

На правах рукописи

Никулина Ульяна Сергеевна

**Очистка техногенных почвогрунтов от радионуклидов
радиевого ряда и ртути методом гидроклассификации**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и в Центре по обращению с ОЯТ и РАО Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени А.А. Бочвара».

Научный
руководитель:

доктор химических наук, профессор
Чижевская Светлана Владимировна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Официальные
оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Сваровский Александр Яковлевич

Северский технологический институт – филиал Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», профессор кафедры машин и аппаратов химических и атомных производств

доктор химических наук

Карлин Юрий Викторович

Федеральное государственное унитарное предприятие «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды», начальник управления разработки и внедрения технологий

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук

Защита диссертации состоится «23» июня 2016 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева по адресу 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корпус 1, в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте <http://diss.mucltr.ru>.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.09, кандидат технических наук

Растунова И.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Техногенные аварии различного характера, многолетняя деятельность предприятий разнообразных отраслей промышленности (добыча и переработка минерального сырья, тепловые электростанции, производство хлорвинила, красителей и др.), в том числе объектов ядерного топливного цикла, вывод их из эксплуатации и демонтаж привели к появлению обширных территорий, почвогрунты которых оказались загрязнены радионуклидами или ртутью. Попадая в окружающую среду, загрязнители легко вовлекаются в процессы миграции (конвективного переноса) и оказывают длительное негативное влияние на экосистемы.

По данным доклада «Реабилитация территорий государств-участников СНГ, подвергшихся деятельности урановых производств» (Экономический совет СНГ, 27.12.2006) на территории РФ располагается не менее 10 радиационно-опасных объектов, загрязненных в результате добычи и переработки урановых руд (действующих и выведенных из строя), ожидающих проведения реабилитационных работ. Территории таких объектов (наряду с прочими) включены в список приоритетных территорий, подлежащих рекультивации в рамках Федеральной целевой программы по «Обеспечению ядерной и радиационной безопасности в РФ на 2008-2015, 2016-2020 гг. и на период до 2030 года». Вовлечение в хозяйственный оборот подразумевает очистку значительного количества почвогрунтов до требуемых санитарных норм. В связи с этим очевидна актуальность разработки надежных высокоэффективных методов очистки загрязненных почвогрунтов.

К настоящему времени в ряде стран мира разработаны разнообразные варианты очистки почвогрунтов, загрязненных радионуклидами, ртутью и другими тяжелыми металлами, в основе которых – безреагентные, реагентные методы или их комбинация, однако, до настоящего времени высокоэффективной и относительно недорогой технологии не создано.

Среди многообразия известных методов своей простотой выделяется безреагентный метод гидроклассификации загрязненных радионуклидами почвогрунтов, обеспечивающий концентрирование их в глинистой фракции. Применение такого оборудования, как гидроциклоны, винтовые, спиральные классификаторы позволяет на 55-85 % сократить массу почвогрунтов, подлежащих длительному хранению. Более эффективным аппаратом является пульсационная колонна: гидроклассификация в ней супесчаных почвогрунтов, загрязненных ^{137}Cs , позволила на 85-90 % сократить их массу за счет концентрирования его в глинистой фракции, содержание которой не превышало 15 % от массы исходного

почвогрунта. Очистка почвогрунтов от ртути путем гидроклассификации их в пульсационной колонне ранее не изучалась.

В связи с вышесказанным **цель настоящей работы** – разработка на основе гидроклассификации в пульсационной колонне малоотходной технологии очистки техногенных почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда или различными формами ртути, подлежащих длительному хранению.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- установить тип, фракционный и фазовый состав почвогрунтов, содержание и формы нахождения в них радионуклидов и ртути;

- обосновать режимы работы пульсационной колонны в составе укрупненной лабораторной установки, алгоритм подготовки антропогенно-нарушенных почвогрунтов, провести их фракционирование;

- установить фракционный и фазовый состав выделенных фракций, распределение и формы нахождения в них загрязняющих веществ, возможность возврата чистых фракций в хозяйственный оборот;

- оценить экономическую эффективность процесса гидроклассификации;

- предложить пути снижения содержания радионуклидов радиевого ряда и ртути до ПДК их в почвах.

Научная новизна. Впервые проведена очистка антропогенно-нарушенных почвогрунтов с высоким содержанием глины и строительного мусора от радионуклидов радиевого ряда и различных форм ртути путем гидроклассификации в пульсационной колонне.

Предложены классификация форм нахождения ртути в техногенных почвогрунтах в зависимости от температуры возгонки и методика их определения при высоких концентрациях ртути (свыше 20 ПДК для почв).

Практическая значимость работы. Предложена малоотходная технология очистки почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда или различными формами ртути, подлежащих длительному хранению, путем их гидроклассификации в пульсационной колонне. Возврат до 85 % массы почвогрунтов в хозяйственный оборот (подсыпка котлованов, строительство дорог) позволяет снизить расходы на длительное хранение радиоактивных почвогрунтов, как минимум, в четыре раза.

Предложен способ выделения большей части металлической ртути до процесса гидроклассификации. Новизна разработки защищена патентом РФ № 2562806.

Результаты работы вошли в перечень исходных данных для проектирования мобильного опытно-демонстрационного комплекса производительностью до 5 т/ч по очистке почвогрунтов от радионуклидов и ртути (разработчик ООО «КПОЯК»).

Предложены принципиальные технологические схемы очистки техногенных почвогрунтов от радионуклидов радиевого ряда и различных форм ртути до ПДК их в почвах.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года».

На защиту выносятся:

- алгоритм очистки загрязненных ^{226}Ra или различными формами ртути антропогенно-нарушенных почвогрунтов, содержащих большое количество глины и строительного мусора, методом гидроклассификации в пульсационной колонне в составе укрупненной лабораторной установки и режимы ее работы, обеспечивающие существенное (до 85%) сокращение массы загрязненных почвогрунтов;

- формы нахождения и распределения ^{226}Ra и ртути по фракциям;

- методика идентификации форм нахождения ртути в сильнозагрязненных (свыше 20 ПДК) ею почвогрунтах;

- обоснование экономической эффективности процесса гидроклассификации радиоактивно загрязненных почвогрунтов;

- принципиальные технологические схемы очистки почвогрунтов от радионуклидов и ртути до норм ПДК их в почвах.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на следующих конференциях: 30-й конкурс молодых специалистов им. А.А. Бочвара, г. Москва (2011 г.); IX Научно-практическая конференция «Дни науки-2011», г. Озерск (2011 г.); VII, IX, X, XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ», г. Москва (2012-2015 г.); VII, VIII Всероссийская конференция по радиохимии «Радиохимия», г. Димитровград (2012 г.); г. Железногорск (2015 г.); VI Всероссийская научно-практическая конференция «Устойчивое развитие территорий: теория и практика», г. Сибай (2014 г.); XV, XIX Международная научно-практическая конференция «Высокие технологии в промышленности и экономике», г. Санкт Петербург (2013 г., 2015 г.).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК; получен 1 патент.

