

ОХ УЖ ЭТИ ОТХОДЫ! Шламовая «основа». Часть четвёртая.

Половина правды – опаснейшая ложь (пословица).



Калийное сырьё всегда содержит нерастворимый остаток (н.о.). Он состоит из пород, которые осаждались совместно с солями натрия и калия из вод древнего океана. Такой остаток – минеральная основа будущих глинисто-солевых шламов (ГСШ). У ведущих мировых производителей хлорида калия (Канада, Россия, Германия) содержание нерастворимых примесей в перерабатываемом сырьё в среднем не превышает 1,5-3%, в основном меньше 2%. Белорусам в этом плане не повезло. В калийном сырьё Старобинского месторождения содержание н.о. составляет от 4% до 12%. Учитывая мощность комбината (10 млн т хлорида калия в год), это порождает серьёзные проблемы.

Глинисто-солевые шламы представляют собой вязкую суспензию нерастворимого остатка в минерализованном рассоле с концентрацией растворённых солей 200 г/л. Из них около 20-22% и более приходится на хлорид натрия и 8-9% на хлорид калия. Твёрдая фаза ГСШ состоит из мелкодисперсных частиц песка, доломита, глины и прочих включений, при этом 70%

твёрдых частиц имеют размеры около 20 мкм, что создаёт трудности при обезвоживании шламов.

К настоящему времени на предприятии «Беларуськалий», кроме 950 млн т галитовых отвалов, на дневной поверхности в шламохранилищах скопилось более 110 млн т глинисто-солевых шламов. Ежегодно в результате работы 4-х рудоуправлений добавляется еще около 2,5-3,0 млн т этого отхода. Шламохранилища занимают свыше 1100 га плодородных земель Солигорского района. Для экономии земельных угодий и снижения экологических рисков их углубляют на 20-40 м, обносят дамбами и снабжают экранами из полиэтиленовой пленки. Однако шламохранилища по-прежнему остаются источниками загрязнения окружающей среды, засоления водоемов, почвы и требуют постоянного наблюдения. Проблема утилизации скопившихся отходов калийной промышленности Беларуси до сих пор не решена.

Даже 1% нерастворимого остатка при годовом объёме добычи сырой руды 5-10 млн т это не так уж мало, и с этим отходом нужно что-то делать. Поэтому когда представители «К-Поташ» говорят о низком содержании нерастворимых примесей в нивенском калийно-магниевом сырье как о его достоинстве, они абсолютно правы. Плохо то, что люди, курирующие нивенский проект, у себя на родине те же шламы пытаются выдать за некую «основу», весьма полезную и пригодную для производства новых видов удобрений и почвенных структурообразователей. При этом авторы шламовых разработок ловко манипулируют цифрами и понятиями, выпячивая одно и попутно замалчивая другое. Такая вот избирательная целесообразность.

Глинисто-солевые шламы – не удобрения и не «основа», это отход калийного производства. Чтобы в этом убедиться, достаточно ознакомиться с составом ГСШ (таблица 1). Хотя минералогический состав шламов не постоянен и меняется в силу многих причин, содержание хлорида калия 8-9% можно считать максимальным, а вот галита и песка (кварц) в ГСШ может быть значительно больше. Оно и понятно: любой производитель стремится извлечь из сырья максимум полезного компонента.

Таблица 1. *Минералогический состав глинисто-солевых шламов.*

Минерал	Содержание в сухом шламе, %
галит	20-22
хлорид калия	8-9
доломит и кальцит	12-23
кварц	5-20
полевые шпаты	12-20
мусковит (иллит?)	18-26

Единственную ценность в шламах представляют остатки калийной соли и, возможно, иллит, хотя его присутствие под вопросом (табл. 1). Иллит или гидромусковит это минерал из группы гидрослюд, продукт частичного гидролиза мусковита (слюда), при этом часто появляются смешаннослойные иллит-мусковитовые образования. Структура минералов похожа, поэтому учитывая высокую степень дисперсности нерастворимой фракции шламов, а также возможные искажения кристаллической решетки мусковита, рассчитывать на абсолютную объективность рентгенофазового анализа не приходится, но это не редкость, когда речь идёт о природном сырье.

