

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ ОАО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ» ДЛЯ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

© 2020 г. Л. Н. Москальчук^{a*}, В. В. Милютин^b, Н. А. Некрасова^b, Т. Г. Леонтьева^c,
А. А. Баклай^c, П. Е. Белоусов^d, В. В. Крупская^{d,e}

^a Белорусский государственный технологический университет, 220006, Минск, ул. Свердлова, д. 13а

^b Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^c Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси, 220109, Минск, а/я 119

^d Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

^e Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы, д. 1

*e-mail: leonmosk@tut.by

Получена 05.03.2019, после доработки 13.04.2019, принята к публикации 23.04.2019

Изучены минеральный состав, физико-химические свойства и сорбционные характеристики глинисто-солевых шламов (ГСШ) отходов от переработки сильвинитовой руды ОАО «Беларуськалий» (Солигорск, Беларусь), а также алюмосиликатных и иллитовых сорбентов, полученных на их основе. Показано, что в процессе обогащения образцов ГСШ происходит изменение их химического и минералогического составов. Установлено, что отмывка ГСШ водой с последующей обработкой соляной кислотой и Трилоном Б приводит к увеличению содержания основного компонента ГСШ – иллита – в 1.2–1.3 раза за счет растворения карбонатов (доломита и кальцита) и гипса. Установлено, что присутствие иллита играет определяющую роль в сорбционной активности сорбентов по отношению к радионуклидам ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr. При использовании обогащенных образцов иллитовых сорбентов (ИС-3о и ИС-3м) значения коэффициента распределения ¹³⁷Cs увеличиваются в 2 раза, а ⁹⁰Sr – в 20 раз по сравнению с необогащенными образцами алюмосиликатных сорбентов (АС-3о и АС-3м). Показана перспективность получения алюмосиликатных и иллитовых сорбентов из ГСШ и их использования для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr и создания барьеров для обеспечения безопасного хранения и захоронения низко- и среднеактивных радиоактивных отходов.

Ключевые слова: глинисто-солевые шламы, алюмосиликатные сорбенты, иллитовые сорбенты, модифицирование, сорбция, радионуклиды цезия, стронция

DOI: 10.31857/S0033831120030065

ВВЕДЕНИЕ

Природные глины и цеолиты активно используются при создании геохимических, инженерных барьеров при строительстве хранилищ радиоактивных отходов (РАО), объем которых постоянно растет с развитием атомной энергетики [1]. Для сооружения барьеров требуется большое количество материала, в связи с чем наиболее перспективно использование дешевых материалов – глин

или пород с повышенным содержанием глинистой составляющей, которые обладают хорошими сорбционными и противомиграционными свойствами и доступны в различных регионах. Сорбенты на основе природных глин, например бентонитовых, наиболее эффективны при извлечении целого ряда радионуклидов, в том числе радионуклидов цезия, благодаря процессам их селективной сорбции и фиксации [2]. Сорбция цезия на глинистых

минералах происходит за счет механизма ионного обмена. Этот показатель выше у тех глинистых минералов, у которых выше способность к ионному обмену, т.е. у минералов группы смектита (например монтмориллонита) и группы слюдистых минералов (например иллита) [3–5]. На долю глинистых минералов приходится до 65–80% объема всех осадочных пород [6].

Природные глины существенно различаются по сорбционным характеристикам, механизмам поглощения и удержания радионуклидов, фильтрационным свойствам, что необходимо учитывать при создании инженерных барьеров безопасности для изоляции РАО в местах хранения/захоронения [7]. Для повышения сорбционной способности материалы на основе глин могут подвергаться модифицированию химическими и термическими методами [8, 9]. Таким образом, научно обоснованный и экономически целесообразный выбор глинистых материалов, способных сорбировать радионуклиды, связан с поиском доступных и дешевых природных материалов, которые могут обеспечить безопасное хранение/захоронение РАО на конкретном объекте, а также с изучением возможности их модификации для улучшения сорбционных свойств и характеристик.

Одним из перспективных сорбционных материалов для иммобилизации радионуклидов являются крупнотоннажные отходы от переработки сильвинитовой руды предприятия ОАО «Беларуськалий» (Солигорск, Беларусь) – глинисто-солевые шламы (ГСШ). Данный вид промышленных отходов представляет собой суспензию глины в насыщенном растворе солей NaCl и KCl. В настоящее время ГСШ не используются и складированы в шламохранилищах, в которых накоплено более 110 млн т. Шламохранилища вследствие ветровой эрозии и высокой концентрации солей калия и натрия являются источником загрязнения не только прилегающих почв и территорий, но и поверхностных и подземных вод.

Целью данной работы является получение алюмосиликатных сорбентов на основе глинисто-солевых шламов, изучение их состава, физико-химических и сорбционных свойств по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие образцы:

РАДИОХИМИЯ том 62 № 3 2020

– ГСШ-1, ГСШ-2 и ГСШ-3 – исходные образцы глинисто-солевых шламов, отобранные из шламохранилищ 1-го, 2-го и 3-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий» соответственно;

– АС-1о, АС-2о и АС-3о – образцы алюмосиликатных сорбентов, полученные путем промывки исходных образцов глинисто-солевых шламов (ГСШ-1, ГСШ-2 и ГСШ-3) дистиллированной водой с последующей сушкой до постоянной массы при 100°C в течение 6 ч;

– АС-1м, АС-2м и АС-3м – образцы алюмосиликатных сорбентов, полученные путем обработки раствором 0.1 моль/дм³ HCl исходных образцов глинисто-солевых шламов (ГСШ-1, ГСШ-2 и ГСШ-3) с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой до постоянной массы при 100°C в течение 6 ч;

– ИС-3о – образец иллитового сорбента, полученный путем промывки образца ГСШ-3 дистиллированной водой с последующей обработкой нерастворимого осадка Трилоном Б, выделением фракции глинистых частиц с размером менее 2 мкм седиментационным методом с последующей сушкой до постоянной массы при 100°C в течение 6 ч;

– ИС-3м – образец иллитового сорбента, полученный путем промывки образца ГСШ-3 дистиллированной водой с последующей последовательной обработкой нерастворимого осадка раствором 0.1 моль/дм³ HCl, Трилоном Б, выделением фракции глинистых частиц с размером менее 2 мкм седиментационным методом с последующей сушкой до постоянной массы при 100°C в течение 6 ч.

Количественный анализ содержания породобразующих оксидов в образцах сорбентов проводили рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре последовательного действия модели Axios mAX, PANalytical. Удельную поверхность образцов определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) на установке Quadrasorb SI/Kr.

Минеральный анализ исходных и модифицированных образцов проводили методом рентгеновской дифракции при помощи рентгеновского дифрактометра Ultima-IV, Rigaku. Анализ результатов проводили согласно рекомендациям, описанным в работах [10, 11]. Количественный минеральный анализ проводили методом Ритвельда [12]

Таблица 1. Минералогический состав исходных образцов ГСШ

Минерал	Содержание в образцах, мас%		
	ГСШ-1	ГСШ-2	ГСШ-3
Кварц	6.7	5.2	7.4
КПШ (микроклин)	16.4	15.0	14.0
Доломит	24.8	20.5	19.6
Кальцит	2.6	2.2	2.9
Гипс	5.1	7.5	2.4
Каолинит	<0.1	1.5	0.5
Иллит	42.2	46.5	51.1
Хлорит	1.9	1.6	2.1

в программном пакете PROFEX GUI для BGMN [13]. Соотношение глинистых минералов в тонких фракциях (<2 мкм) рассчитывали методом математического моделирования рентгеновских дифракционных картин от ориентированных препаратов в воздушно-сухом и насыщенном этиленгликолем состояниях в программном пакете Sybilla (Sevtron).

Морфологические характеристики глинистой фракции размером менее 2 мкм изучали на просвечивающем электронном микроскопе TITAN 80-300 TEM/STEM.

Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции микроколичеств радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr . Перед использованием высушенные образцы растирали в ступке и просеивали через сито с размером ячеек 0.16 мм. Эксперименты проводили в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0.1 г, взвешенной с точностью 0.0001 г с 20 см³ раствора в течение 48 ч. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность радионуклидов. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) соответствующего радионуклида по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \cdot \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где A_0 , A_p – соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате после сорбции соответствующего радионуклида, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

Удельную активность ^{137}Cs и ^{90}Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджиз, Москва), включающего гамма- и бета-спектрометрические тракты соответственно. Пробы, содержащие ^{90}Sr , перед измерением выдерживали в течение не менее 14 сут для установления радиоактивного равновесия пары ^{90}Sr – ^{90}Y .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно проведенному минеральному анализу (табл. 1), исходные образцы глинисто-солевых шламов ГСШ-1, ГСШ-2 и ГСШ-3 характеризуются в целом довольно близким составом с преобладанием иллита, доломита и калиевых полевых шпатов (КПШ).

Химический состав алюмосиликатных сорбентов АС-3о и АС-3м и иллитовых сорбентов ИС-3о и ИС-3м приведен в табл. 2.

Высокое содержание СаО в алюмосиликатных сорбентах отражает присутствие кальцита и гипса, MgO – доломита. Снижение этих показателей в образце модифицированного алюмосиликатного сорбента АС-3м свидетельствует о растворении карбонатов и гипса в результате обработки образца ГСШ-3 соляной кислотой. В ходе обработки образцов алюмосиликатных сорбентов ГСШ-3о и ГСШ-3м Трилоном Б при получении образцов иллитовых сорбентов ИС-3о и ИС-3м происходит

Таблица 2. Химический состав образцов сорбентов

Название образца	ППП, ^a %	Содержание, %									
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
АС-3о	18.17	0.22	8.02	10.43	37.37	5.95	10.72	0.59	0.06	4.08	0.18
АС-3м	7.85	0.14	2.96	15.12	58.45	8.77	0.46	0.94	0.02	4.97	0.06
ИС-3о	16.75	1.48	6.86	17.09	42.70	6.18	0.20	0.93	0.03	7.70	0.05
ИС-3м	12.40	1.54	4.19	15.39	50.47	6.92	0.09	1.23	0.03	7.65	0.05

^a ППП – потери при прокаливании.

Таблица 3. Минеральный состав образцов сорбентов

Наименование минерала	АС-3о	ИС-3о	АС-3м	ИС-3м
Кварц	4.9	0.8	6.2	1.2
КПШ (микроклин)	21.8	7.2	27.8	14.2
Доломит-анкерит	17.0	<0.1	<0.1	<0.1
Кальцит	1.4	<0.1	<0.1	<0.1
Гипс	3.1	<0.1	<0.1	<0.1
Каолинит	2.0	1.0	0.8	1.0
Иллит	48.2	89.2	65.2	83.6
Хлорит	1.7	1.8	<0.1	<0.1

растворение гипса и карбонатов, в результате чего в тонкой фракции (<2 мкм) содержание СаО снижается еще больше.

В табл. 3 приведены результаты анализа минерального состава образцов алюмосиликатных сорбентов ГСШ-3о, ГСШ-3м и иллитовых сорбентов ИС-3о и ИС-3м.

Из табл. 3 видно, что в образцах иллитовых сорбентов ИС-3о и ИС-3м, которые получены в результате обработки образцов алюмосиликатных сорбентов ГСШ-3о и ГСШ-3м трилоном Б, значительно снижается содержание доломита-анкерита и гипса, которые растворяются в результате соответствующей химической обработки. Соответственно, в данных образцах заметно увеличивается содержание иллита, что приводит к увеличению удельной поверхности образцов иллитовых сорбентов (табл. 4).

Результаты исследования минералогического состава образцов (табл. 3) показывают, что выделение фракции глинистых частиц с размером менее 2 мкм из исходного образца ГСШ-3 по технологическим показателям наиболее целесообразно проводить путем его промывки водой с последующей обработкой нерастворимого осадка Трилоном Б (образец иллитового сорбента ИС-3о). При исследовании ориентированных препаратов были получены следующие соотношения глинистых минералов (рис. 1), мас%: иллит 97, каолинит 1.1, хлорит 1.9.

Частицы иллита в сорбенте ИС-3о обладают преимущественно гексагональным габитусом с поперечными размерами в пределах 10–100 нм (рис. 2, 3). Блочное строение с характерной ли-

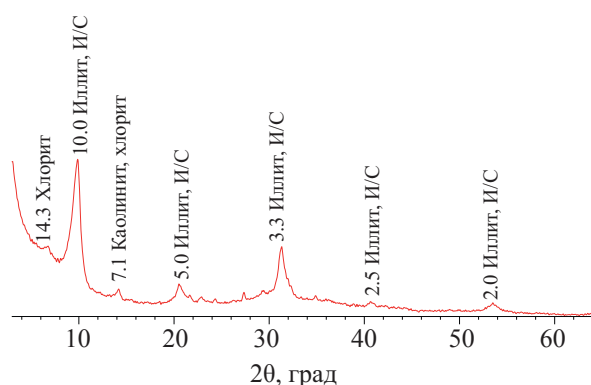
Таблица 4. Удельная поверхность образцов сорбентов

Шифр образца	Удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$), м ² /г
ГСШ-3	28 ± 1
АС-3о	32 ± 1
АС-3м	66 ± 2
ИС-3о	60 ± 2
ИС-3м	71 ± 3

стовой морфологией частиц иллита способствует формированию довольно высокой удельной поверхности (60 ± 2 м²/г), которая определяет высокую степень сорбции радионуклидов из водных растворов [14].

Сорбционные характеристики по отношению к радионуклидам ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr изучали для образцов алюмосиликатных сорбентов ГСШ-3о, ГСШ-3м и иллитового сорбента ИС-3о. Значения коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs на различных образцах сорбентов при сорбции из раствора NaNO₃ с концентрацией 0.1 и 1.0 моль/дм³ приведены в табл. 5. Перед началом экспериментов в растворы вносили индикаторные количества ¹³⁷Cs в количестве около 10⁵ Бк/дм³ и выдерживали в течение не менее 3 сут для установления равновесия между радиоактивными и неактивными компонентами раствора. Здесь и далее приведены средние значения K_d двух параллельных экспериментов.

Представленные в табл. 5 результаты показывают, что наибольшие значения K_d ¹³⁷Cs наблюдаются для образца иллитового сорбента ИС-3о с максимальным содержанием иллитовой фазы.

**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма образца иллитового сорбента ИС-3о (межплоскостные расстояния в Å).

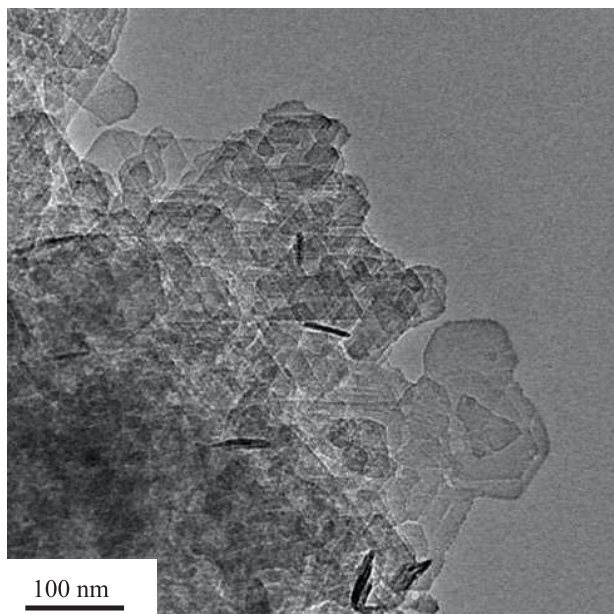


Рис. 2. Микрофотография глинистых частиц образца иллитового сорбента ИС-3о (метод ПЭМ).

Обработка исходного образца ГСШ-3 раствором 0.1 моль/дм³ HCl несколько ухудшает сорбцию цезия полученным образцом модифицированного алюмосиликатного сорбента АС-3м, что связано, по-видимому, с разрушением алюмосиликатного каркаса в кислотной среде.

На рис. 4 приведена зависимость K_d ¹³⁷Cs от концентрации нитрата натрия в растворе на образцах алюмосиликатных сорбентов АС-3о, АС-3м и иллитового сорбента ИС-3о.

Представленные на рис. 4 результаты показывают, что значения K_d ¹³⁷Cs на всех образцах законо-

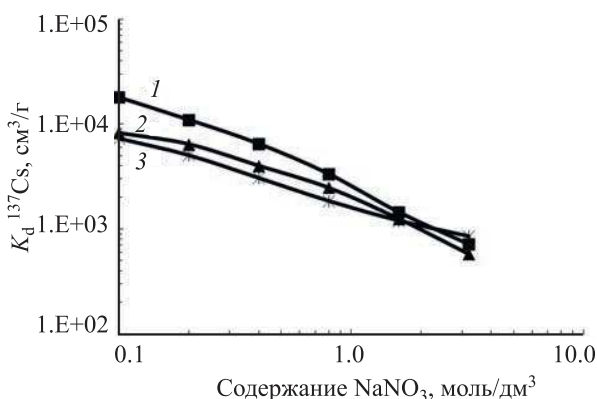


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs от концентрации NaNO₃ в растворе на образцах сорбентов: 1 – ИС-3о, 2 – АС-3о, 3 – АС-3м.

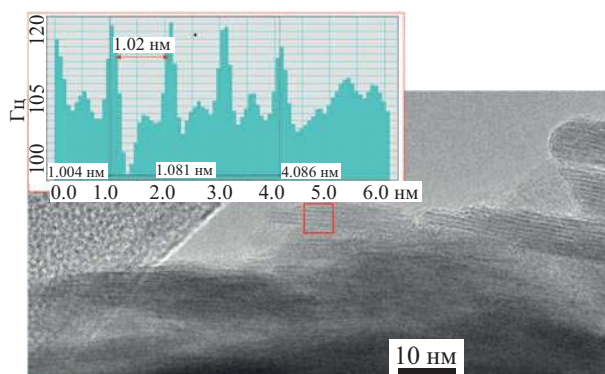


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ-изображения с высоким разрешением (ВР ПЭМ) частиц иллита и профили интенсивности от выделенной области (образец ИС-3о).

мерно снижаются при увеличении концентрации NaNO₃ в растворе. При этом полученные зависимости в билогарифмических координатах представляют собой прямые линии, что свидетельствует об ионообменном характере сорбции цезия.

При изучении сорбции ⁹⁰Sr в качестве жидкой фазы использовали:

– водопроводную воду г. Москвы следующего состава, мг/дм³: Na⁺ 6–8, K⁺ 4–5, Mg²⁺ 15–17, Ca²⁺ 52–56, Cl⁻ 6–8, SO₄²⁻ 36–38, HCO₃⁻ 200–205, общее солесодержание 310–330; общая жесткость 3.6–3.8 мг-экв/дм³, pH 7.3–7.8;

– раствор 0.01 моль/дм³ CaCl₂, pH 6.0.

Перед началом экспериментов в растворы вносили индикаторные количества ⁹⁰Sr в количестве около 10⁵ Бк/дм³ и выдерживали в течение 3 сут. Полученные значения коэффициента распределения (K_d) ⁹⁰Sr на изученных образцах сорбентов в растворах различного состава приведены в табл. 6.

Представленные в табл. 6 результаты показывают, что сорбционно-селективные характеристики по отношению к ⁹⁰Sr образцов сорбентов с высоким содержанием иллитовой фазы (ИС-3о, ИС-3м) значительно выше по сравнению с небогащенными образцами АС-3о и АС-3м, что свидетельствует о преобладающем вкладе иллита в сорбционную активность к стронцию.

Таблица 5. Значения коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs на различных образцах сорбентов при сорбции из растворов 0.1 и 1.0 моль/дм³ NaNO_3

Наименование образца	K_d ^{137}Cs , см ³ /г, при сорбции из раствора	
	0.1 моль/дм ³ NaNO_3	1.0 моль/дм ³ NaNO_3
АС-3о	7300 ± 100	2100 ± 50
АС-3м	6800 ± 100	1650 ± 50
ИС-3о	12000 ± 200	4800 ± 50

При сорбции из раствора 0.01 моль/дм³ CaCl_2 сорбционные характеристики всех изученных сорбентов в значительной мере нивелируются, что связано с сильным конкурирующим влиянием ионов кальция на сорбцию стронция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе модификации исходных образцов глинисто-солевых шламов (ГСШ) ОАО «Беларуськалий» происходит изменение их химического и минералогического состава. Установлено, что отмывка ГСШ водой с последующей обработкой соляной кислотой и Трилоном Б приводит к увеличению содержания основного компонента ГСШ – иллита – в 1.2–1.3 раза за счет растворения карбонатов (доломита-анкерита) и гипса. Показано, что присутствие иллита играет определяющую роль в сорбционной активности сорбентов по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr . При использовании обогащенных по иллиту образцов сорбентов (ИС-3о и ИС-3м) значения коэффициентов распределения ^{137}Cs увеличиваются в 2 раза, а ^{90}Sr – в 20 раз по сравнению с необогащенными образцами алюмосиликатных сорбентов (АС-3о и АС-3м). Полученные результаты исследований свидетельствуют о перспективности получения на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» (Солигорск, Беларусь) алюмосиликатных сорбентов радионуклидов различного назначения. Алюмосиликатные сорбенты могут быть использованы для эффективной очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr и создания дополнительных инженерных барьеров безопасности при строительстве пунктов захоронения радиоактивных отходов.

Таблица 6. Значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr на образцах сорбентов в растворах различного состава

Наименование образца	K_d ^{90}Sr , см ³ /г, при сорбции из раствора	
	водопроводная вода	0.01 моль/дм ³ CaCl_2
АС-3о	335 ± 5	105 ± 5
АС-3м	320 ± 5	56 ± 3
ИС-3о	6250 ± 50	136 ± 5
ИС-3м	6300 ± 50	27 ± 3

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савченко В.А. // Атом. техника за рубежом. 2004. № 7. С. 3.
2. Коноплева И.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 4. С. 446.
3. Semenkov A.S., Evtushina M.V., Verma P.K., Mohapatra P.K., Petrov V.G., Seregina I.F., Bolshov M.A., Krupskaya V.V., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. // Appl. Clay Sci. 2018. Vol. 166. P. 88.
4. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А., Чернов М.С. // Горный журн. 2016. Т. 2. С. 81.
5. Poinsot C., Baeyens B., Bradbury M.H. Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63, № 19/20. P. 3217.
6. Разворотнева Л.И., Богуславский А.Е., Маркович Т.И. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 274.
7. Krupskaya V.V., Biryukov D.V., Belousov P.E., Likhov V.A., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. // Radioactive Waste. 2018. N 2(3). P. 24.
8. Maes A., Vanderheyden D., Cremers A. // Clays Clay Miner. 1985. Vol. 33. P. 215.
9. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Кононенко О.А., Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 71.
10. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные минералы. М.: Наука, 1990. 214 с.
11. Moore D.M., Reynolds R.C., Jr. // X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford: Oxford Univ. Press, 1997. 2nd ed. P. 378.
12. Post J.E., Bish D.L. // Rev. Mineral. Geochem. 1989. Vol. 20. P. 277.
13. Doebelin N., Kleeberg R. // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. P. 1573.
14. Воронина А.В., Блинова М.О., Куляева И.О., Санин П.Ю., Семенцев В.С., Афонин Ю.Д. // Радиохимия 2015. Т. 57, № 5. С. 446.