Личный вклад автора состоит в изучении исходных почвогрунтов и продуктов гидроклассификации, участии в постановке и проведении экспериментов по очистке

почвогрунтов на укрупненной лабораторной установке гидроклассификации, обработке экспериментальных данных, обсуждении и обобщении результатов экспериментов, разработке и апробации методики идентификации форм нахождения ртути в сильнозагрязненных техногенных почвогрунтах, подготовке рукописей статей и отчетов.

Достоверность и обоснованность выводов и рекомендаций базируется на применении современных методов исследования (РФА, лазерная гранулометрия, оптическая микроскопия, гамма-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия), взаимно подтверждающих полученные данные, и использовании приборов, прошедших государственную поверку.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов после соответствующих разделов, заключения, списка терминов, приложения. Объем работы составляет 133 страницы, в том числе 21 таблица и 41 рисунок. Список литературы включает 161 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, задачи, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, а также информация о достоверности результатов и апробации работы.

Первая глава посвящена литературному обзору основных источников поступления радионуклидов радиевого ряда и ртути в окружающую среду, поведению и формам нахождения их в техногенных почвогрунтах. На основе анализа известных к настоящему времени методов и схем очистки загрязненных радионуклидами почвогрунтов, подлежащих длительному хранению, обосновано использование для сокращения массы изучаемых почвогрунтов метода гидроклассификации в пульсационной колонне.

Во второй главе описана методическая часть работы. Объект исследования – почвогрунты, загрязненные радионуклидами или ртутью, с промышленной площадки одного из Российский предприятий ГК «Росатом» и продукты их гидроклассификации изучали методами ситового, гранулометрического, рентгенофазового анализа, оптической микроскопии. Отбор, упаковку, транспортирование и хранение образцов почвогрунтов осуществляли в соответствии с ГОСТ 12071-2014. Пробоподготовку образцов к анализам проводили согласно ГОСТ 17.4.4.02-84.

Удельную активность ($A_{уд}$) (содержание) ^{226}Ra в образцах определяли методом γ -спектрометрии по дочерним продуктам распада ^{238}U (^{214}Pb , ^{214}Bi) после выдерживания их в герметичных сосудах в течение не менее 21 дня либо путем прямого измерения интенсивности энергетической линии 186 кэВ.

Концентрацию ртути в парах определяли методом беспламенной атомной абсорбции (ртулетметрический комплекс УКР-1МЦ (НПЭФ «ЭкОН») в комплекте с устройствами ПАР-3М (жидкие образцы) и УВН-1А (твердые образцы)).

Идентификацию форм нахождения радионуклидов в почвогрунтах осуществляли по стандартной методике последовательного выщелачивания их из образцов.



Рис. 1 Пульсационная колонна

Формы нахождения ртути в образцах почвогрунтов устанавливали с помощью комбинации метода термической возгонки ртути в трубчатой печи и метода беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.

Фракционирование почвогрунтов проводили путем гидроклассификации в пульсационной колонне (рис. 1) в составе укрупненной лабораторной установки производительностью до 500 кг/ч (описание установки, сведения о конструктивных особенностях, габаритах аппарата и режимах работы приведены в диссертационной работе).

В третьей главе представлены результаты изучения исходных почвогрунтов и результаты экспериментов по их фракционированию на установке гидроклассификации.

Изучение почвогрунтов, загрязненных радионуклидами (РН). В исходных почвогрунтах (ПГ) наряду с естественными компонентами почвы в значительном количестве присутствовал строительный мусор (куски бетона, арматура, обломки кирпичей, полимерные материалы и т.п.) (рис. 2).

По данным γ -спектроскопии (таблица 1) исходные ПГ относятся к категории радиоактивно загрязненных грунтов ($10 \text{ кБк/кг} < A_{\text{уд}} < 0,37 \text{ кБк/кг}$) и радиоактивных отходов: $A_{\text{уд}} \geq 10 \text{ кБк/кг}$ (МЗУА(^{226}Ra)).

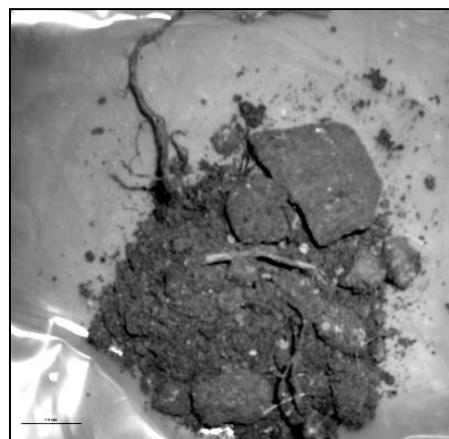
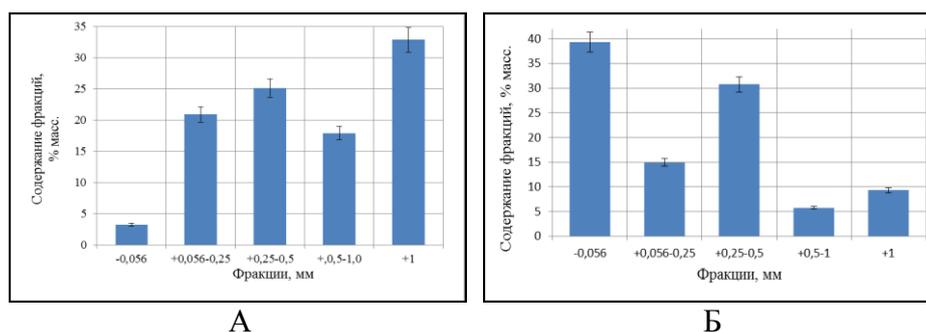


Рис. 2 Внешний вид типичного образца исходного почвогрунта

Удельная активность радионуклидов в пробах исходных почвогрунтов

№ п/п	Удельная активность $A_{уд}$, кБк/кг		
	^{226}Ra	^{214}Pb	^{214}Bi
1	$2,4 \pm 0,7$	$1,0 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$
2	$4,9 \pm 1,5$	$2,8 \pm 0,8$	$2,6 \pm 0,8$
3	$3,0 \pm 0,9$	$0,9 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,3$
4	$6,9 \pm 2,1$	$3,9 \pm 1,2$	$4,0 \pm 1,2$
5	$12,1 \pm 3,6$	$6,4 \pm 1,9$	$6,3 \pm 1,9$
6	$5,0 \pm 1,5$	$1,6 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,5$
7	$23,0 \pm 6,9$	$11,3 \pm 3,4$	$11,3 \pm 3,4$
8	$6,2 \pm 1,9$	$2,6 \pm 0,8$	$2,6 \pm 0,8$
9	$4,5 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,1$
10	$2,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
11	$1,8 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,03$

Характерная особенность ПГ по результатам оптической микроскопии – наличие в них прочных агрегатов и зерен, не поддающихся разрушению растиранием в ступке. Результаты фракционного состава (рис. 3) образцов исходных радиоактивных почвогрунтов свидетельствуют о значительной дезинтеграции агрегатов под действием воды.



А – «сухой» рассев, Б – «мокрый» рассев

Рис. 3 Усредненный фракционный состав образцов ПГ, загрязненных РН

В соответствии с классификацией Н.А. Качинского, исходные ПГ относятся к среднесуглинистому типу (30-40 % масс. фракции $-0,01$ мм) и являются многофазными по данным РФА. Наряду с основной фазой (кварц), они содержат целый ряд фаз, проявляющих высокие сорбционные свойства (глинистые минералы из групп полевых шпатов, монтмориллонита, каолинита, слюд, амфиболов и др., кальцит, рентгеноаморфная фаза).

Формы нахождения (ФН) ^{226}Ra в исходных почвогрунтах. Нами установлено (рис. 4), что большая часть радионуклида (85-91 %) находится в прочносвязанной форме, до 10 % – в подвижной форме, до 3,9 % – в кислоторастворимой форме. Водорастворимая форма ^{226}Ra не обнаружена. Преобладание в почвогрунтах прочносвязанной формы ^{226}Ra позволяет ожидать, что в процессе гидроклассификации большая часть радионуклидов будет концентрироваться в глинистой фракции за счет образования прочных связей с компонентами с высокими сорбционными свойствами.

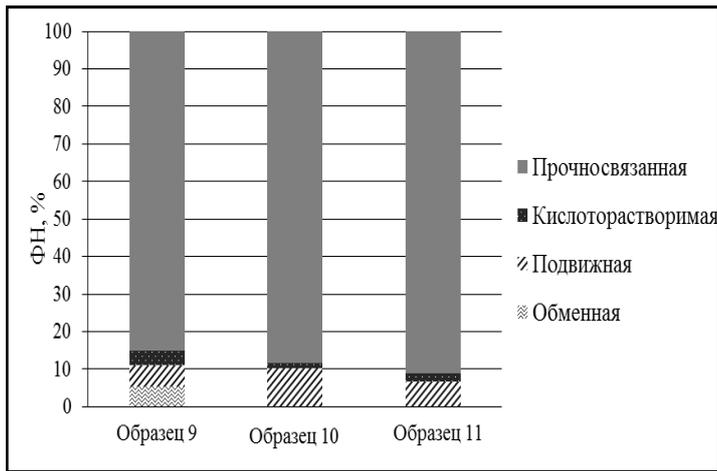


Рис. 4 Формы нахождения ²²⁶Ra и их содержание в исходных почвогрунтах

этих ПГ (90-е годы) показала, что в глинистой фракции (≤ 15 % от общей массы ПГ) можно сконцентрировать до 90% ¹³⁷Cs (коэффициент очистки K_{оч} до 10).

Основными продуктами процесса гидроклассификации являлись (рис. 5): крупнокусковая (+10 мм) фракция (ККФ), песковая (ПФ), промежуточная песковая (ППФ) и глинистая (ГФ). Аппаратурная схема укрупненной лабораторной установки гидроклассификации представлена на рисунке 6.

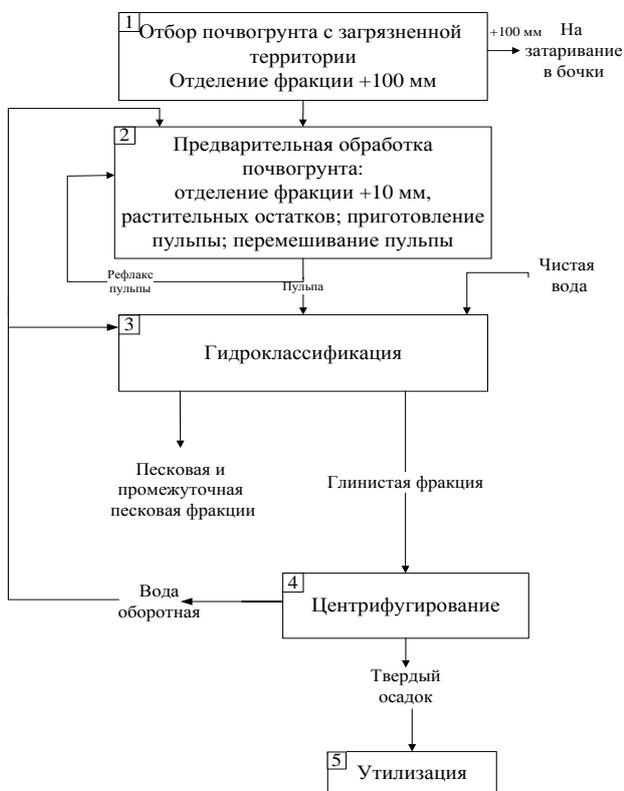


Рис. 5 Принципиальная технологическая схема процесса очистки загрязненных ПГ

Гидроклассификация почвогрунтов, загрязненных радионуклидами. В ОАО «ВНИИНМ» им. А.А. Бочвара разработана и успешно опробована на супесчаных почвогрунтах Брянской области, загрязненных ¹³⁷Cs, укрупненная лабораторная установка, основным аппаратом которой является пульсационная колонна с насадкой КРИМЗ (рис. 1). Гидроклассификация

В основе процесса гидроклассификации ПГ в пульсационной колонне лежит различие в скоростях оседания частиц твердой фазы в восходящем потоке жидкости в зависимости от их размера и плотности:

$v_0 = (4d \cdot \Delta\rho \cdot g / \xi \cdot \rho_{ж})^{0,5}$, где v_0 – скорость оседания частицы ПГ, м/с, d – диаметр частицы, м; $\Delta\rho$ – разность плотностей частиц ПГ и воды ($\rho_{ж}$), кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с²; $\xi = f(Re)$.

