

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский
институт неорганических материалов» имени академика А.А. Бочвара

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Чижевская Светлана Владимировна

Москва – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Техногенные радионуклиды в окружающей среде	9
1.1.2 Общие закономерности поведения ^{226}Ra	
в почвогрунтах	11
1.2 Ртуть в окружающей среде	13
1.2.1 Общие закономерности поведения ртути	
в почвогрунтах	15
1.2.2 Формы нахождения ртути в почвогрунтах	17
1.3 Методы очистки загрязненных почвогрунтов	19
1.3.1 Очистка почвогрунтов, загрязненных	
радионуклидами	20
1.3.1.1 Реагентные методы очистки радиоактивных	
почвогрунтов	22
1.3.1.2 Физические методы очистки радиоактивных	
почвогрунтов	25
1.3.2 Очистка почвогрунтов, загрязненных ртутью	33
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	38
2.1 Объекты исследования	38
2.2 Используемые вещества и реактивы	38
2.3 Методики анализов	39
2.3.1 Определение форм нахождения радионуклидов в	
почвогрунтах	40
2.3.2 Методика определения активности радионуклидов	41
2.3.3 Методики определения ртути	42
2.4 Методы исследований	43
2.5 Приборы и установки	44
2.5.1 Пульсационная колонна гидроклассификации	44

2.5.2 Электродпеч сопротивления трубчатая лабораторная	46
2.5.3 Установка для определения форм нахождения ртути в почвогрунтах	47
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	49
3.1 Изучение почвогрунтов, загрязненных радионуклидами	49
3.2 Определение форм нахождения ^{226}Ra в исходных почвогрунтах	57
3.3 Гидроклассификация почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда	60
3.3.1 Алгоритм работы укрупненной лабораторной установки	62
3.3.2 Подбор режимов работы пульсационной колонны	66
3.4 Влияние режимов работы пульсационной колонны на процесс гидроклассификации почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда	68
3.4.1 Мониторинг фракционного состава продуктов гидроклассификации	68
3.4.2 Мониторинг распределения ^{226}Ra по фракциям	73
3.4.3 Изучение песковой фракции	80
3.5 Комбинированная схема очистки почвогрунтов от ^{226}Ra	82
3.6 Экономический эффект очистки радиоактивных почвогрунтов с использованием установки гидроклассификации	85
3.7 Гидроклассификация почвогрунтов, загрязненных ртутью	89
3.7.1 Изучение почвогрунтов, загрязненных ртутью	89
3.7.1.1 Концентрация ртути в парах над поверхностью	89
3.7.1.2 Фракционный состав почвогрунтов	90
3.7.1.3 Формы нахождения и валовая концентрация ртути в почвогрунтах	91
3.7.2 Мониторинг фракционного состава продуктов гидроклассификации	101
3.8 Распределение ртути по фракциям при гидроклассификации почвогрунтов	105

3.9 Демеркуризация песковой фракции	110
3.10 Комбинированная схема очистки почвогрунтов от ртути	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
СПИСОК ТЕРМИНОВ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117
ПРИЛОЖЕНИЕ	133

ВВЕДЕНИЕ

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 они 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» [1] 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. Такие территории (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 [2], 2016-2020 гг. и на период до 2030 года [3].

Вовлечение в хозяйственный оборот подразумевает очистку значительного количества почвогрунтов на этих территориях до требуемых санитарных норм. В связи с этим очевидна необходимость разработки надежных высокоэффективных методов очистки таких почвогрунтов.

К настоящему времени в ряде стран мира разработаны различные методы (схемы) 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 очистки таких почвогрунтов не создано.

Среди многообразия известных методов своей простотой выделяется безреагентный метод гидроклассификации загрязненных радионуклидами (^{137}Cs , ^{90}Sr) почвогрунтов, обеспечивающий концентрирование их при фракционировании в глинистой фракции. Применение такого оборудования как гидроциклоны, винтовые, спиральные классификаторы обеспечивает значительное (на 55-85 %) сокращение массы загрязненных почвогрунтов, подлежащих длительному хранению. Еще более эффективным аппаратом является пульсационная колонна. Гидроклассификация в ней супесчаных почвогрунтов, загрязненных ^{137}Cs , позволила на 85-90 % сократить их массу за счет концентрирования радионуклида в глинистой фракции, содержание которой не превышало 15 % от массы исходного почвогрунта.

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 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.

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.

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 количества 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 положения и 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, VIII, IX, X 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 индустрии и экономике», г. С.-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.

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.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Техногенные радионуклиды в окружающей среде

Интенсивное развитие различных отраслей промышленности, энергетических комплексов, масштабная добыча минерального сырья неизбежно привели к поступлению в окружающую среду, в том числе почвогрунты, большого количества различных химических веществ. Одним из наиболее опасных видов загрязнения является проникновение в экосистемы техногенных радионуклидов и тяжелых металлов, в частности, ртути. Попадая в почвогрунты, последние неизбежно вовлекаются в разнообразные сложные химические, биохимические процессы, представляя потенциальную угрозу для живых организмов, в частности, за счет высокой вероятности попадания в пищевые цепи.

Обзор литературных источников показал, что основные дозовые нагрузки на окружающую среду дают такие радионуклиды как ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , $^{238-240}\text{Pu}$, ^3H , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th и др. [4-7].

Принято считать, что деятельность и вывод из эксплуатации предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ) являются главными источниками поступления радионуклидов в окружающую среду, однако, существует целый ряд других источников радиоактивного загрязнения, не имеющих отношения к деятельности ЯТЦ. Так, например, работа тепловых электростанций (ТЭС), использующих в качестве топлива каменный уголь (содержит радионуклиды рядов ^{226}Ra , ^{232}Th , а также ^{40}K) вносит весомый вклад в радиоактивное загрязнение прилегающих к ТЭС территорий. В работе [8] отмечается повышенное содержание ^{226}Ra (от 0,037 до 137 кБк/кг) вблизи ряда тепловых электростанций США. Сжигание угля приводит к накоплению радионуклидов в продуктах сгорания вследствие концентрирования на поверхностях частиц золы и шлама. Согласно [9], содержание ^{232}Th в шлаковых отходах после сжигания угля Дальневосточных

месторождений увеличивается по сравнению с его содержанием в исходном угле в 3-9 раз, содержание ^{226}Ra – в 3-8 раз.

В [10] приводится информация о крупных очагах радиоактивного загрязнения в местах форсированной добычи нефти и газа.

Наиболее значительными источниками поступления радионуклидов в окружающую среду в связи с деятельностью объектов ядерного топливного цикла являются [11-22]:

- Наземные и подземные ядерные взрывы в гражданских («Глобус-1», «Кристалл», «Кратон» и др., СССР) и военных целях [11-13,15]. С 1945 г. по настоящее время в мире произведено более 2600 ядерных взрывов различного назначения [13], в результате которых в атмосферу и в почву в значительном количестве поступили такие радионуклиды как ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{60}Co , ^3H и др. Имеется информация о значительном радиоактивном загрязнении территорий Семипалатинского полигона (проведение испытаний ядерного оружия в годы СССР) [14], полигона ядерных испытаний в Неваде, США [15] и др.

- Аварии и внештатные ситуации на объектах ядерного топливного цикла (Чернобыльская АЭС, АЭС «Fukushima-1», ПО «Маяк» и др.) [16-18].

- Многолетняя эксплуатация приповерхностных хранилищ радиоактивных отходов (РАО), открытых бассейнов жидких РАО, сооруженных еще в годы создания Ядерного «щита» СССР (ПО «Маяк», ФГУП «ГХК», ФГУП «СХК», РНЦ «Курчатовский институт» и др.) [18-22].

Серьезной проблемой является поступление в почвогрунты долгоживущих радионуклидов типа ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ лет), ^{238}U ($T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет), ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет) [4,10,23-25] вследствие образования хвостов, отвалов, свалок на промышленных площадках действующих и выведенных из эксплуатации горнодобывающих предприятий, заводов по гидрометаллургической переработке руд редких элементов (урана, тория, РЗЭ), фабрик по добыче радия из подземных вод [10, 25].

Согласно [23], добыча и переработка 1 т урановой руды приводит к образованию $\sim 1,5$ т твердых отходов, содержащих радионуклиды ^{232}Th , ^{226}Ra и

др. Такие отвалы несут серьезную угрозу выноса радионуклидов на прилегающие территории вследствие выветривания, вымывания с осадками и подземными водами. В период деятельности фабрики по добыче радия из пластовых вод в районе пос. Водный (Республика Коми) [25] (1930-1950 гг.) на промышленной площадке без обустройства хранилищ был организован склад радиоактивных отходов производства. В настоящее время объект признан радиационно-опасным, проводятся работы по мониторингу состояния окружающей среды [25]. На территории РФ и стран СНГ существует целый ряд других радиационно-опасных объектов, требующих незамедлительных реабилитационных работ [1].

1.1.2 Общие закономерности поведения ^{226}Ra в почвогрунтах

Известно, что попадая в окружающую среду, радионуклиды концентрируются в почвогрунтах и вступают в различного рода физико-химические, биохимические реакции с их компонентами. Прочность фиксации радионуклидов определяется многими факторами: фракционным и минералогическим составом почвогрунтов, наличием органических соединений, влагосодержанием, временем от начала загрязнения и др. [26].

Радий, являясь представителем элементов II группы периодической системы Д.И. Менделеева, обладает устойчивой степенью окисления +2. Его химическое поведение чрезвычайно похоже на поведение бария [27]. Вследствие большого ионного радиуса не склонен к комплексообразованию (имеется информация об образовании комплексов с лимонной кислотой, ЭДТА) [28]. Характерным свойством радия является способность к соосаждению с гидратированными оксидами железа, карбонатами и сульфатами кальция, магния, сорбция на глинистых минералах, коллоидной кремниевой кислоте [29]. Водорастворимыми соединениями радия являются хлориды, нитраты, бромиды, слаборастворимыми – сульфаты, карбонаты, фосфаты, оксалаты и др.

Ввиду большого периода полураспада (1600 лет) ^{226}Ra относят к одному из наиболее токсичных радиоизотопов. Высокая способность к миграции с

грунтовыми водами ведет к накоплению радионуклида в пищевых цепях [4]. Попадая в организм человека, ^{226}Ra , подобно кальцию, накапливается в костной системе [4].

Способность радионуклидов к миграции в водной среде обусловлена их формами нахождения, устанавливаемыми с помощью последовательного выщелачивания [6,30]: водорастворимая (выщелачивание дистиллированной водой), обменная и легкорастворимая (1М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH = 4,8), подвижная (1М HCl), кислоторастворимая (6М HCl), прочносвязанная (остаток после выщелачивания). К последней форме нахождения Ra^{2+} относят ионы, прочно адсорбированные органической составляющей почвогрунтов; к подвижной форме – Ra^{2+} , сорбированный на поверхности неорганических коллоидов (оксидов и гидроксидов железа, алюминия, титана, кремния) [29,31]; к кислоторастворимой – Ra^{2+} , сорбированный на поверхности вторичных минералов; к обменной – Ra^{2+} , удерживаемый за счет сил электростатического притяжения на поверхности карбонатов и оксидов. Согласно [25], для большинства типов почв вклад водорастворимой и обменной форм Ra в общее содержание – наименьший, содержание прочносвязанной и кислоторастворимой форм находится на уровне 50-60%.

Основной механизм закрепления радия в почвогрунтах связан с ионным обменом [25,29,31]. При изучении почв Русской равнины впервые были установлены закономерности поведения ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U в почвах, а именно: способность последних концентрироваться в глинистых фракциях [32]. На сорбционные свойства почвогрунтов влияет емкость поглощения радионуклидов (почвенно-поглощающий комплекс), обусловленная содержанием в ней мелкодисперсных частиц глинистой фракции. Так, фракция +1 мкм обладает емкостью поглощения от 0,12 до 13,4 мг-экв, фракция -1 мм – от 20,6 до 107,4 мг-экв на 100 г [26,33,34].

В работе [25] по результатам изучения техногенных почвогрунтов, загрязненных ^{226}Ra , установлена корреляция между содержанием фракции -10 мкм и концентрацией в ней радия, содержанием органической составляющей

и радия; сделан вывод о вхождении радия в почвенно-поглощающий комплекс в составе органических соединений, сорбированных либо на поверхности, либо в межпакетном пространстве почвенных глинистых минералов. Наибольшую сорбционную способность по отношению к радю проявляют такие алюмосиликаты, как монтмориллонит, каолинит, смектит, иллит [25,29,31,35].

Информация о состоянии радионуклидов в почвогрунтах позволяет не только прогнозировать поведение последних на загрязненной территории, но и подобрать оптимальные пути их реабилитации.

1.2 Ртуть в окружающей среде

В настоящее время проблема ртутного загрязнения окружающей среды является чрезвычайно актуальной.

Природными источниками ртути являются ее минералы (киноварь, самородная ртуть и др.), полиметаллические, железные, медные руды. Высокая концентрация ртути отмечается также в бокситах, некоторых глинах, горючих сланцах, известняках и доломитах [36].

По оценкам специалистов к настоящему времени в мире произведено около 700 тыс. т товарной ртути, значительная часть которой рассеяна по поверхности земли [36].

Поток ртути, поступающей в гидросферу, оценивается в 6 тыс. т/год. Примерно 30 % общего потока ртути (2 тыс. т) циркулирует в системе океан – атмосфера [37]. При этом металлическая ртуть и ее соединения неизбежно поглощаются организмами животных и растений. В биогеохимическом цикле ртути ряд специалистов выделяет большой (литосфера-атмосфера-гидросфера) и малый (вода-дно) круговороты [38].

Основная масса металла поступает в окружающую среду с промышленными выбросами предприятий черной и цветной металлургии, при изготовлении газоразрядных ламп, контрольно-измерительных приборов, химических производств каустической соды и хлора, красителей, фунгицидов, вследствие

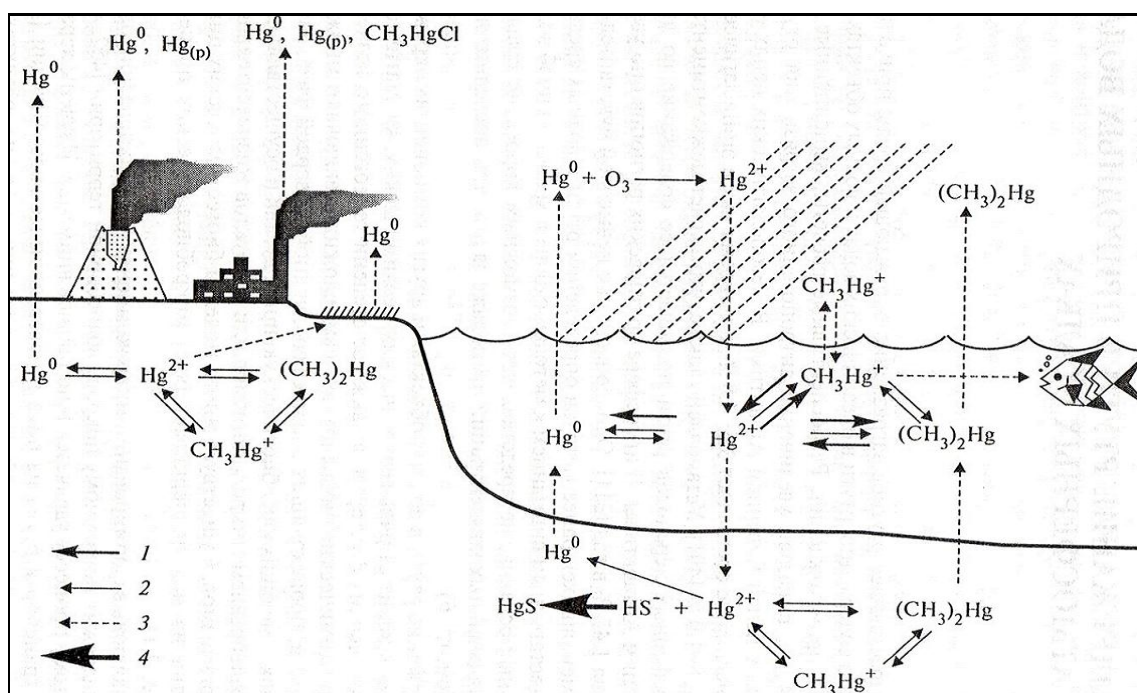
сжигания твердых бытовых отходов, органического топлива, производства изотопов лития и др. [36,39-41]. Ежегодная эмиссия ртути от техногенных источников оценивается в ~ 4500 т [42].

Крупный выброс ртути произошел в результате деятельности заводов по производству атомных и водородных бомб (заводы Y-12, X-10, K-25 и др.), на которых использовалась металлическая ртуть (Оак-Ридж, шт. Теннесси, США) [43,44]. Особенно велико было потребление этого металла на заводе Y-12 (разделение изотопов лития). Согласно [43,45] в период с 1953 по 1983 гг. в окружающую среду (преимущественно в почвогрунты и грунтовые воды) поступило примерно 1000 т ртути. Большая часть металла просочилась в глубокие горизонты под заводом. Около 200 т было сброшено непосредственно в водоток Ист-Форк-Поплар [43,45]. В настоящее время эксплуатация завода Y-12 прекращена [44].

На территории СССР также существовали уникальные производства по получению изотопов лития амальгамно-обменным способом (например, «Машиностроительный завод», г. Электросталь; «Завод химических концентратов», г. Новосибирск) [45-47], в результате деятельности которых производственные площадки предприятий оказались загрязнены токсичным металлом. Так, например, анализ деятельности ОАО «НЗХК», расположенного в г. Новосибирске, показал, что в середине 90-х гг. суммарные учтенные потери ртути при производстве изотопов лития указанным способом составляли ~ 35 т/год, неучтенные потери достигали 5 т/год. Из учтенных потерь ртути в воздушную среду попадало 1,6 т металла, около 2 кг поступало в водную среду и 33,5 т содержалось в твердых отходах, подлежащих утилизации. Содержание ртути в почвогрунтах на отдельных территориях промплощадки завода превышает значения ПДК для почв (2,1 мг/кг) в десятки раз [36,46].

1.2.1 Общие закономерности поведения ртути в почвогрунтах

Ртуть (Hg), химический элемент побочной подгруппы II группы периодической системы Д.И. Менделеева, в обычных условиях представляет собой блестящий, серебристо-белый тяжелый жидкий металл (элементная или металлическая ртуть) с удельным весом $13,55 \text{ г/см}^3$ (при 20°C) [48,49]. Обладая высокими потенциалом ионизации и положительным окислительным потенциалом, ртуть является относительно стойким в химическом отношении элементом, свойства которого ближе к благородным металлам, чем к кадмию и цинку. Это обуславливает способность ртути восстанавливаться из различных соединений до металла (рисунок 1.1) и объясняет возможность ее нахождения в природе в самородном состоянии.



1 – реакции с участием микроорганизмов; 2 – направление реакций;
3 – транспортные процессы; 4 – процесс седиментации ртути за счет связывания Hg^{2+} и HS^- с образованием нерастворимого соединения.

Рисунок 1.1 – Цикл ртути в биосфере [38]

Ртуть – элемент первого класса опасности, входящий в группу наиболее активных загрязнителей почвогрунтов и других компонентов окружающей среды, имеющий высокие миграционные свойства. Находясь в беспрестанном движении, ртуть постоянно изменяет свое физическое состояние и химическую форму в биосфере (рисунок 1.1) [38]. Поведение ртути в почвогрунтах во многом определяется ее способностью образовывать прочные соединения с органоминеральными составляющими (гуминовыми, фульвокислотами), с серой.

Таким образом, физические свойства ртути, геохимические и биохимические реакции ее в почвогрунтах, в воздухе, воде, живых организмах и специфические условия данной местности позволяют проследить судьбу ртути в окружающей среде [50].

Эколого-геохимические и эколого-токсикологические свойства ртути, проявляющиеся в широком спектре негативных воздействий на живые организмы, в разнообразии форм миграции и специфике их поведения, а также в наличии природных механизмов, способствующих образованию в окружающей среде метилртути содействовали тому, что в большинстве стран мира ртуть занимает одно из первых мест в так называемых «черных списках» веществ, подлежащих особому экологическому и гигиеническому контролю [50].

Ртуть принадлежит к числу тиоловых ядов, блокирующих сульфгидрильные группы белковых соединений и нарушающих белковый обмен и ферментативную деятельность организма. Особенно сильно ртуть поражает нервную и выделительную системы. При воздействии ртути возможны острые (проявляются быстро и резко, обычно при больших дозах воздействия) и хронические (малые дозы ртути в течение относительно длительного времени) отравления. Известно большое количество ртутьсодержащих органических соединений, в которых атомы металла связаны с атомами углерода. Многие из таких соединений, особенно метилртуть, крайне токсичны для живых организмов [42,50].

Распределение Hg^0 , Hg_2^{2+} и Hg^{2+} зависит от pH и редокс-потенциала почвогрунтов. В щелочных почвах Hg^{2+} соосаждается с карбонатами и гидроксидами. В слабо восстановительных условиях органические и

неорганические соединения ртути могут образовывать элементную ртуть, которая способна легко переходить в наиболее токсичные, летучие и растворимые в воде формы (метил- или этилртуть). В отсутствии органического вещества ртуть становится относительно мобильной в кислых почвах: может испаряться в атмосферу и выщелачиваться подземными водами. Ионные формы ртути способны к прочной сорбции глинистыми минералами ($\text{pH} \sim 6$), гуминовыми и фульвокислотами. В кислых почвах может происходить образование HgS и даже металлической ртути, соосаждение Hg^{2+} с хлоридами (HgCl_2), фосфатами, карбонатами, гидроксидами [51].

1.2.2 Формы нахождения ртути в почвогрунтах

Как отмечено выше, ртуть, попадая в почвогрунты, активно вовлекается в биогеохимические процессы и под действием различных факторов окружающей среды претерпевает изменения химических форм, образуя при этом неорганические и органические соединения (рисунок 1.1). Следует отметить, что органическое вещество почв (высокомолекулярные гуминовые и фульвокислоты) играет одну из ключевых ролей при «закреплении» ртути в почвогрунтах. Имеется информация о связывании ртути с указанными соединениями за счет комплексообразования или адсорбции (физической, химической) [52].

В работе [53] приведены экспериментальные данные, подтверждающие протекание в техногенных почвогрунтах процессов трансформации металлической ртути в ионные формы. Так, при обогащении металлической ртутью почвенных матриц, моделирующих реальные почвогрунты, расположенные в зоне влияния хлорно-щелочного производства, установили, что до 100% от исходного количества Hg^0 трансформировалось в Hg^{2+} в течение 65 дней [53].

В почвогрунтах зон интенсивного загрязнения доминируют такие формы нахождения ртути, как Hg^0 , HgCl_2 , HgS , HgO , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, CH_3HgCl , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ и др. [54,55]. Согласно [55], основными формами ртути в верхнем слое

почвогрунтов (до 15 см) в зоне влияния завода по производству ацетальдегида являются HgS и Hg_2Cl_2 , в меньшей степени – Hg^0 , HgO , амальгамы ($\text{Zn}(\text{Hg})$; $\text{Cu}(\text{Hg})$).

В связи с вышесказанным, очевидно, что идентификация форм нахождения ртути в почвогрунтах промышленно-урбанизированных районов является неотъемлемым элементом мониторинга загрязненных территорий, что предполагает применение подходящих для этих целей методов и методик пробоподготовки к ним.

К настоящему времени разработан целый ряд методов, позволяющих идентифицировать формы ртути в различных объектах, в том числе почвогрунтах: метод холодного пара, атомной абсорбции, рентгенофлуоресцентный. Однако перечисленные методы чаще всего используют применительно к объектам минерального происхождения (почвы, горные породы) с содержанием ртути до 40 мг/кг (20 ПДК почв) [52,56-59]. Универсального метода идентификации форм нахождения ртути в техногенных (содержащих наряду с естественными компонентами почв антропогенные включения типа кусков бетона, асфальта, кирпичей и т.п.) почвогрунтах с концентрацией элемента свыше 20 ПДК почв пока не создано. Обзор литературных источников показал, что наиболее подходящим для идентификации форм нахождения ртути в сильнозагрязненных техногенных почвогрунтах является метод их термической обработки в сочетании с методом атомной абсорбции [53,56].

При определении форм нахождения ртути в почвогрунтах путем их термической обработки исследователи оперируют значениями температуры возгонки ($t_{\text{возг}}$) соответствующих соединений. Обзор соответствующих литературных источников [53,56,58,60] показал, что значения $t_{\text{возг}}$ одной и той же формы нахождения ртути часто не совпадают не только в работах разных авторов, но и со справочными данными (таблица 1.1). По мнению авторов [53,58] основной причиной такого несовпадения можно назвать различные условия термообработки образцов (скорость нагрева, редокс-потенциал среды, газ-носитель).

Таблица 1.1 – Температуры возгонки различных форм нахождения (ФН) ртути

ФН	Температура возгонки, °С
Hg ⁰	100 [53]; < 180 [58]
HgCl ₂	263-276 [53]; 180-250 [58]; 277 [60]
Hg ₂ Cl ₂	140-160 [53]; 180-250 [58]; 400 [60]
HgO	300 [53]; 400-500 [58]
HgSO ₄	400-500 [58], > 580 [56]
HgS	320 [53]; 390-480 [58],
-Hg-ГК*	200-300 [53]

Примечание – *соединения ртути с гуминовыми кислотами

Ввиду значительного разброса температур возгонки форм нахождения ртути в настоящей работе была предложена их альтернативная классификация (см. Экспериментальную часть).

Таким образом, проблема интенсивно нарастающих объемов почвогрунтов, загрязненных высокотоксичными техногенными радионуклидами и ртутью, требует незамедлительного решения путем разработки и внедрения высокоэффективных методов очистки.

1.3 Методы очистки загрязненных почвогрунтов

Реабилитация загрязненных территорий включает целый комплекс мероприятий по устранению или снижению уровня содержания вредных веществ для исключения (минимизации) негативного влияния последних на окружающую среду. Одним из главных этапов реабилитации является выбор оптимальной схемы очистки загрязненных почвогрунтов.

Обзор научно-технической информации показал, что наибольшее внимание разработке и внедрению различных методов очистки почвогрунтов как от радионуклидов, так и от тяжелых металлов, уделяется в зарубежных странах (США, Западная Европа, Канада). В России работы по очистке и сокращению объемов загрязненных почвогрунтов находятся в стадии лабораторных или пилотных проектов; промышленных установок до настоящего времени в стране нет.

1.3.1 Очистка почвогрунтов, загрязненных радионуклидами

Следует отметить, что в рамках официальной терминологии МАГАТЭ [61] термин «очистка» (cleanup) радиоактивных почвогрунтов предусматривает проведение различных мероприятий (операций), направленных на уменьшение радиационной нагрузки на окружающую среду и биологические объекты. Более узкий термин, «дезактивация» (decontamination) включает в себя полное или частичное удаление радиоактивных веществ с использованием физических, химических, биологических методов. Анализ литературных источников показал, что авторы зачастую объединяют указанные термины в один – «очистка».

Все известные на сегодняшний день методы очистки в зависимости от места проведения мероприятий по обращению с загрязненными почвогрунтами могут быть разделены на: *in-situ* (обращение на месте загрязнения) и *ex-situ* (механическое изъятие и транспортирование загрязненных почвогрунтов к местам очистки или хранения) [62-66].

В основе *in-situ* методов лежат следующие приемы [67-71]:

- сдерживание (создание непроницаемых геохимических барьеров, экранов, укрытий с применением природных (глина, песок, гравий и пр.) и искусственных материалов (асфальтобетонные покрытия));

- стабилизация (перевод радионуклидов в менее подвижные формы нахождения с помощью сорбентов на основе природных материалов (глины, сапропели, лигнин и др.), химических реагентов или полное отверждение загрязненных почвогрунтов с помощью цементов, полимерных добавок и др.);

- выщелачивание радионуклидов химическими реагентами (вода, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 и др.);

- механическая обработка (глубокая вспашка на глубину до 1 м, перекрытие загрязненных почвогрунтов слоем чистых);

- биологическая очистка (введение в почвогрунты живых организмов, трансформирующих неорганические соединения металлов в менее подвижные и токсичные формы (биоремедиация) или выращивание специально подобранных

видов растительных культур (мхи, лишайники, хвойные деревья и др.), аккумулирующих (до 90 %) водорастворимые формы радионуклидов в наземной части (фитоэкстракция) и т.п.).

Несмотря на разнообразие методов *in-situ*, на практике в большей степени используется вторая группа – *ex-situ* методы, в основе которых лежат физические (безреагентные), химические (реагентные) и комбинированные способы [62-64,72]. К *ex-situ* методам относится также наиболее простой и доступный при решении задач реабилитации радиоактивно загрязненных территорий метод механического удаления (экскавация) верхнего слоя почвогрунтов (до 35 см) с помощью спецтехники (грейдеры, бульдозеры, экскаваторы и пр.) и транспортирование всего объема загрязненных почвогрунтов к местам длительного хранения в специализированных хранилищах. Экскавация позволяет быстро и эффективно снижать радиационную нагрузку на окружающую среду и уменьшать вероятность миграции радионуклидов в почве. Так, удаление до 5 см верхнего слоя почвогрунтов, загрязненных ^{137}Cs и ^{90}Sr , в зоне влияния аварии на Чернобыльской АЭС, позволило снизить дозовую нагрузку на реабилитируемой территории на 97 % [62]. В ходе реабилитации территорий, загрязненных в результате аварии на АЭС «Fukushima-1» в Японии [73], с помощью экскавации было изъято около 28 млн. м³ радиоактивных отходов (асфальт, битум, строительные материалы, почвогрунты), представляющих потенциальную угрозу для безопасности окружающей среды. В настоящее время властями Японии решается вопрос о создании системы приповерхностных хранилищ РАО и внедрении методов, которые позволят сократить объем загрязненных материалов [73]. Главный недостаток экскавации (наряду с эрозией почв и пылеобразованием) – необходимость обращения со значительными объемами загрязненных материалов (транспортирование, создание укрытий) и, как следствие, – высокие экономические затраты.

В таблице 1.2 приведена классификация наиболее распространенных *ex-situ* вариантов очистки радиоактивных почвогрунтов в соответствии с методами, положенными в их основу [62,72,74-80].

Таблица 1.2 – Ex-situ методы очистки радиоактивных почвогрунтов

Варианты	Методы
Химические (реагентные)	- перколяционное или агитационное выщелачивание радионуклидов из загрязненных почвогрунтов
Физические (безреагентные)	- гидродинамическая сепарация (гидроклассификация); - радиометрическая, магнитная, электрокинетическая, гравитационная сепарация и др.
Комбинированные	- гидроклассификация, объединенная с реагентной обработкой

Для оценки эффективности методов очистки почвогрунтов от загрязняющих веществ с применением различных схем используют такие характеристики как:

- коэффициент очистки (или дезактивации) ($K_{оч}$) – отношение концентрации загрязняющих веществ в исходном почвогрунте к их концентрации в очищенном почвогрунте;

- коэффициент концентрирования ($K_{конц}$), характеризующий степень снижения объемов почвогрунтов, подлежащих утилизации (длительному хранению);

- степень извлечения загрязняющего вещества из почвогрунтов (употребляется реже).

1.3.1.1 Реагентные методы очистки радиоактивных почвогрунтов

В основе этих методов лежит процесс перевода радионуклидов из почвогрунтов в раствор путем их обработки химическими реагентами (выщелачивание) с последующим концентрированием методами сорбции или осаждения [62,72].

В качестве выщелачивающих реагентов в зависимости от состава радионуклидов применяют соли и их смеси (FeCl_3 , NH_4Cl , Na_2CO_3 - NaHCO_3 и др.), минеральные кислоты и их смеси (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), комплексные соединения (ЭДТА, ДТПА и пр.) [81-85]. Для интенсификации процессов реагентной обработки используют нагревание реакционной системы,

увеличивают время контакта фаз [62,85,86]. Так, обработка раствором FeCl_3 ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) почвогрунтов, загрязненных ^{137}Cs и ^{90}Sr в результате ЧАЭС, позволила снизить их удельную активность в 3,5-4 раза [81]. Сопоставимый коэффициент очистки (до 4) по ^{137}Cs и ^{60}Co достигнут при обработке песчаных почвогрунтов, отобранных вблизи исследовательского ядерного реактора в Корее, раствором 1М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [84]. Обработкой почвогрунтов, загрязненных ^{238}U , смесью Na_2CO_3 - NaHCO_3 при нагревании достигнута 94 %-ая степень очистки: (коэффициент очистки по ^{238}U варьировал в интервале $8 \div 36$) [86].

Специалистами ГУП МосНПО «Радон» разработана технология реагентной очистки песчаных и супесчаных техногенных почвогрунтов от ^{137}Cs смесью минеральных кислот (0,5-2М H_3PO_4 и 1,5-6М H_2SO_4) с последующим его осаждением $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и удалением радиоактивного осадка на длительное хранение [87,88]. Обработка загрязненного почвогрунта во вращающемся реакторе-смесителе в течение 6-8 ч при температуре 80°C и соотношении фаз Т:Ж = 1:1-1:2 позволила достичь высоких коэффициентов очистки по ^{137}Cs (15-20) и после промывки вернуть на место отбора практически весь объем очищенного почвогрунта. В работе [89] показана высокая эффективность выщелачивания ^{226}Ra из строительных отходов (красного кирпича) раствором 0,05-0,1 М HNO_3 .

В работе [90] приведены результаты обширного исследования по подбору оптимальных режимов и эффективных составов для реагентной очистки техногенных почвогрунтов, загрязненных ^{226}Ra , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am . Наиболее эффективным реагентом для извлечения (агитационное выщелачивание, Т : Ж = 1 : 5, $t = 60-70^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ ч) ^{241}Am и $^{239,240}\text{Pu}$ ($K_{\text{оч}}$ 100 по ^{241}Am и 60 по $^{239,240}\text{Pu}$) оказалась смесь 1М HCl и 0,3М $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ [90]. Установлено, что при удельной активности ($A_{\text{уд}}$) ^{226}Ra в образцах почвогрунтов ~ 5 кБк/кг эффективным дезактивирующим реагентом является раствор 0,3-0,5 моль/л FeCl_3 ($K_{\text{оч}}$ 4), тогда как при более высокой удельной активности (23-50 кБк/кг) – раствор смеси 1-2М HNO_3 с 1М NH_4NO_3 . Подобраны оптимальные условия очистки песчаных и супесчаных почвогрунтов от ^{226}Ra путем его перколяционного (Т : Ж = 1 : 1, $t = 60^\circ\text{C}$) или агитационного (Т : Ж = 1 : 5, $t = 80^\circ\text{C}$) выщелачивания и

последующего концентрирования его сорбцией (сорбент с ^{226}Ra направляют в хранилище РАО). Вариант принципиальной технологической схемы реагентной обработки почвогрунтов, загрязненных ^{226}Ra , представлен на рисунке 1.2.

Перколяционное выщелачивание ^{226}Ra из почвогрунтов и сорбционное концентрирование его на пиролюзите ($\gamma\text{-MnO}_2$) обеспечивают достижение почти полной очистки (95-98%) почвогрунтов от радионуклида, коэффициент очистки по ^{226}Ra составляет 20-50.

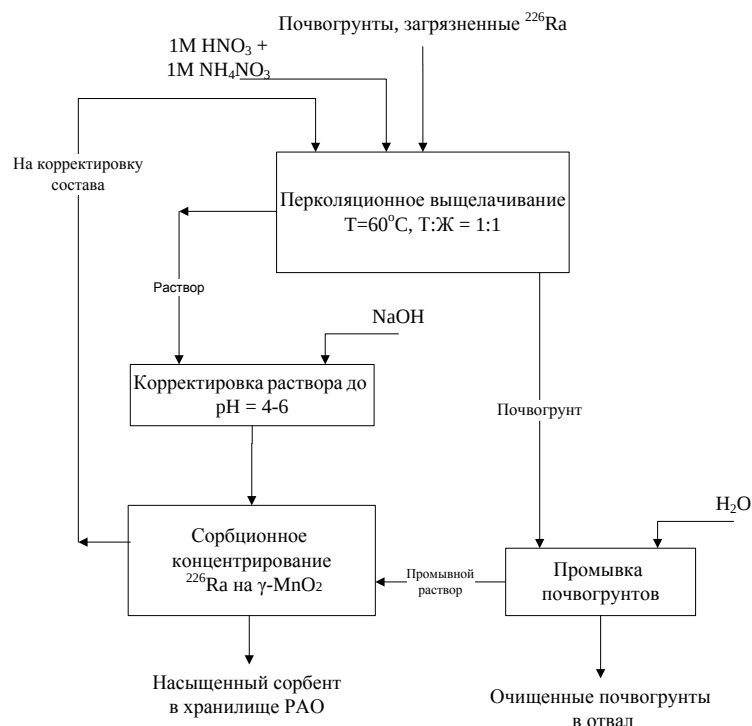


Рисунок 1.2 – Принципиальная технологическая схема реагентной очистки почвогрунтов от ^{226}Ra [90]

Следует отметить, что несмотря на то, что методы реагентной обработки почвогрунтов, загрязненных как естественными, так и техногенными радионуклидами, обеспечивают высокие коэффициенты очистки и значительное сокращение объемов почвогрунтов, подлежащих длительному хранению, применение этих методов в мировой практике в промышленных масштабах ограничено из-за ряда причин [62,91]:

- полное или частичное нарушение плодородного слоя почвогрунтов вследствие агрессивности сред;
- высокие затраты на чистую воду, необходимую для промывки значительного количества почвогрунтов, химические реагенты и энергоресурсы;
- необходимость утилизации вторичных радиоактивных жидких и твердых отходов.

Указанных недостатков лишены физические методы очистки радиоактивно загрязненных почвогрунтов.

1.3.1.2 Физические методы очистки радиоактивных почвогрунтов

В основе физических методов очистки (таблица 1.2) лежит разделение почвогрунтов на очищенные и загрязненные фракции в зависимости от плотности, крупности частиц, скорости их оседания в жидкой среде и т.д. [73].

Широкое распространение в зарубежных странах (Западная Европа, Северная Америка) получила так называемая технология «Soil washing», направленная на сокращение объемов загрязненных почвогрунтов с использованием только физических методов или их комбинаций с реагентной обработкой [64]. Изначально предназначенная для очистки почвогрунтов от нефтепродуктов и тяжелых металлов (1980-е гг. Нидерланды, Германия, Бельгия) технология «Soil washing» была адаптирована для очистки почвогрунтов от ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{241}Pu (1990-е гг. Нидерланды, США, Канада) [64,92]. Ключевой стадией этой технологии (наряду с фракционированием почвогрунтов на грохотах, концентрационных столах, гравитационной сепарацией) является гидроклассификация (гидродинамическая сепарация) почвогрунтов [86,92-94].

В основе гидроклассификации лежит разделение частиц почвогрунтов в зависимости от скорости их оседания в жидкой среде (чаще всего, в воде без или в присутствии ПАВ), как правило, на три фракции: гравелистую (+5 мм), песковую (-5 мм +63 мкм) и глинистую (-63 мкм). Применение гидроклассификации

целесообразно и оправданно в случае почвогрунтов, в которых радионуклиды в водонерастворимых формах связаны с глинистыми минералами.

Лабораторные и промышленные испытания по очистке почвогрунтов от различных радионуклидов (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th) с помощью гидроклассификации показали, что количество очищенных фракций $+63$ мкм, которые могут быть возвращены в хозяйственный оборот, в среднем составляет 80-85 % масс. от исходного почвогрунта [86,95].

В качестве основных аппаратов для гидроклассификации в мировой практике используют простые в изготовлении гидроциклоны, спиральные, винтовые классификаторы [86,95-99]. Типичная технологическая схема очистки почвогрунтов от радионуклидов с применением гидроклассификации, как правило, включает стадии предварительной обработки почвогрунтов (отделение крупнокусковых фрагментов, измельчение, приготовление пульпы и пр.), собственно гидроклассификационного разделения пульпы; выделения глинистой фракции (фильтрование, центрифугирование), очистки промывных растворов и возвращение их в цикл [94].

Один из первых пилотных проектов по очистке техногенных почвогрунтов, отобранных с территории временного хранилища РАО, от радионуклидов ^{226}Ra и ^{232}Th с применением гидроклассификации с помощью гидроциклонов и сепараторов был осуществлен на опытном заводе в г. Клив, США [100]. Коэффициент очистки по ^{226}Ra составил 2,5-3,0, по ^{232}Th – 3,7-4,2. Около 80 % масс. исходных почвогрунтов было переведено в категорию чистых материалов.

Масштабные исследования по очистке почвогрунтов от ^{226}Ra были проведены агентством по охране окружающей среды в рамках проекта VORCE (США). Объектом исследования служили почвогрунты, отобранные в округах Монтклер и Глен Ридж (штат Нью Джерси, США), оказавшихся в зоне влияния предприятия «US Radium Corp.» по переработке урановых руд в период с 1915 по 1926 гг. [101-104]. По оценкам специалистов масса почвогрунтов, загрязненных продуктами распада ^{238}U , составляла ~ 400 тыс. т. Первоначальная концепция обращения с радиоактивными почвогрунтами – экскавация и удаление на

длительное хранение из-за значительного количества почвогрунтов была заменена на сокращение их количества методом гидроклассификации.

На основании положительных результатов лабораторных исследований почвогрунтов с $A_{уд}$ по ^{226}Ra 1,5 кБк/кг [101] был создан пилотный вариант установки, в составе которой были скруббер-бутара, спиральные классификаторы, дезинтегратор, сгуститель-отстойник, гидроциклон, осветлитель, фильтр-пресс [101]. В результате гидроклассификации почвогрунтов на установке (производительность 1-5 т/ч) были получены крупнокусовая (+50 мм), гравелистая (-50 +6 мм), песковая (+74 мкм -6 мм), и глинистая (-74 мкм) фракции. Суммарное содержание чистых ($A_{уд} \leq 0,4$ кБк/кг) песковой, гравелистой и крупнокусовой фракций составило ~ 55 % от массы исходного почвогрунта. Таким образом, была продемонстрирована возможность сокращения количества почвогрунтов, подлежащих длительному хранению, как минимум вдвое [101].

Коэффициент очистки по ^{226}Ra составил 3,3. Сопоставление стоимости длительного хранения и очистки загрязненных почвогрунтов путем гидроклассификации показало, что применение этого метода позволяет сократить расходы почти вдвое [101].

Особое внимание проблеме очистки почвогрунтов от радионуклидов в СССР, а позднее в России, стало уделяться после аварии на Чернобыльской АЭС (большая часть работ по гидроклассификации почвогрунтов посвящена их очистке от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr [105-112]). Однако, несмотря на это, до настоящего времени наиболее распространенным методом обращения с радиоактивными почвогрунтами в России остается экскавация [113].

В рамках проекта «Реабилитация» РНЦ «Курчатовский институт» тремя организациями – ОАО «ВНИИНМ», ООО «Гормашэкспорт» и ОАО «ВНИИХТ» была разработана технологическая схема очистки почвогрунтов, загрязненных ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co в результате многолетней деятельности РНЦ «Курчатовский институт» (исследования в области развития ядерных технологий военного и гражданского назначения) (рисунок 1.3) и предложена установка для ее осуществления [105,106-108]. В основе принципиальной технологической схемы

– разделение почвогрунтов на крупнокусковую (+100 мм); крупную (+3-100 мм); песковую (+0,1-3 мм) и глинистую (-0,1 мм) фракции.



Рисунок 1.3 – Принципиальная технологическая схема очистки радиоактивных почвогрунтов методом гидроклассификации [108]

В состав установки входили модули дезинтеграции (скруббер-бутара), гидроклассификации (гидроциклон, односпиральный классификатор), сгущения и фильтрования; предусмотрен также блок очистки оборотной воды, пылеподавления, радиационного контроля [108,109].

По результатам пусконаладочных работ установка претерпела ряд изменений. В частности, из-за неустойчивой работы и низкой эффективности по выделению фракции -0,1 мм был исключен гидроциклон. Проектная нагрузка по водной фазе в односпиральном классификаторе была достигнута лишь при увеличении производительности по почвогрунту с 1 т/ч до 5 т/ч [108,109]. На установке в режиме опытной эксплуатации переработано ~ 10 тыс. т песчаных

почвогрунтов, загрязненных ^{137}Cs , ^{90}Sr . Коэффициент очистки по ^{137}Cs , ^{90}Sr составил $\sim 4-5$. Масса почвогрунтов, подлежащих длительному хранению, была сокращена на $\sim 75\%$.

Успешные результаты по применению метода гидроклассификации для очистки радиоактивно-загрязненных почвогрунтов от ^{137}Cs были получены на укрупненной лабораторной установке, созданной в ОАО «ВНИИНМ» им. А.А. Бочвара, основным аппаратом которой в отличие от вышеуказанных является пульсационная колонна [111,114] с тарельчатой насадкой КРИМЗ [115]. Разделение частиц разного размера в противоточном режиме происходит за счет различия в скоростях их осаждения в гравитационном поле. В литературе описан опыт успешного применения таких колонн для классификации пульп в гидрометаллургии урана, других редких и цветных металлов и промывки песковых фракций в одном аппарате [116].

В [111,112] описано применение пульсационной колонны ($H = 3,5$ м, $D = 0,4$ м) [114] в составе укрупненной лабораторной установки производительностью до 500 кг/ч для очистки песчаных почвогрунтов Брянской области от ^{137}Cs . Отличительная особенность установки заключалась в том, что отделение фракции $+5$ мм, приготовление пульпы, ее гидроклассификацию на фракции (песковую, промежуточную песковую, глинистую), промывку песковой фракции чистой водой проводили в пульсационной колонне (рисунок 1.4) [114].

Спиралевидная сетка в верхней части аппарата (рисунок 1.4) служила для отделения фракции почвогрунтов $+5$ мм. В зоне распульповки почвогрунт -5 мм смешивали с водой, далее пульпа, опускаясь вниз, под действием пульсаций и восходящих потоков воды разделялась на фракции.

Конструкция колонны позволяет задавать в каждой функциональной зоне определенную скорость потока для выделения частиц с заданным размером (скорость потоков рассчитывают перед проведением процесса на основании фракционного состава исходных почвогрунтов). Промывку песковой фракции чистой водой осуществляли в нижней зоне колонны. Глинистую фракцию, выводимую из верхней зоны аппарата, направляли на обезвоживание в

центрифуге, а обратную воду собирали в емкости и направляли в цикл [111,114].

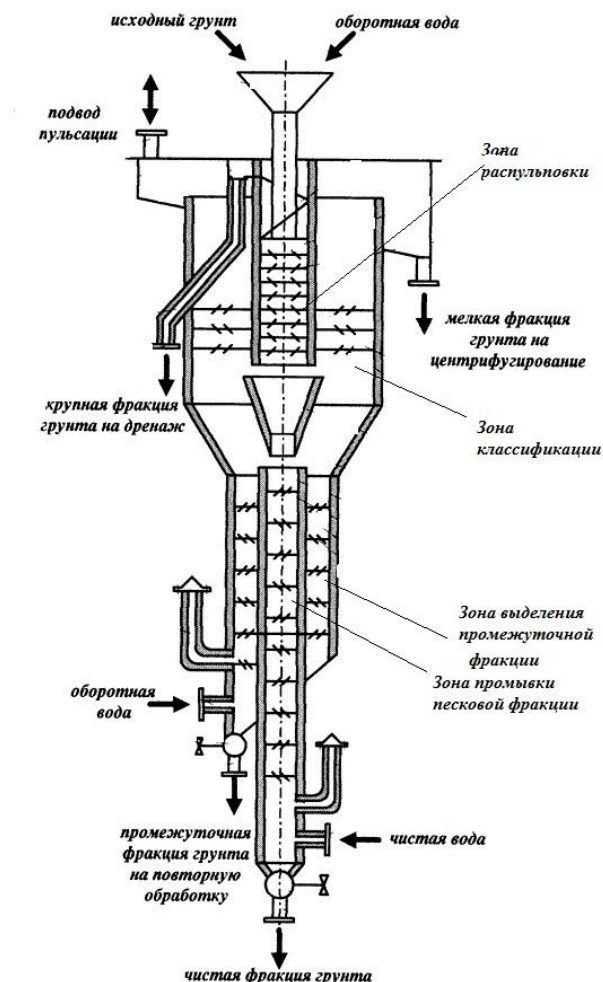


Рисунок 1.4 – Пульсационная колонна [114]

По результатам проведенных испытаний [111] были выделены чистые фракции, содержание которых составило 85-90% масс. от исходных почвогрунтов, при этом содержание наиболее загрязненной глинистой фракции не превышало 15 % масс. Установка гидроклассификации радиоактивных почвогрунтов с помощью пульсационной колонны в отличие от описанных выше (с применением традиционного оборудования типа гидроциклонов, спиральных и других классификаторов) позволяла достигать более высоких коэффициентов очистки по ^{137}Cs ($6 \div 10$).

Конструктивные преимущества пульсационной колонны по сравнению с традиционным оборудованием (гидроциклоны, спиральные, винтовые

классификаторы), обеспечивающие более высокие коэффициенты очистки радиоактивных почвогрунтов [116]:

- возможность реализации нескольких технологических операций в одном аппарате: дезинтеграция почвогрунтов (обычно проводят в бутарах, скрубберах), гидроклассификация пульпы, промывка песковой фракции (часто применяют аппараты с перемешивающими устройствами) приводит к значительному упрощению аппаратурной схемы очистки почвогрунтов от радионуклидов и, как следствие, уменьшению энергозатрат.

- наличие тарельчатой насадки КРИМЗ и наложение пульсаций в различных зонах колонны обеспечивают интенсивное поперечное перемешивание почвогрунтов, способствующее дополнительной дезинтеграции частиц;

- разделение на зоны позволяет выделять промежуточную песковую фракцию в виде отдельного продукта, и, как следствие, уменьшать количество глинистой фракции, подлежащей длительному хранению. При необходимости промежуточная песковая фракция может быть направлена на повторное фракционирование;

- граничный размер частиц глинистой фракции, выделяемой в пульсационной колонне жестко не фиксирован (изменение скорости восходящего потока оборотной воды позволяет варьировать его в зависимости от фракционного состава почвогрунта).

Указанные конструктивные особенности пульсационной колонны, влияющие на эффективность фракционирования радиоактивных почвогрунтов, в совокупности с отсутствием движущихся частей в реакционной зоне аппарата выгодно отличают ее от традиционного оборудования, используемого для очистки почвогрунтов от радионуклидов.

Среди факторов, ограничивающих использование безреагентных методов на практике, указываются [64,117]: комплексный характер загрязнений (наличие наряду с естественными компонентами почв техногенных включений), высокое содержание глины ($> 50\%$ масс.). В этих случаях, а также когда требуется обеспечить достижение больших степеней очистки, прибегают к комбинации

методов гидроклассификации и реагентной обработки песковой фракции. Коэффициенты очистки загрязненных почвогрунтов с использованием комбинированных методов достигают больших величин (50-160) [118,119]. В работе [91] рекомендуется совмещать гидроклассификацию техногенных почвогрунтов с реагентной обработкой в одном аппарате – пульсационной колонне: коэффициент очистки почвогрунтов по ^{137}Cs в этом случае может достигать 200 [91]. В то же время очевидно, что применение комбинации физических и химических методов требует экономического обоснования в каждом конкретном случае, поскольку неминуемо ведет к увеличению затрат на очистку радиоактивных почвогрунтов.

В таблице 1.3 приведена краткая обобщенная информация о результатах очистки различных техногенных почвогрунтов от радионуклидов методом гидроклассификации в аппаратах различного типа [101,102,108,111].

Таблица 1.3 – Очистка радиоактивных почвогрунтов от радионуклидов методом гидроклассификации с использованием различного оборудования

Место отбора почвогрунтов	Загрязнитель	Очищенные фракции, % масс.	Оборудование для гидроклассификации
Монтклер и Глен Ридж, США	^{226}Ra	до 55 [101]	Гидроциклоны, классификаторы
Оак Ридж	^{137}Cs	до 70[102]	То же
Ньюпарк, Техас	^{226}Ra	до 85[102]	То же
РНЦ «Курчатовский институт»	^{137}Cs , ^{90}Sr	до 75 [108]	Односпиральный классификатор
Брянская область	^{137}Cs	до 90 [111]	Пульсационная колонна

Представленные в таблице 1.3 данные свидетельствуют о высокой эффективности метода гидроклассификации для сокращения массы радиоактивных почвогрунтов, подлежащих длительному хранению. До 55-90 % масс. от исходных загрязненных различными радионуклидами почвогрунтов можно перевести в категорию чистых материалов, которые могут быть использованы в хозяйственных целях или возвращены на место отбора.

1.3.2 Очистка почвогрунтов, загрязненных ртутью

Для очистки загрязненных ртутью почвогрунтов, как и для очистки загрязненных радионуклидами почвогрунтов, используются методы *in-situ* и *ex-situ* [37,120-131]. На практике обычно применяют комбинацию методов в зависимости от масштабов загрязнения, физико-химических свойств почвогрунтов, форм нахождения в них ртути, условий расположения загрязненных участков и других факторов.

К *in-situ* методам очистки почвогрунтов от ртути (металлическая, неорганические, органические формы) относят следующие методы [37,126]:

- паровую экстракцию почв (аэрация нагретого воздуха через слой загрязненных почвогрунтов);
- создание защитных экранов и непроницаемых барьеров;
- выщелачивание;
- электрокинетическое разделение (выделение ртути на электроде под действием наложения электрического поля);
- биоремедиацию (выращивание растений, способных мобилизовать ртуть в пределах приповерхностной части корневой системы; использование микроорганизмов, переводящих ртуть в менее мобильные формы);
- стабилизацию и отверждение («капсулирование» ртути непосредственно на месте загрязнения, способствующее уменьшению растворимости, мобильности и токсичности металла. В качестве стабилизаторов применяют цементы, известь, фосфаты, серу, полисульфиды щелочных металлов) и др.

Перечисленные варианты отличаются надежностью и относительно невысокой стоимостью (по сравнению с методами *ex-situ*), однако, для достижения положительных результатов требуется длительное время, поэтому примеров их практического полномасштабного применения нет.

Экскавация и транспортирование ртутьсодержащих почвогрунтов к местам хранения, так же, как и в случае радиоактивно загрязненных почвогрунтов,

является доступным способом удаления токсичных отходов, но при этом не позволяет снизить ни объем, ни их токсичность.

К настоящему времени наиболее распространенными в зарубежной практике ex-situ вариантами демеркуризации почвогрунтов являются следующие [37,64,120,126,131]:

- стабилизация (перевод ртути в неподвижное состояние путем обработки сульфидами, полисульфидами кальция, натрия, полимерными составами, цементами);

- физические методы разделения с применением процессов «Soil washing» (отделение крупнокусковых фрагментов, выделение гравелистых, песковых и глинистых фракций, обезвоживание и изоляция остаточного шлама);

- термообработка (сушка (100°C), изотермическая выдержка почвогрунтов при $400-600^{\circ}\text{C}$, нагрев отходящих паров ртути до $800-900^{\circ}\text{C}$ с последующим их охлаждением и конденсацией);

- реагентная обработка загрязненных почвогрунтов кислотами, солями или их смесями (HNO_3 , HClO , HBr , KI , FeCl_3 , $\text{HNO}_3 + \text{NaCl}$ и т.д.);

- комбинированная обработка, включающая, как правило, физическое разделение почвогрунтов в классификаторах, гидроциклонах, дезинтеграторах, виброситах и реагентную или термическую обработку.

Наиболее распространенным в настоящее время является метод стабилизации, однако, информация о долговременной стабильности обработанных ртутьсодержащих почвогрунтов отсутствует [132].

В основе концепции методов физической очистки почвогрунтов лежит способность поллютантов связываться (физически или химически) с наиболее мелкими частицами почвогрунтов – глиной. В связи с этим методы физического очистки с применением различных видов оборудования (грохоты, вибросита, гидроциклоны, спиральные классификаторы, флотационные ванны и пр.) рекомендуется использовать для почвогрунтов с небольшим содержанием глины (до $\sim 30\%$ масс.). Известен успешный опыт очистки почвогрунтов (ртуть преимущественно в виде неорганических соединений) с территории предприятия

по переработке отходов («King of Prussia Superfund Site», Нью Джерси) с применением гидроциклонов, концентраторов и флотационных ванн. Это позволило снизить концентрацию ртути со 100 до 1 мг/кг [132]. Использование грохотов и гидроциклонов для очистки почвогрунтов, отобранных с территории промышленной площадки хлорно-щелочного завода «Spolchemie» (Чехия), и содержащих преимущественно металлическую ртуть [133], позволила снизить содержание последней с ~ 1150 мг/кг до 49 мг/кг ($K_{оч} = 23,5$) [64,133].

Следует отметить, что в случае присутствия ртути в различных химических формах (неорганическая, органическая) методы физического разделения используют, чаще всего, для предварительного уменьшения объема загрязненных почвогрунтов: это позволяет удалять из почвогрунтов с глинистыми фракциями до ~ 25 -50% ртути от ее валового количества [64].

Комбинация методов физического разделения ртутьсодержащих почвогрунтов с реагентной обработкой выделенных фракций позволяет извлекать из почвогрунтов до 75-95 % от валового количества ртути, и коэффициента очистки до ~ 5 -6 [64,134].

Обзор литературы по методам очистки ртутьсодержащих почвогрунтов показал, что наибольшую степень очистки обеспечивает комбинация методов физического разделения и термообработки выделенных фракций. В качестве примера можно привести химический завод по переработке ртутьсодержащих отходов, в том числе почвогрунтов в г. Марктредвиц (Германия) [54,135]. Образовавшиеся в результате деятельности химической фабрики по производству ртутьсодержащих соединений загрязненные почвогрунты были переработаны путем разделения последних на грохотах, в скрубберах, гидроциклонах и термической обработки (вакуумной дистилляции) глинистой фракции (технология фирмы «Harbauer GmbH & Co. KG», Германия) [54,64]. В результате работы завода было переработано ~ 55 тыс. т ртутьсодержащих отходов со средней концентрацией 875 мг/кг. Степень извлечения ртути достигала 98-99 %, коэффициент очистки почвогрунтов по ртути – 48-50.

В России зоны обширного ртутного загрязнения существуют вблизи действующих и выведенных из эксплуатации предприятий по производству изотопов лития, хлорно-щелочных, целлюлозно-бумажных, приборостроительных и др. заводов. Несмотря на наличие проектов, выполненных к настоящему времени в РФ, ртутьсодержащие материалы (в том числе почвогрунты) чаще всего не перерабатывают, а прибегают к их экскавации и транспортированию на свалки и полигоны [47]. Так, например, при ликвидации хлорно-щелочного комбината в г. Светогорск ртутьсодержащие отходы (в том числе, почвогрунты) были изъяты и размещены на полигоне «Красный бор». В ходе демонтажа хлорно-щелочного ПО «Каустик» крупные элементы конструкций вместе с некоторым количеством почвогрунтов были захоронены в могильнике, как отходы I-го класса. В связи с тем, что цех хлорно-щелочного производства был возведен на мощной глиняной линзе, выемка почвогрунтов не производилась [47].

В единичных случаях загрязненные ртутью почвогрунты транспортируют к месту переработки в ЗАО НПП «Кубаньцветмет» (метод термообработки) – единственное в РФ предприятие, осуществляющее прием и переработку всех видов ртутьсодержащих отходов, в том числе почвогрунтов [136].

Имеется информация о проведении исследовательских работ по очистке ртутьсодержащих материалов (строительные конструкции, почвогрунты), образовавшихся на территории промплощадки ОАО «НЗХК» в результате деятельности цеха по разделению изотопов лития [46]. Ртуть в виде металла предложено выделять из почвогрунтов и измельченных строительных материалов (бетонные конструкции) с помощью центробежного концентратора «Нельсон-Итомак» [46]. В результате проведенных лабораторных исследований по очистке техногенных почвогрунтов со средней концентрацией ртути 66 мг/кг (фракция -2 мм) было показано, что концентраторы позволяют извлекать из почвогрунтов до 30 % металла. Для очистки почвогрунтов с территории ОАО «НЗХК» предложено совмещать выделение металла в концентраторах с последующей иммобилизацией оставшейся в хвостах ртути (путем перевода ее в нерастворимые карбонат и (или) сульфат) [46].

Анализ литературы свидетельствует о том, что до настоящего времени в РФ не создана универсальная экономически эффективная технология очистки загрязненных ртутью почвогрунтов. Большинство исследований по демеркуризации техногенных почвогрунтов в РФ находится в зачаточном состоянии. Экскавация и хранение ртутьсодержащих почвогрунтов являются недостаточными мерами по рекультивации загрязненных территорий. В силу высокой токсичности методы переработки загрязненных ртутью материалов должны быть как можно более безопасными. Внедрение вариантов очистки почвогрунтов без использования химических реагентов является актуальной задачей.

Ситуация с очисткой почвогрунтов, загрязненных радионуклидами, более обнадеживающая. К текущему моменту в России в режиме опытной эксплуатации протестированы несколько установок, предназначенных для очистки радиоактивно загрязненных почвогрунтов [107,111,112]. В условиях постоянно растущей техногенной нагрузки необходим строгий контроль за хозяйственной деятельностью предприятий и четкий план работ по комплексной реабилитации загрязненных территорий для сохранения благоприятной экологической обстановки на урбанизированных территориях.

Целью настоящей работы являлась разработка на основе гидроклассификации в пульсационной колонне малоотходной технологии очистки техногенных почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда или различными формами ртути, подлежащих длительному хранению.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Работа выполнялась в рамках ФЦП «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года» [2]. Объектами исследования в работе служили почвогрунты с двумя различными видами загрязнения, отобранные с промышленной площадки одного из предприятий ГК «Росатом». Почвогрунты до момента отбора хранились в естественных природных условиях.

Почвогрунты, загрязненные радионуклидами, отбирали в соответствии с картой радиоактивного загрязнения промплощадки методом сплошной выемки почвогрунта с поверхности площадью 2х2 м и глубиной 0,4-0,5 м.

Почвогрунты, загрязненные ртутью, отбирали в соответствии с результатами газо-ртутной съемки промплощадки. Извлеченные почвогрунты затаривали в двойные полиэтиленовые мешки и помещали в бочки из нержавеющей стали. Отбор, упаковку, транспортирование и хранение образцов почвогрунтов осуществляли в соответствии с ГОСТ 12071 – 2014 [137].

Из каждой партии исходных почвогрунтов были отобраны и упакованы в герметичные полиэтиленовые емкости ($V = 1$ л) усредненные по методу квартования пробы массой $\sim 1,5$ кг. Образцы почвогрунтов, содержащие радионуклиды, были промаркированы как «активные», а содержащие ртуть – как «ртутные».

2.2 Использованные вещества и реактивы

1. Кислота азотная, чда, ГОСТ 4461-77, ООО «Компонент-Реактив», г. Москва.

2. Кислота соляная, чда, ГОСТ 3118-77, ООО «Компонент-Реактив», г. Москва.

3. Кислота уксусная, чда, ГОСТ 61-75, ООО «ВитаХим Пермь», г. Пермь.

4. Кислота серная, хч, ГОСТ 14262-78, ООО «Хром-Ресурс», Свердловская область, г. Алапаевск.
5. Кислота винная, чда, ГОСТ 5817-77, ООО «АО Реахим», Московская область, г. Старая Купавна.
6. Аммиак водный, чда, ГОСТ 3160-79, ЗАО «База №1 Химреактивов», Московская область, г. Старая Купавна.
7. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
8. Калий двуххромовокислый, хч, ГОСТ 4220-75, ООО «АО Реахим», Московская область, г. Старая Купавна.
9. Калий марганцовокислый, хч, ГОСТ 20490-75, ООО «АМК-Групп», г. Челябинск.
9. Каля гидроксид, хч, ГОСТ 1439-78, ООО «ВитаХим», г. Пермь.
10. Натрия гидроксид (едкий натр), чда, ГОСТ 4328-77, ЗАО «ВЕКТОН», г. Санкт-Петербург.
11. Серебро азотнокислое, хч, ГОСТ 1277-75, ОАО «Уральский завод химических реактивов», Свердловская область, г. Верхняя Пышма.
12. Спирт этиловый, ГОСТ 18300-72, ОАО «Белхим», г. Минск.

2.3 Методики анализов

Пробоподготовку твердых образцов для проведения исследований осуществляли согласно ГОСТ 17.4.4.02-84 «Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа» [138]. Усреднение образцов почвогрунтов проводили по методу квартования и кольца-конуса [139]; сушку до воздушно-сухого состояния (постоянной массы) осуществляли в герметичном вытяжном шкафу с приточно-вытяжной вентиляцией (образцы тонким слоем раскладывали на фарфоровых подложках); растирание проводили в фарфоровой ступке с помощью пестика с резиновым наконечником. Из исходных почвогрунтов перед операцией усреднения удаляли растительность, строительный мусор, крупнокусковые включения.

2.3.1 Определение форм нахождения радионуклидов в почвогрунтах

Для идентификации форм нахождения (ФН) радионуклидов в почвогрунтах использовали методику последовательного выщелачивания радионуклидов [30] (рисунок 2.1).

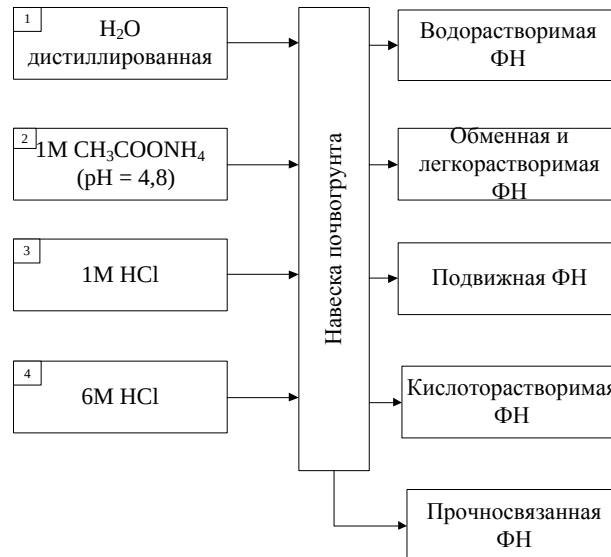


Рисунок 2.1 – Схема последовательного выщелачивания радионуклидов из образцов почвогрунтов

Выщелачивающими реагентами служили дистиллированная вода, 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ($\text{pH} = 4,8$), 1M HCl , 6M HCl .

Навески почвогрунтов просеивали через сито с размером ячейки 1 мм [138]. Выщелачивание радионуклидов проводили при комнатной температуре ($20 \pm 5^\circ\text{C}$), соотношении фаз Т : Ж = 1 : 10, в течение 1 ч при перемешивании. После каждого контакта почвогрунтов с выщелачивающим реагентом фазы разделяли фильтрованием на воронке Бюхнера с использованием фильтра синяя лента, и фильтрат анализировали на содержание радионуклидов.

Долю прочносвязанной формы ($w_{\text{прф}}$) радионуклидов рассчитывали по формуле 2.1, остальных форм – по формуле 2.2:

$$w_{\text{прф}} = (A_{\text{исх}} - \sum A_i) / A_{\text{исх}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

$$w_i = (A_i / A_{\text{исх}}) \cdot 100\% = (V_i \cdot A_{\text{уд } i} / m_{\text{исх}} \cdot A_{\text{уд исх}}) \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где w_i – доля i -ой формы нахождения радионуклидов в почвогрунте, %; A_i – абсолютная активность i -ой жидкой фазы, кБк; $A_{\text{исх}}$ – абсолютная активность исходного почвогрунта, кБк; V_i – объем i -ой жидкой фазы, л; $A_{\text{уд } i}$ – удельная активность i -ой жидкой фазы, кБк/л; $A_{\text{уд исх}}$ – удельная активность исходного почвогрунта, кБк/кг; $m_{\text{исх}}$ – масса исходного почвогрунта, кг.

2.3.2 Методика определения активности радионуклидов

Активность радионуклидов в образцах почвогрунтов определяли с помощью полупроводниковых гамма-спектрометров:

1. Гамма-спектрометр фирмы Nokia с коаксиальным германиевым полупроводниковым детектором типа GEM-13190 фирмы ORTEC позволяет регистрировать гамма-кванты в диапазоне энергий 50 кэВ ÷ 3 МэВ. Градуировку энергетической шкалы спектрометра и определение эффективности детектирования гамма-излучения проб производили с использованием аттестованного гранулированного источника гамма-излучения (^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{241}Am) типа ОИСИ с насыпной плотностью 1,1 г/см³. Обработку гамма-спектров проводили с помощью автоматизированного комплекса программ ASPRO, разработанной в ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН. Погрешность измерений ~ 30 %.

2. Низкофоновый гамма-спектрометр фирмы Canberra Industries с полупроводниковым широкополосным детектором на основе особо чистого германия планарного типа BEGe 3825 позволяет регистрировать гамма-кванты в диапазоне энергий 5 кэВ ÷ 3 МэВ. Калибровку по энергии и эффективности проводили с помощью аттестованного гранулированного источника гамма-излучения (^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{241}Am , ^{40}K , ^{60}Co) с насыпной плотностью 1,0 г/см³. Обработку гамма-спектров проводили с помощью программного обеспечения Genie 2000 (версия 2.1). Удельную активность ^{226}Ra рассчитывали по линиям его дочерних продуктов (^{214}Pb , ^{214}Bi). Погрешность измерений не превышает 15 %.

Перед проведением измерений на гамма-спектрометре производили стандартный набор операций по пробоподготовке образцов, описанный выше. Твердые и жидкие образцы помещали в герметичные контейнеры с одинаковой геометрией. Для накопления ^{222}Rn в системе и достижения равновесия ^{226}Ra с дочерними продуктами распада герметичные сосуды с образцами почвогрунтов выдерживали в течение 21 суток (~ 7 периодов полураспада ^{222}Rn).

2.3.3 Методики определения ртути

Концентрация ртути в парах. Измерения проводили с использованием универсального ртутеметрического комплекса УКР-1МЦ, представляющего собой аналитический прибор модульного типа, позволяющий определять ртуть в воздухе в интервале от естественного до высокого уровня ($> 0,05 \text{ мг/м}^3$).

Анализатор УКР-1МЦ позволяет проводить два типа измерений по методу беспламенной атомной абсорбции: с предварительным накоплением ртути на обратимом коллекторе (сорбенте) и без накопления элемента путем прямого измерения оптического поглощения излучения лампы парами ртути ($\lambda = 253,7 \text{ нм}$). В качестве коллектора ртути служит обратимый амальгамный биспиральный сорбент. Первый тип измерений использовали для количественного определения ртути в парах в интервале концентраций от $0,00001$ до $0,05 \text{ мг/м}^3$, второй тип – в интервале концентраций $0,001 \div 0,3 \text{ мг/м}^3$. Измерения проводили по методике МУК 4.1.1468-03 [140].

Необходимость прямых измерений проб с высокой концентрацией ртути обусловлена сложностью очистки сорбента от ртути. При проведении прямых измерений без предварительного накопления ртути на сорбенте использовалась клапанная система с дополнительным микрокомпрессором, обеспечивающая переключение воздушных потоков из режима продувки в режим измерения.

Концентрация ртути в жидких образцах. Измерения проводили по методике МУК 4.1.1469-03 [140], позволяющей определять ртуть в природных, сточных водах, объектах водопользования, питьевой воде, растворах в интервале

концентраций 0,00001-0,03 мг/мл (погрешность 19 %). Измерение концентрации ртути осуществляют с применением устройства УКР-1МЦ в совокупности с блоком ПАР-3М.

Концентрация ртути в образцах почвогрунтов. Измерения проводили по методике МУК 4.1.1471-03 [140], позволяющей определять массовую концентрацию ртути в почвогрунтах, твердых минеральных материалах (песок, бетон, цемент, кирпич и др.) и отходах минерального происхождения в интервале концентраций 0,02-20,0 мг/кг (погрешность 46 %).

Твердые образцы (после удаления инородных включений) измельчали в лабораторной мельнице МЛ-1 и определяли в них ртуть с помощью ртутеметрического комплекса УКР-1МЦ с приставкой УВН-1А (устройство возгонки и накопления, соединенное с блоком анализа индикации). Определение основано на термической возгонке ртути из образца при температуре 750°C, поглощении ее на обратимом амальгамном коллекторе, десорбции ртути с коллектора в воздушный поток, переносе воздушным потоком паров атомарной ртути из устройства УВН-1А в измерительную кювету анализатора УКР-1МЦ. Масса анализируемой пробы – от 2,5 до 50,0 мг.

2.4 Методы исследований

Ситовой анализ почвогрунтов осуществляли согласно ГОСТ 12536-79 [141]. Для разделения почвогрунтов на фракции ситовым методом (без промывки водой и с промывкой) применяли набор сит диаметром 18 см из нержавеющей стали СЛ-ЭБ-000 с поддоном. Для «сухого» отсева использовали сита с размером отверстий 0,056; 0,14; 0,2; 0,25; 0,4; 0,5; 0,63; 1 мм, для «мокрого» – сита с размером отверстий: 0,056; 0,25; 0,5; 1 мм. Ситовой анализ без промывки водой проводили с помощью вибропривода ВП – С/220 (ООО «ВИБРОТЕХНИК»), оснащенного системой управления частотой и таймером.

Все работы с почвогрунтами с повышенным содержанием ртути проводили в закрытом вытяжном шкафу с приточно-вытяжной вентиляцией; для защиты

органов дыхания применяли респиратор-полумаску серии 3М 7500 с фильтрующими патронами серии 3М 6009.

Гранулометрический состав твердых образцов устанавливали с помощью лазерного дифракционного микроанализатора Analysette-22 «Economy» (Fritsch).

Морфологические особенности частиц и агрегатов в различных фракциях после ситового анализа и гидроклассификации изучали с помощью оптических микроскопов МБС-2 и Биомед 4 с цифровым аппаратом Canon Power Shot SX 110 IS в качестве фотоприставки.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER (Bruker). Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных JCPDS-PDF2.

Содержание твердой фазы в суспензиях определяли путем их фильтрования на вакуумном фильтре (воронка Бюхнера, колба Бунзена). Твердую фазу с бумажных фильтров (синяя лента) сушили до постоянной массы и взвешивали на аналитических весах.

2.5 Приборы и установки

2.5.1 Пульсационная колонна гидроклассификации

Для гидроклассификации загрязненных почвогрунтов была использована укрупненная лабораторная установка гидроклассификации, основным аппаратом которой является пульсационная колонна [114], расположенная в помещении 101 здания 25 Московской станции переработки радиоактивных отходов ОАО «ВНИИНМ» им. акад. А.А. Бочвара. Оборудование установки смонтировано на трех площадках, расположенных на отметках +0, +4,2 и +8,4 м.

В пульсационной колонне (рисунок 2.2) имеется три функциональных зоны: классификации (1); промывки песковой фракции (2); промывки промежуточной песковой фракции (3).

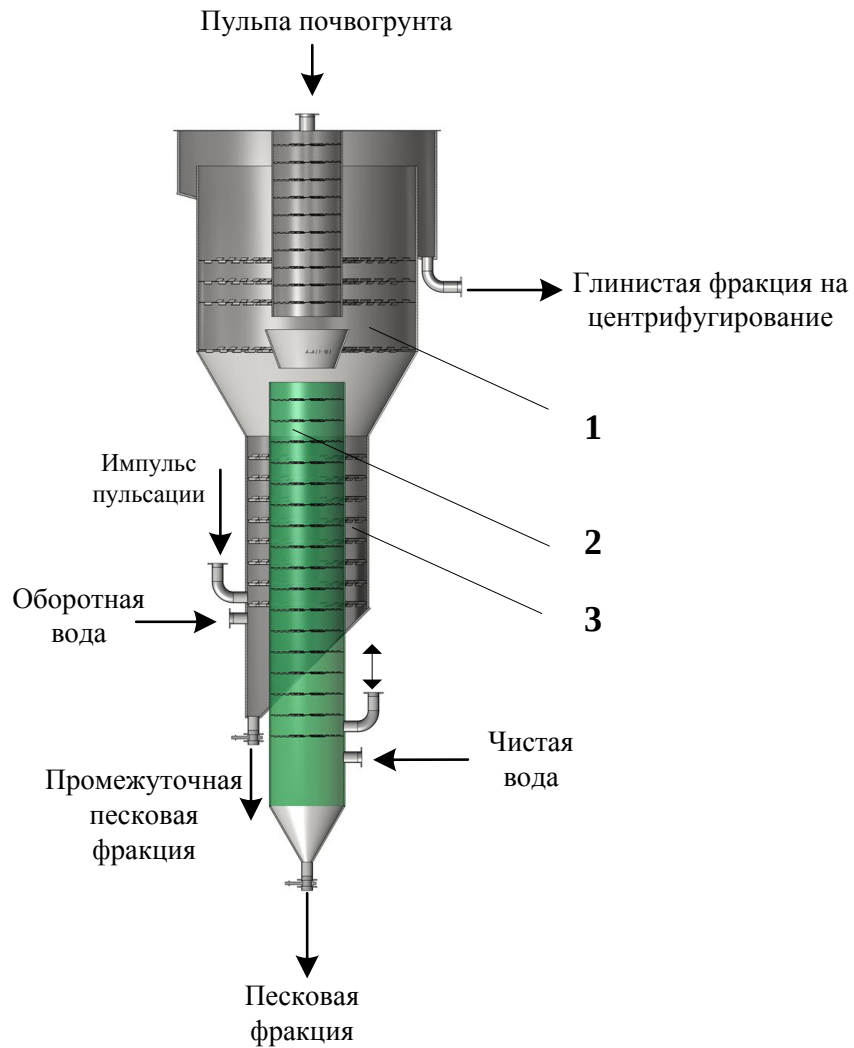


Рисунок 2.2 – Пульсационная колонна гидроклассификации

По всей высоте колонна снабжена насадкой КРИМЗ переменного сечения. Для наложения пульсации на фазы в зонах промывки песковой и промежуточной песковой фракций смонтированы пульсационные камеры. Максимальная производительность по почвогрунту составляет 500 кг/ч.

В таблице 2.1 приведены основные параметры колонны гидроклассификации [114].

Подробное описание работы укрупненной лабораторной установки гидроклассификации и технологические режимы пульсационной колонны приведены в Экспериментальной части.

Таблица 2.1 – Основные параметры пульсационной колонны

Параметр	Значение	Единица измерения
Высота колонны	3,5	м
Диаметр зоны классификации	0,4	м
Высота зоны классификации	1,0	м
Диаметр зоны промывки песковой фракции	0,1	м
Высота зоны промывки песковой фракции	1,5	м
Диаметр зоны промывки промежуточной песковой фракции	0,2	м
Высота зоны выделения промежуточной песковой фракции	1,0	м

При работе с фракциями, выделенными в процессе гидроклассификации, в случае необходимости использовали ультразвуковую ванну Banddelin Sonorex Super RK 106, магнитную мешалку с регулируемой скоростью перемешивания ММ-5, а также смеситель турбулентный С-2.0 (турбула).

2.5.2 Электродпечь сопротивления трубчатая лабораторная

Термообработку образцов почвогрунтов с высоким содержанием ртути проводили в электродпечи трубчатой лабораторной СУОЛ 0,3.2/12 с регулируемой скоростью подъема температуры (ООО «ПК Евромаш», Россия) в воздушной среде. Основные параметры электродпечи представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные параметры электродпечи СУОЛ 0,3.2/12

Параметр	Единица измерения	Значение
Максимальная температура	°С	1250
Номинальная температура	°С	1200
Диаметр нагревательной камеры	м	0,03
Длина нагревательной камеры	м	0,2
Ширина печи	м	0,34
Длина печи	м	0,5
Высота печи	м	0,5

2.5.3 Установка для определения форм нахождения ртути в почвогрунтах

Процесс идентификации форм нахождения ртути в почвогрунтах включал последовательную термообработку образцов в трубчатой печи при температурах 250°C и 350°C и определение остаточного содержания ртути с помощью ртутеметрического комплекса УКР-1МЦ с приставкой УВН-1А (термообработка при 750°C) [140]. Двухстадийную термообработку почвогрунтов, загрязненных ртутью, проводили с помощью установки, представленной на рисунке 2.3.

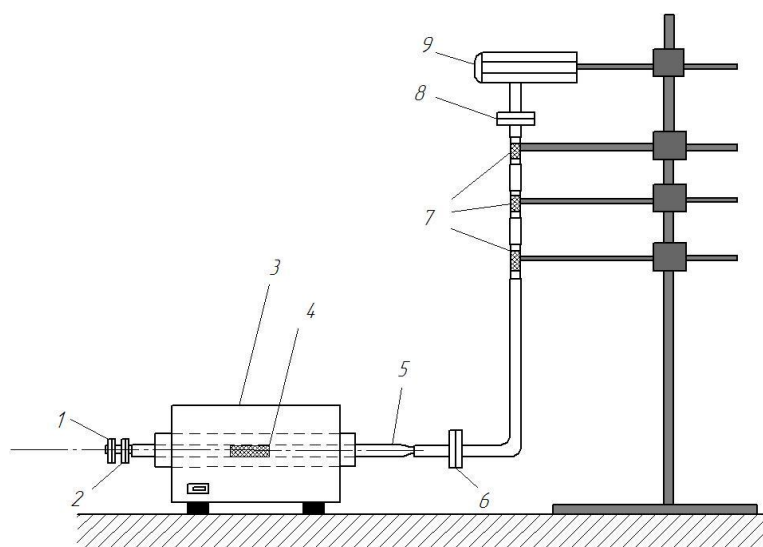


Рисунок 2.3 – Лабораторная установка для термической обработки образцов ртутьсодержащих почвогрунтов

Основным аппаратом установки является трубчатая печь СУОЛ 0,3.2/12. Навеску почвогрунтов массой до 10 г после удаления крупнокусковых фрагментов, корней, растительности загружали в кварцевую лодочку (4), которую помещали в кварцевую трубку (5), расположенную внутри печи (3). Продувку печного пространства воздухом осуществляли с помощью насоса (9) (расход 0,5 дм³/мин). Выделяющиеся при термообработке образцов пары ртути улавливали на «серебряных» сорбентах (7) (рисунок 2.4). Во избежание попадания паров ртути в окружающую среду в составе лабораторной установки предусмотрены входной (1) и выходной (8) ртутьпоглощающие фильтры. Для предотвращения

поступления избыточной влаги из внешней среды предусмотрены ловушки с силикагелем (2) и кристаллическим NaOH (6).

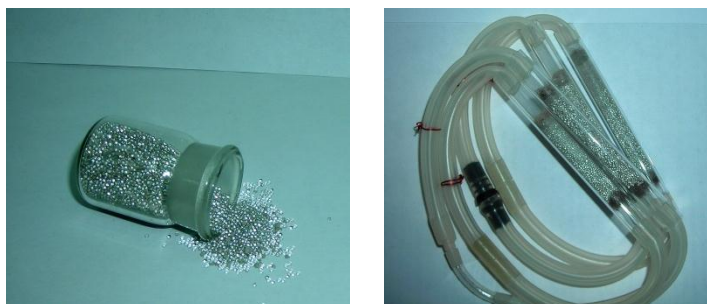


Рисунок 2.4 – «Серебряный» сорбент для поглощения паров ртути

«Серебряный» сорбент – покрытые серебром стеклянные шарики для поглощения паров ртути (приготовлены по реакции серебряного зеркала в соответствии с РД 52.04.186-89 [142] засыпали в кварцевые трубки – «амальгаматоры». Перед проведением последовательной термообработки почвогрунтов амальгаматоры со свежеприготовленным сорбентом взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Эксперименты проводили следующим образом: исследуемый образец помещали в печь, нагретую до 250°C (скорость нагрева 15 град/мин), выдерживали в течение 60 мин (время подобрано экспериментально), взвешивали амальгаматоры. Затем температуру повышали до 350°C, выдерживали образец еще 60 мин, после чего вновь взвешивали амальгаматоры. После охлаждения лодочки с навеской почвогрунта до комнатной температуры ее взвешивали.

По результатам нескольких параллельных экспериментов по термообработке одного образца погрешность измерения концентрации не превышала 15% после первой стадии термообработки и 25% – после второй. Количество ртути, испарившейся из образцов на каждой стадии термообработки, определяли по разнице масс амальгаматоров. Остаточное количество ртути в образцах, прошедших последовательную термообработку при температурах 250°C и 350°C определяли с помощью ртутетрического комплекса УКР-1МЦ с приставкой УВН-1А.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Изучение почвогрунтов, загрязненных радионуклидами

Перед фракционированием загрязненных почвогрунтов в укрупненной лабораторной установке гидроклассификации устанавливали их тип, содержание и формы нахождения в них радионуклидов, фракционный, фазовый состав.

Тип. Отобранные почвогрунты, загрязненные радионуклидами, относятся к антропогенно-нарушенным [143]. На участке промплощадки, с которой был произведен их отбор, наряду с травой, листьями, корнями присутствовали в значительном количестве техногенные включения (рисунок 3.1): куски бетона, арматура, обломки кирпичей, полимерные материалы и т.п.



Рисунок 3.1 – Внешний вид типичных образцов исходных почвогрунтов

Активность. По данным предварительного гамма-спектрометрического анализа образцов исходных почвогрунтов в них (№№ 1-11) обнаружены продукты распада ^{238}U (таблица 3.1). Определение радионуклидного состава образцов №№ 1-8 проводили на гамма-спектрометре с коаксиальным детектором типа GEM 13190 (диапазон измерений энергии 50 кэВ ÷ 3 МэВ), образцов №№ 9-11 – на гамма-спектрометре с широкополосным планарным детектором BEGe 3825 (диапазон измерений энергии 5 кэВ ÷ 3 МэВ).

Результаты анализа свидетельствуют о том, что удельная активность ^{226}Ra в пробах исходных почвогрунтов варьирует в очень широком интервале – $1764 \pm 55 \div 23000 \pm 6900$ Бк/кг. Согласно [144,145] такие почвогрунты относятся к категории радиоактивно-загрязненных почвогрунтов ($10 \text{ кБк/кг} < A_{\text{уд}} < 0,37 \text{ кБк/кг}$) или радиоактивных отходов ($A_{\text{уд}} \geq 10 \text{ кБк/кг}$ ($\text{МЗУ}A_{\text{Ra-226}}$)) и не могут использоваться в хозяйственных целях.

Таблица 3.1 – Удельная активность радионуклидов в пробах исходных почвогрунтов

№ п/п	Удельная активность, Бк/кг		
	^{226}Ra	^{214}Pb	^{214}Bi
1	2401 ± 720	970 ± 290	950 ± 285
2	4900 ± 1470	2780 ± 834	2600 ± 780
3	3010 ± 903	910 ± 270	900 ± 270
4	6900 ± 2070	3900 ± 1170	3990 ± 1197
5	12120 ± 3636	6390 ± 1917	6300 ± 1890
6	5044 ± 1513	1570 ± 471	1540 ± 462
7	23000 ± 6900	11330 ± 3399	11300 ± 3390
8	6200 ± 1860	2630 ± 789	2600 ± 780
9	4486 ± 138	4486 ± 138	3616 ± 80
10	1999 ± 62	1999 ± 62	1580 ± 36
11	1764 ± 55	1764 ± 55	1311 ± 30

Меньшая (примерно в 2 раза) удельная активность конечных продуктов распада ^{238}U (^{214}Pb и ^{214}Bi) по сравнению с удельной активностью ^{226}Ra в пробах №№ 1-8 обусловлена, предположительно, нарушением равновесия между ураном и продуктами его распада (за счет миграции ^{222}Rn в окружающую среду).

Удельную активность (содержание) ^{226}Ra в образцах №№ 1-8 устанавливали путем прямого измерения интенсивности энергетической гамма-линии в области 186 кэВ без накопления ^{222}Rn [146]. Содержание ^{226}Ra в образцах №№ 9-11 определяли по дочерним продуктам распада – ^{214}Pb , ^{214}Bi после выдерживания образцов в герметичных контейнерах в течение 21 дня. Незначительные отличия в удельной активности ^{214}Pb и ^{214}Bi , могут быть связаны с самопоглощением излучения насыпным слоем образцов почвогрунтов.

Следует отметить, что содержание ^{226}Ra в образцах изучаемых почвогрунтов можно определять обоими методами: и по дочерним продуктам распада ^{226}Ra – ^{214}Pb и ^{214}Bi (энергетической линии гамма-квантов 352 кэВ и 609 кэВ соответственно) при условии выдерживания образцов в герметичных сосудах в течение не менее 21 суток (для накопления ^{222}Rn и установления равновесия в системе), и путем прямого измерения интенсивности энергетической линии 186 кэВ и математического расчета содержания ^{226}Ra (выдерживание образцов для установления равновесия между материнским ядром и дочерними продуктами распада не требуется) [146]. Однако сопоставление результатов измерений по обоим вариантам показало, что если погрешность прямого измерения содержания ^{226}Ra в образцах почвогрунтов может достигать 45 %, то погрешность определения содержания ^{226}Ra по продуктам его распада не превышает 14 % [146]. Несмотря на это, вариант прямого определения ^{226}Ra широко используется, поскольку обеспечивает экспрессный анализ большого количества образцов.

Фракционный состав. Фракционный состав исходных почвогрунтов (образцы №№ 1, 3, 4) устанавливали методом ситового анализа («сухой» рассев). Усредненные результаты ситового анализа образцов приведены на рисунке 3.2.

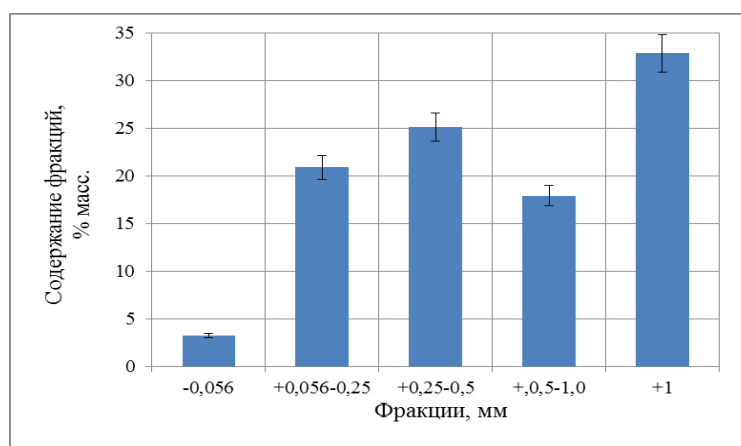
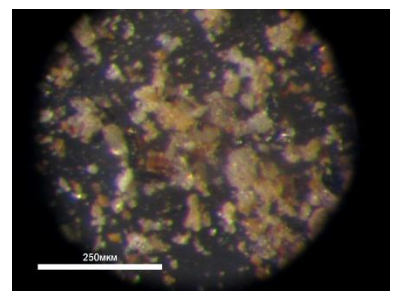
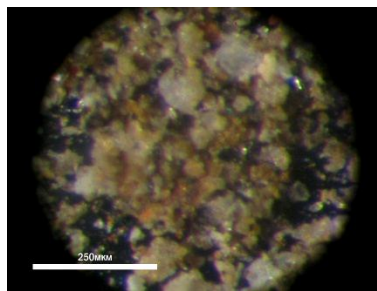
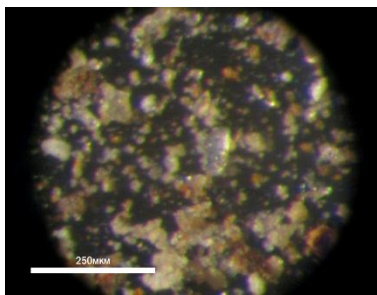


Рисунок 3.2 – Усредненный фракционный состав образцов почвогрунтов, загрязненных радионуклидами

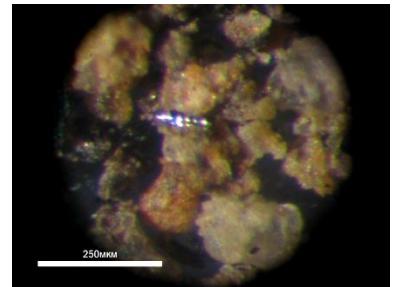
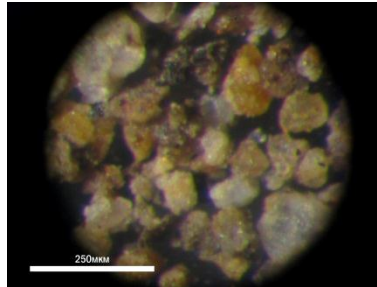
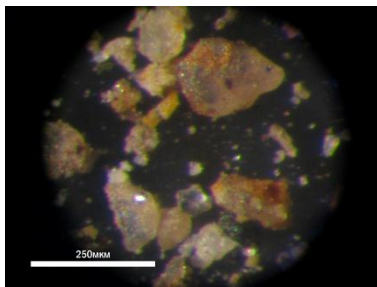
Полученные результаты свидетельствуют о том, что в пробах доминируют фракции + 1 мм (~ 32 % масс.) и +0,25 -0,5 мм (~ 25 % масс.) – среднезернистый песок. Содержание фракции +0,056 -0,25 мм (мелкозернистый песок) составляет 21 % масс., фракции +0,5 -1,0 мм (крупнозернистый песок) – 18 % масс., а содержание самой мелкой фракции (-0,056 мм) (глина) не превышает 4 % масс.

Следует отметить, что в процессе «сухого» рассева образцов на верхнем сите задерживались крупные прочные агрегаты и зерна, которые не удалось разрушить даже длительным растиранием в фарфоровой ступке.

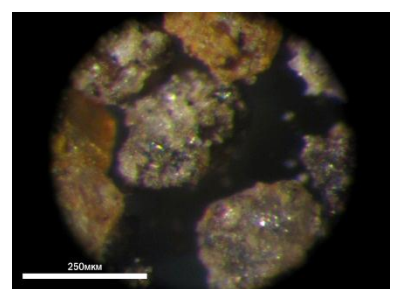
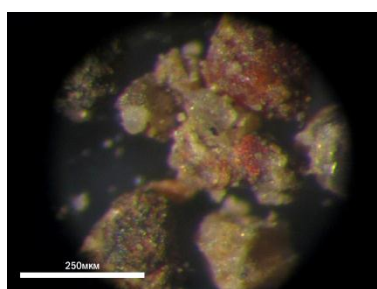
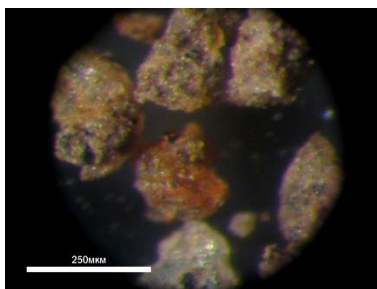
Морфология. Представление о морфологических особенностях агрегатов и зерен фракций, полученных в результате «сухого» рассева, дают снимки, представленные на рисунке 3.3.



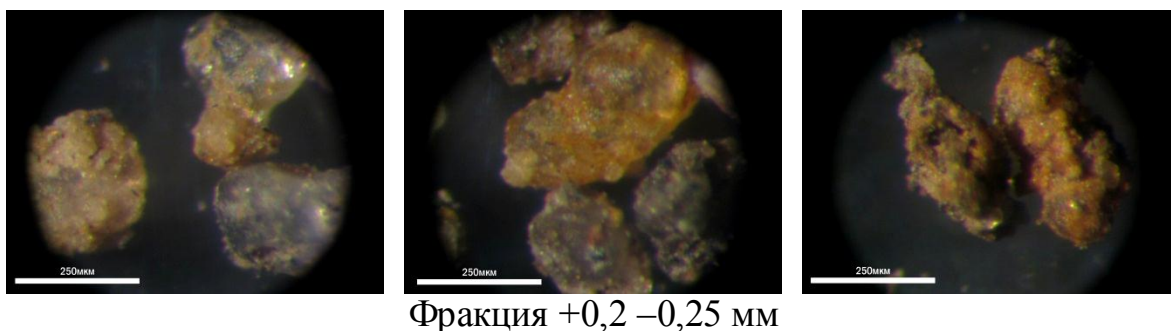
Фракция -0,056 мм



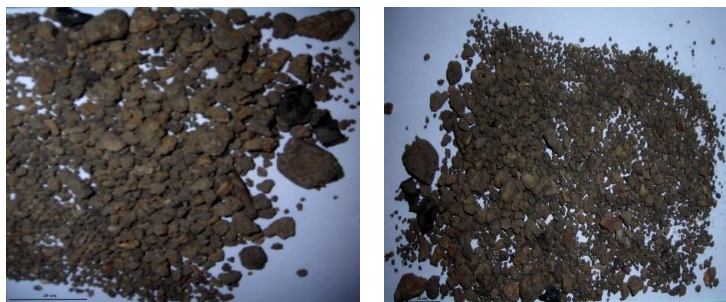
Фракция +0,056-0,14 мм



Фракция +0,14-0,2 мм



Фракция +0,2 – 0,25 мм



Фракция +1 мм

Рисунок 3.3 – Внешний вид частиц и морфологические особенности агрегатов во фракциях после рассева почвогрунтов

Как видно из микрофотографий, практически во всех фракциях присутствуют бесцветные или имеющие коричневый оттенок кристаллические зерна размером до 250 мкм и больше, сросшиеся с менее крупными частицами. Поскольку наличие прочных агрегатов (сростков), не поддающихся механическому воздействию в ходе пробоподготовки почвогрунтов, может исказить результаты ситового анализа, последующие измерения проводили с предварительным диспергированием образцов почвогрунтов в воде.

На рисунке 3.4 приведены усредненные результаты ситового анализа образцов почвогрунтов (№№ 1, 3, 4), предварительно диспергированных в воде.

Сопоставление результатов «сухого» рассева образцов исходных почвогрунтов с результатами ситового анализа образцов после диспергирования в воде позволяет заключить, что фракционный состав образцов существенно изменился. Значительно снизилось содержание самой крупной фракции +1 мм (с 32 % до 9 % масс.) и крупнозернистого песка (с 18% до 6 % масс.), почти в 10 раз возросло (с 4 % до 39 % масс.) содержание самой мелкой фракции (-0,056 мм).

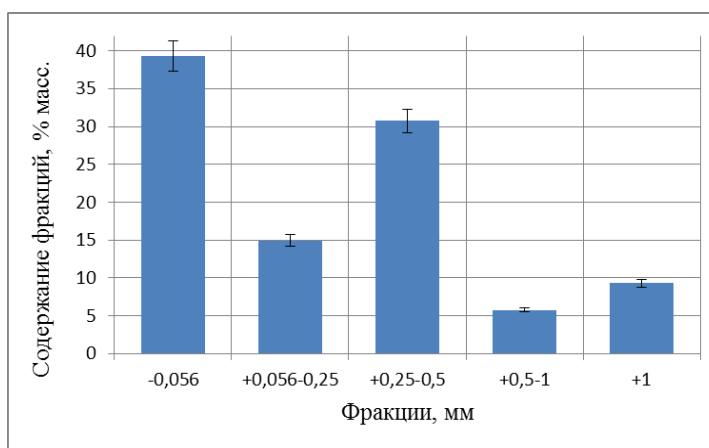


Рисунок 3.4 – Усредненный фракционный состав образцов почвогрунтов, загрязненных радионуклидами, после предварительного диспергирования в воде

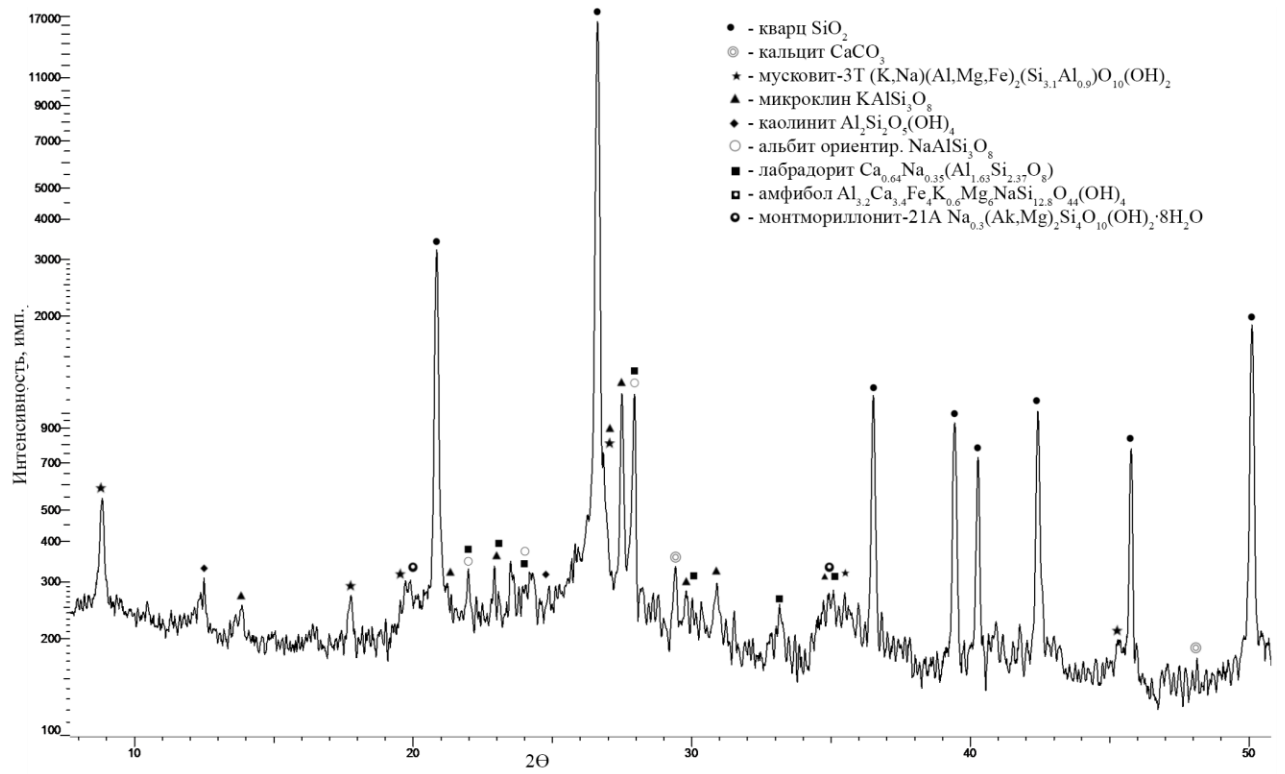
В соответствии с классификацией почв и грунтов по гранулометрическому составу Н.А. Качинского [34], в основе которой лежит оценка содержания фракций $+0,01$ мм и $-0,01$ мм, исследуемые техногенные почвогрунты относятся к среднесуглинистому типу (содержание фракции $-0,01$ мм находится в интервале 30-40 % масс.). Поскольку метод гидроклассификации может использоваться без ограничений для фракционирования почвогрунтов с содержанием глинистой фракции < 50 % масс. [64], можно заключить, что изучаемые почвогрунты пригодны для фракционирования с использованием данного метода.

Фазовый состав. На рисунке 3.5 представлены дифрактограммы образцов почвогрунтов №№ 9-11.

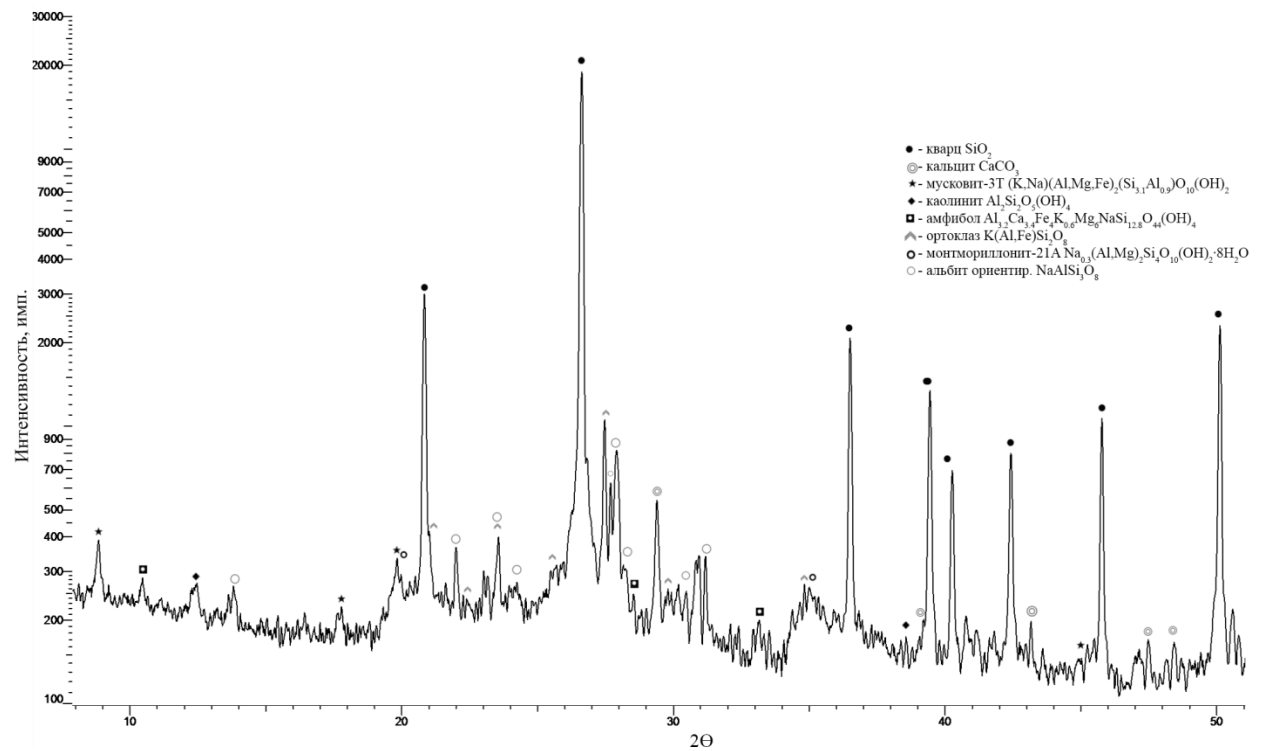
По данным РФА исходные почвогрунты представляют собой многофазную систему, где основной фазой (до 90 %) является кварц (SiO_2 , JCPDS № 79-1906). Наряду с кварцем в образцах обнаружены фазы кальцита ($\sim 1,5$ %) (CaCO_3 JCPDS № 05-0586) и алюмосиликатов различного состава (таблица 3.2). Поднятие фона как в области малых углов, так и на остальных участках дифрактограмм, указывает на наличие рентгеноаморфной фазы.

Известно, что основными типами почв в зоне пробоотбора являются болотно-подзолистые почвы. Согласно [147], такие почвы имеют кислую реакцию ($\text{pH} = 4-5$), подзолистый горизонт их обогащен кремнеземом, в глеевых

горизонтах накапливаются подвижные формы железа, содержание гумуса варьирует в широком интервале: от 2 до 20 %.



А



Б

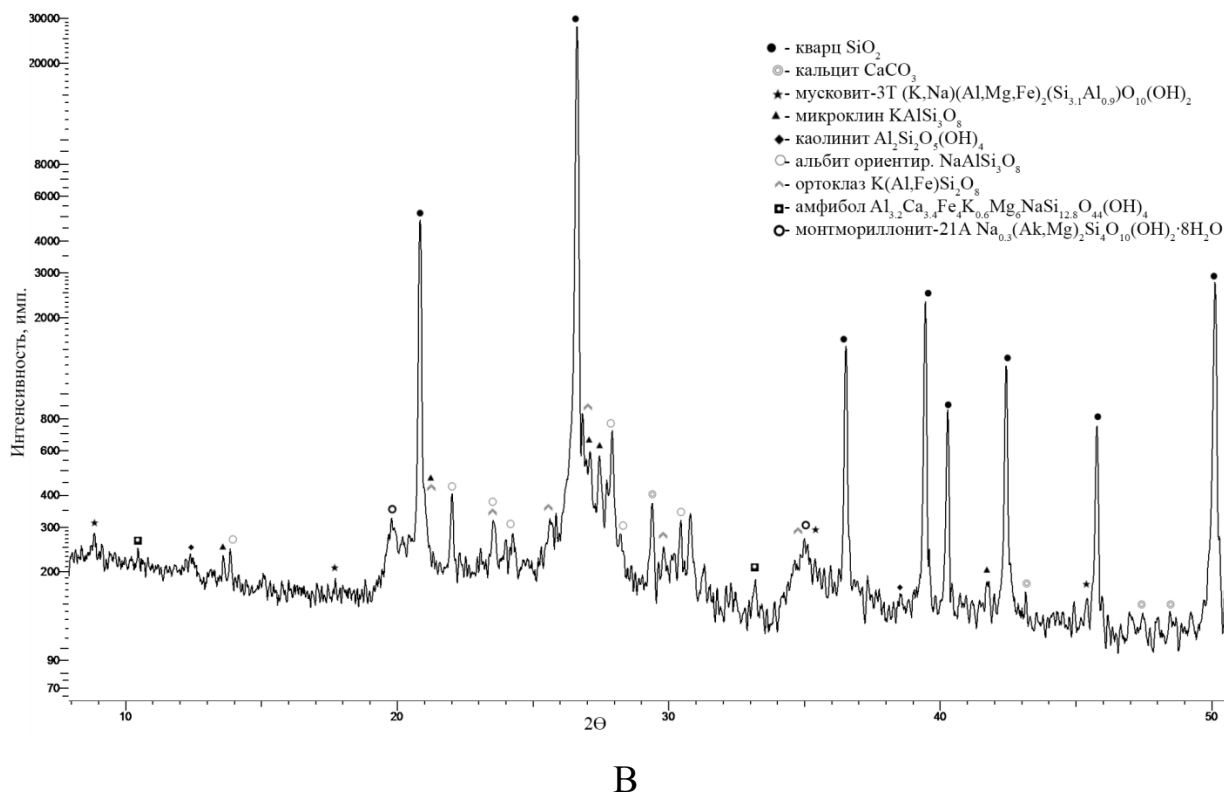


Рисунок 3.5 – Фазовый состав образцов № 9 (А), № 10 (Б), № 11 (В)

Эта информация в совокупности с данными о минералогическом составе почв и почвообразующих пород [148,149] позволяет предположить присутствие в составе рентгеноаморфной фазы почвогрунтов как органического вещества почв, так и неорганических коллоидных соединений (оксидов и гидроксидов железа, алюминия, кремния и др.), обладающих высокими сорбционными свойствами по отношению к ^{226}Ra [25].

Следует отметить, что идентификация фаз в изучаемых почвогрунтах вследствие их многофазного состава и невысокого содержания фаз, является трудной задачей. Согласно данным РФА присутствующие в них алюмосиликаты (таблица 3.2) по признакам сходства кристаллических структур и химических особенностей могут быть отнесены к разным группам минералов класса силикаты (алюмосиликаты) [150]:

- группа полевых шпатов (~ 3,5 %) – ортоклаз, альбит, микроклин, лабрадорит;

- группа монтмориллонита-вермикулита (~ 1%) – монтмориллонит-21А или ректорит;
- группа антигорита-каолинита (~ 1,5%) – каолинит;
- группа амфиболов (~ 1 %) – кроссит, рибекит.
- группа слюд (~ 1,5%) – мусковит-3Т, флогопит-1М.

Таблица 3.2 – Алюмосиликаты в составе исходных почвогрунтов

Группа	Соединение	Формула	JCPDS №
Полевые шпаты	Ортоклаз	$K(Al, Fe)Si_2O_8$	08-0048
	Альбит	$NaAlSi_3O_8$	20-0554
	Микроклин	$KAlSi_3O_8$	19-0932
	Лабрадорит	$Ca_{0,64}Na_{0,35}(Al_{1,63}Si_{2,37}O_8)$	83-1371
Монтмориллонит-вермикулит	Монтмориллонит-21А	$Na_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 8H_2O$	29-1499
	Ректорит	$K_{1,2}Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$	29-1495
Антигорит-каолинит	Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	75-0938
Слюды	Мусковит-3Т	$(K, Na)(Al, Mg, Fe)_2(Si_{3,1}Al_{0,9})O_{10}(OH)_2$	07-0042
	Флогопит-1М	$KMg_3[AlSi_3O_{10}](F, OH)_2$	16-0344
Амфиболы	Кроссит	$(Ca_{0,6}Na_{1,29}K_{0,11})(Fe_{2,52}Mg_{1,81}Al_{1,19})Si_{7,98}O_{22}$	85-0773
	Рибекит	$Na_{1,38}K_{0,13}Ca_{0,17}Mg_{0,27}Mg_{2,81}Fe_{1,66}Fe_{0,48}Al_{0,04}Si_{7,94}O_{22}(OH)_2$	77-0187

Известно, что алюмосиликаты из групп монтмориллонита, слюд, каолинита проявляют высокие сорбционные свойства по отношению к радию [25,35,151].

3.2 Определение форм нахождения ^{226}Ra в исходных почвогрунтах

Информация о подвижности радионуклидов в почвогрунтах играет важную роль при обосновании метода их очистки. Одним из ключевых факторов, определяющих способность химических элементов (в том числе, радионуклидов) переходить из твердой фазы в жидкую, является химическая форма нахождения элемента [25]. При наличии в почвогрунтах наиболее мобильных форм радионуклидов (водорастворимой, обменной) гидроклассификация может

оказаться неэффективной вследствие перехода радионуклидов из почвогрунтов в жидкую фазу. Поэтому для обоснования возможности применения метода гидроклассификации для очистки почвогрунтов от радионуклидов радиевого ряда необходимо было установить формы нахождения (ФН) в них ^{226}Ra .

Для идентификации форм нахождения ^{226}Ra в соответствии с [6,30] были проведены эксперименты по последовательному выщелачиванию радионуклида из образцов №№ 9-11 дистиллированной водой, 1М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (рН = 4,8) и растворами хлороводородной кислоты (1М и 6М HCl). В таблице 3.3 и на рисунке 3.6 представлены результаты этих экспериментов.

Таблица 3.3 – Формы нахождения ^{226}Ra в исходных почвогрунтах

Форма нахождения ^{226}Ra	Содержание ФН, %		
	Образец № 9	Образец № 10	Образец № 11
Водорастворимая	-	-	-
Обменная и легкорастворимая	5,2	0,2	0,02
Подвижная	5,8	10,0	6,7
Кислоторастворимая	3,9	1,4	2,0
Прочносвязанная	85,1	88,4	91,2

Можно видеть, что во всех трех образцах доминирует прочносвязанная форма нахождения ^{226}Ra , варьируя в узком интервале: от 85,1 % (образец № 9) до 91,2 % (образец № 11).

Учитывая тот факт, что почвогрунты хранились в течение длительного времени в естественных природных условиях, можно предположить, что в результате сложных физико-химических процессов под влиянием различных факторов окружающей среды исходные формы радия могли трансформироваться в другие формы, в том числе, прочносвязанные (ионы Ra^{2+} прочно адсорбированы органической составляющей почвогрунтов).

Второй по содержанию ($5,8 \div 10,0 \%$) формой нахождения ^{226}Ra в исходных почвогрунтах является подвижная форма (Ra^{2+} , сорбированный на поверхности неорганических коллоидов: оксидов и гидроксидов железа, алюминия, титана, кремния) [29,31].

Содержание кислоторастворимой формы (ионы Ra^{2+} , сорбированные на поверхности вторичных минералов) невелико (до $3,9 \%$).

Обменная и легкорастворимая форма – ионы Ra^{2+} , удерживаемые за счет сил электростатического притяжения на поверхности карбонатов и оксидов, обнаружены в образцах № 9 ($5,2 \%$) и № 10 ($0,2 \%$).

Водорастворимая форма ^{226}Ra в образцах почвогрунтов не обнаружена.

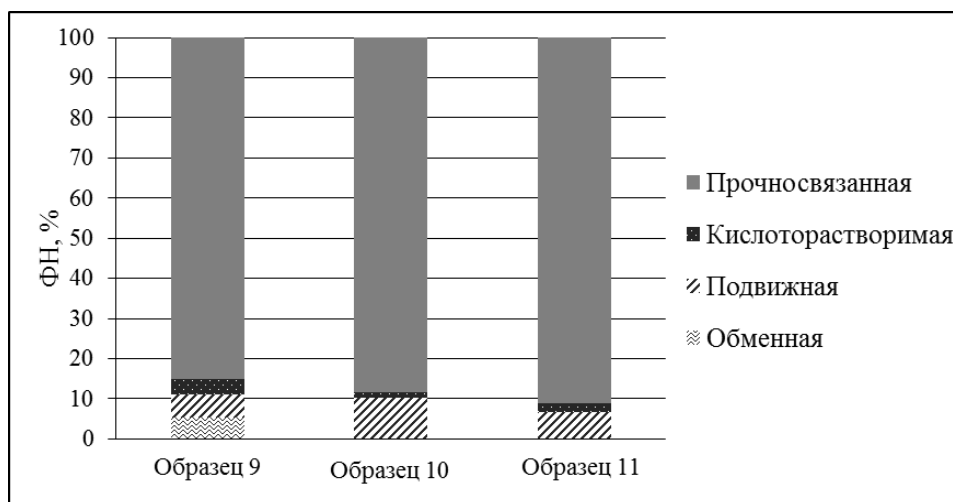


Рисунок 3.6 – Формы нахождения ^{226}Ra и их содержание в исходных почвогрунтах

Природа исходных почвогрунтов (отсутствие водорастворимых форм ^{226}Ra , преобладание прочносвязанной формы ^{226}Ra и наличие подвижной формы) в сочетании со способностью ^{226}Ra образовывать прочные связи с органическим веществом почв, сорбироваться на поверхности неорганических коллоидов и кристаллическими алюмосиликатами из групп монтмориллонита, слюд, каолинита дают основание ожидать, что гидроклассификация в пульсационной колонне почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда, в оптимальных режимах позволит существенно сократить их количество.

3.3 Гидроклассификация почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда

Обзор литературных данных свидетельствует о том, что очистка радиоактивно загрязненных почвогрунтов методом гидроклассификации с использованием пульсационного колонного оборудования с насадкой КРИМЗ разработана в ОАО «ВНИИНМ» им. А.А. Бочвара [111].

Эксперименты на укрупненной лабораторной установке, основным аппаратом которой являлась пульсационная колонна гидроклассификации (высотой 3,5 м и диаметром 0,4 м), на почвогрунтах Брянской области, загрязненных ^{137}Cs вследствие аварии на Чернобыльской АЭС, продемонстрировали высокую эффективность метода гидроклассификации для очистки супесчаных почвогрунтов: были подобраны режимы, позволяющие до 95 % ^{137}Cs концентрировать в глинистой фракции, содержание которой не превышало 15 % от массы почвогрунтов ($K_{\text{оч}}$ 10) [111].

С учетом различий в природе почвогрунтов, загрязненных ^{137}Cs , и почвогрунтов, загрязненных ^{226}Ra , а также форм нахождения радия в последних, необходимо было обосновать операции на стадии их предварительной подготовки и подобрать режимы работы пульсационной колонны, обеспечивающие высокую эффективность метода гидроклассификации (существенное сокращение объема почвогрунтов), и, следовательно, затрат на длительное хранение.

При очистке супесчаных (содержание фракции -0,01 мм до 20% масс.) почвогрунтов от ^{137}Cs операции по их предварительной подготовке (приготовление и перемешивание пульпы, отделение фракции +5 мм) проводились непосредственно в пульсационной колонне [114]. Высокое содержание строительного мусора, растительности, иной природный тип почвогрунтов, загрязненных ^{226}Ra , в частности, высокое содержание в них глины (~ 40% масс.) потребовали внесения соответствующих изменений в технологическую и аппаратную схемы.

Прежде всего, необходимо было удалить крупные техногенные фрагменты. Поэтому была введена операция отделения фрагментов +100 мм (рисунок 3.7, поз. 1). Кроме того, отделение фракции +10 мм, растительных остатков, приготовление и перемешивание пульпы (рисунок 3.7, поз. 2) проводили не в пульсационной колонне, а до нее – в аппарате реакторе-репульпаторе.

Принципиальная технологическая схема очистки почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда, с помощью укрупненной лабораторной установки гидроклассификации (основной аппарат – пульсационная колонна) представлена на рисунке 3.7.



Рисунок 3.7 – Принципиальная технологическая схема процесса очистки загрязненных почвогрунтов

Схема включает:

1. Отбор почвогрунта с загрязненной территории.

На этой же стадии проводят отделение фракции +100 мм от основной массы загрязненного почвогрунта.

2. Предварительная обработка почвогрунта.

Включает отделение фракции почвогрунта +10 мм, растительных остатков, строительного мусора, приготовление пульпы (исходный почвогрунт распульповывают оборотной водой в реакторе-репульпаторе). С целью дополнительной дезинтеграции почвенных агрегатов проводится перемешивание пульпы.

3. Гидроклассификация пульпы в пульсационной колонне с выделением песковой, промежуточной песковой и глинистой фракций.

4. Выделение глинистой фракции в виде твердого осадка центрифугированием.

5. Утилизация твердого осадка глинистой фракции на специализированном предприятии.

Аппаратурная схема укрупненной лабораторной установки гидроклассификации почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда, представлена на рисунке 3.8.

3.3.1 Алгоритм работы укрупненной лабораторной установки

Отделение крупнокусковой фракции (+100,0 мм) почвогрунта. Перед подачей в бункер-дозатор (поз. 1) исходный почвогрунт без предварительного усреднения, высыпали из мешков на поддон для удаления крупнокусковой фракции с размером фрагментов более 100 мм. Удаленные вручную фрагменты помещали в металлические бочки объемом 200 л.

Приготовление пульпы. После отделения фракции +100 мм почвогрунт перегружали в бункер-дозатор (поз. 1) объемом 1 м³, откуда с помощью шнекового питателя подавали в загрузочную зону реактора-репульпатора (поз. 2). Пульпу получали путем смешивания почвогрунта с потоком оборотной воды, подаваемой из емкости (поз. 8) погружным насосом (поз. 9).

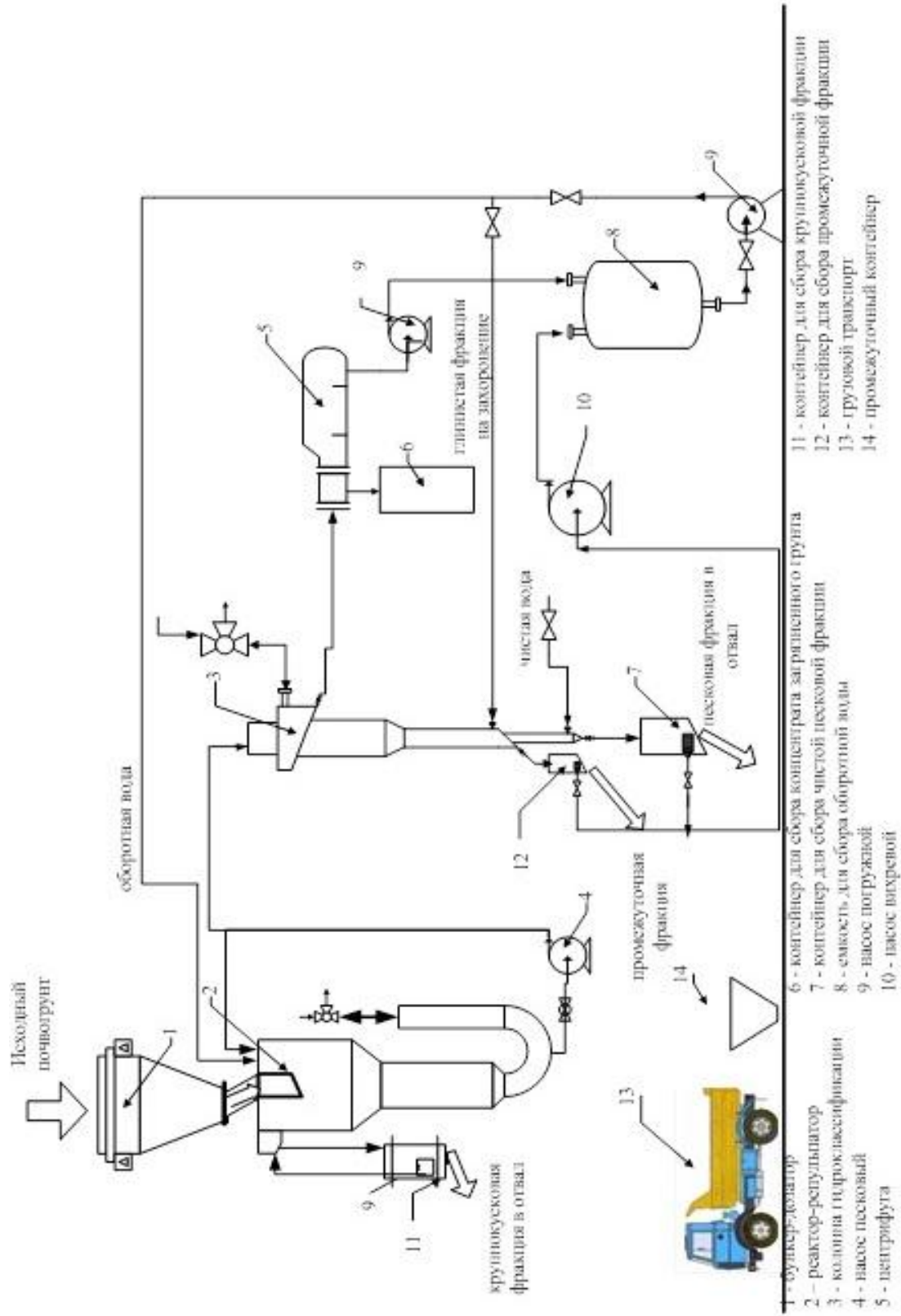


Рисунок 3.8 – Аппаратурная схема укрупненной лабораторной установки гидроклассификации загрязненных почвогрунтов

Перемешивание пульпы в реакторе-репульпаторе (поз. 2) осуществляется путем подвода низкочастотных пульсаций и циклической подачи части пульпы по насосной линии (поз. 4).

Отделение фракции +10 мм. При поступлении пульпы на колосниковое сито с размером ячейки 10 мм, размещенное в верхней зоне реактора-репульпатора (поз. 2), камни, другие обломки антропогенного происхождения размером +10 мм и растительные остатки задерживались на сите и под действием импульса «шоковой» пульсации периодически сбрасывались в контейнер (поз. 11). Компоненты пульпы -10 мм проходили через сито и поступали в зону перемешивания.

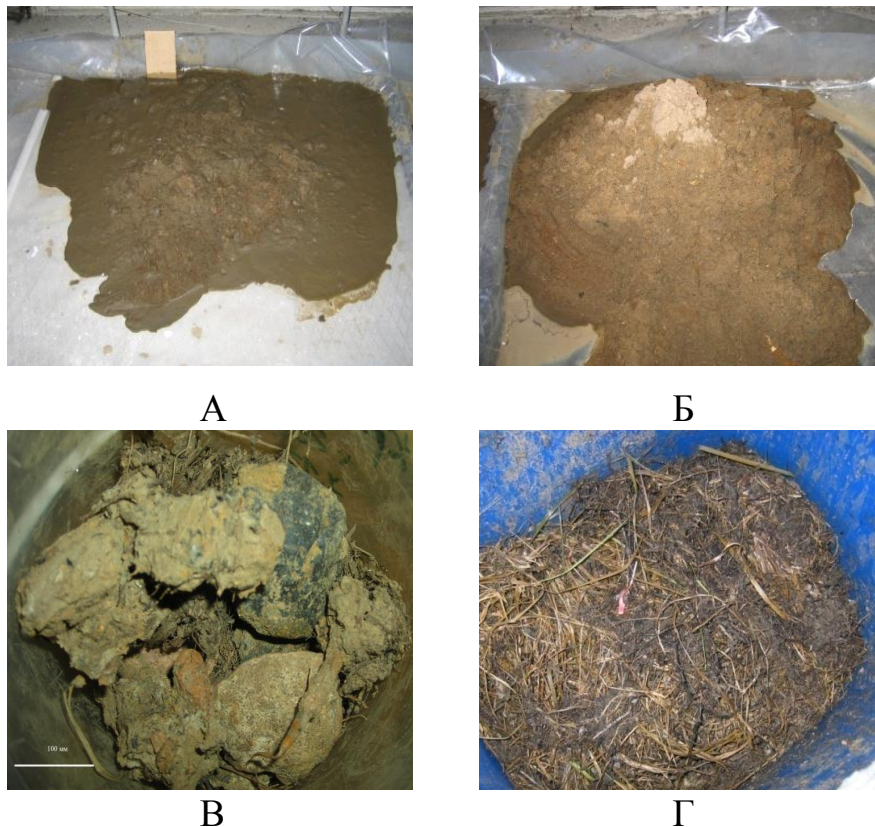
Гидроклассификация почвогрунта в пульсационной колонне (поз. 3) включает последовательные воздействия на него в трех функциональных зонах: в зоне классификации, в которой происходит отделение глинистой фракции; в зоне промывки песковой фракции чистой водой; в зоне промывки промежуточной песковой фракции. Насадка КРИМЗ, расположенная внутри пульсационной колонны, позволяет организовать упорядоченную гидродинамическую структуру потоков, а наложение пульсаций способствует более интенсивному поперечному перемешиванию в межтарельчатом пространстве, что ведет к росту дезинтеграции агрегатов и, как следствие, более эффективному фракционированию.

Гидроклассификация почвогрунта на фракции происходит под действием восходящих потоков оборотной и свежей воды и наложения пульсаций, обеспечивающих интенсивное перемешивание пульпы в межтарельчатом пространстве. При этом глинистая фракция пульпы выводится по кольцевому зазору в верхнюю зону колонны и через кольцевой переливной порог – в центрифугу (поз. 5). Промежуточная песковая фракция, попадая в кольцевой зазор в средней части колонны, опускается вниз и выводится из колонны через шаровой клапан в контейнер (поз. 12). Песковая фракция после промывки в центральной зоне нижней части колонны выводится через шаровой клапан в контейнер (поз. 7).

Контейнеры (поз. 7, поз. 12) оборудованы дренажными устройствами, позволяющими возвращать часть воды, захваченной фракциями, в цикл (в емкость оборотной воды (поз. 8)).

Выведенная из колонны глинистая фракция пульпы попадает в бачок-накопитель, откуда самотеком сливается в центрифугу. Фугат поступает в промежуточную емкость, а оттуда насосом – в емкость оборотной воды (поз. 8). Твердый осадок после центрифугирования выгружают в контейнер (поз. 6) – металлическую бочку объемом 200 л.

На рисунке 3.9 представлен внешний вид типичных продуктов гидроклассификации почвогрунта, загрязненного ^{226}Ra .



А – твердый осадок глинистой фракции; Б – песковая фракция;

В – крупнокусковая (+10 мм) фракция; Г – растительные остатки

Рисунок 3.9 – Внешний вид продуктов гидроклассификации

В процессе гидроклассификации отбирали ($\tau_{\text{отбора}} = 30, 60, 80$ мин) усредненные пробы песковой, промежуточной песковой, глинистой фракций (поз.

7, 12, 6) для определения фракционного состава и содержания в них радионуклидов (результаты представлены в разделе 3.4).

3.3.2 Подбор режимов работы пульсационной колонны

В основе гидроклассификации почвогрунтов в пульсационной колонне лежит различие в скоростях оседания частиц почвогрунта в зависимости от их размера и плотности в восходящем потоке жидкости (уравнение 3.1) [116,152].

$$v_o = (4d \cdot \Delta\rho \cdot g / \xi \cdot \rho_{\text{ж}})^{0.5}, \quad (3.1)$$

где v_o – скорость оседания частицы почвогрунта, м/с, d – диаметр частицы, м; $\Delta\rho$ – разность плотностей частиц почвы ($\rho_{\text{п}}$) и воды ($\rho_{\text{ж}}$), кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с²; ξ – коэффициент сопротивления, являющийся функцией Re : $\xi = f(Re)$.

Условие оседания частиц почвогрунта в противотоке воды выполняется в случае неравенства 3.2:

$$v_o > v_{\text{ж}}, \quad (3.2)$$

где $v_{\text{ж}}$ – скорость восходящего потока жидкости (оборотной воды).

Изменяя скорость восходящего потока (удельную нагрузку по водной фазе) в пульсационной колонне, можно выделять фракции с заданным размером частиц.

Перед проведением гидроклассификации пульпы в пульсационной колонне были рассчитаны (таблица 3.4) скорости оседания частиц в воде без учета и с учетом интенсивности пульсаций [152].

С учетом фракционного состава исходных почвогрунтов и рассчитанных значений скоростей оседания частиц были выбраны удельные нагрузки по водной фазе ($W_{\text{в}}$) на функциональные зоны колонны, которые обеспечивали бы заданное распределение частиц по фракциям.

Так, при удельной нагрузке по воде на зону гидроклассификации 6 м³/(м²·ч) граничный размер частиц мелкой фракции, удаляемой из этой зоны с оборотной водой, должен составлять порядка 50 мкм; при величине $W_{\text{в}}$ на зону промывки песковой фракции 15 м³/(м²·ч) – порядка 80-90 мкм.

Таблица 3.4 – Расчетная скорость оседания частиц в воде

$d_{\text{частиц}},$ мкм	Скорость оседания одиночной частицы, м/ч	Скорость оседания частицы с учетом влияния пульсации, м/ч
1	0,003	0,002
5	0,07	0,05
10	0,28	0,21
20	1,14	0,85
30	2,56	1,92
40	4,55	3,41
50	7,21	5,55
60	10,2	7,68
70	13,9	10,5
80	18,2	13,7
90	23,0	17,3
100	28,4	21,3
200	114,0	85,3
300	256,0	192,0
400	455,0	341,0
500	711,0	533,0
600	>1000	768,0
5000	>1000	>1000

Из зоны промывки промежуточной фракции 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 мкм.

Соотношение фаз Т : Ж в пульпе, подаваемой в пульсационную колонну, составляет 1:7-1:8; производительность до 500 кг/ч.

Интенсивность пульсаций в зонах колонны подбиралась в соответствии с данными о значениях этого параметра для пульсационных колонн, использовавшихся в гидрометаллургии урана (процессы выщелачивания, экстракции, сорбции). Так, рекомендованная в [116] интенсивность пульсаций для отделения и промывки частиц размером порядка 75-100 мкм – 900-1100 мм/мин.

Конструктивные особенности лабораторного варианта пульсационной колонны предполагают подачу основного импульса в пульсационную камеру, расположенную в зоне промывки промежуточной песковой фракции, далее он распределяется по остальным зонам колонны. Для обеспечения интенсивности

пульсаций 900-1100 мм/мин в зоне промывки песковой фракции интенсивность пульсаций в зоне промывки промежуточной песковой фракции задавали на уровне 2100 мм/мин. Подобранные значения интенсивности пульсаций были выдержаны во всех экспериментах.

Эксперименты по гидроклассификации проводили при варьировании удельных нагрузок по водной фазе на функциональные зоны пульсационной колонны и соотношения фаз Т : Ж.

3.4 Влияние режимов работы пульсационной колонны на процесс гидроклассификации почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда

При изучении влияния длительности гидроклассификации на фракционный состав выделенных продуктов и распределение в них ^{226}Ra удельные нагрузки по водной фазе на зоны классификации и промывки промежуточной песковой фракции составляли $8 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; на зону промывки песковой фракции – $25 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. Интенсивность пульсаций в зоне промывки песковой фракции – 1000 мм/мин, в зоне классификации – 500 мм/мин; в зоне промывки промежуточной песковой фазы – 2100 мм/мин; соотношение фаз Т : Ж = 1:7-1:8. загрузка почвогрунта – 224,2 кг (влажность ~20%).

3.4.1 Мониторинг фракционного состава продуктов гидроклассификации

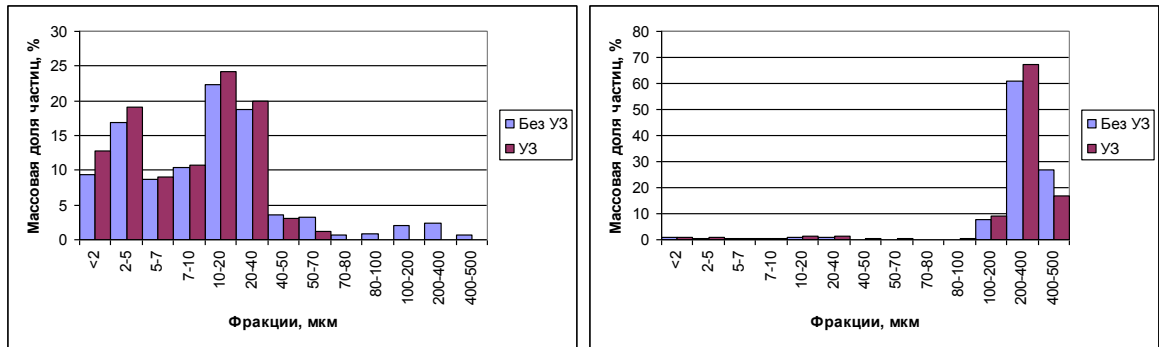
Данные об изменении в процессе гидроклассификации фракционного состава пульпы исходного почвогрунта и выделенных продуктов, представлены на рисунках 3.10 – 3.14. Длительность процесса гидроклассификации не превышала 90 мин.

По данным лазерной гранулометрии фракционный состав пульпы исходного почвогрунта, поступающей в колонну гидроклассификации, резко изменяется за время эксперимента (рисунок 3.10), что отражается на среднем

размере частиц (длительность УЗ-обработки проб здесь и далее составляла 3-5 мин):

$\tau_{\text{отбора}} = 30$ мин: $d_{50} = 12$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 10$ мкм;

$\tau_{\text{отбора}} = 60$ мин: $d_{50} = 329$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 299$ мкм.



А

Б

$\tau_{\text{отбора}} = 30$ мин (А); $\tau_{\text{отбора}} = 60$ мин (Б)

Рисунок 3.10 – Фракционный состав пульпы исходного почвогрунта

Столь резкие изменения фракционного состава пульпы исходного почвогрунта во времени: преобладание спустя 30 мин от начала процесса глинистой фракции ($d_{50} = 12$ мкм), а спустя 60 мин – песковой фракции ($d_{50} = 329$ мкм) связаны с различиями фракционного состава почвогрунта в разных мешках, из которых его высыпали в бункер-дозатор. При отборе почвогрунтов с промплощадки их затаривали в мешки. Предварительного усреднения перед гидроклассификацией так же не производилось.

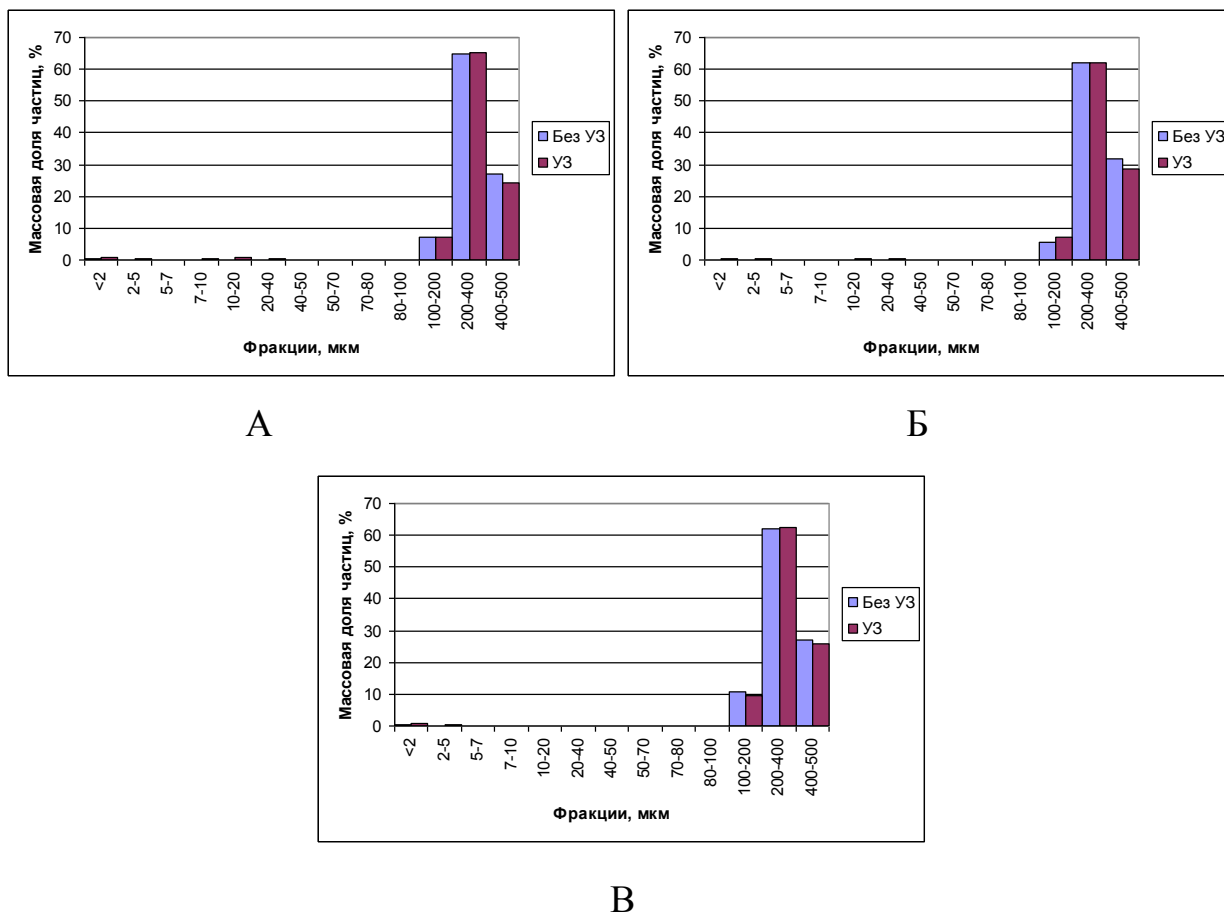
На рисунке 3.11 представлены результаты изменения фракционного состава песковой фракции в этом эксперименте.

Можно видеть, что фракционный состав песковой фракции в течение всего эксперимента практически не изменялся:

$\tau_{\text{отбора}} = 30$ мин: $d_{50} = 332$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 322$ мкм;

$\tau_{\text{отбора}} = 60$ мин: $d_{50} = 350$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 339$ мкм.

$\tau_{\text{отбора}} = 80$ мин: $d_{50} = 327$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 323$ мкм.



$\tau_{\text{отбора}} = 30$ мин (А); $\tau_{\text{отбора}} = 60$ мин (Б); $\tau_{\text{отбора}} = 80$ мин (В)

Рисунок 3.11 – Фракционный состав песковой фракции

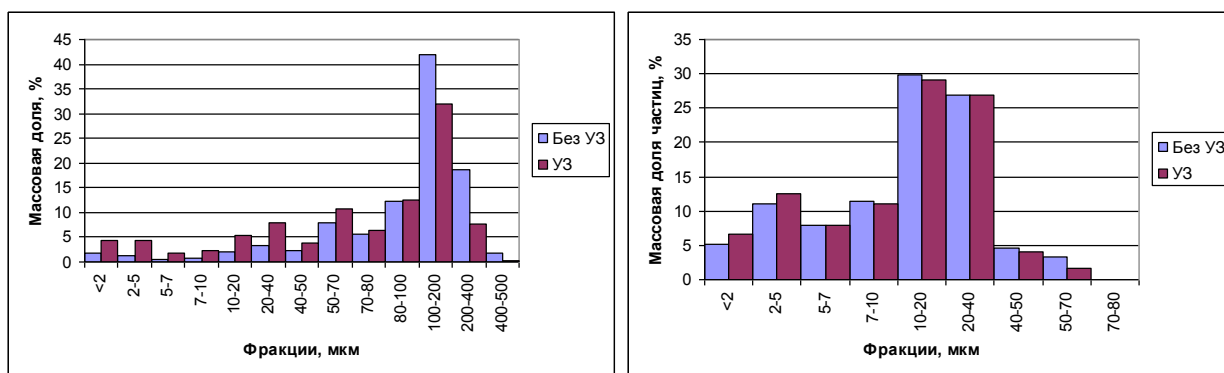
Значительное превышение по сравнению с расчетным значением нагрузки по водной фазе на зону промывки песковой фракции позволило выделить более крупную песковую фракцию и почти нацело удалить из нее глину, на что указывает небольшое изменение d_{50} под действием ультразвуковой обработки.

На рисунке 3.12 представлены результаты изменения фракционного состава промежуточной песковой фракции в процессе гидроклассификации.

По данным лазерной гранулометрии фракционный состав промежуточной песковой фракции в отличие от песковой фракции в течение эксперимента существенно изменился:

$\tau_{\text{отбора}} = 30$ мин: $d_{50} = 121$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 84$ мкм;

$\tau_{\text{отбора}} = 60$ мин: $d_{50} = 14$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 13$ мкм.



А

Б

$\tau_{\text{отбора}} = 30$ мин (А); $\tau_{\text{отбора}} = 60$ мин (Б)

Рисунок 3.12 – Фракционный состав промежуточной песковой фракции

Столь значительные изменения фракционного состава промежуточной песковой фракции в течение эксперимента (снижение среднего размера частиц со 121 мкм до 14 мкм) в сравнении с песковой фракцией (рисунок 3.11) объясняются высокой интенсивностью пульсаций (2100 мм/мин) в промежуточной зоне колонны, приводящей к усилению в ней продольного перемешивания потоков, и, как следствие, к ухудшению гидрокласификационных свойств колонны. Следует отметить, что этот недостаток характерен только для лабораторного образца колонны, в которой высота зоны промывки промежуточной песковой фракции оказалась небольшой [114]. Этот недостаток может быть устранен при увеличении высоты зоны промывки при проектировании промышленного варианта установки.

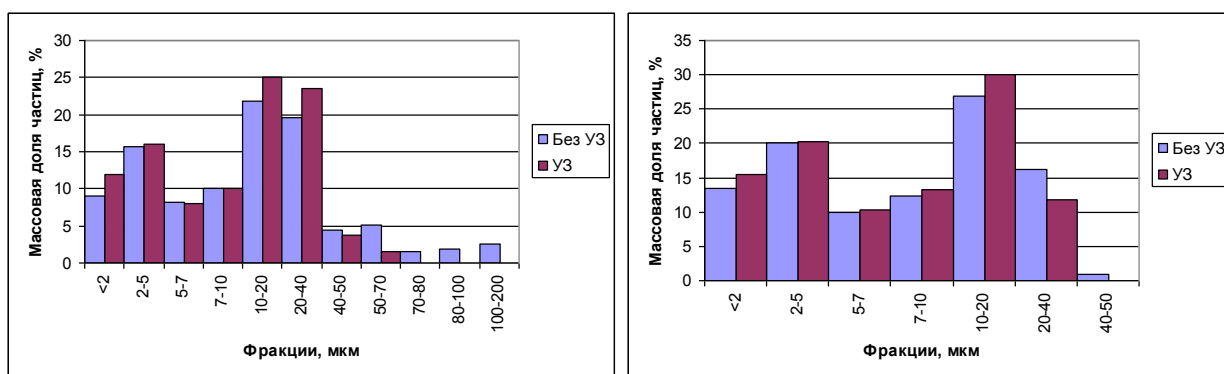
Результаты лазерной гранулометрии глинистой фракции представлены на рисунке 3.13.

Средний размер частиц глинистой фракции на протяжении всего эксперимента оставался практически постоянным:

$\tau_{\text{отбора}} = 30$ мин: $d_{50} = 13$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 11$ мкм;

$\tau_{\text{отбора}} = 60$ мин: $d_{50} = 9$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 8$ мкм.

В ходе эксперимента в оборотной воде были обнаружены частицы глины.



А

Б

$\tau_{\text{отбора}} = 30$ мин (А); $\tau_{\text{отбора}} = 60$ мин (Б)

Рисунок 3.13 – Фракционный состав глинистой фракции

В схеме обратную воду из центрифуги (рисунок 3.8, поз. 5) вновь направляют в технологический цикл. Накопление мелкодисперсной фракции в оборотной воде неизбежно может привести к попаданию частиц глины в песковую и промежуточную песковую фракции.

Определение содержания (до 2 г/л) и установление фракционного состава твердой фазы ($d_{50} = 2$ мкм), выделенной из оборотной воды (рисунок 3.14) показали, что оборудование в составе укрупненной лабораторной установки гидроклассификации обеспечивает получение достаточно чистой оборотной воды без применения флокулирующих добавок.

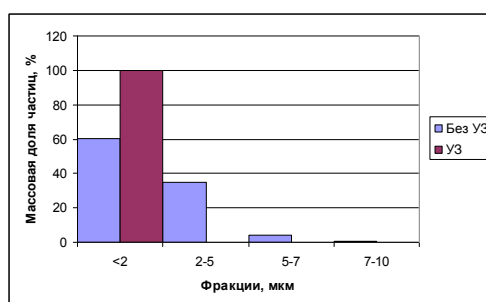


Рисунок 3.14 – Фракционный состав твердой фазы, выделенной из оборотной воды

Анализ результатов изменения фракционного состава продуктов гидроклассификации в течение эксперимента позволяет заключить, что

незначительное превышение удельных нагрузок по водной фазе на зону классификации и промывки промежуточной песковой фракции ($8 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ против $6 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) и повышенная удельная нагрузка на зону промывки песковой фракции ($25 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) способствовали получению фракции среднезернистого песка ($> 300 \text{ мкм}$), свободной от глины.

Это свидетельствует об эффективном фракционировании. Повышенная интенсивность пульсаций в зоне промывки промежуточной песковой фракции (2100 мм/мин) хоть и привела к смещению фракционного состава в область значений глинистой фракции, но позволила обеспечить необходимую интенсивность пульсаций в зонах классификации и промывки песковой фракции.

Таким образом, выбранные режимы работы пульсационной колонны могут быть использованы для эффективной гидроклассификации почвогрунтов подобного типа.

Представляется целесообразным при проектировании промышленной установки предусмотреть операцию усреднения исходных почвогрунтов на стадии их загрузки.

3.4.2 Мониторинг распределения ^{226}Ra по фракциям

В таблице 3.5 представлены данные о содержании ^{226}Ra во фракциях, отобранных в ходе экспериментов, а также о его содержании в усредненных пробах песковой, промежуточной песковой, глинистой, крупнокусковой фракций, отобранных из соответствующих сборников.

Условные обозначения проб, отобранных в ходе эксперимента:

ККФ – крупнокусковая фракция;

Раст. – растительные остатки;

ПФ – песковая фракция, отбираемая из колонны (рисунок 3.8, поз. 3);

ППФ – промежуточная песковая фракция, отбираемая из колонны (рисунок 3.8, поз. 3);

$\Gamma\Phi_k$ – глинистая фракция, отбираемая из колонны, перед поступлением в центрифугу (рисунок 3.8, поз. 3);

$\Gamma\Phi$ – твердый осадок глинистой фракции, отбираемый на выходе из центрифуги (рисунок 3.8, поз. 5).

Пробоотбор большинства проб во время эксперимента производили дважды с интервалом в 30 минут. Песковая фракция была отобрана 3 раза, последний отбор производили через 80 минут с начала эксперимента. Шифр пробы «ПФ-1» следует толковать как «проба песковой фракции, отобранная первый раз (через 30 минут после начала эксперимента)»; «ПФ-2» – «проба песковой фракции, отобранная второй раз (через 60 минут после начала эксперимента)», «ПФ-3» – «проба песковой фракции, отобранная третий раз (через 80 минут после начала эксперимента)» и т.п.

Пробоотбор фракций, собранных по окончании эксперимента в приемных бункерах (крупнокусовой, песковой, промежуточной песковой, глинистой, растительных остатков), производили после их предварительного усреднения в соответствии с [139].

Данные, представленные в таблице 3.5, позволяют проследить изменение удельной активности ^{226}Ra во всех фракциях на протяжении эксперимента.

Таблица 3.5 – Содержание ^{226}Ra в текущих и усредненных пробах при гидроклассификации почвогрунта

Шифр пробы	$A_{\text{уд}}^{226}\text{Ra}$, Бк/кг	Шифр пробы	$A_{\text{уд}}^{226}\text{Ra}$, Бк/кг
ПФ-1	8700 ± 2610	Усредненные фракции	
ПФ-2	4200 ± 1260		
ПФ-3	4300 ± 1290		
ППФ-1	8000 ± 2400	Песковая	4100 ± 1230
ППФ-2	3900 ± 1170	ППФ	4000 ± 1200
$\Gamma\Phi_k$ -1	6000 ± 1800	$\Gamma\Phi$	36800 ± 11040
$\Gamma\Phi_k$ -2	4500 ± 1350	Оборотная вода	На уровне фона
$\Gamma\Phi$ -1	9300 ± 2790	ККФ+10 мм	2500 ± 750
$\Gamma\Phi$ -2	10000 ± 3000	ККФ +100 мм	720 ± 216
		Раст.	1700 ± 510

Следует отметить, что отсутствие стадии предварительного усреднения подаваемого на гидроклассификацию почвогрунта привело к тому, что удельная активность по ^{226}Ra исходной пульпы на входе в колонну изменялась в широком интервале от 5000 ± 1500 до 10000 ± 3000 Бк/кг.

Через 60 минут с начала гидроклассификации примерно вдвое снизилась удельная активность песковой фракции по сравнению с ее удельной активностью пробы, отобранной через 30 мин (8700 ± 2610 и 4200 ± 1260 Бк/кг соответственно). Аналогичная картина наблюдалась и для промежуточной песковой фракции (8000 ± 2400 и 3900 ± 1170 Бк/кг соответственно).

Как и следовало ожидать, удельная активность твердого осадка глинистой фракции на выходе из центрифуги практически не изменилась (9300 ± 2790 Бк/кг и 10000 ± 3000 Бк/кг соответственно) в отличие от удельной активности глинистой фракции, отбираемой из колонны, перед поступлением в центрифугу. Следует отметить, что удельная активность пробы песковой фракции через 80 мин с начала гидроклассификации была такой же, как и пробы, отобранной через 60 мин (4300 ± 1290 Бк/кг).

По результатам гамма-спектрометрии усредненных проб удельная активность растительных остатков и крупнокусковой (+100 мм) фракции оказалась небольшой (1700 ± 510 Бк/кг и 720 ± 216 Бк/кг соответственно). Превышения радиоактивного фона в оборотной воде не установлено. Повышенная удельная активность усредненной крупнокусковой (+10 мм) фракции (2500 ± 750 Бк/кг) обусловлена налипшими частицами глины. Удельная активность усредненной глинистой фракции составила 36800 ± 11040 Бк/кг.

На основании данных об удельной активности усредненных проб был составлен материальный баланс гидроклассификации почвогрунтов (таблица 3.6) и распределения ^{226}Ra по фракциям (таблица 3.7). Масса исходного почвогрунта влажностью ~20 % составляла 224,2 кг (180,8 кг сухого почвогрунта).

Согласно данным, приведенным в таблице 3.6, общая масса фракций, полученных после гидроклассификации почвогрунта, загрязненного радионуклидами, составила 229,8 кг (169,8 кг в пересчете на сухой продукт).

Таблица 3.6 – Материальный баланс гидроклассификации почвогрунтов (ПГ), загрязненных радионуклидами

Поступает			Выдается			
Влажный ПГ, кг	W*, %	Сухой ПГ, кг	Фракции	Влажный продукт, кг	W, %	Сухой продукт, кг
224,2	19,4	180,8	Песковая	94,3	18,8	76,6
			Промежуточная песковая	19,0	15,8	16,0
			Глинистая	58,0	54,9	26,2
			Крупнокусовая**	56,5	13,0	49,2
			Растительность	2,0	10,0	1,8
			Итого	229,8		169,8

Примечание – *влажность; ** – в балансе учтена фракция + 10 мм.

Большая часть приходится на песковую (94,3 кг или 76,6 кг в пересчете на сухой продукт) и крупнокусовую фракции (56,5 кг или 49,2 кг в пересчете на сухой продукт). Третья по массе – глинистая фракция (58,0 кг, влажность 55 %) или 26,2 кг в пересчете на сухой продукт. Дебаланс в 11 кг (~ 6 % от массы исходного почвогрунта) обусловлен, главным образом, потерями исходного почвогрунта на стадии его загрузки в реактор-репульпатор и затрудненным извлечением остатков почвогрунта из нижней части реактора-репульпатора, поэтому очевидна необходимость совершенствования его конструкции.

В таблице 3.7 представлены данные о распределении ^{226}Ra по фракциям, полученным в процессе гидроклассификации. Средняя удельная активность исходного почвогрунта по ^{226}Ra ~10000 Бк/кг.

Анализ данных, представленных в таблицах 3.6-3.7, показал, что ^{226}Ra распределяется по фракциям следующим образом:

- 65,8 % в твердом осадке глинистой фракции, выгружаемом из центрифуги (~ 15 % масс.);
- 21,4 % в песковой фракции (~45 % масс.);
- 4,4 % в промежуточной песковой фракции (~ 9 % масс.);
- 8,4 % в крупнокусовой фракции (29 % масс.).

Таблица 3.7 – Распределение ^{226}Ra по фракциям, полученным в процессе гидроклассификации почвогрунтов

Фракция	Активность фракций		Содержание фракции, %	Содержание ^{226}Ra во фракции, %
	$A_{\text{уд}}$, Бк/кг	A^* , Бк		
Песковая ($d_{50} = 328$ мкм)	4100 ± 1230	314060	45,1	21,4
Промежуточная песковая ($d_{50} = 50$ мкм)	4000 ± 1200	64000	9,4	4,4
Глинистая ($d_{50} = 10$ мкм)	36800 ± 11040	964160	15,4	65,8
Крупнокусовая (+10 мм)	2500 ± 750	123000	29,0	8,4
Растительность	-	-	1,1	-
Итого		1465220	100	100

Примечание – *абсолютная активность, характеризует валовое содержание ^{226}Ra .

Наглядно распределение ^{226}Ra по фракциям при гидроклассификации в течение 60 мин в выбранных режимах представлено на рисунке 3.15.

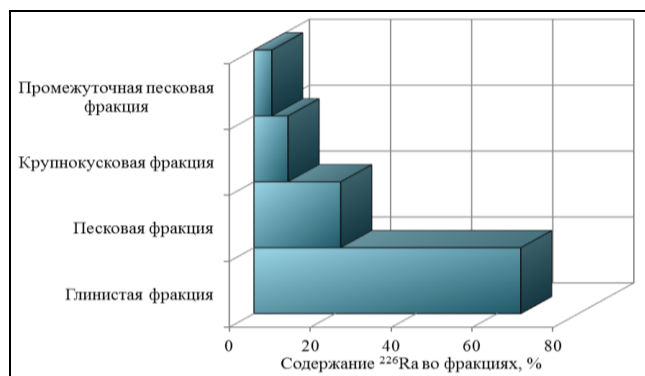


Рисунок 3.15 – Распределение ^{226}Ra по фракциям

Для получения дополнительной информации о глинистой фракции, выделенной в результате гидроклассификации, был проведен ее РФА (рисунок 3.16).

По данным РФА в составе глинистой фракции присутствуют те же фазы, что и в исходных почвогрунтах, однако, их содержание изменилось. Основной фазой, по-прежнему, является кварц (JCPDS № 79-1906), но его содержание по сравнению с исходным почвогрунтом снизилось с ~ 90 до 65 %.

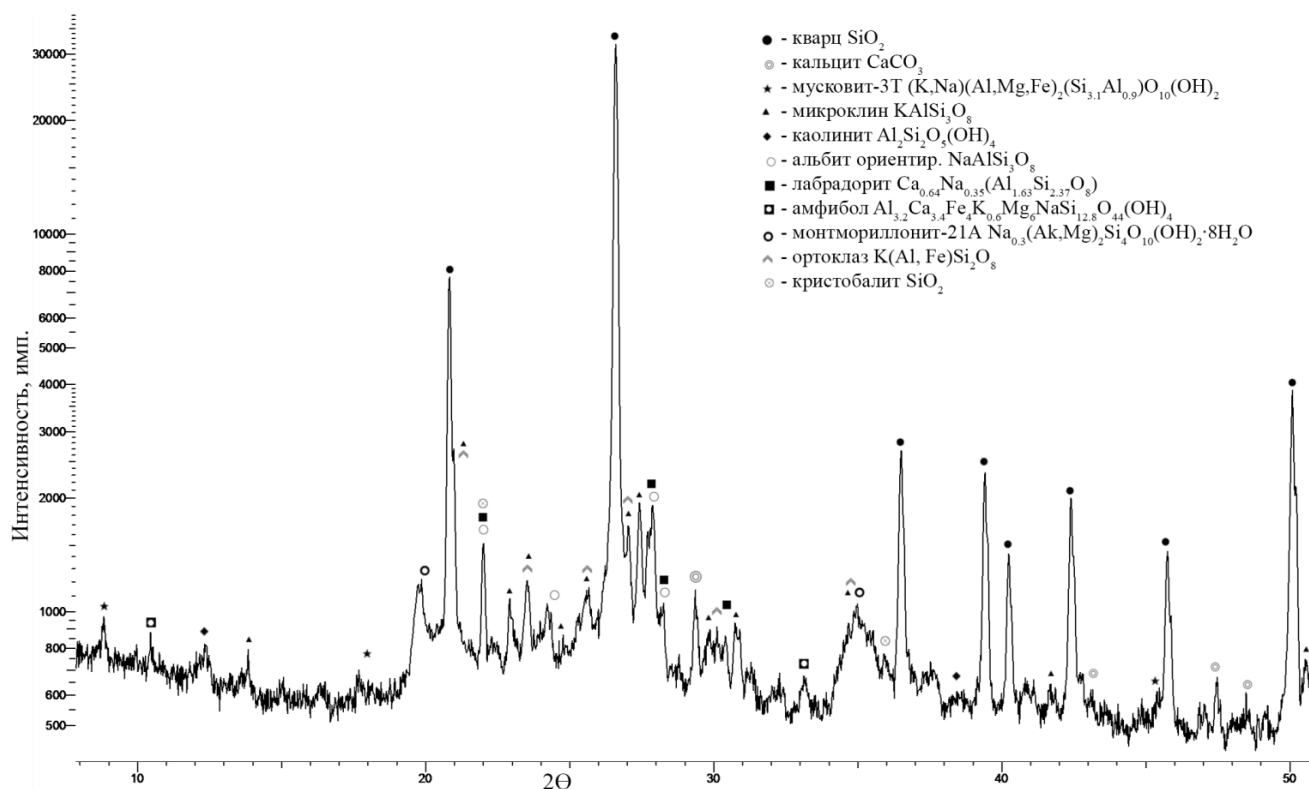


Рисунок 3.16 - Фазовый состав глинистой фракции

Заметно повысилось содержание алюмосиликатов, в частности, из группы полевых шпатов (~ с 4 до 20 %) и монтмориллонита (~ с 1 до 5 %), и, в меньшей степени (~ в 2 раза), из группы слюд и амфиболов. Значительное поднятие фона в области малых углов и на остальных участках дифрактограммы (до 500-800 имп. по сравнению с 100-300 имп. (рисунок 3.5)) указывает на увеличение содержания рентгеноаморфной фазы (органические вещества почвы). Результаты РФА глинистой фракции подтверждают, что концентрирование в ней радионуклидов связано с наличием в техногенных почвогрунтах фаз, проявляющих высокие сорбционные свойства (алюмосиликаты, органическая составляющая почв).

Сопоставление полученных результатов с результатами гидроклассификации супесчаных (содержание фракции $-0,01$ мм до 20 % масс.) почвогрунтов, загрязненных ^{137}Cs [111], показало, что работа установки в выбранных режимах позволила сконцентрировать большую часть ^{226}Ra (~ 66 %) в глинистой фракции, содержание которой, как и в случае почвогрунтов, загрязненных ^{137}Cs , составляет примерно ~15 % от массы почвогрунта.

Меньшее извлечение ^{226}Ra в глинистую фракцию по сравнению с извлечением ^{137}Cs связано, по нашему мнению, с различной природой почвогрунтов.

Следует отметить, что меньшее содержание песковой фракции по данным материального баланса по сравнению с данными ситового анализа, полученными при изучении исходных почвогрунтов (рисунок 3.4), связано с затрудненным извлечением остатков почвогрунта из нижней части реактора-репульпатора (рисунок 3.8, поз. 2) и потерями на стадии загрузки исходного почвогрунта. В связи с этим при проектировании промышленного варианта установки следует провести усовершенствование конструкции реактора-репульпатора для минимизации потерь фракций.

Выделенные песковая, промежуточная песковая и крупнокусковая фракции (суммарное содержание $\sim 85\%$ от массы почвогрунта) могут быть отнесены к условно чистым продуктам (III, IV классы) [144] и использованы при строительстве дорог вне населенных пунктов, так как содержание ^{226}Ra в них не превышает 4000 Бк/кг.

По результатам гидроклассификации были рассчитаны (уравнения 3.3 и 3.4) коэффициент очистки ($K_{\text{оч}}$) и коэффициент концентрирования ($K_{\text{конц}}$):

$$K_{\text{оч}} = A_{\text{уд исх}} / A_{\text{уд ПФ}}, \quad (3.3)$$

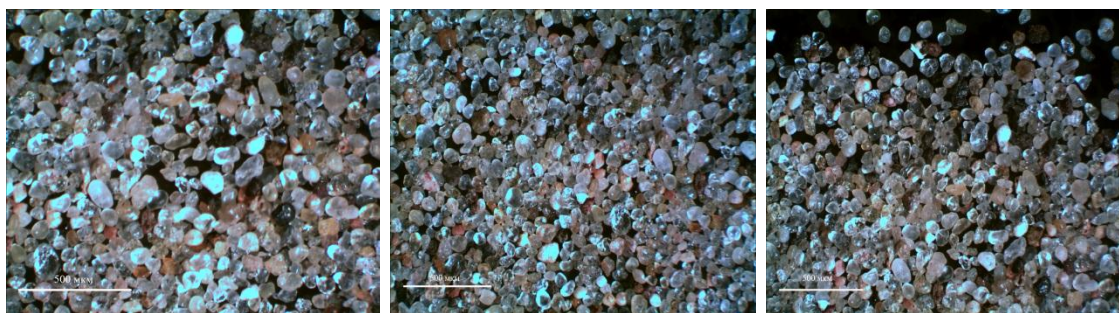
$$K_{\text{конц}} = A_{\text{уд ГФ}} / A_{\text{уд исх}}, \quad (3.4),$$

где $A_{\text{уд исх}}$ – удельная активность исходного загрязненного почвогрунта; $A_{\text{уд ПФ}}$ – удельная активность наиболее чистой песковой фракции; $A_{\text{уд ГФ}}$ – удельная активность наиболее загрязненной глинистой фракции.

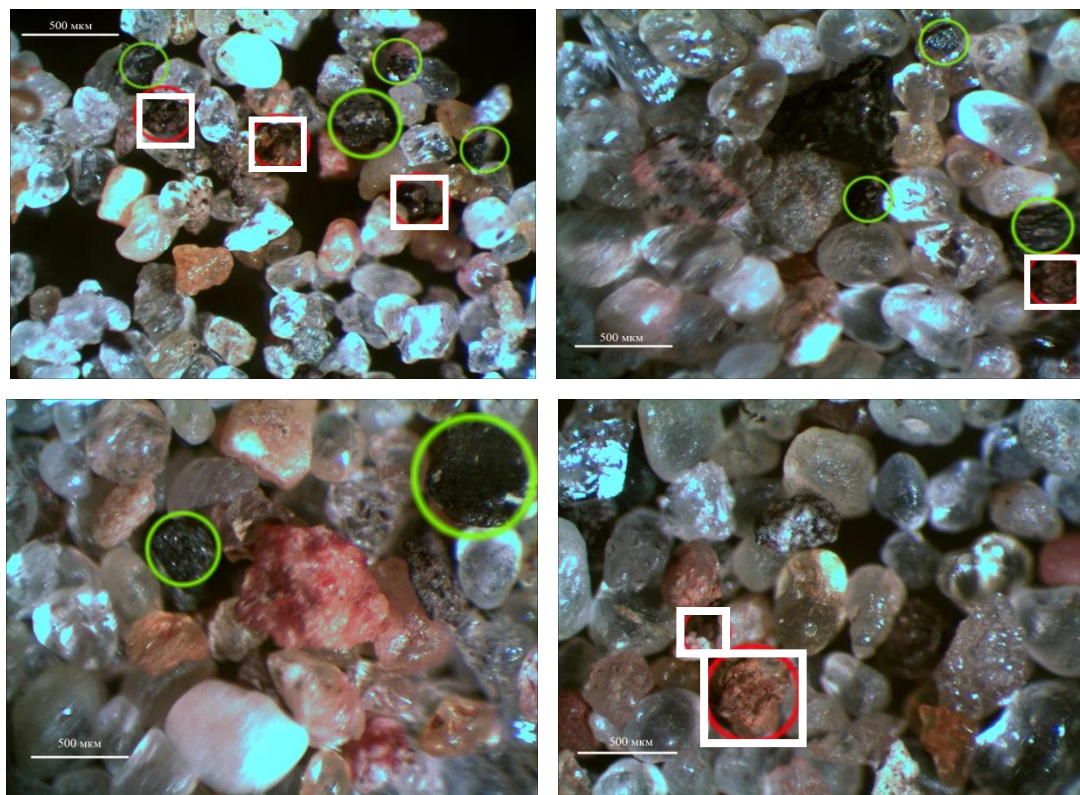
Коэффициент очистки по ^{226}Ra в проведенном эксперименте составил $\sim 2,5-3$, коэффициент концентрирования $\sim 4-5$. Полученное значение коэффициента очистки близко по величине к значению, полученному в работе [101] по гидроклассификации техногенных почвогрунтов (в составе присутствовали в основном естественные компоненты почв) в гидроциклоне и спиральных классификаторах ($\sim 3,3$). Однако следует заметить, что различная природа почвогрунтов делает такую оценку весьма относительной.

3.4.3 Изучение песковой фракции

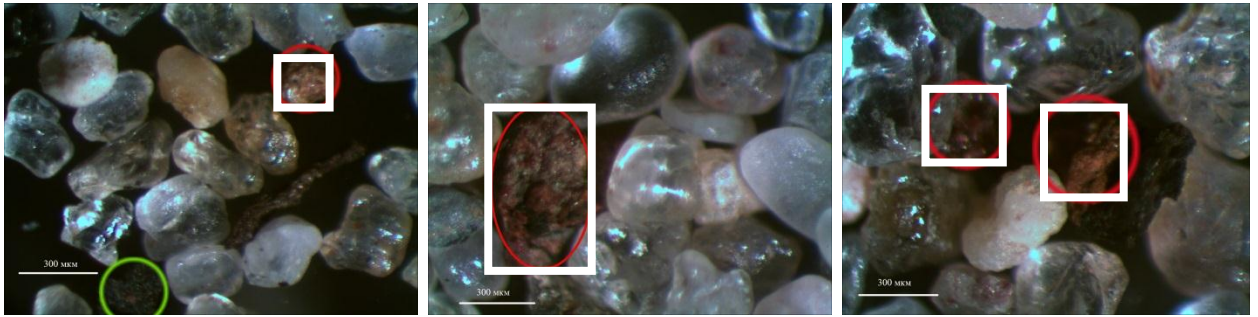
Результаты гидроклассификации на укрупненной лабораторной установке показали, что в песковой фракции содержание ^{226}Ra оказалось наименьшим, но недостаточным для отнесения ее к категории чистых материалов. Поэтому использовать эту фракцию в хозяйственных целях можно лишь ограниченно. Для установления возможных причин повышенного содержания ^{226}Ra в песковой фракции частиц она была изучена с помощью оптической микроскопии (рисунок 3.17).



А



Б



В

А – однократное увеличение; Б – 4-х кратное увеличение; В – 7-ми кратное увеличение

Рисунок 3.17 – Внешний вид частиц песковой фракции, полученной в результате гидроклассификации

Результаты оптической микроскопии песковой фракции (рисунок 3.17) показали, что в образцах наряду с частицами кварца присутствуют частицы других минералов и сростки различной формы и цвета. В частности, обнаружено значительное количество сростков коричневого и бурого цвета неправильной формы (оконтурены в прямоугольник), присутствовавших в образцах исходного почвогрунта (раздел 3.1). Учитывая специфику объекта работы (почвогрунт отобран с промплощадки одного из предприятий ГК «Росатом»), можно предположить, что эти сростки (агрегаты) являются фрагментами невоскрывшей радиоактивной руды, что и обуславливает повышенную активность песковой фракции. Попадание таких агрегатов в песковую фракцию происходит вследствие сопоставимой с частицами песка скоростью оседания их в восходящем потоке воды.

В песковой фракции обнаружены также включения черного цвета с пористой поверхностью (оконтурены кругом) антропогенного происхождения (частицы битума или асфальта), способные, как известно, адсорбировать радионуклиды. Попадание этих включений в песковую фракцию при гидроклассификации почвогрунтов объясняется близостью их размеров и плотности к параметрам кварца, что обеспечивает сопоставимые скорости их оседания в противотоке воды.

Методом последовательного выщелачивания песковой фракции в ней были установлены следующие формы нахождения ^{226}Ra : прочносвязанная форма (53,3%), подвижная (35,7 %), кислоторастворимая (10,2 %), обменная (~1 %); водорастворимых форм ^{226}Ra не обнаружено.

Высокое содержание прочносвязанной формы ^{226}Ra в песковой фракции с учетом данных оптической микроскопии может быть обусловлено не только присутствием в ней органического вещества почв, но и фрагментов не вскрытой руды, включений антропогенного происхождения с пористой поверхностью – асфальт или битум, способных адсорбировать радионуклиды.

3.5 Комбинированная схема очистки почвогрунтов от ^{226}Ra

Эксперименты по безреагентной очистке почвогрунтов от ^{226}Ra показали, что метод гидроклассификации позволяет значительно снизить массу почвогрунта, подлежащего длительному хранению, однако, полной очистки песковой и других фракций достичь не удалось. Меньшая эффективность очистки почвогрунтов от ^{226}Ra (удаление с глинистой фракцией до 66 % радионуклида) по сравнению с очисткой почвогрунтов от ^{137}Cs (удаление с глинистой фракцией до 95 % радионуклида) [111] связана, по-видимому, в большей степени с различиями в природе содержащих их почвогрунтов, чем с различиями в химическом поведении элементов. Цезий – элемент I группы, обладает наибольшим ионным радиусом в ряду щелочных элементов и способен к изоморфному замещению природных элементов-аналогов (K^+ , Na^+) в кристаллических решетках их минералов. Основной механизм закрепления Cs в почвах – сорбция глинистыми минералами [153]. Радий – элемент II группы, также обладает наибольшим ионным радиусом в ряду Be–Ra, сорбируется глинистыми минералами, соосаждается с щелочноземельными элементами, образует прочные связи с органическим веществом почв [25].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что сокращение количества и повышение степени очистки техногенных

почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда может быть достигнуто только в случае комбинирования метода гидроклассификации с дезактивацией выделенных песковой и промежуточной песковой фракций реагентными методами. Согласно [91], коэффициенты очистки почвогрунтов от радионуклидов (например, ^{137}Cs) путем комбинирования безреагентных и реагентных методов могут достигать 200, поэтому разработка таких схем является перспективным направлением.

В работе [90] предложена технологическая схема дезактивации всего объема техногенных почвогрунтов, загрязненных радием (суммарное содержание водорастворимой, обменной и подвижной форм ^{226}Ra 48-62%), подобраны сорбенты для извлечения радионуклида из растворов, образующихся после выщелачивания, и возвращения последних в цикл. Наилучшие результаты ($K_{\text{оч}} = 50$) получены при использовании смеси 1-2 М HNO_3 и 1 М NH_4NO_3 (60°C, $\tau = 8-10$ ч, Т:Ж = 1:8 для супесчаных почвогрунтов).

Представляется, что совмещение гидроклассификации почвогрунтов, загрязненных ^{226}Ra , с дезактивацией выделенных песковой и промежуточной песковой фракций, а не всей массы загрязненного почвогрунта (вариант схемы представлен на рисунке 3.18), позволит значительно повысить эффективность процесса по сравнению с реагентной обработкой всей массы почвогрунта и снизить удельную активность этих фракций до величины, позволяющей перевести их в категорию твердых промышленных отходов, не требующих радиационного контроля. Кроме того, реагентная обработка только 2-х целевых фракций позволит уменьшить расход дезактивирующих составов, и, как следствие, объем образующихся жидких радиоактивных отходов.

Снижение содержания ^{226}Ra в песковой и промежуточной песковой фракциях до норм его ПДК в почвах в соответствии с предлагаемой схемой достигается сорбционным концентрированием на пиролюзите ($\gamma\text{-MnO}_2$) раствора после перколяционного их выщелачивания и корректировки кислотности до pH 5-6.

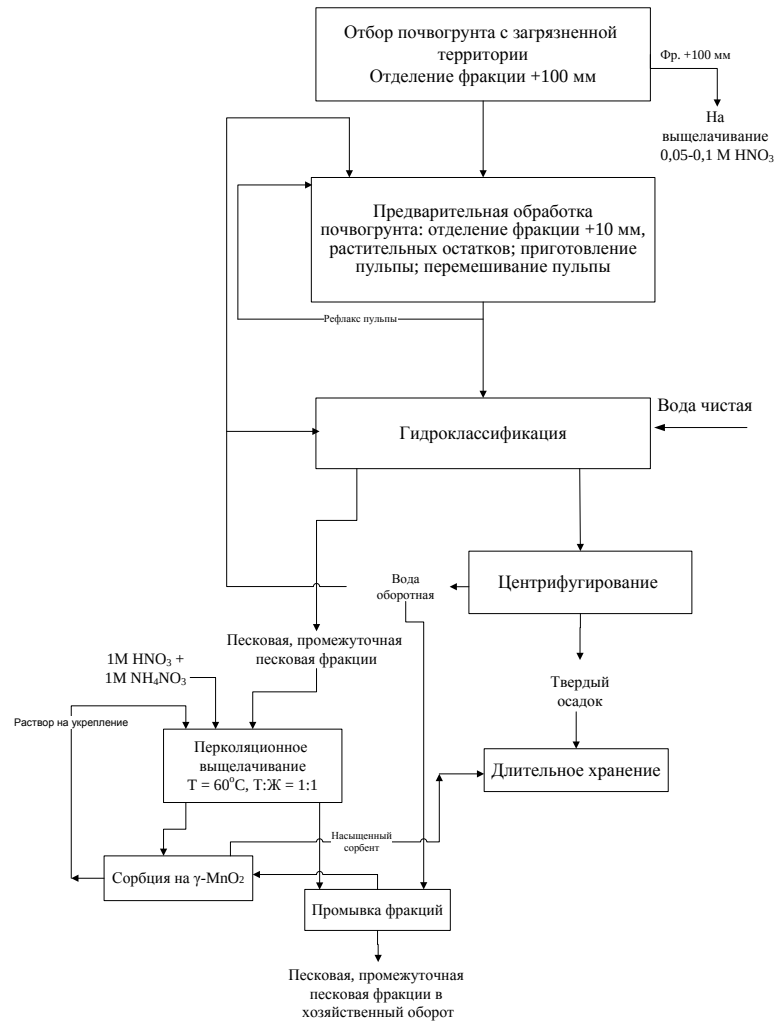


Рисунок 3.18 – Вариант схемы очистки почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда

Промывку песковой и промежуточной песковой фракций после выщелачивания от дезактивирующего реагента можно проводить обратной водой из установки гидроклассификации. Насыщенный сорбент и твердый осадок глинистой фракции – направлять на утилизацию.

Очевидно, что эффективность реагентной очистки фракций будет во многом определяться составом дезактивирующего раствора, который, в свою очередь, – формами нахождения в них ^{226}Ra . Так, высокая степень очистки от ^{226}Ra опробованным в работе [90] составом связана с нахождением последнего в почвогрунтах в подвижной и обменной формах.

В изучаемых нами почвогрунтах большая часть радия (85-91 %) представлена прочносвязанной формой. Кроме того, в составе исходного почвогрунта и песковой фракции, обнаружены фрагменты не вскрытой руды и техногенные включения типа асфальта. Ввиду иной природы почвогрунтов, возможно, потребуется применение другого дезактивирующего состава и изменение условий выщелачивания.

Для решения проблемы обращения с крупнокусковыми фрагментами +100 мм, удаляемыми на стадии отбора почвогрунтов (крупные куски бетона, кирпичей и т.п.) может быть предложена их дезактивация раствором 0,05-0,1 М HNO_3 , высокая эффективность которого была продемонстрирована в работе [89] для выщелачивания ^{226}Ra из предварительно измельченных строительных материалов.

3.6 Экономический эффект очистки радиоактивных почвогрунтов с использованием установки гидроклассификации

На сегодняшний день, несмотря на большое количество разработанных схем очистки почвогрунтов от радионуклидов, для реабилитации территорий на практике, как правило, прибегают к экскавации загрязненных почвогрунтов и транспортированию их на длительное хранение в специализированных хранилищах. Сопоставление материальных затрат на длительное хранение (ДХ) загрязненных почвогрунтов в хранилищах (согласно приказу Минприроды РФ № 89 от 13.03.2013) [154] с затратами на их очистку на установке гидроклассификации с применением пульсационной колонны производительностью до 5 т/ч (данные ООО «КПОЯК», Приложение) обеспечивающей концентрирование радионуклидов в самой мелкой – глинистой фракции (до 20 % от массы исходного почвогрунта) и транспортирование последней на длительное хранение свидетельствует о рентабельности предлагаемой технологии (таблица 3.8).

Таблица 3.8 - Стоимость затрат на длительное хранение почвогрунтов с различным уровнем загрязнения и их очистку гидроклассификацией

Класс радиоактивно загрязненных материалов [155]	Стоимость ДХ*, руб/т	Стоимость гидроклассификационной очистки*, руб/т
III	94400	3520
IV	26900	
*Указанная стоимость приведена в ценах 2014 г.		

Сопоставительный расчет стоимости длительного хранения 1 т почвогрунтов III класса опасности [155] в специализированном хранилище и их очистки с использованием установки гидроклассификации показал, что стоимость длительного хранения 1 т таких почвогрунтов в хранилище составляет 94400 руб. [154]. Стоимость переработки 1 т почвогрунтов с использованием установки гидроклассификации с учетом эксплуатационных (2660 руб/т) и амортизационных расходов (860 руб/т) составляет 3520 руб/т.

Согласно данным материального баланса в разделе 3.4, глинистая фракция (до 20 % от исходной массы почвогрунта) подлежит длительному хранению в хранилище. Затраты на длительное хранение глинистой фракции III класса опасности ~ 20 % масс. составят 18800 руб. или 5380 руб., если глинистая фракция относится IV классу опасности.

Согласно произведенным расчетам, стоимость длительного хранения всей массы радиоактивно загрязненных почвогрунтов в хранилище составляет 94400 руб. за тонну, тогда как стоимость переработки с использованием установки гидроклассификации производительностью до 5 т/ч с учетом эксплуатационных, амортизационных расходов, а также затрат на длительное хранение глинистой фракции III класса опасности [155] будет в 4,2 раза меньше (22400 руб. за тонну). В том случае, если глинистая фракция относится к IV классу [155] опасности, расходы на переработку снижаются в 10,5 раз (8900 руб. за тонну).

Таким образом, сокращение в результате гидроклассификации с помощью промышленной установки массы радиоактивных почвогрунтов до 85% позволяет снизить расходы на их длительное хранение, как минимум, в четыре раза.

Выводы

1. Установлено, что изучаемые антропогенно-нарушенные почвогрунты относятся к средним суглинкам и содержат большое количество строительного мусора. Наряду с основной фазой – кварцем они содержат целый ряд фаз, способных адсорбировать радионуклиды – алюмосиликаты, органическое вещество почв, неорганические коллоиды, техногенные включения невоскртой радиоактивной руды, битума, асфальта.

2. По данным гамма-спектрометрии почвогрунты 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.

3. На основании данных о фракционном составе почвогрунтов и формах нахождения в них ^{226}Ra (прочносвязанная – 85-91 % и подвижная ~6-10 %) обоснована возможность их очистки путем гидроклассификации в пульсационной колонне, использовавшейся при очистке супесчаных почвогрунтов от ^{137}Cs .

4. Предложены операции подготовки почвогрунтов и подобраны режимы работы пульсационной колонны, позволяющие существенно (до 85 %) сократить массу почвогрунтов и перевести их в категорию материалов III, IV классов опасности (НРБ-99/2009), используемых при дорожном строительстве за чертой населенных пунктов. Коэффициенты очистки почвогрунтов по ^{226}Ra 2,5-3.

5. Даны рекомендации по совершенствованию работы установки, которые следует учесть при проектировании ее промышленного варианта, в частности, введение операции усреднения почвогрунта при загрузке в реактор-репульпатор и усовершенствование его конструкции для минимизации потерь при загрузке и разгрузке почвогрунта, увеличение высоты зон промывки песковой и промежуточной песковой фракций до значений, минимизирующих влияние продольного перемешивания.

6. Предложена принципиальная технологическая схема очистки почвогрунтов от ^{226}Ra , включающая реагентную обработку крупнокусковой, песковой и промежуточной песковой фракций, что позволит снизить содержание ^{226}Ra до норм ПДК в почвах и неограниченно использовать их в хозяйственных целях или вернуть на место отбора.

7. Сравнительная оценка затрат на длительное хранение почвогрунтов и их очистку гидроклассификацией в пульсационной колонне в составе установки производительностью до 5 т/ч показала, что 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.

3.7 Гидроклассификация почвогрунтов, загрязненных ртутью

3.7.1 Изучение почвогрунтов, загрязненных ртутью

3.7.1.1 Концентрация ртути в парах над поверхностью

В отобранных с промышленной площадки одного из предприятий ГК «Росатом» образцах почвогрунтов, загрязненных ртутью, первоначально была измерена концентрация ее паров над их поверхностью. Информация об интенсивности загрязнения проб почвогрунтов приведена на диаграмме 3.19.

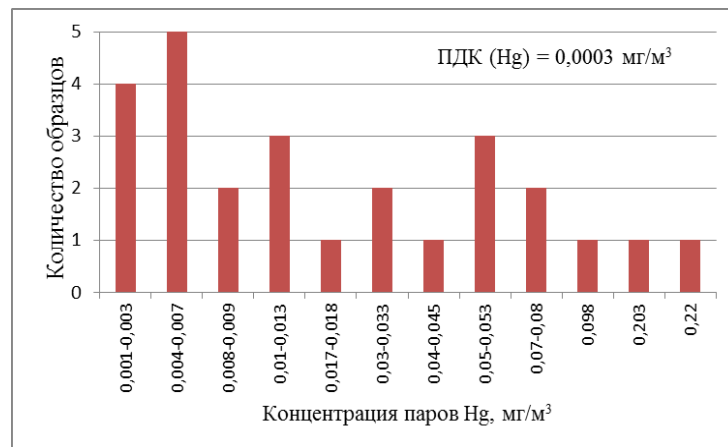


Рисунок 3.19 – Частотная номограмма концентрации ртути в парах над поверхностью образцов исходных почвогрунтов

По результатам измерений 26 образцов установлено, что концентрация ртути в парах над поверхностью почвогрунтов варьирует в интервале от 0,001 до 0,22 мг/м³, что значительно превышает предельно-допустимую среднесуточную концентрацию (ПДК_{сс}) паров ртути в атмосферном воздухе населенных мест 0,0003 мг/м³ [156]. Все изучаемые образцы почвогрунтов по степени превышения концентрации паров ртути по сравнению с ПДК_{сс} можно разделить на группы, в которых:

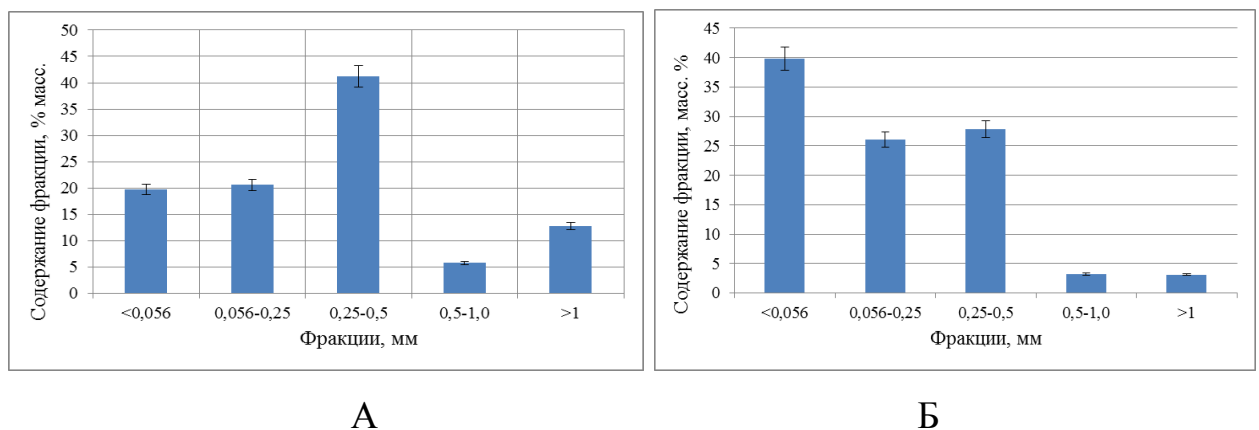
1. концентрация паров ртути над почвогрунтами превышена в 3-23 раза (0,001÷0,007 мг/м³);

2. концентрация паров ртути над почвогрунтами превышена в 33-43 раза ($0,01 \div 0,013 \text{ мг/м}^3$);

3. концентрация паров ртути над почвогрунтами превышена в 177 раз ($0,05-0,053 \text{ мг/м}^3$).

3.7.1.2 Фракционный состав почвогрунтов

Учитывая опыт исследований фракционного состава почвогрунтов, загрязненных радионуклидами, ситовой анализ ртутьсодержащих образцов проводили с предварительным диспергированием их в воде. На рисунке 3.20 приведены усредненные результаты ситового анализа образцов почвогрунтов, загрязненных ртутью.



А

Б

А – образец № 7, Б – образец № 8

Рисунок 3.20 – Усредненные результаты ситового анализа образцов почвогрунтов, загрязненных ртутью

Согласно результатам ситового анализа ртутьсодержащие почвогрунты (образцы № 7 и № 8) можно отнести к легким (содержание фракции <0,01 мм 20-30 % масс. и средним (содержание фракции <0,01 мм 30-40 % масс.) суглинкам [34]. В отличие от образцов радиоактивных почвогрунтов, относящихся в большинстве своем к средним суглинкам, образцы ртутьсодержащих почвогрунтов сильно различались по фракционному составу. Так, если в образце

№ 7 содержание самой мелкой ($-0,056$ мм) фракции и мелкозернистого песка ($+0,056 -0,25$ мм) составляет по ~ 20 % масс., а основной (~ 41 % масс.) является фракция среднезернистого песка ($+ 0,25 -0,5$ мм), то в образце № 8 основной по содержанию является самая мелкая ($-0,056$ мм) фракция (~ 40 % масс.), а содержание мелко- и среднезернистого песка примерно одинаково (~ 26 % масс.).

3.7.1.3 Формы нахождения и валовая концентрация ртути в почвогрунтах

Для оценки подвижности ртути в исходных почвогрунтах необходимо было установить формы ее нахождения.

Известные методы, позволяющие устанавливать формы нахождения ртути в почвогрунтах – метод холодного пара, атомной абсорбции, рентгенофлуоресцентный и другие, хорошо зарекомендовали себя при определении относительно невысоких концентраций ($20 \div 40$ мг/кг Hg или $\sim 10 \div 20$ ПДК_{почв}) [52,56-59] и не требуют трудоемкой и сложной пробоподготовки, в отличие от почвогрунтов с высокими концентрациями ртути (свыше 20 ПДК_{почв}). Пробоподготовка образцов с высокой концентрацией ртути при анализе их методом холодного пара включает их минерализацию (перевод в раствор) с дальнейшим многократным разбавлением, что приводит не только к потере определяемого элемента, но и накоплению токсичных жидких отходов, подлежащих утилизации. Усложняется и подготовка проб почвогрунтов с высокой концентрацией ртути и в случае рентгенофлуоресцентного анализа (ввиду необходимости применения крайне затруднительных, принимая во внимание специфику объекта, операций измельчения и гомогенизации образцов). Одним из наиболее подходящих методов, позволяющих определить не только валовое содержание, но и установить формы нахождения ртути в техногенных почвогрунтах, является метод термической возгонки ртути из почвенных образцов в сочетании с атомно-абсорбционной спектрометрией [52,56,59].

Для идентификации форм нахождения ртути в почвогрунтах путем их термообработки используют значения температуры возгонки ($t_{\text{возг}}$)

соответствующей формы. В связи с отсутствием единой классификации форм нахождения ртути по температурам возгонки (см. Литературный обзор) нами была предложена собственная классификация. Отправной информацией о поведении форм нахождения ртути в исследуемых почвогрунтах послужили закономерности, установленные авторами работы [59] при термолизе в муфельной печи образцов почв различных типов (бурые горно-лесные, дерново-глеевые, аллювиально-луговые, черноземы).

Согласно данным, приведенным в [59], до 15 % ртути в атомарной форме, а также в форме низкомолекулярных легколетучих органортутных соединений испаряется при температуре до 100°C. Большая часть ртути, представленной соединениями металла с органическим веществом почв (до 80 % для почв, обогащенных органическим веществом; 50-60% – для обедненных органическим веществом почв), возгоняется в области температур 125-250°C. При температурах 300-400°C происходит разрушение ароматического ядра гумусовых кислот, и, как следствие, – испарение соединений ртути. Для почв, содержащих значительное количество органического вещества, потери ртути в этом интервале незначительны, в то же время для почв, в составе которых органического вещества мало, полного удаления ртути из почвенных образцов не удастся достичь даже при температуре 550°C.

С учетом этой информации, а также результатов исследований других авторов (см. Литературный обзор) известные формы нахождения ртути были разделены на четыре группы (табл. 3.9).

Таблица 3.9 – Формы нахождения ртути в зависимости от температуры возгонки их соединений

Обозначение	$t_{\text{возг}}, ^\circ\text{C}$	ФН
Ф1	< 125	Hg^0 , CH_3HgH , $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, CH_3HgCl , физически сорбированная Hg
Ф2	125–250	$\text{Alk}^*\text{-O-Hg-}$, Hg_2Cl_2 , HgCl_2
Ф3	250–350	$\text{Aril}^{**}\text{-O-Hg-}$
Ф4	> 350	HgO , HgSO_4 , HgS
*Алкильные радикалы. **Арильные радикалы.		

- Ф1: элементная ртуть, ее высоколетучие низкомолекулярные органические соединения; ртуть, сорбированная на поверхности глинистых минералов или оксидах;

- Ф2: соединения, преимущественно связанные с внешними радикалами молекул гуминовых кислот; хлориды ртути;

- Ф3: комплексные соединения ртути с гуминовыми и фульвокислотами, разрушающиеся преимущественно в интервале температур 250-350°C;

- Ф4: неорганические соединения ртути (оксиды, сульфаты, сульфиды).

Основываясь на данной классификации, термообработку образцов в трубчатой печи проводили в две стадии: при температуре 250°C (первая стадия) и при температуре 350°C (вторая стадия). Подробное описание установки для термообработки и последовательность операций при идентификации форм нахождения ртути в почвогрунтах приведены в Методической части работы.

Оптимальное время изотермической выдержки ($\tau_{\text{ив}}$) образцов при заданной температуре было подобрано экспериментально. Один из образцов почвогрунтов выдерживали при температуре 250°C в течение 90 мин и фиксировали изменение содержания ртути в нем. На рисунке 3.21 представлено изменение концентрации ртути в образце от длительности изотермической выдержки при температуре 250°C.

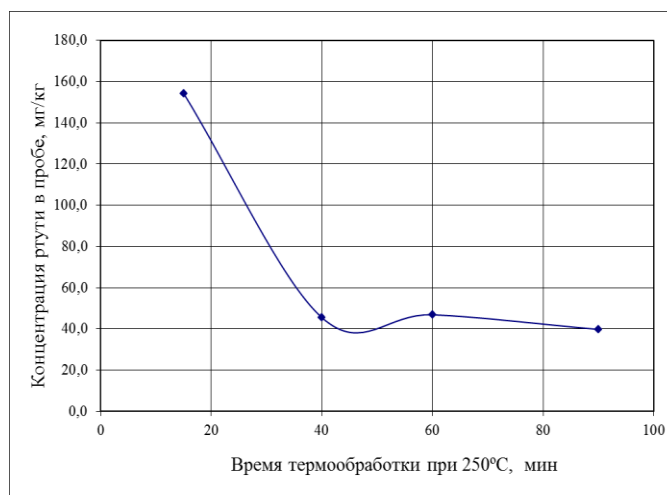


Рисунок 3.21 – Изменение концентрации ртути в образце почвогрунта в зависимости от длительности изотермической выдержки при температуре 250°C

Можно видеть, что наиболее значительное снижение концентрации ртути в образце почвогрунта при температуре 250°C наблюдается в течение первых 40-60 мин: с 155 мг/кг ($\tau_{\text{ИВ}} = 15$ мин) до ~ 40 мг/кг ($\tau_{\text{ИВ}} = 50$ мин). Более длительная выдержка образца ($\tau_{\text{ИВ}} = 90$ мин) не приводит к снижению концентрации ртути. В связи с этим в дальнейшем изотермическую выдержку образцов почвогрунтов на каждой стадии (при 250°C, 350°C) проводили в течение 60 мин.

По результатам нескольких параллельных измерений одной из проб почвогрунта была вычислена погрешность измерения, которая составила 15% для первой стадии термообработки и 25% для второй стадии термообработки.

В таблице 3.10 приведены результаты экспериментов по термообработке образцов ртутьсодержащих почвогрунтов при температурах 250 и 350°C.

В таблицах и графиках использовали следующие обозначения:

C_{Hg1} – концентрация ртути в анализируемой пробе после термообработки при 250°C, (мг/кг);

C_{Hg2} – концентрация ртути в анализируемой пробе после термообработки при 350°C, (мг/кг);

$C_{\text{Hg пар}}$ – концентрация ртути в парах над поверхностью образцов почвогрунтов;

M_{Hg1} – масса ртути, выделившейся на первой стадии термообработки, мг;

M_{Hg2} – масса ртути, выделившейся на второй стадии термообработки, мг;

$M_{\text{пр}}$ – масса анализируемой пробы, г;

$M_{\text{пр.с}}$ – масса анализируемой пробы после термообработки, г;

$\Delta M_{\text{пр}}$ – разность масс влажной и сухой проб, г;

Полученные результаты были условно разделены на серии «А» и «Б» по количеству ртути, испарившейся из образцов на первом этапе термообработки (250°C).

Анализ данных, представленных в таблице 3.10, показал, что количество ртути, выделившейся в ходе термообработки при 250°C, в серии экспериментов «А» варьирует в интервале 0,5÷0,8 мг, в то время как количество ртути,

выделившееся при этой температуре в серии экспериментов «Б», выше и достигает 1,9 мг.

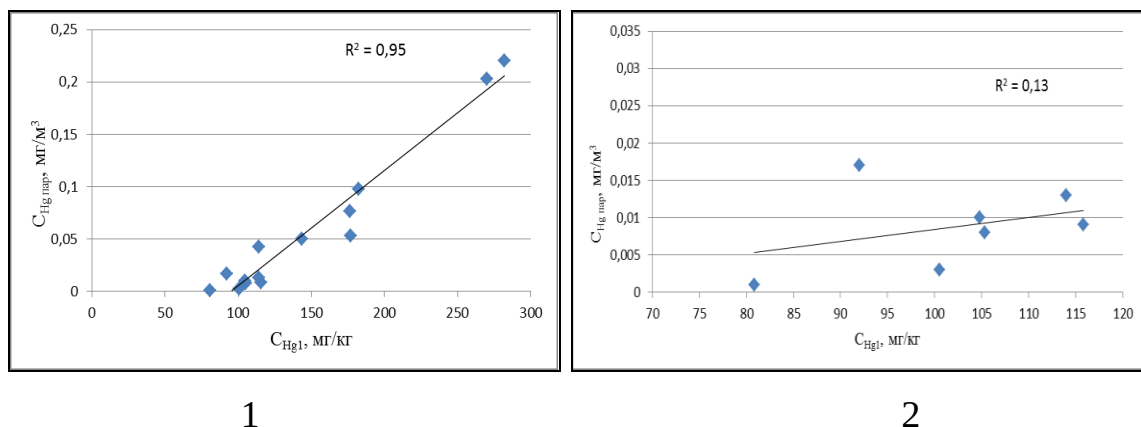
Таблица 3.10 – Результаты термообработки ртутьсодержащих образцов почвогрунтов при 250°C и 350°C

№ п/п	M _{пр} , г	M _{пр. с} , г	ΔM _{пр} , г	M _{Hg1} , мг	M _{Hg2} , мг	C _{Hg1} , мг/кг	C _{Hg2} , мг/кг	C _{Hg пар} , мг/м ³
Серия «А»								
1	9,1385	8,6617	0,4768	0,7	0,2	80,8 ± 12,1	23,1 ± 5,8	0,001
2	5,7591	4,9771	0,7820	0,5	0,1	100,5 ± 15,1	20,1 ± 5,0	0,003
3	6,5817	5,6966	0,8851	0,6	0,3	105,3 ± 15,8	52,7 ± 13,2	0,008
4	7,9058	6,9085	0,9973	0,8	0,3	115,8 ± 17,4	43,4 ± 10,9	0,009
5	6,6665	5,727	0,9395	0,6	0,2	104,8 ± 15,7	34,9 ± 8,7	0,01
6	8,3465	6,9694	1,3771	0,8	0,2	114,0 ± 17,1	28,7 ± 7,2	0,013
7	6,3863	5,4354	0,9509	0,5	0,2	92,0 ± 13,8	36,8 ± 9,2	0,017
8	8,9625	7,7891	1,1734	0,7	0,2	89,9 ± 13,5	25,7 ± 6,4	0,03
9	6,3700	5,3950	0,9750	0,5	0,2	92,7 ± 13,9	37,1 ± 9,3	0,033
Серия «Б»								
10	5,4384	4,3758	1,0626	0,5	0,1	114,3 ± 17,2	22,9 ± 5,7	0,043
11	6,2713	4,8710	1,4003	0,7	0,2	143,7 ± 21,6	41,1 ± 10,3	0,05
12	6,1031	5,0893	1,0138	0,9	0,3	176,8 ± 26,5	58,9 ± 14,7	0,053
13	7,1875	6,2404	0,9471	1,1	0,2	176,3 ± 26,4	32,0 ± 8,0	0,077
14	7,1709	6,583	0,5879	1,2	0,2	182,3 ± 27,3	30,4 ± 7,6	0,098
15	6,7867	5,9152	0,8715	1,6	0,2	270,0 ± 40,5	33,8 ± 8,5	0,203
16	7,9673	6,7377	1,2296	1,9	0,2	282,0 ± 42,3	29,7 ± 7,4	0,22

Концентрация ртути в образцах почвогрунтов после первой стадии термообработки серии «А» находится на уровне ~ 100 мг/кг и изменяется в области погрешности измерений, тогда как концентрация ртути в серии экспериментов «Б» после термообработки при 250°C варьирует в более широком интервале (114,3 ÷ 282,0 мг/кг).

Средняя концентрация ртути в образцах почвогрунта после второй стадии термообработки в обеих сериях эксперимента составляет ~ 35 мг/кг.

На рисунке 3.22 представлена зависимость концентрации ртути в парах над пробами почвогрунтов от концентрации ртути в образцах после первого этапа термообработки.



1 – серия экспериментов «А» и «Б»; Б – серия экспериментов «А»
 Рисунок 3.22 – Зависимость концентрации ртути в парах над пробами почвогрунтов от концентрации ее в образцах после термообработки при 250°C

Можно видеть, что с ростом концентрации ртути в почвогрунтах увеличивается ее содержание в парах над ними (рисунок 3.22, 1). Отсутствие в интервале 80-120 мг/кг (серия экспериментов «А») такой зависимости свидетельствует о наличии в образцах наряду с металлической ртутью других ее форм.

Путем математического преобразования зависимости (рисунок 3.22, 1) получена линейная зависимость содержания ртути в парах над поверхностью почвогрунтов от концентрации ее в образцах (рисунок 3.23).

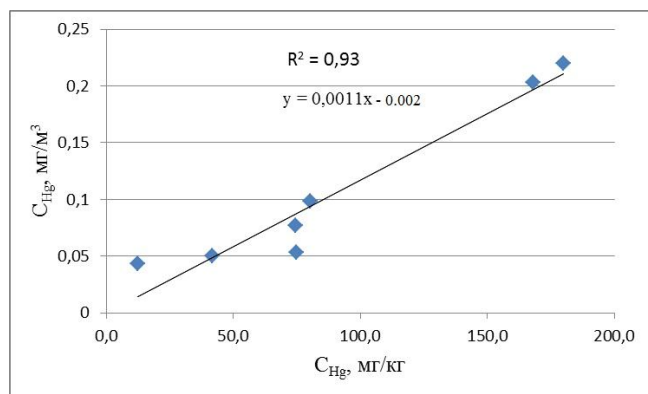


Рисунок 3.23 – Зависимость концентрации ртути в парах над пробами почвогрунта от концентрации ртути в образце после первой стадии термообработки за вычетом средней концентрации ртути серии «А»

По уравнению прямой, представленной на рисунке 3.23, рассчитана концентрация металлической ртути (в т.ч. физически сорбированной) в образцах.

На рисунке 3.24 приведена зависимость концентрации ртути в парах над пробами почвогрунтов от концентрации ртути в образцах после термообработки при 350°C.

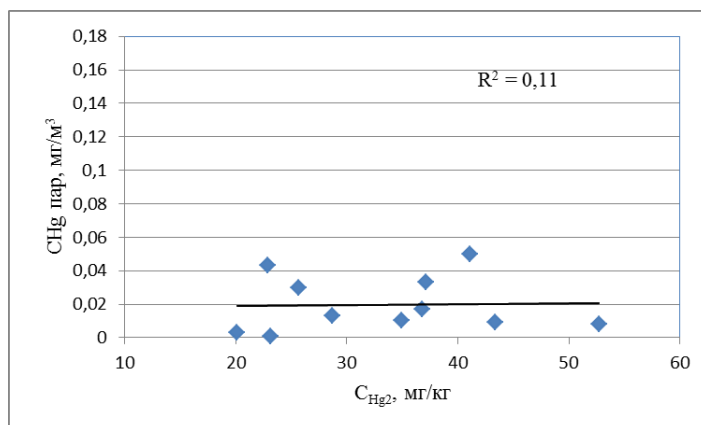


Рисунок 3.24 – Зависимость концентрации ртути в парах над пробами почвогрунтов от концентрации в образцах после термообработки при 350°C

По результатам измерений концентрация ртути в пробах над почвогрунтами мало зависит от ее концентрации в пробах после термообработки при 350°C (рисунок 3.24).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ртуть в почвогрунтах присутствует не только в виде металла (Hg^0), сорбированных форм, низкомолекулярных органических соединений, но и в других химических формах.

Остаточную концентрацию ртути (C_{Hg}) в пробах почвогрунтов после термообработки в трубчатой печи (СУОЛ 0,3.2/12) определяли с помощью комплекса УКР-1МЦ с приставкой УВН-1А (термолиз образцов при 750°C) [140]. Результаты измерений представлены в таблице 3.11.

Средняя остаточная концентрация ртути в пробах (за исключением проб №№ 15 и 16) не превышает 6 ПДК_{почв}. Наличие остаточной ртути в образцах почвогрунтов после термообработки при 750°C свидетельствует о присутствии в них термоустойчивых соединений типа HgO , $HgSO_4$.

Таблица 3.11 – Остаточная концентрация ртути в пробах почвогрунтов

№ п/п	$C_{\text{Hg ср}}, \text{ мг/кг}$	№ п/п	$C_{\text{ср}}, \text{ мг/кг}$
1	$1,4 \pm 0,6$	9	$3,2 \pm 1,5$
2	$5,1 \pm 2,3$	10	$1,9 \pm 0,9$
3	$8,2 \pm 3,8$	11	$2,3 \pm 1,1$
4	$7,7 \pm 3,6$	12	$6,8 \pm 3,1$
5	$8,8 \pm 4,1$	13	$5,1 \pm 2,3$
6	$5,6 \pm 2,6$	14	$12,1 \pm 5,6$
7	$10,4 \pm 4,8$	15	$32,5 \pm 14,9$
8	$7,6 \pm 3,5$	16	$39,0 \pm 17,9$

На рисунке 3.25 представлена зависимость валовой концентрации ртути в исследуемых образцах почвогрунтов от концентрации ртути в парах над их поверхностью.

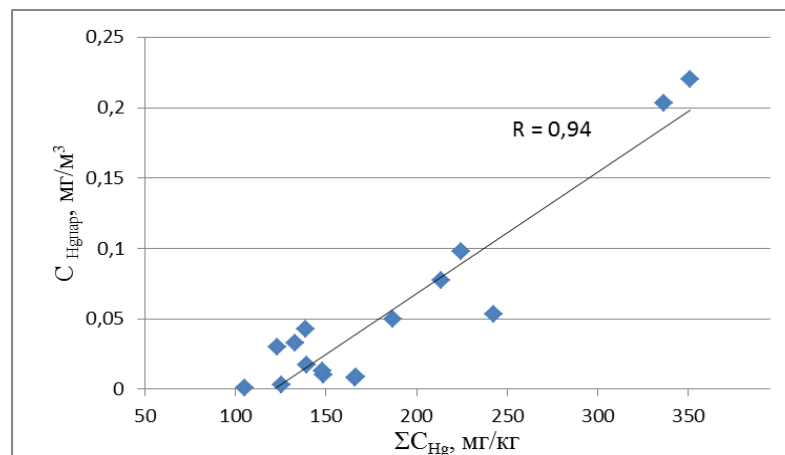


Рисунок 3.25 – Зависимость концентрации ртути в парах над пробами почвогрунтов от валовой концентрации ртути в пробах почвогрунта

Согласно полученным результатам с ростом валовой концентрации ртути в образцах почвогрунтов увеличивается ее содержание в парах над ними.

По результатам измерений валовая концентрация ртути (сумма концентраций на всех стадиях термообработки) в почвогрунтах в 50-165 раз

превышает значение ее ПДК_{почв} (2,1 мг/кг), варьируя в интервале от 105 мг/кг до 351 мг/кг (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Валовая концентрация ртути в образцах почвогрунтов

№ п/п	ΣC_{Hg} , мг/кг	№ п/п	ΣC_{Hg} , мг/кг
1	105,3	9	133,1
2	125,7	10	139,1
3	166,2	11	187,1
4	166,9	12	242,5
5	148,5	13	213,4
6	148,3	14	224,8
7	139,2	15	336,3
8	123,2	16	350,7

По окончании термообработки образцов было рассчитано содержание форм нахождения ртути в исходных почвогрунтах (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Содержание форм нахождения ртути в исходных почвогрунтах

№ п/п	Ф1, %	Ф2, %	Ф3, %	Ф4, %
1	2,5	74,2	21,9	1,3
2	3,8	76,2	16,0	4,1
3	6,0	57,4	31,7	4,9
4	6,6	62,8	26,0	4,6
5	8,1	62,5	23,5	5,9
6	10,2	66,7	19,4	3,7
7	13,9	52,2	26,4	7,4
8	26,7	46,3	20,9	6,2
9	27,0	42,6	27,9	2,4
10	33,4	48,8	16,5	1,3
11	28,7	48,1	22,0	1,2
12	23,4	49,5	24,3	2,8
13	38,3	44,3	15,0	2,4
14	46,1	35,0	13,5	5,4
15	63,3	17,0	10,1	9,7
16	65,8	14,7	8,5	11,1

Как и следовало ожидать, наибольшая концентрация паров ртути над поверхностью почвогрунтов характерна для образцов с преобладанием в них

металлической, физически сорбированной ртути и ее органических низкомолекулярных форм: при валовых концентрациях ртути в почвогрунтах менее 180 мг/кг содержание Ф1 варьирует в интервале 2÷35 %, при валовых концентрациях более 180 мг/кг – в интервале 35÷66 %. Подобная тенденция увеличения содержания Ф1 с ростом валовой концентрации ртути в пробах наблюдалась и в работе [56], посвященной изучению форм нахождения ртутьсодержащих техногенных почвогрунтов, отобранных с территории свалки вблизи Научно-исследовательского института физики СПбГУ.

На рисунке 3.26 представлен график зависимости концентрации форм нахождения ртути (Ф1-Ф4) от ее валовой концентрации в образцах.

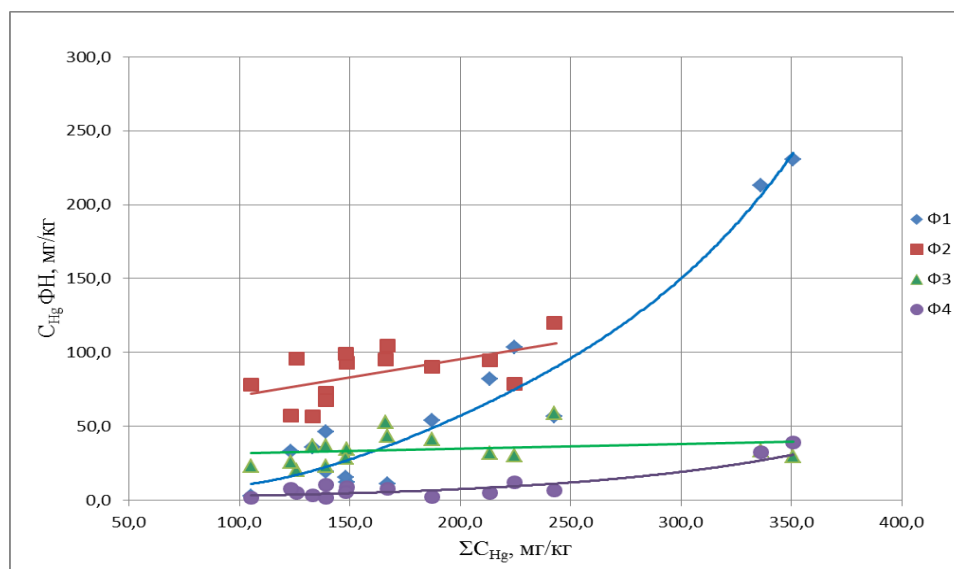


Рисунок 3.26 – Зависимость концентрации различных форм ртути в почвогрунтах от валовой концентрации ртути

Можно видеть, что если концентрация Ф1 непрерывно растет во всем интервале, то концентрация Ф3 (комплексные соединения ртути с гуминовыми и фульвокислотами) практически не зависит от суммарного содержания ртути в образцах.

Концентрация формы Ф2 (хлориды одно- и двухвалентной ртути и ее соединения с алкильными радикалами) незначительно растет с повышением ΣC_{Hg} , как и концентрация неорганических форм (Ф4), заметный рост концентрации

которой наблюдается лишь при высоких валовых концентрациях (> 250 мг/кг) ртути.

Таким образом, метод последовательной термической обработки образцов в сочетании с атомно-абсорбционной спектрометрией позволили не только установить валовое содержание ртути в образцах – $105\div 351$ мг/кг, но и идентифицировать в почвогрунтах наряду с металлической ртутью присутствие ее органических и неорганических форм, избежав при этом трудоемких процессов пробоподготовки образцов.

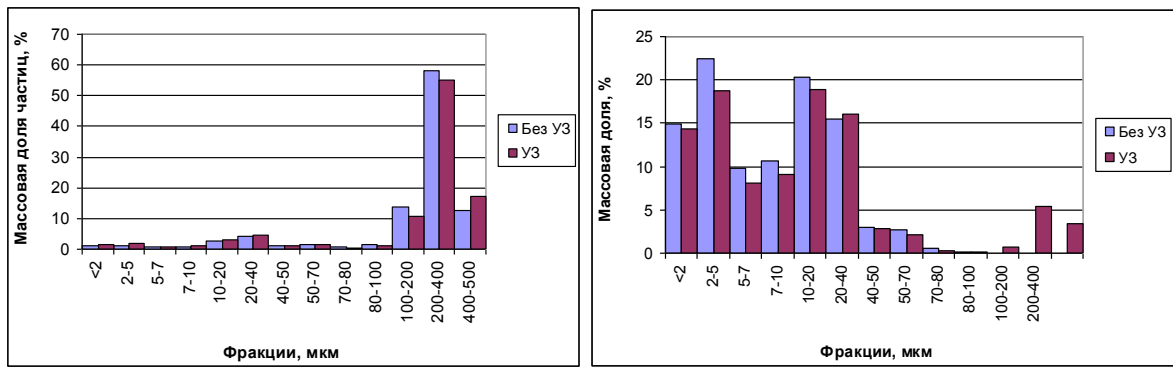
3.7.2 Мониторинг фракционного состава продуктов гидроклассификации

С учетом близости природного состава почвогрунтов гидроклассификацию ртутьсодержащих почвогрунтов проводили в режимах, подобранных для гидроклассификации почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда (рисунок 3.8). Удельные нагрузки по водной фазе на зоны классификации и промывки промежуточной песковой фракции составляли $6 \text{ м}^3/\text{м}^2$; удельная нагрузка на зону промывки песковой фракции – $25 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. Интенсивность пульсаций в зоне промывки песковой фракции составила 1000 мм/мин , в зоне классификации – 500 мм/мин ; в зоне промывки промежуточной песковой фазы 2100 мм/мин , соотношение фаз Т:Ж = 1:7-1:8.

Единовременная загрузка исходного почвогрунта с влажностью $\sim 14 \%$ составляла 747 кг . Длительность процесса гидроклассификации не превышала 100 мин .

Данные об изменении в процессе гидроклассификации фракционного состава пульпы исходного почвогрунта и выделенных продуктов, представлены на рисунках 3.27 – 3.30. Длительность УЗ-обработки проб составляла 3-5 минут.

На рисунке 3.27 приведены результаты мониторинга фракционного состава пульпы исходного почвогрунта в процессе гидроклассификации (рисунок 3.8).



А

Б

 $\tau_{\text{отбора}} = 40$ мин (А); $\tau_{\text{отбора}} = 80$ мин (Б)

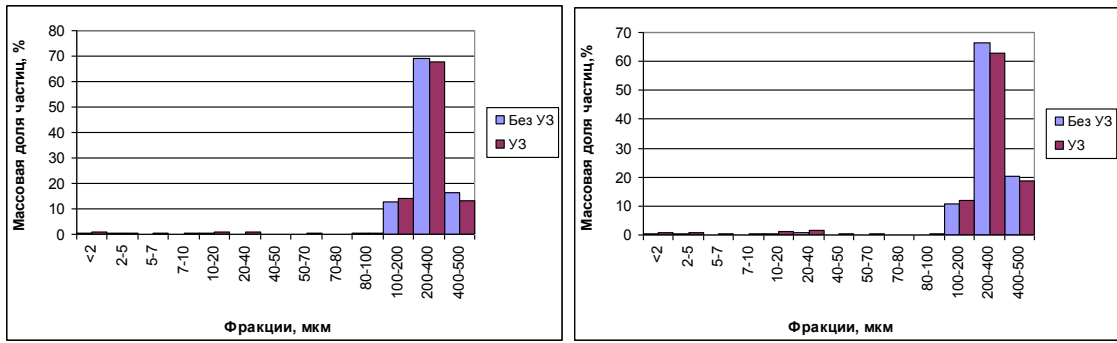
Рисунок 3.27 – Фракционный состав пульпы исходного почвогрунта

По данным лазерной гранулометрии средний размер агрегатов в пробе пульпы исходного почвогрунта, отобранной через 40 минут, составляет $d_{50} = 287$ мкм, и не изменяется под действием УЗ-обработки (рисунок 3.27 А).

Средний размер частиц в пробе пульпы исходного почвогрунта, отобранной через 80 мин (рисунок 3.27 Б), уменьшается в десятки раз ($d_{50} = 8$ мкм) по сравнению со средним размером частиц в пробе с $\tau_{\text{отбора}} = 40$ мин, и также почти не изменяется под действием УЗ-обработки ($d_{50} = 10$ мкм).

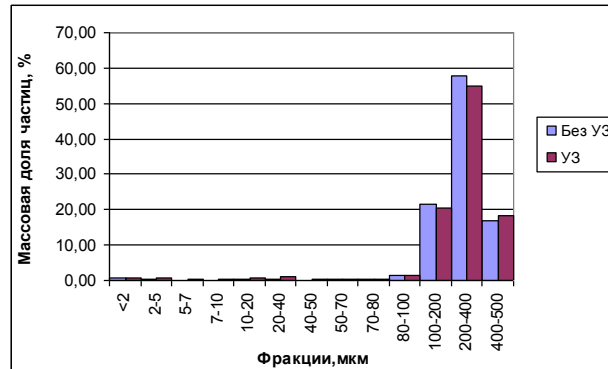
Столь значительное изменение фракционного состава пульпы исходного почвогрунта в процессе эксперимента (рисунок 3.27): преобладание спустя 40 мин с начала эксперимента в твердой части пульпы песковой фракции (до 90% масс.), а в конце эксперимента (через 80 мин) глинистой фракции (до 97% масс.), как и в экспериментах по гидроклассификации почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда, связано с отсутствием операции усреднения исходного почвогрунта, который подавали в бункер-дозатор из разных мешков, в которых он хранился после отбора.

Результаты мониторинга фракционного состава песковой фракции в процессе гидроклассификации представлены на рисунке 3.28.



А

Б



Б

$\tau_{\text{отбора}} = 40$ мин (А); $\tau_{\text{отбора}} = 80$ мин (Б); $\tau_{\text{отбора}} = 100$ мин (В)

Рисунок 3.28 – Фракционный состав песковой фракции

Как и в случае радиоактивно загрязненных почвогрунтов, повышенная (по сравнению с расчетной) удельная нагрузка по водной фазе ($25 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) на зону промывки песковой фракции в пульсационной колонне обеспечивала эффективное фракционирование почвогрунта: выделение достаточно крупной песковой фракции (средний размер агрегатов варьировал в интервале от 276 до 309 мкм), свободной от глины:

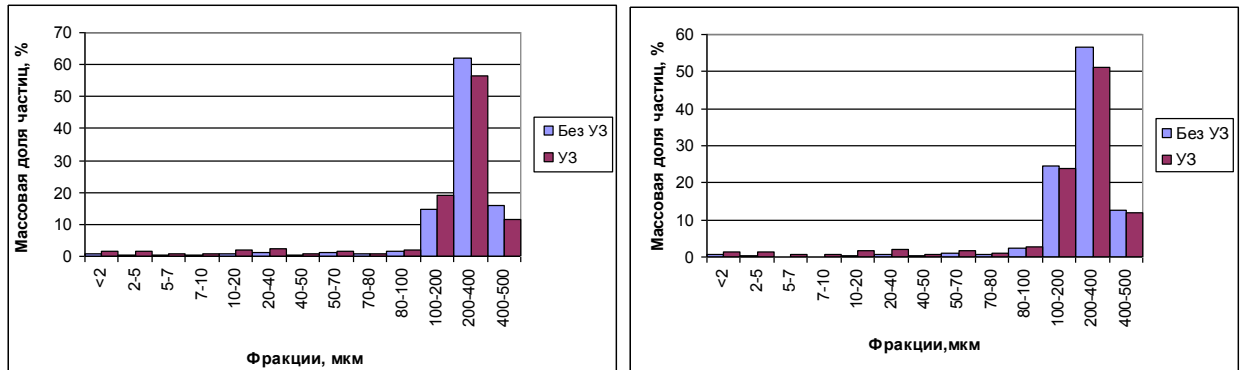
$\tau_{\text{отбора}} = 40$ мин: $d_{50} = 295$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 282$ мкм;

$\tau_{\text{отбора}} = 80$ мин: $d_{50} = 309$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 297$ мкм;

$\tau_{\text{отбора}} = 100$ мин: $d_{50} = 276$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 279$ мкм.

По сравнению с песковой фракцией гистограмма промежуточной песковой фракции смещена в сторону меньших размеров частиц (рисунок 3.29) Очевидно, как и в случае радиоактивно загрязненного почвогрунта, это связано с высокой интенсивностью пульсаций в промежуточной зоне колонны (2100 мм/мин),

приводящей к усилению продольного перемешивания потоков в этой зоне, и, как следствие, к ухудшению гидрокласификационных свойств колонны.



А

Б

$\tau_{\text{отбора}} = 40$ мин (а); $\tau_{\text{отбора}} = 80$ мин (б)

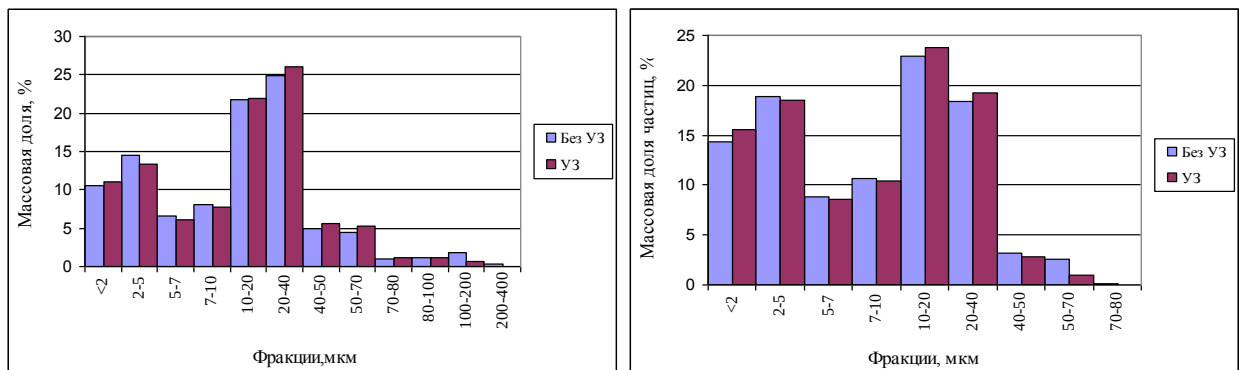
Рисунок 3.29 – Фракционный состав промежуточной песковой фракции

По данным лазерной гранулометрии средний размер агрегатов промежуточной песковой фракции на протяжении всего эксперимента изменялся в относительно узком интервале (255-283 мкм):

$\tau_{\text{отбора}} = 40$ мин: $d_{50} = 283$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 282$ мкм;

$\tau_{\text{отбора}} = 80$ мин: $d_{50} = 255$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 240$ мкм.

Ниже представлены результаты гранулометрического анализа глинистой фракции, выделенной в процессе гидрокласификации ртутьсодержащего почвогрунта.



А

Б

$\tau_{\text{отбора}} = 40$ мин (А); $\tau_{\text{отбора}} = 80$ мин (Б)

Рисунок 3.30 – Фракционный состав глинистой фракции

Средний размер частиц глинистой фракции в ходе эксперимента оказался близок к расчетному и незначительно снизился за время мониторинга:

$\tau_{\text{отбора}} = 40$ мин: $d_{50} = 14$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 15$ мкм;

$\tau_{\text{отбора}} = 80$ мин: $d_{50} = 9$ мкм, после УЗ-обработки $d_{50}^{\text{УЗ}} = 9$ мкм.

Уменьшение среднего размера частиц в пробах глины, отобранных через 40 и через 80 минут (с 15 до 9 мкм), можно связать с разрушением под действием пульсаций прочных агрегатов песка или других минералов.

Необходимо отметить, что в экспериментах по гидроклассификации ртутьсодержащих почвогрунтов снижение содержания в целевых фракциях наиболее токсичной формы ртути – металлической было достигнуто путем выгрузки ее из нижней части реактора-репульпатора (так называемый «репульпат»). Ввиду высокой токсичности «репульпата» фракционный состав этого продукта не устанавливали.

3.8 Распределение ртути по фракциям при гидроклассификации почвогрунтов

Результаты материального баланса по фракционированию ртутьсодержащих почвогрунтов приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Материальный баланс гидроклассификации почвогрунтов, загрязненных ртутью

Поступило			Получено			
Влажный ПГ, кг	W, %	Сухой ПГ, кг	Фракции	Влажный продукт, кг	W, %	Сухой продукт, кг
746,7	14	642,2	Песковая	232,2	18,3	189,8
			Промежуточная песковая	46,2	20,1	36,9
			Глинистая	333,6	60,0	133,7
			Крупнокусковая	100,0	13,1	86,9
			«Репульпат»	40,0	18,0	32,8
			Итого	751,8		480,1

В установку было загружено 746,7 кг почвогрунта с влажностью 14 % (642,2 кг сухого почвогрунта). По окончании процесса (таблица 3.14) общая масса влажных фракций составила 751,8 кг (480,1 кг по сухому продукту), из них доминирующей оказалась песковая фракция 232,2 кг с учетом влажности 18,3 % или 189,8 кг (по сухому продукту). Следующая по массе за песковой – глинистая фракция: 333,6 кг с учетом влажности 60 % или 133,7 кг (по сухому продукту).

Дебаланс в 162,1 кг, как и в случае гидроклассификации радиоактивных почвогрунтов, главным образом, обусловлен потерями на стадии загрузки исходного почвогрунта в реактор-репульпатор и затрудненным извлечением его остатков. В связи с этим при проектировании промышленной установки следует усовершенствовать конструкцию реактора-репульпатора для минимизации потерь почвогрунта.

В таблице 3.15 представлены данные о распределении ртути по выделенным фракциям. Средняя концентрация ртути в исходном почвогрунте 92,5 мг/кг. До начала гидроклассификации с «репульпатором» было удалено 9,22 г ртути ($C_{\text{Hg}} = 281,7$ мг/кг).

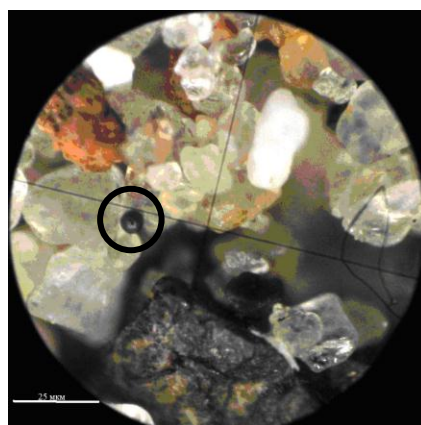
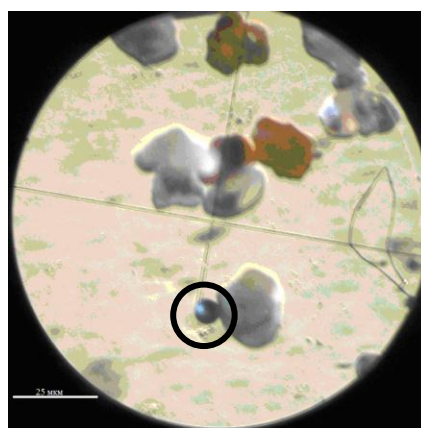
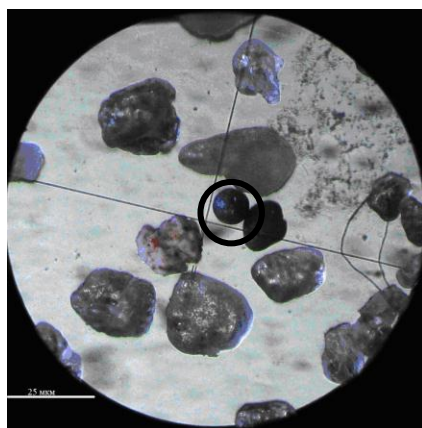
Таблица 3.15 – Распределение ртути по фракциям, полученным в процессе гидроклассификации техногенного почвогрунта

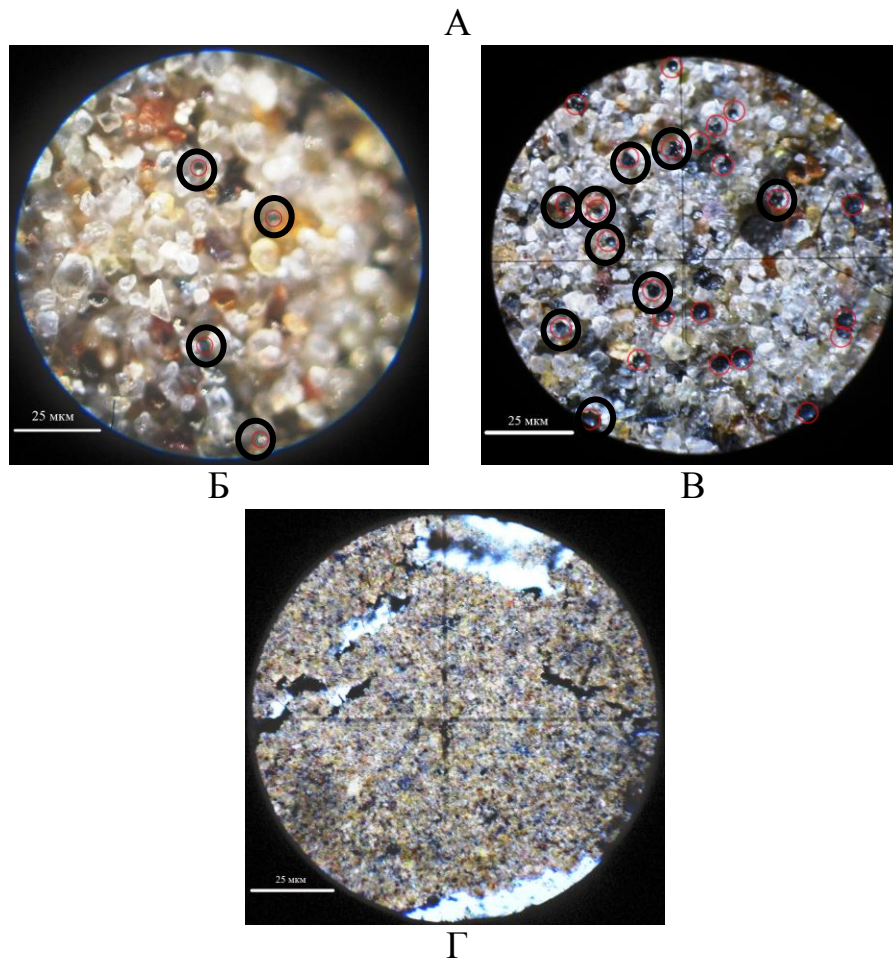
Выделенная фракция или продукт	C_{Hg} , мг/кг	m_{Hg} , г	Содержание фракции, % масс.	Распределение ртути по фракциям, %
Песковая ($d_{50} = 300$ мкм)	14,8	2,81	39,5	6,3
Промежуточная ($d_{50} = 250$ мкм)	104,3	3,85	7,7	8,7
Глинистая ($d_{50} = 10$ мкм)	209,7	28,03	27,8	63,2
«Репульпат»	281,7	9,22	6,8	20,8
Крупнокусковая (+10 мм)	5,0	0,44	18,1	1,0
Итого		44,35	100	100

Анализ данных, представленных в таблице 3.15, свидетельствует о том, что благодаря удалению значительного количества металлической ртути (9,22 г) до начала гидроклассификации с «репульпатором» (новизна разработки защищена патентом РФ на изобретение) наибольшее количество ртути, как и ожидалось, удалось сконцентрировать в самой мелкой глинистой фракции: 28 г ($C_{\text{Hg}} = 209,7$ мг/кг). Наименьшее количество ртути оказалось в крупнокусковой фракции: 0,44 г ($C_{\text{Hg}} = 5,0$ мг/кг). В песковой фракции оказалось 2,81 мг ($C_{\text{Hg}} = 15$ мг/кг), в промежуточной песковой фракции – 3,85 г ($C_{\text{Hg}} = 104$ мг/кг).

На рисунке 3.31 представлены микрофотографии фракций, выделенных в процессе гидроклассификации (серебристо-синие сферические частицы – шарики металлической ртути, покрытые, вероятно, оксидной пленкой).

Результаты оптической микроскопии (рисунок 3.31) свидетельствуют о том, что в «репульпате» (рисунок 3.31 В) действительно присутствует значительная часть металлической ртути, выделенной до пульсационной колонны. Однако шарики металлической ртути были обнаружены также в песковой и в промежуточной песковой фракциях.





А – песковая фракция; Б – промежуточная песковая фракция; В – «репульпат»;
Г – глинистая фракция

Рисунок 3.31 – Внешний вид частиц во фракциях, выделенных в процессе гидроклассификации

Причина попадания металлической ртути в эти фракции – сопоставимая с частицами песка скорость оседания шариков ртути в восходящем потоке воды.

Следует отметить, что, несмотря на наибольшее содержание ртути в глинистой фракции по результатам измерений проб визуально и под микроскопом шарики металлической ртути в ней не обнаружены. Это позволяет связать высокую концентрацию ртути в глинистой фракции с присутствием в ней химических форм, отличных от металлической.

Таким образом, в процессе эксперимента по очистке загрязненного ртутью почвогрунта методом гидроклассификации (рисунок 3.32) 20,8% от общего

количества ртути было удалено в «репульпат» (6,8 % от массы почвогрунта), 63,2% выделено в глинистую фракцию (27,8 % от массы почвогрунта), 8,7 % попало в промежуточную песковую фракцию (7,7 % от массы почвогрунта), 6,3 % – в песковую фракцию (39,5 % от массы почвогрунта), 1 % в – крупнокусковую фракцию (18,1 % от массы почвогрунта).

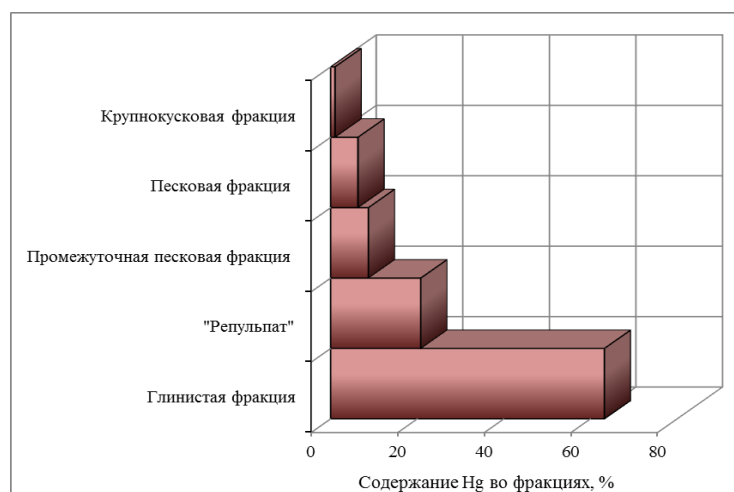


Рисунок 3.32 – Распределение ртути по фракциям

Концентрация ртути большей части (> 60 % масс.) переработанного почвогрунта не превышает 15 мг/кг, 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), отвечающего за перенос металла из почвы и почвенного раствора в растения [158,159]. Такие почвогрунты, согласно [159], можно использовать для заполнения котлованов с перекрытием их слоем чистого грунта не менее 0,5 м.

Как и ожидалось, коэффициент очистки (отношение концентрации ртути в исходном почвогрунте к концентрации в очищенной фракции) оказался достаточно высоким – 6,3. Для сравнения достигнутый, например, в работе [64] при очистке почвогрунтов (в составе присутствовали в основном естественные компоненты почвы, формы нахождения ртути не приводятся) методом гидроклассификации с помощью грохотов, гидроциклонов коэффициент очистки составил $\sim 1,5-1,7$. Следует отметить, что различная природа почвогрунтов и

отсутствие информации о формах нахождения ртути в [64] делают такое сопоставление, как и в случае радиоактивных почвогрунтов, не совсем корректным.

Величина коэффициента концентрирования для глинистой фракции (2,3) и для «репульпата» (3,0) свидетельствуют о перспективности предложенного варианта, позволяющего удалить металлическую ртуть до процесса гидроклассификации почвогрунта и значительно снизить массу почвогрунта, подлежащего длительному хранению или демеркуризации.

3.9 Демеркуризация песковой фракции

Полученная в результате гидроклассификации песковая фракция из-за повышенного содержания в ней ртути может быть использована лишь ограниченно (только для засыпки котлованов). В связи с этим представляло интерес установить возможность снижения концентрации ртути в песковой фракции путем демеркуризации различными способами. С этой целью из партии почвогрунта вручную была выделена песковая фракция со средним размером частиц 270 мкм и концентрацией ртути $27,5 \pm 5,5$ мг/кг). В таблице 3.16 результаты экспериментов по демеркуризации песковой фракции.

Обработка ультразвуком водной суспензии песковой фракции (опыт 1) не привела к снижению концентрации ртути. Как и следовало ожидать, реагентные методы демеркуризации песковой фракции оказались более результативными. Так, обработка 1М HNO_3 в течение 60 мин при соотношении Т : Ж = 1 : 1 (как и при соотношении Т:Ж = 1: 0,5) позволила снизить концентрацию ртути вдвое (с $27,5 \pm 5,5$ до $14,4 \pm 2,88$ мг/кг), а увеличение времени контакта фаз с 60 до 240 мин – почти в 3 раза (до $9,18 \pm 1,84$ мг/кг).

Перемешивание в турбуле мелющими телами в присутствии 1М HNO_3 (с целью «оттирки» налипших на зерна песка глины или сростков с другими минералами) позволило снизить концентрацию ртути в 2 раза (до $14,7 \pm 2,9$ мг/кг).

Таблица 3.16 – Результаты экспериментов по демеркуризации песковой фракции

№ п/п	Условия обработки	C_{Hg} , мг/кг	Примечание
Безреагентная обработка			
1	УЗ обработка суспензии $T:Ж = 1:1$, $\tau = 15$ мин	$24,5 \pm 4,9$	$Q_{УЗ} = 3,6$ кВт $V_{ванны} = 5,6$ л $N_i^* = 3$
Реагентная обработка			
Варьируемый параметр – время обработки			
2	1М HNO_3 $T : Ж = 1 : 1$ $\tau = 60$ мин	$14,4 \pm 2,9$	$v = 300$ об/мин $N_i = 5$
3	1М HNO_3 $T : Ж = 1 : 1$ $\tau = 240$ мин	$9,2 \pm 1,8$	$v = 300$ об/мин $N_i = 4$
Варьируемый параметр – концентрация кислоты			
4	6М HNO_3 , $T : Ж = 1 : 1$, $\tau = 60$ мин	$8,2 \pm 1,3$	$v = 300$ об/мин $N_i = 4$
Удаление (сдирание) налипшей на зерна песка глины, разрушение сростков			
5	Контактирование в турбуле с мелющими телами и 1М HNO_3 , $T : Ж = 1 : 1$, $\tau = 60$ мин	$14,7 \pm 2,9$	$N_i = 4$
Варьируемый параметр очистки - присутствие окислителя			
6	1М HNO_3 + 5% $KMnO_4$ $T:Ж = 1:1$; $\tau = 60$ мин	$9,7 \pm 2,0$	$v = 300$ об/мин $N_i = 4$
7	1М HNO_3 + H_2O_2 $T : Ж = 1:1$; $\tau = 60$ мин	$8,4 \pm 1,7$	$v = 300$ об/мин $N_i = 3$
8	Минерализация $V_{HNO_3} : V_{H_2SO_4} : V_{KMnO_4} = 1 : 2 : 4$, $\tau = 15$ ч	$5,6 \pm 1,1$	[38] $N_i = 3$

Примечание – *число параллельных измерений.

Более эффективной оказалась демеркуризация песковой фракции раствором азотной кислоты с более высокой концентрацией – 6М HNO_3 , либо 1М HNO_3 в смеси с сильным окислителем, в частности, с H_2O_2 . Контактирование в течение 60 мин привело к снижению концентрации ртути более чем в 3 раза ($8,2 \pm 1,3$ и $8,41 \pm 1,7$ мг/кг соответственно).

Наибольшее извлечение ртути из песковой фракции (снижение концентрации до $\sim 2,5$ ПДК_{почв}) было достигнуто при контактировании ее в течение 15 ч с раствором, содержащим концентрированную азотную кислоту, концентрированную серную кислоту и 5%-ый $KMnO_4$ (этот раствор применяют

при пробоподготовке почвенных образцов к определению ртути по методу холодного пара [38]).

Невозможность демеркуризации до уровня $\text{ПДК}_{\text{почв}}$ ртути даже в «жестких» условиях указывает на возможное присутствие прочных комплексов ртути с органической составляющей почв (гуминовыми и фульвокислотами) [59].

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»).

3.10 Комбинированная схема очистки почвогрунтов от ртути

Результаты экспериментов по гидроклассификации ртутьсодержащих почвогрунтов показали, что наиболее чистые фракции (песковая, крупнокусовая) можно использовать лишь ограниченно. Представляется, что повысить степень очистки почвогрунтов, содержащих прочные органические и неорганические формы ртути и, как следствие, – уменьшить количество ртутьсодержащих почвогрунтов, подлежащих длительному хранению, можно например, путем комбинации метода гидроклассификации в пульсационной колонне и термообработки некондиционных фракций. На рисунке 3.33 приведена принципиальная технологическая схема очистки ртутьсодержащих почвогрунтов до норм ПДК ртути в почвах.

В соответствии с предлагаемой схемой песковую, промежуточную песковую фракции, выделенные в процессе гидроклассификации почвогрунтов в пульсационной колонне, направляют на термообработку при 600-800°C (например, во вращающейся печи [135]), что позволит получить фракции с концентрацией на уровне или ниже $\text{ПДК}_{\text{почв}}$. Такие фракции могут быть возвращены на место отбора почвогрунтов или неограниченно использованы в хозяйственных целях.

В случае высокого содержания ртути во фракции +100 мм последнюю направляют на измельчение и термообработку во вращающейся печи.

Выделенную на начальном этапе процесса металлическую ртуть объединяют с твердым осадком глинистой фракции и направляют на утилизацию, как высокотоксичный отход. Пары ртути, выделяющиеся в процессе термообработки, подлежат газоочистке с последующей конденсацией с получением чистого металла.



Рисунок 3.33 – Вариант принципиальной технологической схемы очистки ртутьсодержащих почвогрунтов до норм ПДК ртути в почвах

Предложенная схема позволит увеличить коэффициент очистки почвогрунтов от ртути как минимум, в 7 раз (концентрация ртути в песковой

фракции снижается с 15 мг/кг до 2 мг/кг) и значительно сократить массу почвогрунтов (до 70 %), подлежащих утилизации (длительному хранению) как высокотоксичный отход.

Выводы

1. Установлено, что антропогенно-нарушенные ртутьсодержащие почвогрунты относятся к почвам легкосуглинистого и среднесуглинистого типа, содержание ртути в парах над которыми значительно ($0,001 \div 0,22$ мг/м³) превышает ПДК_{Hg} для атмосферы (0,0003 мг/м³), а валовое содержание (105-351 мг/кг) в 50-165 раз превышает превышение ПДК для почвы (2,1 мг/кг).

В почвогрунтах установлено присутствие наряду с металлической ртутью ее органических и неорганических форм.

2. Показано, что гидроклассификация в пульсационной колонне почвогрунтов, загрязненных ртутью, в тех же режимах, что и гидроклассификация почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда, обеспечивает сокращение до ~ 60 % массы почвогрунтов, подлежащих длительному хранению. Коэффициент очистки почвогрунтов по ртути 6,3. Очищенные фракции могут использоваться как условно чистый материал для заполнения котлованов с перекрытием их слоем чистого грунта не менее 0,5 м.

3. Высказаны предположения о причинах повышенного содержания ртути в песковой фракции, опробованы различные методы ее демеркуризации.

4. Предложена принципиальная технологическая схема очистки почвогрунтов, позволяющая получать очищенные до ПДК_{почв} фракции (до 70 % от исходного почвогрунта), которые могут быть возвращены на место отбора или неограниченно использоваться в хозяйственных целях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изучения природы антропогенно-нарушенных почвогрунтов с высоким содержанием глины и строительного мусора, загрязненных радионуклидами радиевого ряда и различными формами ртути, и подлежащих длительному хранению, показана возможность перевода их в категорию условно чистых материалов с возвратом в хозяйственный оборот (до 85 % почвогрунтов, загрязненных радионуклидами и до 60 % – различными формами ртути) путем гидроклассификации в пульсационной колонне.

Сравнительная оценка затрат на длительное хранение почвогрунтов и их очистку гидроклассификацией в пульсационной колонне в составе установки производительностью до 5 т/ч показала, что 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.

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

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

СПИСОК ТЕРМИНОВ

Почва: самостоятельное естественноисторическое органоминеральное природное тело, возникшее на поверхности земли в результате длительного воздействия биотических, абиотических и антропогенных факторов, состоящее из твердых минеральных и органических частиц, воды и воздуха [160].

Почвогрунты: любые горные породы, почвы, осадки, техногенные (антропогенные) образования, представляющие собой многокомпонентные, динамичные системы, являющиеся компонентами геологической среды и объектом инженерно-хозяйственной деятельности человека [160].

Рекультивация территорий: восстановление продуктивности земель, ставших бесплодными в результате деятельности человека (добыча полезных ископаемых, создание гидросооружений, сведение лесов, строительство дорог, заводов, городов и др.) [61].

Реабилитация территорий: комплекс мероприятий, направленных на снижение негативного воздействия загрязняющих веществ на окружающую среду и полное или частичное возвращение загрязненных территорий в хозяйственный оборот [61].

Демеркуризация: комплекс мероприятий по удалению или переводу ртути и ее соединений в нелетучие и малоподвижные формы [161].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Реабилитация территорий государств-участников Содружества Независимых Государств, подвергшихся деятельности урановых производств [Электронный ресурс] // Докл. Экономич. совет СНГ. Москва. 27.12.2006. URL: http://base.spinform.ru/show_doc.fwx?rgn=21550 (дата обращения 23.10.2015).
2. Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года». Утв. распоряжением Правительства РФ от 19 апреля 2007 г. № 484-р.
3. Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016 – 2020 годы и на период до 2030 года» [Электронный ресурс] // Проект. Одобрен Правительством РФ 16.11.2015. URL: <http://government.ru/news/20604/> (дата обращения 20.01.2016)
4. Очкин А.В., Бабаев Н.С., Магомедбеков Э.П. Введение в радиоэкологию: уч. пособие для вузов. М.: ИздАТ, 2003. 200 с.
5. Махонько К.П., Силантьев А.Н., Шкуратов И.Г. Контроль за радиоактивным загрязнением природной среды в окрестностях АЭС. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 350 с.
6. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. М.: Атомиздат, 1974. 215 с.
7. Сыч Ю.Г. Радиоэкологическая обстановка на архипелаге Новая Земля // Арктика: экология и экономика. 2012. № 1. С. 48-59.
8. Paridaens J. Radiological health risk evaluation of radium contaminated land: a real life implementation // Radiation protection dosimetry. 2005. V. 113. № 2. P. 195-203.
9. Матвеев Т.И. Динамика накопления радионуклидов в почвенном покрове юга Хабаровского края // Сетевой электронный журнал Кубанского ун-та. 2006. № 21. С. 1-21.

10. Сафронов В.Г., Жевлаков А.В. Радий как источник радиоактивного загрязнения // Безопасность окружающей среды. 2006. № 1. С. 56-60.
11. Касаткин В.В., Касаткин А.В. и др. Радиационные особенности объекта мирного ядерного взрыва «Глобус-1» как пункта размещения особых радиоактивных отходов / Тез. докл. VII Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия 2012». Димитровград. 2012. С. 224.
12. Артамонова С.Ю., Разворотнева Л.И., Бондарева Л.Г. и др. Экологические последствия мирных подземных ядерных взрывов на примере объектов «Кристалл» и «Кратон-3» / Тез. докл. VI Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия 2009». Москва. 2009. С. 313.
13. ArcGIS nuclear detonations maps [Электронный ресурс] // URL: <http://www.arcgis.com/home/webmap/viewer.html?useExisting=1> (дата обращения 05.02.2016).
14. Сухоруков Ф.В., Маликова И.Н., Гавшин В.М. и др. Техногенные радионуклиды в окружающей среде Западной Сибири (источники и уровни загрязнения) // Сибирский экологический журнал. № 1. 2000. С. 31-38.
15. Fehner T.R., Gosling F.G. Origins of the Nevada test sites. / Report of USDOE: DOE/MA-0518. 2000. 95 p.
16. Огородников В.И. Чернобыльская авария: динамика радиационной обстановки в ближней и дальней зонах в 1986-2009 гг. / Тез. докл. VI Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия 2009». Москва. 2009. С. 308.
17. Трапезникова В.Н., Юшков П.И., Николкин В.Н. Динамика и прогноз радиоэкологической ситуации в экосистеме оз. Тыгиш на территории ВУРС // Вестник национ. ядерного центра Республики Казахстан. 2002. № 3. С. 55-60
18. Глинский М.Л., Кочергина Н.В. Наблюдения за состоянием геологической среды на ФГУП «ПО «МАЯК» // Безопасность окружающей среды. 2008. № 2. С.32-35.
19. Савушкина М.К., Косарева И.М., Рябов А.С. и др. Разработка способов эксплуатации пульпохранилищ ПХ-1,2 при прекращении поступления

- основной части отходов / Тез. докл. VI Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия 2009». Москва. 2009. С. 248.
20. Вакуловский С.М. Оценка радиационного воздействия горно-химического комбината на экосистему Енисея // Безопасность окружающей среды. 2008. № 2. С. 40-43.
 21. Кудрявцев Е.Г., Гусаков-Станюкович И.В. Костина С.Ю. Челябинская область: специальные экологические программы // Безопасность окружающей среды. 2009. № 3. С. 31-33.
 22. Волков В.Г., Зверков Ю.А., Иванов О.П. и др. Дезактивация радиоактивно загрязненного грунта в РНЦ «Курчатовский институт» // Атомная стратегия. 2005. № 5. С. 1-7.
 23. Ляшенко В.И., Коваленко Г.Д. Охрана окружающей природной среды при добыче и переработке урановых руд в Украине // Экология и промышленность. 2011. № 4. С. 29-35.
 24. Кротков В.В., Котенко Е.А., Солодов А.М. Разработка урановых месторождений и радиационно-экологическая реабилитация районов Саксонии и Тюрингии / Докл. Симп. Современное горное дело: образование, наука, промышленность. Москва. 1996. С. 91-108.
 25. Носкова Л.М. Динамика миграции урана, радия и тория в компонентах экосистем, нарушенных в результате радиевого производства. дис. на соискание степени канд. биол. наук. Сыктывкар. 2010. 156 с.
 26. Анненков Б.Н., Юдинцева Е.В. Основы сельскохозяйственной радиологии. М.: Агропромиздат, 1991. 287 с.
 27. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы. М.: Изд-во технико-теоретической литературы, 1957. 436 с.
 28. Landa E.R. Leaching of ^{226}Ra from components of uranium mill tailings // Hydrometallurgy. 1991. № 26. P. 361-368.
 29. Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И., Таскаев А.И. Состояние в почвах естественных радионуклидов урана, радия и тория. Обзор // Химия почв. 2010. № 6. С. 698-705.

30. Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Кларк С.Б., Новиков А.П., Мясоедов Б.Ф. Методы изучения форм нахождения плутония в объектах окружающей среды // Радиохимия. 2005. № 6. С. 550-555.
31. Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И. Сорбция как один из ведущих процессов, регулирующих подвижность урана, радия и тория в почвах // Вестник института биологии Коми НЦ УрО РАН. 1996. № 7. С. 2-9.
32. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1950. 278 с.
33. Белов А.Д., Киршин В.А., Лысенко Н.П. и др. Радиобиология. М.: «Колос», 1999. 384 с.
34. Кауричев И.С., Гречин И.П. Почвоведение М.: «Колос», 1969. 543 с.
35. Ames L.L., McGarrah J.E., Walker B.A. Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. II. Radium // Clays and Clay Minerals. 1983. V. 31. № 5. P. 335-342.
36. Обзор ситуации в 6 городах страны. Источники выброса ртути в РФ. [Электронный ресурс] // Центр «Эко-Согласие». М., 2010. URL: <http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/para29submissions/EEB-ZeroHgWg-Russian%20Hg%20sources%20in%20Russian.pdf> (дата обращения 12.01.2014).
37. Янин Е.П. Технологии очистки ртутьсодержащих почв и грунтов (зарубежный опыт) / Докл. Межд. Симп. Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. ГЕОХИ РАН. Москва. 2010. С. 466-471.
38. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. 222 с.
39. Янин Е.П. Ртуть в пылевых выбросах промышленных предприятий. М.: ИМГРЭ, 2004. 24 с.
40. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
41. Экогеохимия городских ландшафтов: сб. науч. тр. / Московский государственный ун-т; под ред. Касимова Н.С. М.: Изд-во МГУ, 1995. 336 с.

42. Исидоров В.А. Введение в химическую экотоксикологию. Спб.: Химиздат, 1999. 144 с.
43. Mercury Releases from Lithium Enrichment at the Oak Ridge Y-12 Plant – a Reconstruction of Historical Release and Off-Site Doses and Health Risks / Report of the OAK Ridge Dose Reconstruction. 1999. V 2. 449 p.
44. PWR – литиевая угроза. [Электронный ресурс] // URL: <http://www.atominfo.ru/newsf/m0910.htm> (дата обращения 20.01.2014)
45. Страницы истории. К 90-летию завода ОАО «Машиностроительный завод». Электросталь: ООО «Издательский центр «Атомпресса», 2007. 160 с.
46. Владимиров А.Г., Бабушкин А.В., Белозеров И.М. и др. Экогеохимия ртути и способы демеркуризации твердых ртутьсодержащих отходов в условиях Южной Сибири (на примере промплощадки ОАО «НЗХК») // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 531-542.
47. Лассен К., Мааг Я., Ефимова Т. и др. Оценка поступлений ртути в окружающую среду с территории РФ [Электронный ресурс] // Отчет Мин. охраны окр. среды Дании DK-1401. Копенгаген. 2005. URL: <http://www.mst.dk/udgiv/Publications/2005/87-7614-541-7/pdf/87-7614-542-5.PDF> (дата обращения 05.12.2013).
48. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974. 228 с.
49. Мельников В.П. Щелочноземельные металлы и подгруппа цинка. Элементы II группы период. системы Д. И. Менделеева: пособие для учащихся. М.: Просвещение, 1977. 144 с.
50. Бурдин В.Н., Гребенникова В.В., Бурдин Н.В. Влияние техногенной ртути на здоровье человека // Межд. журнал экспериментального образования. 2009. № 3. С. 53-55.
51. Miller E.L., Dobb D.E., Heithmar E.M. Speciation of mercury in soils by sequential extraction [Электронный ресурс] // URL: www.epa.gov/esd/pdf-esb/542asd95.pdf (дата обращения 20.01.2014).

52. Радченко А.И. Формы нахождения ртути в биосфере // Минералогический журн. 1999. Т.21. № 5/6. С. 48-56.
53. Windmoller C.C., Wilken R.-D., Jardim W. De F. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis // Water, Air and Soil Pollution. 1996. V. 89. P. 399-416.
54. NATO/CCMS Pilot study. evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment and clean-up of contaminated land and groundwater (Phase II) / Final report. EPA/542/R-98/001a. 1998. № 219. 282 p.
55. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. М.: ИМГРЭ, 1992. 169 с.
56. Питиримов Р.В. Распределение ртути в почвах С.-Петербургского гос. университета / Тез. докл. XIV молодежной научной конференции «Геология, полезные ископаемые и геоэкология северо-запада России». Институт геологии КарНЦ РАН. Петрозаводск. 2003. С. 238.
57. Гордеева О.Н., Белоголова Г.А., Рязанцева О.С. Формы нахождения ртути в почвах природно-техногенных ландшафтов Приангарья / Тез. докл. конф. молодых ученых «Современные проблемы геохимии». Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Иркутск. 2011. с
58. Таусон В.Л., Меньшиков В.И., Зубков В.С. Исследование термического атомно-абсорбционного анализа синтетических кристаллов для диагностики форм ртути в минералах // Геохимия. 1992. №8. С. 1203-1207.
59. Звонарев Б.А., Зырин Н.Г. Изучение форм соединений ртути в почвах с помощью пиролиза при разных температурах // Биологические науки. 1982. № 8. С. 97-102.
60. Справочник химика / М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит. 1962. Т.1. С. 608.
61. Radioactive waste management glossary: 2003 / IAEA. Vienna. 2003. 54 p.
62. Technologies for remediation of radioactively contaminated sites / IAEA Tecdoc-1086. Vienna. 1999. 101 p.

63. Liao S., Li D. Review of contaminated sites remediation technology [Электронный ресурс] // Advanced material research. 2012. V. 414. P. 1-4. <http://www.scientific.net/AMR.414.1> (дата обращения 12.06.2015).
64. Dermont G., Bergeron M., Mercier G. et al. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications // J. of hazardous materials. 2008. № 152. P. 1-31.
65. Mann J.M., Groenendijk The first full-scale soil washing project in the USA // Environmental progress. 1996. V. 15. № 2. P. 108-111.
66. Zhu Y.G., Shaw G. Soil contamination with radionuclides and potential remediation // Chemosphere. 2000. № 41. P. 121-128.
67. