ^{90}Sr are presented in this work. It is established, that sorption ability of clay-salt slimes in relation to ^{90}Sr much more low than in relation to ^{137}Cs . The big industrial resources of clay-salt slimes, their good kinetic and capacitive characteristics, and also the content of exchange forms of microelements useful to plants allows considering clay-salt slimes as perspective meliorant-sorbents in the decision of the problem of rehabilitation of soils of Belarus polluted by radionuclides.

Введение. При минимизации последствий аварии на ЧАЭС одной из важнейших задач в республике до настоящего времени является решение проблемы дезактивации и реабилитации почв Беларуси, загрязненных радионуклидами [1]. Такие почвы характеризуются наиболее высокими коэффициентами накопления радионуклидов в растениеводческой продукции. Особенно остро стоит проблема получения чистой продукции в частном секторе, где до сих пор ведется сельскохозяйственное производство на личных подсобных участках, где уровни загрязнения получаемой продукции превышают предельно допустимые нормы.

Основными источниками радиоактивного загрязнения почв после аварии на ЧАЭС являются изотопы цезия (^{137}Cs) и стронция (^{90}Sr). Использование принципа снижения подвижности данных радионуклидов в почве путем их закрепления в почвенно-поглощающем комплексе – собственно реабилитация – является достаточно эффективной, экологически безопасной и наиболее перспективной мерой предотвращения миграции радионуклидов по пищевым цепям. Учитывая масштабность аварии на ЧАЭС, решить вопросы реабилитации загрязненных территорий можно только на основе широкого использования дешевых и эффективных сорбентов.

В качестве таковых предлагается использовать минеральные сорбенты на основе природного сырья [2] и накопившихся на территории Солигорского района отходов промышленного производства РУП ПО «Беларуськалий» – глинисто-солевых шламов.

В последние годы для повышения плодородия почвы наряду с расширением применения местных органических и минеральных удобрений используются как источник микроэлементов и промышленные отходы различных производств, которые усиливают эффективность минеральных удобрений. В этой связи глинисто-солевые шламовые отходы, образующиеся при переработке сильвинитовой руды на обогатительных фабриках РУП ПО «Беларуськалий», представляют практический ин-

терес для использования их в сельском хозяйстве в качестве мелиорантов малопродуктивных песчаных и супесчаных почв. С точки зрения содержания природных глинистых минералов глинисто-солевые шламы могут быть весьма перспективными в качестве минеральной добавки к сорбентам для реабилитации загрязненных радионуклидами почв. Более того, по остаточному содержанию калия, наличию биологически активных микроэлементов и нерастворимого глинистого остатка, шламовые отходы рассматриваются как вторичная агрономическая руда [3].

Однако следует отметить, что систематических исследований, посвященных изучению сорбционной способности глинисто-солевых шламов в отношении радионуклидов цезия и стронция, их влияния на сорбцию радионуклидов из почвы и поступление в растения, не проводилось, практически не изучена возможность применения глинисто-солевых шламов в качестве компонентов мелиорант-сорбентов для снижения загрязнения радионуклидами сельскохозяйственной продукции.

Цель данного исследования – изучить возможность применения глинисто-солевых шламов в качестве сорбентов радионуклидов.

Характеристика материала. В геолого-геохимическом отношении разрабатываемые подземным способом калийные горизонты представлены в основном минералами сильвинитом (KCl) и галитом (NaCl) с прослойками хемогенно-терригенных пород – нерастворимых в воде глинистых отложений.

По вещественному составу шламовые отходы представлены сложными образованиями, основными компонентами которых являются карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция, алюмосиликаты, хлориды натрия и калия [4]. Нерастворимая часть шламов преобладает над содержанием хлоридов натрия и калия. Содержание последних в шламовых отходах обусловлено технологическими возможностями по их отделению от руды. В среднем в шламах содержится 20–25% хлоридов натрия и 13–15% хлоридов калия.

По физическим свойствам глинисто-солевые шламы относятся к глинистым материалам тестообразного вида с влажностью 32–35% [5]. Глинисто-солевые шламы обладают рядом важных свойств, таких как гидрофильность, набухание, высокая дисперсность (в шламах содержится 60–70% частиц менее 0,05 мм). Глинисто-солевые шламы отличаются высокой удельной поверхностью (40–45 м²/г) и значительной степенью дефектности кристаллической структуры, что обуславливает их высокую сорбционную способность. Емкость катионного обмена глинисто-солевых шламов составляет 7–12 мэкв/100 г [6] и определяется, по-видимому, только содержанием алюмосиликатов в них.

В перерабатываемой породе содержится ряд макро- и микроэлементов, из которых важное значение для сельского хозяйства имеют биологически активные микроэлементы, такие как В, Mn, Cu, Mg и др. Содержание этих микроэлементов варьирует в широких пределах и зависит от содержания в руде нерастворимых глинистых отложений, при этом в обессоленных образцах шламов содержание микроэлементов увеличивается [3]. Глинисто-солевые шламы отличаются большим содержанием бора. Так, например, среднее содержание общего бора составляет около 200 мг/кг, что более чем в 10 раз превышает содержание подвижного бора в почвах Беларуси.

Содержание в шламовых отходах до 15% KCl, биологически активных микроэлементов и наличие в них алюмосиликатов предопределяют целесообразность их использования в качестве сорбентов радионуклидов.

Агрохимическая и сорбционная характеристика глинисто-солевых шламов. Перспективность использования глинисто-солевых шламов в качестве одного из компонентов мелиорант-сорбента радионуклидов определялась путем изучения их физико-химических и сорбционных свойств в отношении ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr.

Для изучения сорбционной способности глинисто-солевых шламов в отношении ¹³⁷Cs были взяты образцы различных стадий обработки на 1-м и 3-м рудоуправлениях (РУ) РУП ПО «Беларуськалий» (табл. 1).

Исследуемые образцы, как видно из табл. 1, различаются в зависимости от стадии обработки как по солевому составу, так и по содержанию нерастворимого в воде остатка (н. о.). Наиболее высокое количество KCl (до 64%) и, соответственно, самый низкий процент н. о. (15%) содержится в образцах № 4 – шламах, входящих в состав удобрения КГ-40. После проведения обессоливания (отмывки) содержание хлоридов калия и натрия в шламах (образец № 3) резко снижается и увеличивается в несколько раз количество нерастворимого в воде остатка.

Таблица 1

Характеристика глинисто-солевых шламов и продуктов на их основе

№	Наименование образца	Массовая доля компонентов, %		
		KCl	NaCl	н. о.
1	ГСШ (РУ-1)	18,81	25,23	48,42
2	Шлам из сушилки (РУ-3)	18,35	34,23	46,42
3	Шлам отмывтый (РУ-3)	3,75	4,67	86,77
4	Шлам КГ-40 (РУ-3)	63,53	15,3	15,25
5	Глинисто-солевой продукт	19,2	47,15	32,75

Для глинисто-солевых шламов (образец № 1) было определено содержание водорастворимых и обменных форм основных катионов K⁺, Na⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺, оказывающих наибольшее влияние на сорбцию и десорбцию радионуклидов почвами и сорбентами (табл. 2).

Таблица 2

Содержание водорастворимых и обменных форм в образцах глинисто-солевых шламов

Формы	Содержание катионов			
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Водорастворимая (ммоль/л)	41,69	248,37	57,98	0,88
Обменная (мг-экв/100г)	2,49	–	77,90	0,10

Как следует из данных табл. 2, глинисто-солевые шламы характеризуются высокими показателями водорастворимых и обменных форм, особенно много в них содержится водорастворимого Na⁺, тогда как в обменной форме натрия практически отсутствует.

Изучение сорбционных свойств образцов шламов в отношении ¹³⁷Cs проводилось в динамических и статических условиях. Десорбция поглощенного радиоцезия глинисто-солевыми шламами в динамических условиях осуществлялась путем последовательных промывок 0,1 н. раствором KCl, а в статических условиях – 0,5 н. KCl и 0,1 н. HNO₃.

Для глинисто-солевых шламов (образец № 1) был исследован процесс сорбции-десорбции ¹³⁷Cs после 2, 7 и 30 сут взаимодействия с радиоактивным раствором при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 4. Результаты исследований сорбционной способности глинисто-солевых шламов, приведенные на рис. 1, показали, что процесс сорбции протекает довольно

быстро: за первые двое суток сорбируется порядка 73% от внесенного радиоцезия, за 7 сут – 75%, дальнейшее увеличение времени сорбции до 30 сут не приводит к заметному повышению величины сорбции. При этом наибольшее количество поглощенного образцами радиоцезия (22%) десорбируется за время сорбции – 2 сут, а при длительном взаимодействии (30 сут) практически весь сорбированный ^{137}Cs находился в фиксированной форме.