Оседание частиц ПГ в противотоке воды происходит при $v_0 > v_{ж}$ ($v_{ж}$ – скорость восходящего потока жидкости). Изменяя $v_{ж}$ в пульсационной колонне (удельную нагрузку по водной фазе, $W_{в}$), можно выделять фракции с заданным размером частиц.

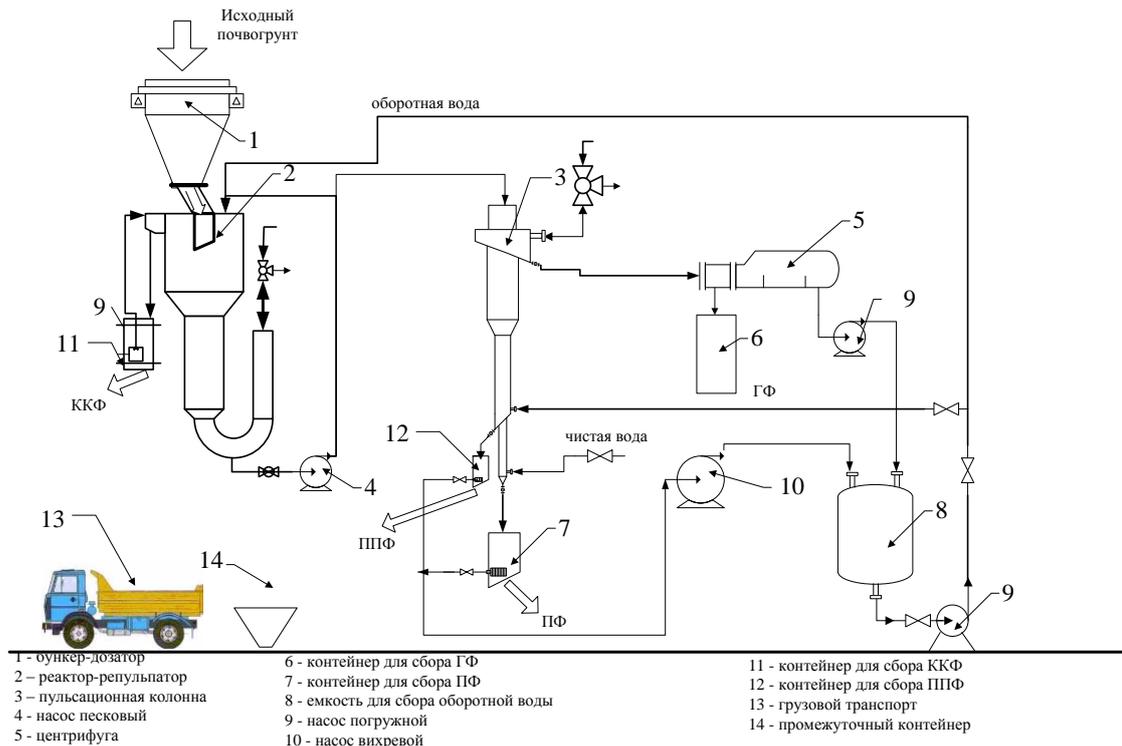


Рис. 6 Аппаратурная схема укрупненной лабораторной установки гидроклассификации загрязненных почвогрунтов

С учетом фракционного состава исходных ПГ и расчетных значений v_0 без учета и с учетом интенсивности пульсаций были обоснованы удельные нагрузки по водной фазе на функциональные зоны колонны, которые обеспечивали бы необходимое распределение частиц по размерам. Так, например, при W_v на зону классификации $6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ граничный размер частиц мелкой фракции, удаляемой из этой зоны с оборотной водой, не должен превышать 50 мкм ; при W_v на зону промывки песковой фракции $15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ – $80\text{-}90 \text{ мкм}$. Из зоны промывки промежуточной фракции ГФ при $W_v = 6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ в виде продукта должны выводиться не попавшие в глинистую фракцию частицы размером $+50 - 90 \text{ мкм}$. Интенсивность пульсаций в зонах колонны подбиралась на основании данных по применению пульсационных колонн в гидрометаллургии урана.

При гидроклассификации радиоактивных ПГ значения W_v на зоны классификации и промывки ППФ составляли $8 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; на зону промывки ПФ – $25 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; соотношение фаз Т:Ж = 1:7-1:8. Незначительное превышение W_v на зону классификации и промывки ППФ и повышенная удельная нагрузка на зону промывки ПФ способствовали получению фракции $+300 \text{ мкм}$, свободной от глины. По данным лазерной гранулометрии средний размер частиц (d_{50} , мкм) фракций составил: ПФ ~ 330, ППФ ~ 50, ГФ – 10. Средняя $A_{уд}$ по ^{226}Ra исходного ПГ и фракций (кБк/кг) по данным γ -спектрометрии: $10,0 \pm 2,9$, ПФ – $4,1 \pm 1,2$, ППФ – $4,0 \pm 1,2$, ККФ – $2,5 \pm 0,8$. Как и ожидалось, наибольшее количество ^{226}Ra ($36,8 \pm 11,0 \text{ кБк/кг}$) присутствовало в ГФ.

Результаты РФА глинистой фракции (рис. 7) подтвердили, что концентрирование в ней радионуклидов связано с присутствием в техногенных почвогрунтах фаз, проявляющих высокие сорбционные свойства (глинистые минералы из групп полевых шпатов, монтмориллонита, каолинита, слюд, амфиболов, компоненты рентгеноаморфной фазы и др.).