Слюды (мусковит), гидрослюды, полевые шпаты, кварц – это минералы почв. Они представляют наибольший агрономический интерес. Устойчивые первичные минералы остаются в почве, формируя ее скелет, гранулометрический состав, а менее устойчивые – трансформируются во вторичные минералы. От количества первичных минералов зависят агрофизические свойства почв. Они же являются материалом для образования вторичных минералов и резервным источником зольных элементов питания растений. Вторичные минералы оказывают разностороннее влияние на свойства почв и во многом определяют их плодородие. Однако во всём нужен разумный баланс. Первичные минералы характеризуются небольшими величинами удельной поверхности и имеют очень слабую способность к обменному поглощению ка-

тионов. У полевых шпатов ЕКО (катионная обменная ёмкость) составляет 1-5 мг-экв/100 г, у слюд – 3-8 мг-экв/100 г, у кварца практически отсутствует. Поэтому почвы с высоким содержанием первичных минералов имеют низкое плодородие.

Основной вклад в величину обменной ёмкости вносит органическое вещество (гумус). ЕКО органического вещества почвы в 10-30 раз выше её минеральной части, и при содержании гумуса 5-6% обеспечивает более 50% общей ёмкости катионного обмена. Из глинистых минералов самыми ценными являются минералы монтмориллонитовой группы (сметиты). Их способность к ионному обмену максимальна (таблица 2).

Таблица 2. Ёмкость обмена (поглощения) глинистых минералов и гумуса

Вещество	ЕКО, мг-экв/100г	
	катионного	анионного
Каолинит	3-15	5-10
Иллит	10-50	-
Монтмориллонит	80-150	20-30
Хлорит	10-50	-
Гумус	100-500	-

Обменная ёмкость почв зависит от множества факторов и меняется от 5-10 мг-экв/100г для легких дерново-подзолистых почв до 20-70 мг-экв/100 г для черноземов. Почвы, богатые гидрослюдами (вторичный минерал), имеют ЕКО до 20-35 мг-экв/100 г. Учитывая сказанное, иллит как один из ценных компонентов почвенного поглощающего комплекса (ППК), возможно, был бы весьма полезен для улучшения вещественного состава и повышения плодородия лёгких песчаных и торфяно-болотистых почв. Тут и калий к месту, и доломит как мелиорант-раскислитель не помеха. Однако это только первая, приятная сторона шламовой “основы”.

При том, что внесение глин, содержащих минералы с расширяющейся кристаллической решеткой (монтмориллонит, иллит, вермикулит), позволяет значительно увеличить ЕКО почв, норма внесения мелиоранта должна быть

очень высокой, до 200-300 т/га и сопровождаться известкованием, внесением органических и минеральных удобрений и т.д. Глинование в целом – весьма затратное мероприятие. Учитывая содержание хлорида натрия и хлорида калия в ГСШ (табл. 1), становится понятно, что даже разовое внесение со шламами всего лишь 1 т/га иллита превратит почву в солончак. С кальцитом и доломитом как мелиорантами-раскислителями та же проблема. Остается единственный вариант – использовать шламы в минимальном количестве как заменитель калийного удобрения, решая, таким образом, вопрос их утилизации. Стандартный продукт продадим за валюту чужим, а отходы за белорусские рубли – своим. Освободим шламохранилища и заработаем там, где сделать это невыносимо. Проанализируем эту “пионерскую” идею.

“Лучшие” образцы глиносто-солевых шламов содержат 8-9% хлорида калия и 20-22% галита, т.е. среднее отношение $KCl:NaCl$ в ГСШ составляет около 1:2,5. Примерно такое же соотношение между указанными солями в исходной сырой руде. Возникает закономерный вопрос, какой смысл обогащать калийные руды и нормировать остаточное содержание хлорида натрия в калийном удобрении, как это требуют утвержденные стандарты, если шламы и галит так хороши во всех отношениях в качестве “основы”.

Оказывается, есть. При использовании “лучшего” варианта ГСШ с достаточно высоким остаточным содержанием хлорида калия или сырой руды при минимальной норме внесения KCl (~150-160 кг/га) каждый гектар пашни дополнительно получит в качестве “презента” 320-350 кг галита. Подавляющее большинство культурных растений в натриевых подкормках не нуждается. Более того, хлорид натрия для них фитотоксичен. Кроме того, внедрение натрия взамен калия в почвенный поглощающий комплекс при использовании шламов неизбежно приведёт к дополнительным потерям калия вследствие его ускоренного вымывания из почвы (ёмкость ППК не безразмерна) и ухудшит её физические и микробиологические характеристики. Высокая концентрация водорастворимых солей, кроме всего прочего, осложнит минеральное питание растений, поскольку содержание влаги в почве не безгра-

нично, и вызовет ускоренную деградацию почв – давно известный факт. В итоге всё это приведёт к снижению урожайности большинства культурных растений. Им, за редким исключением (сахарная и кормовая свекла) хватает натрия, выделяющегося в почвенный раствор при разложении глинистых минералов. Потребность сельхозпроизводителей в натриевых удобрениях невелика. В Беларуси, например, она составляет около 2 тыс. т в год. При необходимости для натриевых подкормок осенью в пахотный слой вносится сырая калийная руда. Обезвоживать шламы, насыщенные водой под завязку, для таких целей нет необходимости – бессмысленные затраты. Но это только один из “подводных камней”. Есть еще весьма серьезная проблема, о которой сторонники использования шламового суррогата стараются не упоминать. Речь идёт о тяжёлых металлах, которые концентрируются в ГСШ при обогащении калийных руд (таблица 3).

Таблица 3. *Микрокомпонентный состав исходного сырья, товарного продукта и отходов калийного производства, г/т.*

Элемент	Сырая руда	Товарный КСl	Отходы галита	Шлам
Fe	99-2200	80	320	12500
Cu	0,2-7,6	1,0	2,0	0,8-34
Ni	0,8-7,6	1,0	1,0	24-39
Mn	21-100	2,0	31,0	200-410
Zn	1,3-46	4,0	11,0	30-46
Co	-	-	≤ 9,8	20-49
Ba	1,8-14	1,0	3,0	100-900
V	4,0	0,8	2,0	≤ 70
Cr	-	0,9	≤ 9,3	90-180
Pb	0.03-1,8	4-28	≤ 3,1	20-100
Cd	≤ 0,07	1-4	-	3,4-5,5
B	-	-	-	200-500
As	-	1,3-7,7	-	?

Примеси присутствуют как в форме водорастворимых соединений (хлориды, сульфаты, карбонаты), так и связанных с минералами нерастворимого остатка. Многие токсичные примеси хорошо поддаются выщелачиванию. При этом соединения **кадмия, свинца и хрома** относятся к веществам первого класса опасности. Разумеется, при получении поваренной соли из отходов флотационного галита всю эту «таблицу Менделеева» придётся удалять, как и остатки токсичных флотореагентов.

Представленные в таблице данные показывают, что вместе с необходимыми микроэлементами питания (марганец, цинк, медь) растения и почвенная среда одновременно получают приличный набор токсинов. Как уже упоминалось, минимальная потребность растений в калии (зерновые культуры) требует внесения 150-160 кг/га стандартного KCl. Такое же количество этого элемента питания они получают с двумя тоннами (!) «богатого» шлама, содержащего 8% KCl. Сопоставить экологическую нагрузку на почву и окружающую среду не составит большого труда. Так, предельным содержанием кадмия в стандартных удобрениях считается 8 мг/кг, а «безобидный» глинисто-солевой шлам Солигорского ГОК содержит в среднем 2,3 мг/кг кадмия. Итого: максимум 1,2 г/га кадмия с довольно грязным KCl (почти невероятный случай) против минимума 4,6 г/га кадмия с «пионерским» довольно чистым шламом. В реальности, скорее всего, может оказаться 0,4-0,5 г/га против 8 г/га. Так ведь кадмий не один! Токсичные тяжелые металлы идут полным комплектом, что многократно усугубляет ситуацию.

Обращает на себя внимание высокое содержание бора (B) в ГСШ. Хорошо, что большая часть этого элемента включена в кристаллическую решетку устойчивых минералов и не доступна для корневой системы большинства культурных растений. Но ведь так будет не вечно – минералы разрушаются! В совокупности, с учетом «таблицы Менделеева», шламы – отнюдь не безобидная нагрузка на окружающую среду, к тому же абсолютно не нужная ни растениям, ни почвам. А ведь растениям необходимы и другие макроэлемен-

ты питания – азотные и фосфорные удобрения, и у них тоже квалификация отнюдь не «о.с.ч.» (особо чистые вещества).

Накопление тяжелых металлов выше предельно-допустимых концентраций нарушает физико-химическое равновесие в почве, способствует разрушению почвенного поглощающего комплекса, изменению структуры почвы, деградации гумуса и потери почвенного плодородия.

Оценка уровней безопасного загрязнения почв ТМ проводится исходя из недопустимости превышения порога адаптационной возможности наиболее чувствительных групп населения (детей) и экологической адаптационной способности почв. Тяжелые металлы, поступающие в организм человека из почвы через сельскохозяйственную продукцию, не должны вызывать функциональных, биологических и структурных изменений в организме, опасных для здоровья человека и его потомства.

Не следует также забывать о флотореагентах-химикатах (амины, алкилфенолы и т.д.), используемых при флотации. Так, в шламохранилище будущего Усольского калийного комбината (~1,8 млн т шламов/год) ежегодно будет поступать: этоксилированного амина – 348 т, полиакриламида – 605 т, сульфата алюминия – 1740 т; из реагентного отделения – стоков до 1200 м³/год с максимальным содержанием реагентов: алифатических аминов (канцероген), этоксилированных аминов, соды каустической, метасиликата натрия, крахмала, сульфата алюминия – всех вместе или каждого по отдельности до 5 %. Возможно, почва еще как-нибудь стерпит этот довесок к шламовому “удобрению”, но вот почвенным микроорганизмам, жучкам и червячкам наверняка не поздоровится.

Можно, конечно, облагораживать ГСШ кондиционным удобрением ради того, чтобы увеличить содержание калия, снизить концентрацию балласта и токсичных примесей в будущем “товаре”. Однако напрашивается разумный вопрос, ради чего калийную руду разделяли на компоненты, попутно загрязняя их химическими реагентами, чтобы потом снова смешивать. Кто из мировых производителей удобрений поступает подобным образом?

Казалось бы, на этом можно поставить жирную точку. Но нет! Ученые фонтанируют идеями, днём и ночью ломают голову, куда еще можно пристроить “чрезвычайно полезные” шламы и прочие отходы химического производства. И додумались! Их, оказывается, можно включать в композиты (какое громкое слово!) для очистки территорий, заражённых после Чернобыльской аварии радиоактивным цезием и стронцием.

Что касается радиоактивного цезия ^{137}Cs , то за время, прошедшее после аварии, он уже частично распался, а то, что осталось от этого светящегося яда, уже практически полностью закрепилось почвенным поглощающим комплексом. И сорбенты не понадобились. Сегодня достаточно не распахать зараженные земли, не тревожить их.

Разумеется, выделять мусковит-иллитовую фракцию, избирательно сорбирующую цезий, из ГСШ никто не будет – это супер дорого, к тому же новые отходы в виде промывных вод, насыщенных хлоридом натрия и калия, тоже куда-то надо девать. Поэтому композит на основе кремнеземистого сапропеля (70–75 мас. %) дополнительно будет содержать гидролизный лигнин и 5-10% шлама. Рекомендуемый расход композита составляет 50-120 т/га или 5-12 т/га собственно шлама, что эквивалентно 1-2,5 т/га иллита-мусковита.

Сапропель – это донные отложения пресноводных водоёмов, которые сформировались из отмершей водной растительности, остатков живых организмов, планктона, частиц почвенного перегноя. Серьёзной причиной, ограничивающей использование сапропелей в качестве почвенных грунтов и удобрений, является высокое содержание в них тяжелых металлов, радиоактивных изотопов и других токсичных компонентов (ароматических углеводов, нефтепродуктов и др.), а также патогенной микрофлоры. Чистых мест на Земле, к сожалению, уже почти не осталось. Что творим, то и стекает в озёра и реки.

Содержание ТМ в сапропелях варьирует по месторождениям, горизонтам вертикальных разрезах и в пространстве одного месторождения. Значительная часть тяжелых металлов в сапропелях находится в подвижной форме.

Кремнистый сапропель содержит максимальное количество тяжелых металлов. Даже с минимальной нормой “композита” (50 т/га) почва получит всего лишь 1 т иллита-мусковита, чего она просто не заметит, зато в нагрузку ей достанется 1,2 т галита и столько тяжёлых металлов, что она надолго забудет о собственной радиоактивности (таблица 4).

Таблица 4. Содержание подвижных форм тяжелых металлов в сапропелях (г/т)

Элемент	Тип сапропеля				
	Органический	Органо-известковистый	Органо-кремнистый	Органо-глинистый	Карбонатный
Cd	0,26	0,39	0,22	0,38	0,47
Cu	3,1	2,83	7,75	0,68	1,15
Ni	1,41	3,70	7,44	1,90	2,38
Pb	3,26	6,53	9,9	1,54	2,24
Zn	21,8	9,94	41,5	13,2	5,60

Гидролизный лигнин (отход переработки растительного сырья) подарком тоже не назовёшь. Он хоть и не содержит ТМ, всё равно не может непосредственно использоваться для сельскохозяйственных целей или рекультивации нарушенных земель, поскольку подавляет рост растений и ингибирует почвенную микрофлору, что связано с наличием соединений фенольного ряда и прочих токсичных веществ, к тому же свежий отход обладает повышенным уровнем кислотности. Гидролизный лигнин перед дальнейшим употреблением необходимо обезвреживать. Если учесть, что все исходные составляющие композита (сапропель, гидролизный лигнин и шламы) содержат до 70% влаги, становится совсем грустно.

Для полного счастья в “пионерский” продукт можно подмешивать (кажется, это собираются делать) **фосфогипс** – сульфат кальция, отход производства фосфорной кислоты. Ну не пропадать же добру! Только это будут те же яйца, только в профиль: снова кадмий, хром и свинец, но еще добавится немислимая доза фтора (фитотоксин) и стронция (таблица 5). Если содержание

тяжёлых металлов и стронция в фосфогипсе варьирует в зависимости от происхождения сырья, то с фтором перебор во всех случаях. Осадочное сырьё обеспечивает фосфогипсу еще и остаточную радиоактивность за счёт присутствия следов трансурановых элементов. Кто сегодня мировой лидер по поставкам сырья на заводы по производству фосфорных удобрений? Правильно, Марокко со своими осадочными фосфоритами.

Таблица 5. Содержание токсичных примесей в фосфогипсе, г/т

Элемент	Содержание
Fe	445-785
Zn	50-315
Pb	3,5-9,5 (20-42)
Cr	1,5-15,4 (10-30)
Cd	7,0 (2,4-5,3)
Sr	211-1046
B	49-216
F	1900-2080
Удельная радиоактивность, Бк/кг	(60-90)

Примечание: в скобках указаны данные для осадочного сырья

Стронций из фосфогипса не радиоактивен, но по пищевой цепочке он может оказаться в человеческом организме и вызвать стронциевый рахит – стронций встраивается в костную ткань вместо кальция, а потом легко вымывается, отчего кости деформируются. Спроецируйте эту проблему на маленького человечка, который непрерывно растёт, и задумайтесь.

Вообще-то давно известно, что отходы промышленного производства не используются в качестве удобрений и мелиорантов, прежде всего, по причине высокого содержания токсичных примесей. Конечно, можно тратить половину бюджета страны на то, чтобы удалять вредные вещества из отходов, а потом доводить до ума новые отходы, полученные при очистке пер-

вых, и так до бесконечности. И, если найдутся желающие содержать таких “рачительных” хозяев, то бог в помощь.

Радиоактивному стронцию, который пока еще остаётся серьёзной проблемой на зараженных Чернобылем землях, ни иллит, ни доломит не помогут. Чтобы прочно связать этот элемент в почве, необходимы другие приёмы, самый дешевый и лучший из них – время.

Мне довелось ознакомиться со “шламовой” докторской диссертацией и присутствовать на защите. Впечатления неизгладимые. Не прозвучало ни одного неудобного вопроса или вопроса по существу. Например, как нарисовался ничем не подтверждённый и никем не утверждённый колоссальный экономический эффект. Сегодня он сдулся, как мыльный пузырь, но объяснили этот конфуз очередной девальвацией белорусского рубля, хотя девальвации в Беларуси давно стали национальным видом спорта. Не был задан вопрос, почему результаты агроиспытаний “пионерского” удобрения противоречат здравому смыслу и знаниям, накопленным агрохимией и почвоведением. Оказалось, что достаточно слепой веры. В итоге – все до одного «белые» шары при голосовании! Ни одного «черного», чтобы впоследствии, когда грянет гром (а ведь он однажды грянет), любой из голосовавших смог спокойно приписать себе единственный тайный голос «против». Не додумались!

Сегодня свежеиспеченный доктор химических наук, говорят, уже рвётся в членкоры. И ведь протолкнут! Но это меньшая часть беды. Настоящая беда придёт тогда, когда титулованный ученый получит абсолютное право решать, что есть истина, попутно сметая со своего пути всех, кто осмелится перечить, благо, действующая контрактная система позволяет избавляться от неудобных без объяснения причин.

Возникает вопрос: ЧТО ЭТО БЫЛО? Вопиющая некомпетентность, абсолютная безнаказанность при контрактном бесправии потенциальных и едва дышащих оппонентов, желание обогатиться любой ценой или что-то еще, о чём мы узнаем не скоро? Неужели мы, белорусы, так кому-то мешаем, что нашу землю вместе с нами нужно истреблять всеми возможными способами,

надеясь при этом, что народ ни в чём не разберётся, а те, кто умнее, будут молчать от страха, пока беда не придёт в их собственный дом в виде неизлечимой болезни или младенца-инвалида?

Давно уже не удивляет тот факт, что Беларусь по уровню развития науки соседствует с Кенией и Таджикистаном. И, кажется, становится понятным, почему именно на ней “голландец” остановил свой выбор. Возможно, “избранные” даже не догадываются, почему им оказана такая “честь” – они уверены, что держат бога за бороду.

Автор: Наталья Шульга.