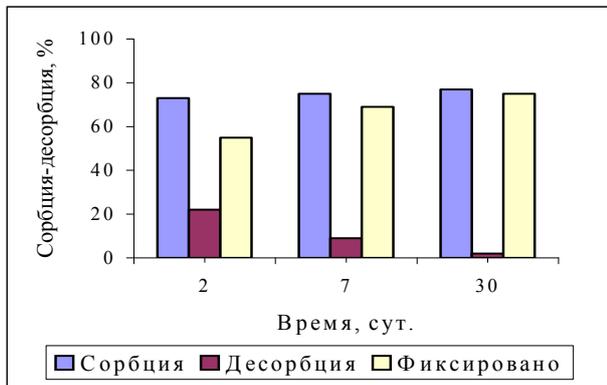


Рис. 1. Сорбция-десорбция ^{137}Cs образцами глинисто-солевого шлама

На основании полученных данных было условно принято, что сорбционное равновесие достигается через 7 сут, поэтому дальнейшие исследования процесса сорбции-десорбции радиоцезия образцами шламов проводились при взаимодействии с радиоактивным раствором в течении 7 сут. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3
Сорбция-десорбция ^{137}Cs образцами глинисто-солевых шламов

№	Сорбция, %	Десорбция, %			Фиксировано, %
		В дин. усл.	В стат. усл.	Всего	
1	75	6	3	9	68
2	58	7	4	11	65
3	75	4	4	8	69
4	42	10	2	12	66
5	65	5	3	8	69

Наиболее высокими величинами сорбции (75%) характеризуются образцы глинисто-солевых шламов № 1 и № 3, имеющие более высокие значения нерастворимого остатка и, следовательно, содержащие больше глинистых веществ. Для этих образцов наблюдалась более слабая десорбция поглощенного радиоцезия как в динамических, так и в статических условиях и, соответственно, более высокая степень фиксации (68–69%).

Наблюдаемые различия, по-видимому, связаны в значительной степени с силикатным составом нерастворимого остатка шламовых отходов. В общем, для шламов характерно высокое содержание окислов кремния, алюминия, калия и железа. Однако в зависимости от технологии переработки сальвинитовой руды на различных обогатительных фабриках и обработки образующихся отходов последние могут существенно различаться. В табл. 4 приведены среднестатистические данные силикатного анализа нерастворимого остатка глинисто-солевых шламов РУ-1 и РУ-3, выполненного центральной лабораторией РУП ПО «Беларуськалий».

Из табл. 4 видно, что содержание окислов кремния в глинисто-солевых шламах РУ-1 значительно преобладает над количеством остальных окислов и в 2 раза выше, чем их содержится в шламах РУ-3. Для шламов РУ-1 также характерно высокое содержание окислов алюминия и калия, что обусловлено наличием сложно-смешанных алюмосиликатов гидрослюдистого типа. Тогда как шламы РУ-3 отличаются более высоким содержанием окислов железа, магния и особенно кальция, что говорит о наличии доломитов в качестве основного породообразующего минерала.

Таблица 4
Химический состав глинисто-солевых шламов РУП ПО «Беларуськалий»

№	Содержание, %						
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
РУ-1	60,2	3,6	13,9	1,1	7,9	1,9	0,7
РУ-3	27,9	7,0	6,5	16,5	5,5	8,8	1,1

В результате проведенных исследований минералогического состава глинисто-солевых шламов РУ-1 и РУ-3 установлено, что основными компонентами нерастворимого остатка являются доломит, кварц, полевые шпаты и иллит (табл. 5).

Таблица 5
Минералогический состав нерастворимого остатка глинисто-солевых шламов РУП ПО «Беларуськалий»

№	Содержание, %				
	Доломит	Кальцит	Кварц	Полевые шпаты	Иллит
РУ-1	12	20	18	23	27
РУ-3	16	2	28	27	27

Высокая селективная сорбция глинисто-солевых шламов подтверждается результатами определения потенциала связывания ^{137}Cs (RIP), значение которого для глинисто-солевых шламов РУ-1 равнялось 7000 мг-экв/кг, а фиксация ^{137}Cs составила около 80%.

В работе [7] показано, что глинистой фракцией почв может быть сорбировано свыше 90% радиостронция. При этом ^{90}Sr предпочтительно сорбируется такими минералами, как асканит, бентонит, вермикулит, флогопит, и в меньшей степени – гидромусковитом и гидротетитом. Поэтому, как и следовало ожидать, сорбция ^{90}Sr на глинисто-солевых шламах, содержащих до 27% гидрослюд, в основном гидромусковита, происходит довольно слабо.

Исследования по сорбции-десорбции ^{90}Sr , выполненные на образцах глинисто-солевых шламов (фракция менее 0,63 мм), показали, что время установления сорбционного равновесия при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10 составляет порядка 15 сут. При этом степень равновесной сорбции составляет 27–31%, а суммарный коэффициент распределения ^{90}Sr равен 4,5 л/кг. Степень фиксации ^{90}Sr глинисто-солевыми шламами также значительно ниже, чем для ^{137}Cs (рис. 2).

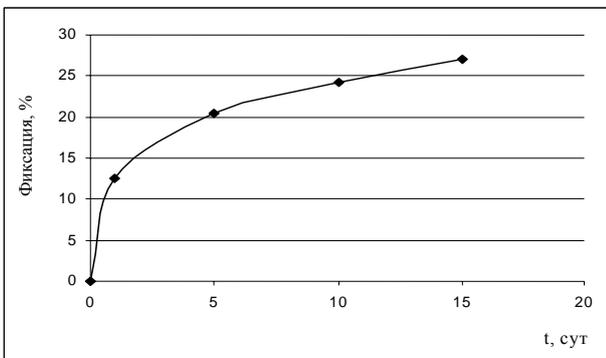


Рис. 2. Фиксация ^{90}Sr глинисто-солевыми шламами

Как видно на рис. 2, степень фиксации радиостронция хотя и растет с увеличением времени контакта с радиоактивным раствором, однако не превышает 30% за время равновесной сорбции – 15 сут, а это свидетельствует о том, что глинисто-солевые шламы предпочтительно сорбируют радиоцезий.

Заключение. В ходе механического анализа установлено, что основную долю глинисто-солевых шламов составляют частицы менее 0,05 мм. Показано, что глинисто-солевые шламы обладают значительной удельной поверхностью и высокой степенью дефектности кристаллической структуры, что и определяет их высокую сорбционную способность по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr . Однако из-за большого содержания солей в глинисто-солевом шламе (в основном KCl и NaCl) его сорбционная способность по отношению к ^{90}Sr значительно ниже, чем по отношению к ^{137}Cs .

Закрепление ^{137}Cs на глинисто-солевом шламе связано с двумя процессами: обменной селективной сорбцией и фиксацией. Селективная сорбция ^{137}Cs происходит на сорбционных центрах, расположенных в краевых областях межпакетных пространств глинистого минерала гидромускови-

та (иллита). Содержащийся в глинисто-солевом шламе водорастворимый калий оказывает влияние на процесс селективной обменной сорбции ^{137}Cs , так как является его конкурентом за сорбционные места, а также инициирует процесс спонтанного схлопывания краевых областей межпакетных пространств иллита, что и обуславливает быструю фиксацию иллита.

Большие промышленные ресурсы глинисто-солевых шламов как побочного продукта РУП ПО «Беларуськалий», хорошие кинетические и емкостные характеристики, а также содержание в них полезных для растений обменных форм микроэлементов позволяют рассматривать глинисто-солевые шламы в качестве перспективных мелиорант-сорбентов в решении проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси.

Литература

1. Шевчук, В. Е. 15 лет после чернобыльской катастрофы: последствия в Республике Беларусь и их преодоление: нац. докл. / под ред. В. Е. Шевчука, В. Л. Гурачевского. – Минск: Комитет по проблемам последствий аварии на Чернобыльской АЭС, 2001. – 118 с.
2. Москальчук, Л. Н. Использование сапропелей в качестве мелиорант-сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами / Л. Н. Москальчук // Вес. НАН Беларуси. Сер. хім. навук. – 2005. – № 4. – С. 86–91.
3. 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: БГТУ, 2000. – С. 24–27.
4. 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: БГТУ, 2004. – С. 164–167.
5. Коврик, С. И. Использование глинисто-солевых шламов в качестве структурообразователя на торфяных почвах // Физико-химия торфа и сапропеля, проблемы их переработки и комплексного использования: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф. – Тверь, 1994. – Ч. 2. – С. 28.
6. Можейко, Ф. Ф. Регулирование коллоидных свойств глинисто-солевых шламов / Ф. Ф. Можейко и др. // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1983. – № 5. – С. 97–103.
7. Павлоцкая, Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. – М.: Атомиздат, 1974. – 216 с.