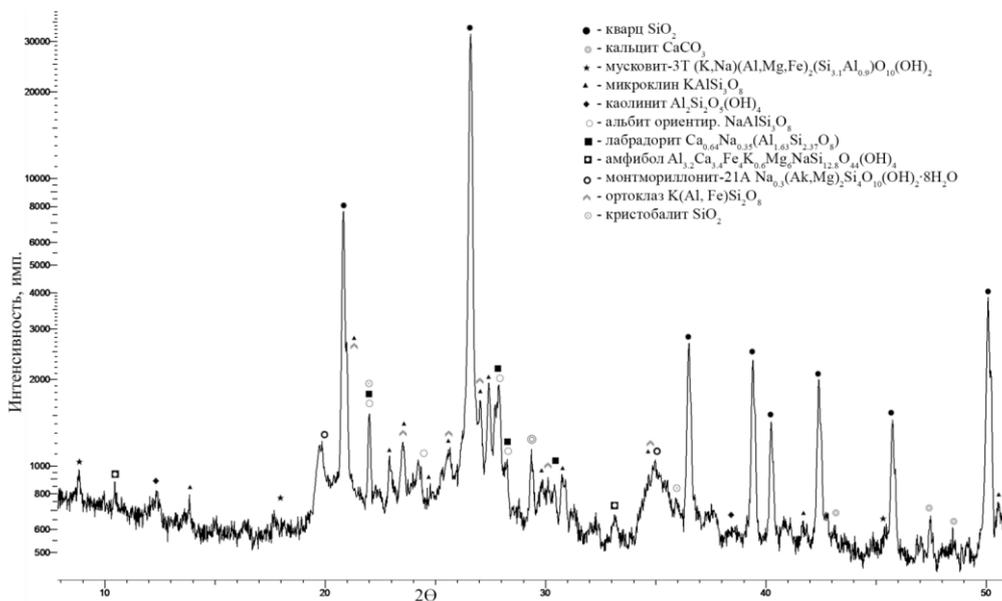


Рис. 7 Фазовый состав глинистой фракции

По результатам экспериментальных данных был рассчитан материальный баланс гидроклассификации 224,2 кг ПГ (влажность ~20 %).

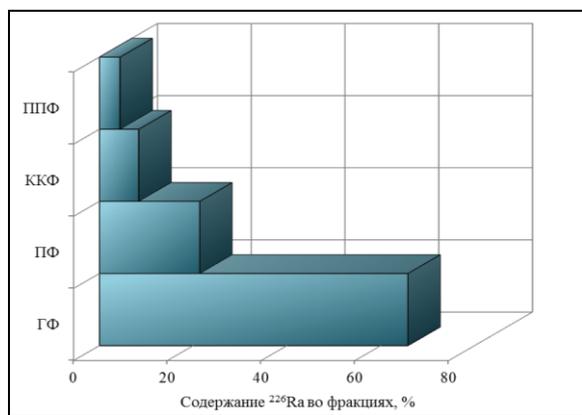


Рис. 8 Распределение ^{226}Ra по фракциям

Анализ распределения ^{226}Ra по фракциям (рис. 8) показал, что большая часть его (~ 66 %) сконцентрирована в ГФ (15,4 % от массы ПГ), до 21,4 % ^{226}Ra попало в ПФ (45,1 % от массы ПГ), 4,4 % – в ППФ (9,4 % от массы ПГ), 8,4 % – в ККФ (29,0 % от массы ПГ).

Песковая, промежуточная песковая и крупнокусковая фракции (~ 85 % от массы

ПГ) с учетом содержания в них ^{226}Ra ($\leq 4,0$ кБк/кг), согласно НРБ-99/2009, могут быть отнесены к условно чистым продуктам (III, IV класс) и использованы, например, при строительстве дорог вне населенных пунктов.

Полученный коэффициент очистки ($K_{оч} = A_{уд\text{ исх}}/A_{уд\text{ ПФ}}$) – 2,5-3 оказался близок к $K_{оч}$, приведенному в работе Eagle M, Richardson W. et al. Soil washing for volume reduction of radioactively contaminated soils, Remediation, 1993 по гидроклассификации техногенных ПГ (в

основном компоненты почвы) в гидроциклоне и спиральных классификаторах (~ 3,3). Однако различная природа почвогрунтов делает такое сравнение не вполне корректным.

Изучение песковой фракции. Результаты оптической микроскопии и идентификации форм нахождения ^{226}Ra в ПФ позволили установить основные причины повышенной активности последней. По данным оптической микроскопии в образцах в значительном количестве присутствовали прочные агрегаты предположительно не вскрытой урановой руды и включения антропогенного происхождения с пористой поверхностью (асфальт или битум, обладающие, как известно, высокими сорбционными свойствами).

Результаты экспериментов показали, что выбранные режимы работы пульсационной колонны могут быть использованы для эффективной гидроклассификации почвогрунтов с высоким содержанием глины и строительного мусора. Для более глубокой очистки от ^{226}Ra , обеспечивающей достижение норм ПДК его в почвах предложена принципиальная технологическая схема комбинированной очистки ПГ подобного типа (рис. 9).

