

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.muctr.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  $^{137}\text{Cs}$ , 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  $^{226}\text{Ra}$  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  $^{226}\text{Ra}$  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)  $^{226}\text{Ra}$  в образцах определяли методом  $\gamma$ -спектрометрии по дочерним продуктам распада  $^{238}\text{U}$  ( $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ) 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  $\gamma$ -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( $^{226}\text{Ra}$ )).

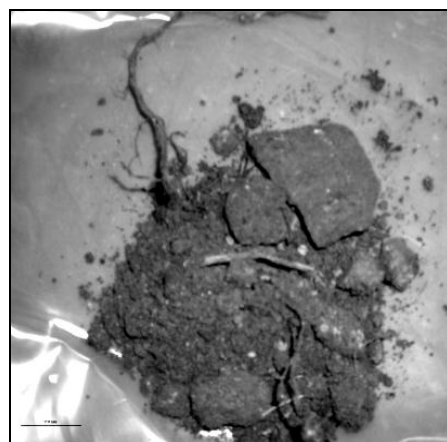
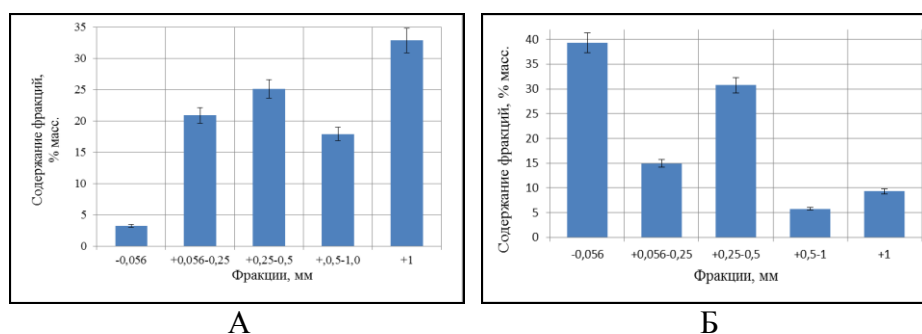


Рис. 2 Внешний вид типичного образца исходного почвогрунта

Удельная активность радионуклидов в пробах исходных почвогрунтов

№ п/п	Удельная активность $A_{уд}$ , кБк/кг		
	$^{226}\text{Ra}$	$^{214}\text{Pb}$	$^{214}\text{Bi}$
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)  $^{226}\text{Ra}$  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  $^{226}\text{Ra}$  не обнаружена. Преобладание в почвогрунтах прочносвязанной формы  $^{226}\text{Ra}$  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.



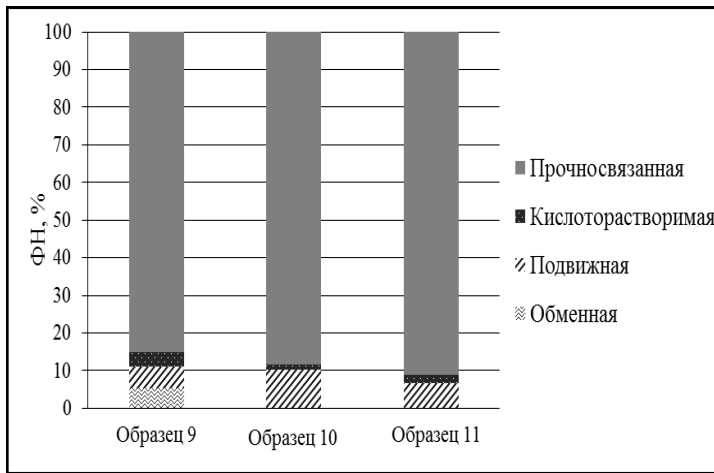


Рис. 4 Формы нахождения <sup>226</sup>Ra и их содержание в исходных почвогрунтах

этих ПГ (90-е годы) показала, что в глинистой фракции (≤ 15 % от общей массы ПГ) можно сконцентрировать до 90% <sup>137</sup>Cs (коэффициент очистки K<sub>оч</sub> до 10).

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

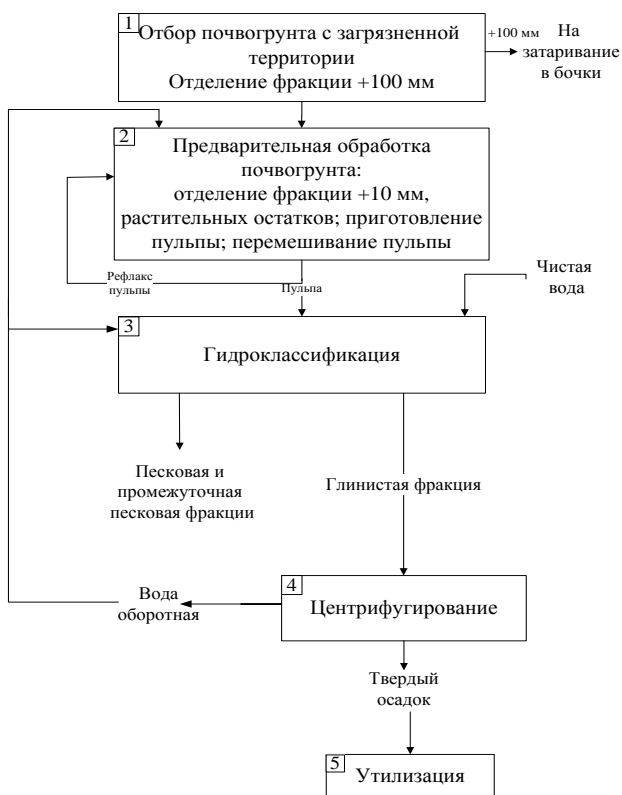


Рис. 5 Принципиальная технологическая схема процесса очистки загрязненных ПГ

Гидроклассификация почвогрунтов, загрязненных радионуклидами. В ОАО «ВНИИНМ» им. А.А. Бочвара разработана и успешно опробована на супесчаных почвогрунтах Брянской области, загрязненных <sup>137</sup>Cs, 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/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\xi = f(Re)$ .

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.

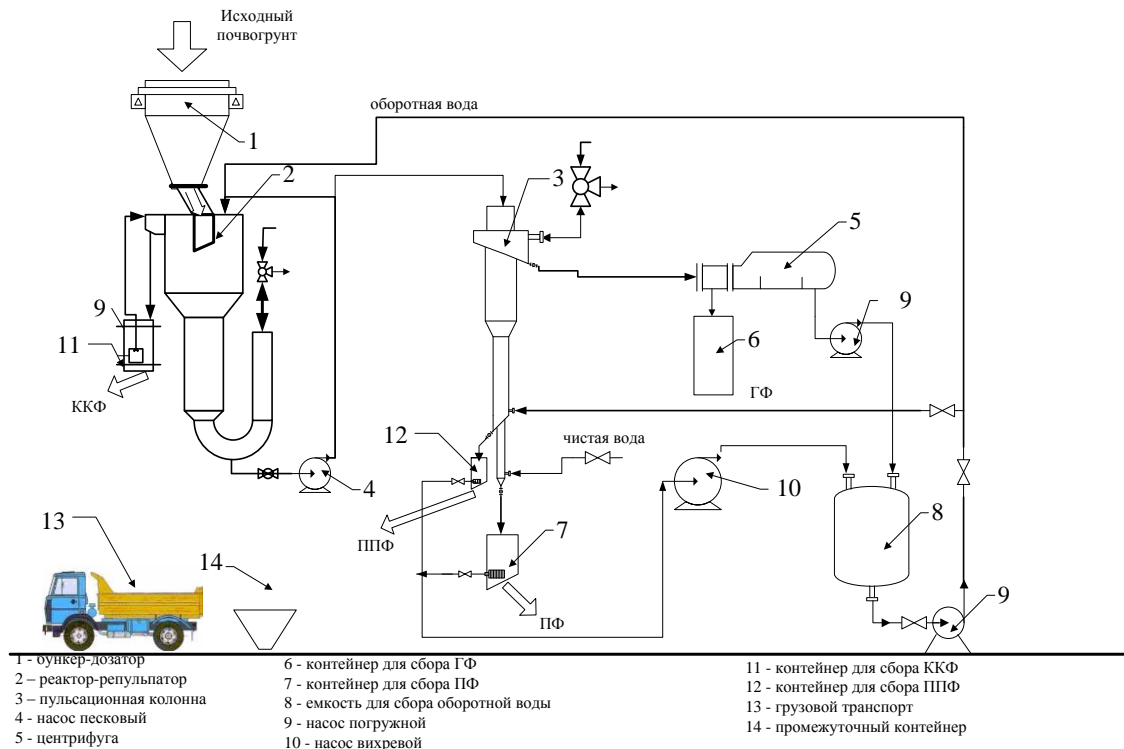


Рис. 6 Аппаратурная схема укрупненной лабораторной установки гидроклассификации загрязненных почвогрунтов

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  $50 \text{ мкм}$ ; 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  $^{226}\text{Ra}$  исходного ПГ и фракций (кБк/кг) по данным  $\gamma$ -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  $^{226}\text{Ra}$  ( $36,8 \pm 11,0 \text{ кБк/кг}$ ) 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.).

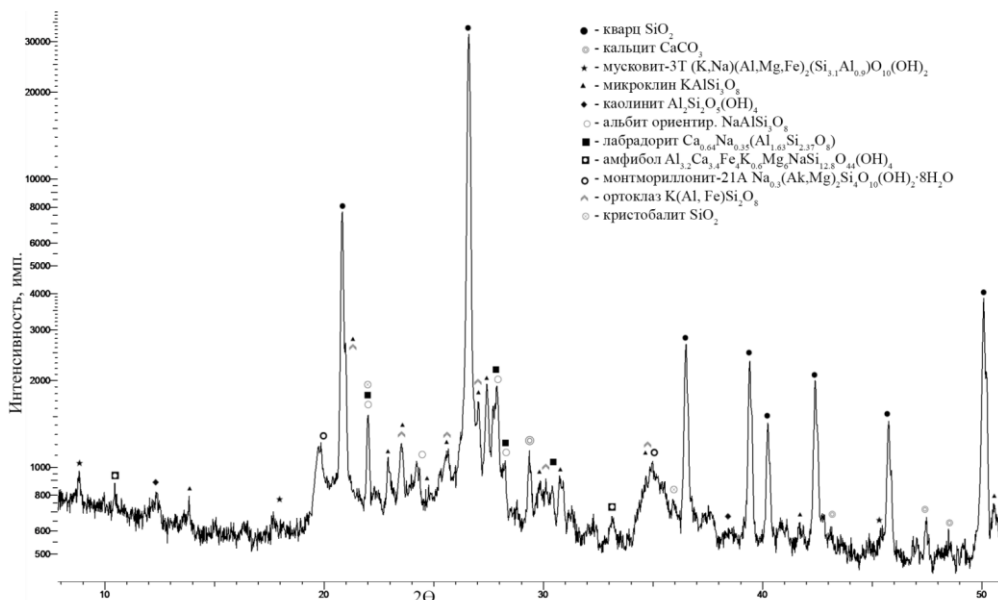


Рис. 7 Фазовый состав глинистой фракции

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

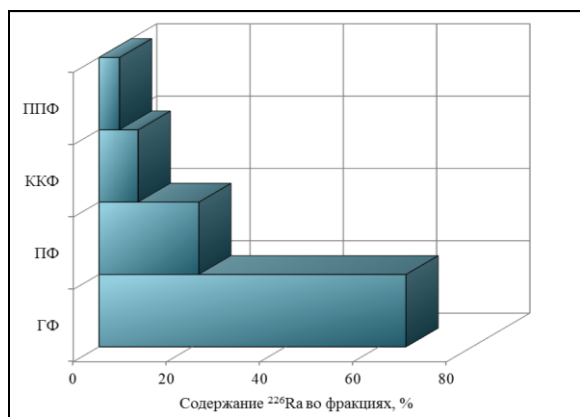


Рис. 8 Распределение  $^{226}\text{Ra}$  по фракциям

Анализ распределения  $^{226}\text{Ra}$  по фракциям (рис. 8) показал, что большая часть его (~ 66 %) сконцентрирована в ГФ (15,4 % от массы ПГ), до 21,4 %  $^{226}\text{Ra}$  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  $^{226}\text{Ra}$  ( $\leq 4,0$  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 ( $K_{\text{оч}} = A_{\text{уд исх}}/A_{\text{уд ПФ}}$ ) – 2,5-3 оказался близок к  $K_{\text{оч}}$ , 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  $^{226}\text{Ra}$  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  $^{226}\text{Ra}$ , обеспечивающей достижение норм ПДК его в почвах предложена принципиальная технологическая схема комбинированной очистки ПГ подобного типа (рис. 9).

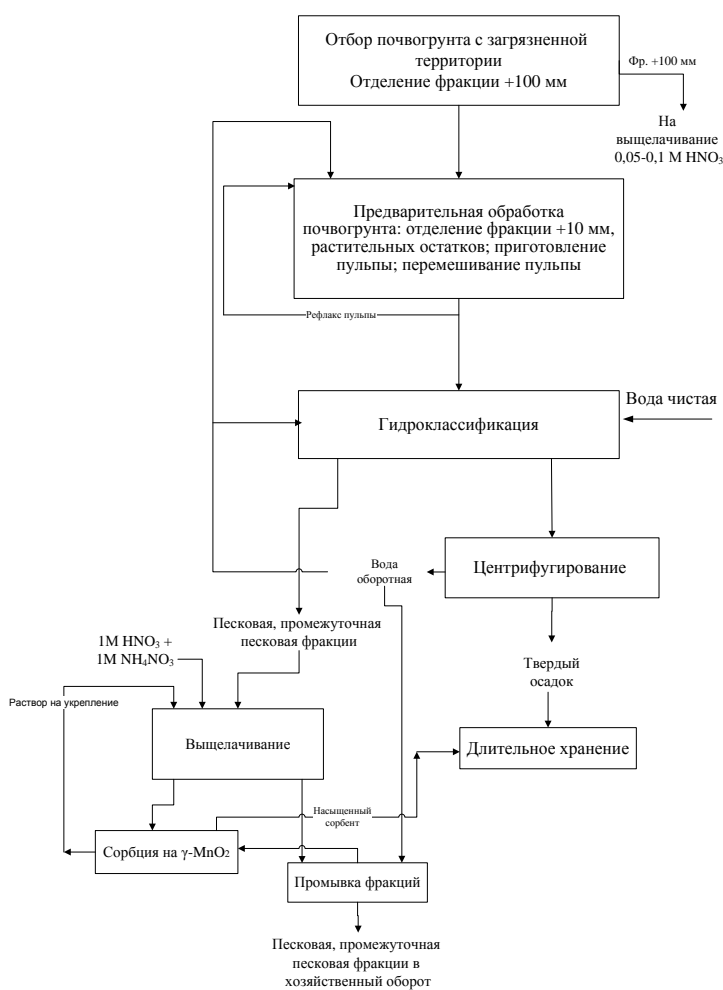


Рис. 9 Вариант схемы очистки почвогрунтов, загрязненных РН радиевого ряда до норм ПДК в почве

Схема представляет комбинацию гидроклассификации и реагентной обработки выделенных ПФ и ППФ смесью 1-2М  $\text{HNO}_3$  и 1М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , предложенной Ю.Г. Склифасовской (Физико-химическое обоснование реагентной дезактивации грунтов, загрязненных  $\alpha$ -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.

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 HNO<sub>3</sub>, 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/м<sup>3</sup>) и значительно превышала среднесуточную ПДК ртути в атмосферном воздухе населенных мест (0,0003 мг/м<sup>3</sup>).

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<sub>почв</sub>) 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 <sub>возг.</sub> , °С	ФН
Ф1	<125	Hg <sup>0</sup> , CH <sub>3</sub> HgH, Hg(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> HgCl, сорбированная Hg
Ф2	125-250	Alk*-O-Hg-, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub>
Ф3	250-350	Aril**-O-Hg-
Ф4	> 350	HgO, HgSO <sub>4</sub> , 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<sub>почв</sub> (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.

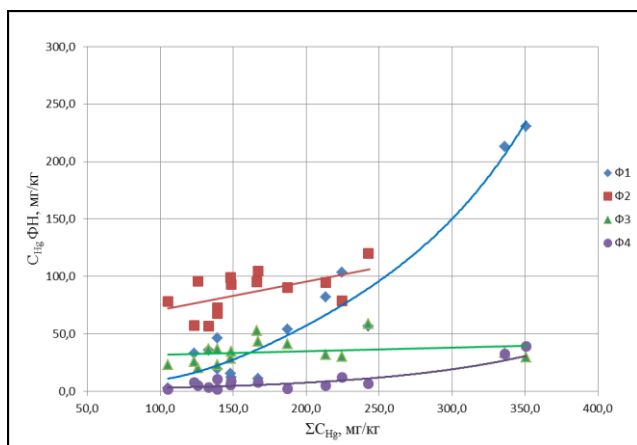


Рис. 10 Зависимость концентрации различных форм ртути в почвогрунтах от валовой концентрации ртути

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 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<sub>почв</sub>), ККФ (+10 мм) – 5,0 (2,5 ПДК<sub>почв</sub>), ППФ – 104,3 (50 ПДК<sub>почв</sub>).

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

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

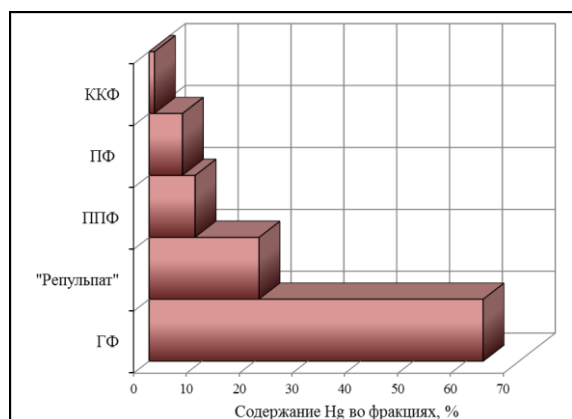


Рис. 11 Распределение ртути по фракциям

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).

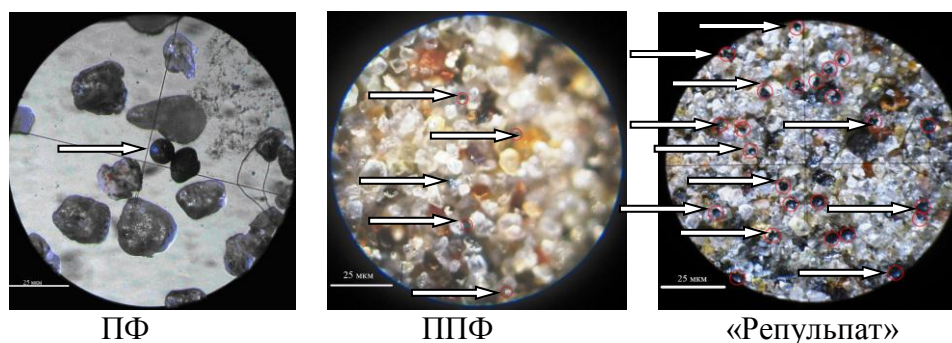


Рис. 12 Морфология частиц в выделенных фракциях

С целью снижения концентрации ртути в ПФ были проведены эксперименты по ее демеркуризации различными химическими реагентами. Наиболее глубокой очистки (до ~ 2,5 ПДК<sub>почв</sub>) удалось достичь лишь длительным (~ 15 ч) контактированием с раствором, предназначенным для пробоподготовки почвенных образцов к определению ртути по методу холодного пара (смесь концентрированных  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 %-го  $\text{KMnO}_4$ ), 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

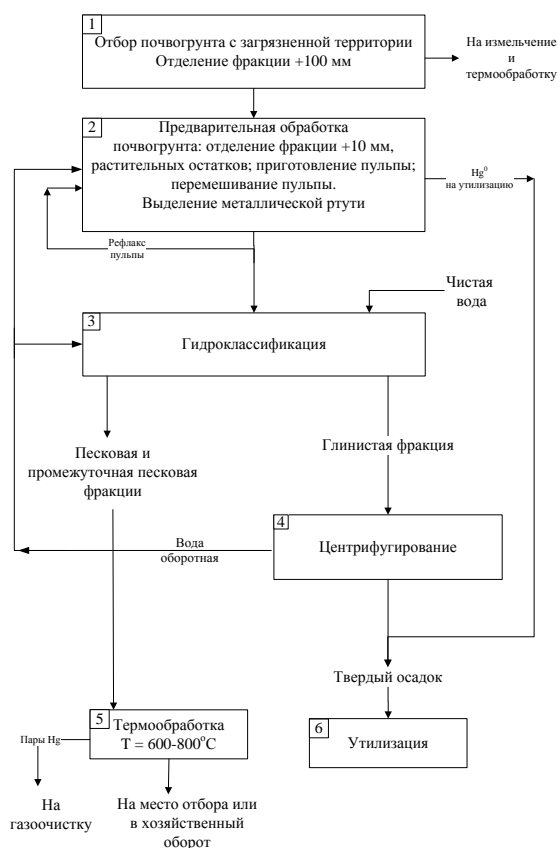


Рис. 13 Вариант принципиальной технологической схемы очистки ртутьсодержащих ПГ до норм ПДК ртути в почвах

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  $^{238}\text{U}$  ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ) и по удельной активности основного загрязняющего радионуклида –  $^{226}\text{Ra}$  ( $1,7 \div 29,9$  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  $^{226}\text{Ra}$  (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<sub>почв</sub> (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  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  / 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  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ . Проблемы развития высоких технологий // Сб. статей XIX Межд. научно-практ. конф. «Высокие технологии в индустрии 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.