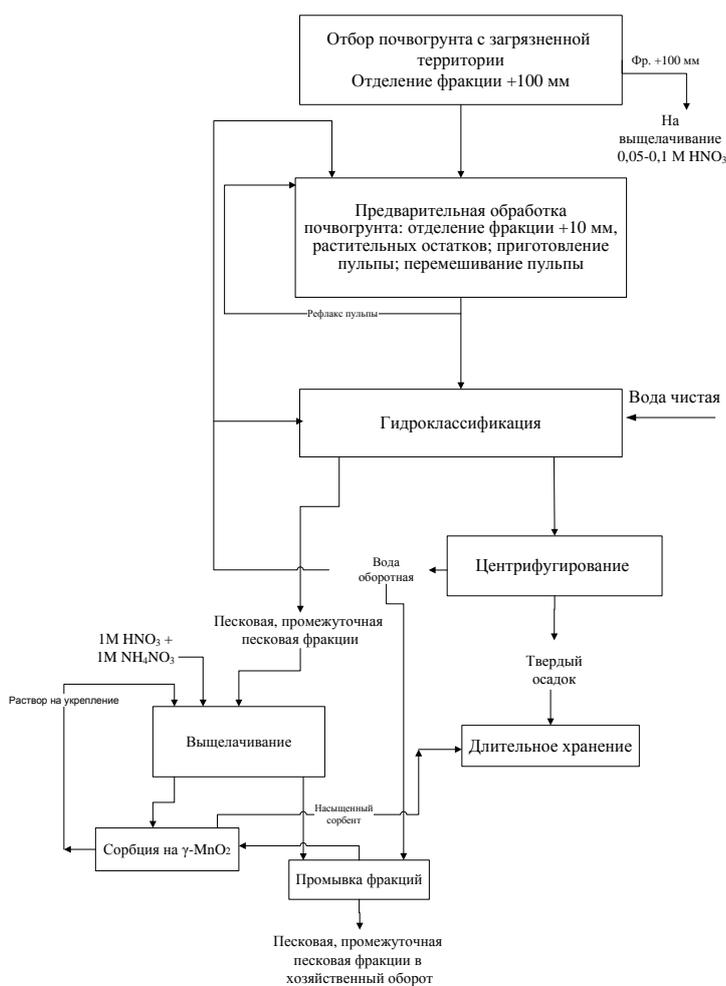


Схема представляет комбинацию гидроклассификации и реагентной обработки выделенных ПФ и ППФ смесью 1-2М HNO_3 и 1М NH_4NO_3 , предложенной Ю.Г. Склифасовской (Физико-химическое обоснование реагентной дезактивации грунтов, загрязненных α -излучателями, 2012). Комбинация методов может обеспечить снижение удельной активности ПФ и ППФ до величины, позволяющей перевести их в категорию твердых промышленных отходов, не требующих радиационного контроля ($K_{\text{оч}} > 50$). Существенное сокращение массы ПГ, подлежащих реагентной обработке, позволит значительно сократить расход выщелачивающих реагентов, и, как следствие, объемы ЖРО.

Рис. 9 Вариант схемы очистки почвогрунтов, загрязненных РН радиевого ряда до норм ПДК в почве

Проблема обращения с крупнокусковыми фрагментами (+100 мм), удаляемыми на стадии отбора ПГ (куски бетона, кирпичей и т.п.), может быть решена путем дезактивации предварительно измельченных строительных материалов раствором 0,05-0,1М HNO₃, высокая эффективность такой обработки продемонстрирована в диссертационной работе Юрченко А.Ю. (Экстрагирование изотопов Ra, U, Pu из измельченных радиоактивных строительных материалов, 2012).

Сопоставление стоимости очистки ПГ, загрязненных РН, на установке гидроклассификации с применением пульсационной колонны (производительность до 5 т/ч) со стоимостью их длительного хранения, как наиболее распространенного в РФ способа обращения с загрязненными ПГ, показало, что сокращение до 85 % массы ПГ, подлежащих длительному хранению, позволит снизить расходы, как минимум, в четыре раза.

Изучение почвогрунтов, загрязненных ртутью. Концентрация ртути в парах над поверхностью техногенных ПГ варьировала в широком интервале (0,001 ÷ 0,053 мг/м³) и значительно превышала среднесуточную ПДК ртути в атмосферном воздухе населенных мест (0,0003 мг/м³).

По результатам «мокрого» ситового анализа образцов исходные ртутьсодержащие ПГ в соответствии с классификацией Н.А. Качинского относятся к легким (20-30 % масс. фракции -0,01 мм) и средним (30-40 % масс. фракции -0,01 мм) суглинкам.

Для идентификации форм ртути в ПГ с высоким ее содержанием (> 20 ПДК_{почв}) была разработана методика, основанная на комбинации метода термической возгонки ртути из почвенных образцов и метода атомно-абсорбционной спектроскопии.

В связи с отсутствием единой классификации форм нахождения ртути в зависимости от температуры их возгонки была предложена собственная классификация (известные формы объединены в четыре группы (таблица 2)), в основу которой положены закономерности, установленные Звонаревым Б.А. и Зыриным Н.Г. (Изучение форм соединений ртути в почвах с помощью пиролиза при разных температурах. Почвоведение, 1982).

Таблица 2

Формы нахождения ртути в зависимости от температуры возгонки их соединений

Обозначение	t _{возг.} , °C	ФН
Ф1	<125	Hg ⁰ , CH ₃ HgH, Hg(CH ₃) ₂ , CH ₃ HgCl, сорбированная Hg
Ф2	125-250	Alk*-O-Hg-, Hg ₂ Cl ₂ , HgCl ₂
Ф3	250-350	Aril**-O-Hg-
Ф4	> 350	HgO, HgSO ₄ , HgS
*Алкильные радикалы; **Арильные радикалы		

Термообработку образцов ПГ в трубчатой печи проводили в две стадии (при температурах 250°C и 350°C) с изотермической выдержкой в течение 60 мин.

По результатам экспериментов валовая концентрация ртути (сумма концентраций на всех стадиях термообработки) в исходных ПГ в 50-165 раз (105÷351 мг/кг) превышала значение ПДК_{почв} (2,1 мг/кг). Присутствие в ПГ всех четырех форм нахождения ртути (рис. 10) свидетельствует о протекающих в них под действием естественных факторов окружающей среды процессах трансформации ртути.

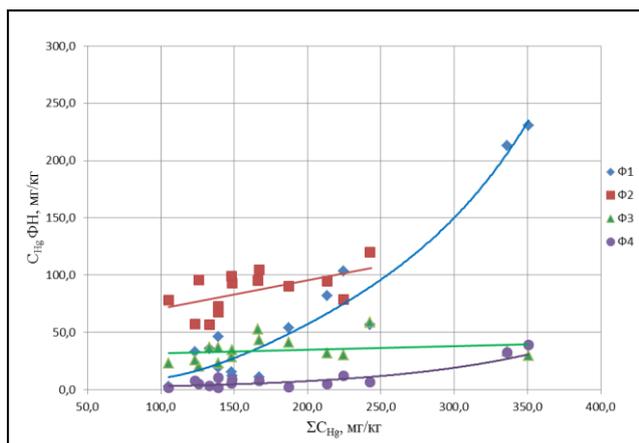


Рис. 10 Зависимость концентрации различных форм ртути в почвогрунтах от валовой концентрации ртути

металла) была организована выгрузка ее из нижней части реактора-репульпатора («репульпат»), т.е. до пульсационной колонны.

Как и в случае ПГ, загрязненных РН, повышенная (по сравнению с расчетной) W_B на зону промывки песковой фракции обеспечивала эффективное фракционирование ПГ: выделение достаточно крупной ПФ ($d_{50} = 300$ мкм), свободной от глины, ППФ с $d_{50} = 250$ мкм и ГФ с $d_{50} = 10$ мкм.

По результатам измерений наиболее загрязненными оказались ГФ (209,7 мг/кг) и «репульпат» (281,7 мг/кг). Концентрация ртути в остальных продуктах составила (мг/кг): ПФ – 14,8 (7 ПДК_{почв}), ККФ (+10 мм) – 5,0 (2,5 ПДК_{почв}), ППФ – 104,3 (50 ПДК_{почв}).

Как и для ПГ, загрязненных РН, по результатам экспериментов был рассчитан материальный баланс гидроклассификации (746,7 кг ПГ, влажность 14 %). Распределение ртути по фракциям (рис. 11) оказалось следующим: 63,2 % было сконцентрировано в ГФ (27,8 % от массы ПГ); 20,8 % удалено с «репульпатором» (6,8 % от массы ПГ); 8,7 % попало в ППФ (7,7% от массы ПГ); 6,3 % – в ПФ (39,5 % от массы ПГ), 1 % – в ККФ (18,1% от массы ПГ). В большей части (~ 60 % масс.) очищенного ПГ концентрация ртути не превышала

Гидроклассификация почвогрунтов, загрязненных ртутью. В связи с близостью природы исследуемых почвогрунтов гидроклассификацию ртутьсодержащих ПГ проводили в режимах, близких к подобранным для почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда.

С учетом высокого содержания в ПГ наиболее токсичной формы ртути (в виде

15 мг/кг ртути, что более чем в два раза ниже максимального значения допустимого уровня содержания элемента по одному из четырех показателей вредности K_{\max} (33,3 мг/кг). Такие

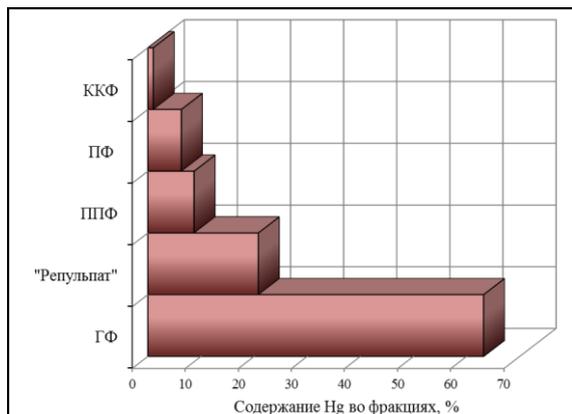


Рис. 11 Распределение ртути по фракциям

ПГ, можно использовать для заполнения котлованов с перекрытием их слоем чистого грунта высотой не менее 0,5 м (МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест).

Несмотря на выделение значительного количества металлической ртути до начала гидроклассификации (что к тому же позволило достичь достаточно высокого

коэффициента очистки (до 6,3)), по данным оптической микроскопии в ПФ и ППФ были обнаружены шарики металлической ртути (темно-синие с металлическим блеском) (рис. 12).

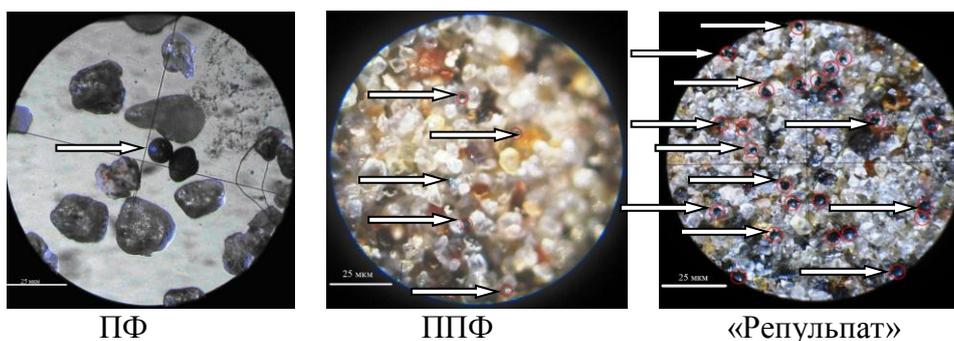


Рис. 12 Морфология частиц в выделенных фракциях

С целью снижения концентрации ртути в ПФ были проведены эксперименты по ее демеркуризации различными химическими реагентами. Наиболее глубокой очистки (до ~ 2,5 ПДК_{почв}) удалось достичь лишь длительным (~ 15 ч) контактированием с раствором, предназначенным для пробоподготовки почвенных образцов к определению ртути по методу холодного пара (смесь концентрированных HNO_3 , H_2SO_4 и 5 %-го KMnO_4), что указывает на присутствие ртути в ПГ в составе прочных комплексов с органическим веществом почвы (гуминовыми и фульвокислотами).

На основании результатов экспериментов и литературных данных предложена принципиальная технологическая схема очистки подобных ртутьсодержащих ПГ до норм ПДК ртути в почвах (рис. 13), представляющая собой комбинацию метода гидроклассификации в пульсационной колонне и термообработки некондиционных фракций.

Схема включает предварительное отделение большей части металлической ртути до начала фракционирования, гидроклассификацию оставшейся металлической ртути и ее



Рис. 13 Вариант принципиальной технологической схемы очистки ртутьсодержащих ПГ до норм ПДК ртути в почвах

органических и неорганических форм в пульсационной колонне с последующей термообработкой выделенных ПФ, ППФ и предварительно измельченной ККФ +100 мм (в случае высокого содержания ртути в ККФ) при температуре 600-800°C. Реализация схемы позволит перевести большую часть загрязненных ПГ (до 70% от массы исходного ПГ) в категорию чистых материалов, которые могут быть использованы без ограничений в хозяйственных целях, а ~ 30 % – направить в специализированные предприятия на переработку.

Основные выводы

1. Установлено, что изучаемые антропогенно-нарушенные почвогрунты с высоким содержанием глины (до 40% масс.) и строительного мусора (куски бетона, обломки кирпичей и т.п.) загрязнены продуктами распада ^{238}U (^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi) и по удельной активности основного загрязняющего радионуклида – ^{226}Ra ($1,7 \div 29,9$ кБк/кг) относятся к категории радиоактивно загрязненных грунтов ($0,37 < A_{\text{уд}} < 10$ кБк/кг) или радиоактивных отходов ($A_{\text{уд}} \geq 10$ кБк/кг), подлежащих длительному хранению в специализированных хранилищах.

На основании установленных фракционного, фазового состава почвогрунтов и форм нахождения в них ^{226}Ra (85-91 % прочносвязанная и ~ 6-10 % подвижная) обоснована возможность значительного сокращения их массы с помощью гидроклассификации в пульсационной колонне в составе укрупненной лабораторной установки.

2. Предложены операции предварительной подготовки почвогрунтов и подобраны режимы работы пульсационной колонны, позволяющие до 85 % их массы перевести в

категорию материалов III, IV классов (НРБ-99/2009), используемых при дорожном строительстве за чертой населенных пунктов.

Оценка затрат на очистку радиоактивных почвогрунтов на установке гидроклассификации показала, что они могут быть снижены, как минимум в четыре раза по сравнению с затратами на их длительное хранение.

3. Показано, что гидроклассификация в пульсационной колонне ртутьсодержащих почвогрунтов с валовым содержанием 50-160 ПДК_{почв} (ртуть в виде металла, органических и неорганических форм), в режимах, близких к подобранным для почвогрунтов, загрязненных радионуклидами, обеспечивает перевод в категорию условно чистых материалов и возврат в хозяйственный оборот до 60 % их массы.

4. Даны рекомендации по совершенствованию работы установки, которые следует учесть при проектировании ее промышленного варианта.

5. Предложены принципиальные технологические схемы очистки почвогрунтов от радионуклидов радиевого ряда и ртути до норм ПДК их в почвах.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность техническому директору ООО «КПОЯК», к.х.н. Науменко Н.А. за ценные замечания и консультативную помощь по вопросам очистки загрязненных почвогрунтов с использованием пульсационного колонного оборудования, генеральному директору НПЭФ «ЭкОН», к.х.н. Гладкову С.Ю. за консультативную помощь и возможность изучения ртутьсодержащих образцов, а также сотруднику ОАО «ВНИИНМ» им. А.А. Бочвара Дьякову В.С. и ассистенту РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.х.н. Жукову А.В. – за помощь в проведении экспериментов и изучении образцов.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Дьяков В.С., Никулина У.С., Чижевская С.В., Науменко Н.А., Гладков С.Ю. Очистка грунтов антропогенного происхождения, загрязненных ртутью, с использованием колонны гидроклассификации // Химическая технология. 2013. Т. 14. № 4. С. 247-251.

2. Гладков С.Ю., Никулина У.С., Чижевская С.В., Кукин И.А. Определение и формы нахождения ртути в сильнозагрязненных антропогенных почвогрунтах // Экология промышленного производства. 2014. № 4 (88). С. 9-14.

3. Науменко Н.А., Дьяков В.С., Гладков С.Ю., Пушкин А.И., Никулина У.С., Чижевская С.В. Реабилитация территорий, загрязненных радионуклидами и ртутью / Тез. докл. IX Научно-практической конференции «Дни науки-2011. Ядерно-промышленный комплекс Урала» Озерск. 2011. Т. 1. С. 31-33.

4. Никулина У.С., Чижевская С.В., Науменко Н.А., Гладков С.Ю., Дьяков В.С. Фракционирование грунтов антропогенного происхождения, загрязненных ртутью, с помощью гидроклассификации // Успехи в химии и хим. технологии. 2012. Т. 26. № 6 (135). С. 130-133.
5. Никулина У.С., Науменко Н.А., Дьяков В.С., Чижевская С.В. Очистка грунтов, загрязненных радионуклидами, с использованием колонны гидроклассификации / Тез. докл. VII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012». Димитровград. 2012. С. 263.
6. Никулина У.С., Науменко Н.А., Дьяков В.С., Чижевская С.В., Гладков С.Ю. Очистка почвогрунтов от радионуклидов и ртути с использованием метода гидроклассификации // Сб. научн. трудов XV Межд. научно-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике». Спб.: Изд-во Политехнического ун-та. 2013. Т. 1. С. 205-207.
7. Никулина У.С., Кукин И.А., Гладков С.Ю., Чижевская С.В., Науменко Н.А. Об определении форм ртути в сильнозагрязненных почвогрунтах антропогенного происхождения // Успехи в химии и хим. технологии. 2013. Т. 27. № 6 (146) С. 25-29.
8. Дьяков В.С., Науменко Н.А., Никулина У.С., Чижевская С.В., Жуков А.В., Корнев П.В. Усовершенствование установки гидроклассификации для очистки ртутьсодержащих почвогрунтов // Сб. научн. трудов VI Всерос. научно-практ. конф. «Устойчивое развитие территорий: теория и практика». Сибай: Изд-во ГУП РБ «СГТ». 2014. С. 194-196.
9. Никулина У.С., Корнев П.В., Жуков А.В., Дьяков В.С., Науменко Н.А., Чижевская С.В. Применение установки гидроклассификации для очистки почвогрунтов, содержащих водонерастворимые формы ртути // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. 28. № 9 (158). С. 48-50.
10. Дьяков В.С., Чижевская С.В., Никулина У.С., Науменко Н.А. Очистка почвогрунтов закрытых хранилищ от ^{137}Cs , ^{90}Sr / Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015». Железногорск. 2015. С. 261.
11. Никулина У.С., Чижевская С.В. Отечественный опыт очистки почвогрунтов от техногенных радионуклидов // Успехи в химии и хим. технологии. Т. 29. № 6 (165). С. 93-94.
12. Дьяков В.С., Науменко Н.А., Никулина У.С., Чижевская С.В. Гидроклассификация – эффективный метод очистки почвогрунтов закрытых хранилищ от ^{137}Cs , ^{90}Sr . Проблемы развития высоких технологий // Сб. статей XIX Межд. научно-практ. конф. «Высокие технологии в промышленности и экономике». Спб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2015. С. 36-38.
13. Способ очистки почвогрунта от загрязнений и установка для его осуществления. Науменко Н.А., Дьяков В.С., Никулина У.С., Чижевская С.В., Черникова А.С., Радченко М.В., Ненартович И.Н.: пат. 2562806. Рос. Федерация. № 2014132935/07; заявл. 11.08.2014; опубл. 10.09.2015. Бюл. № 25. 9 с.

Заказ №

Объем 1 п.л.

Тираж 100 экз.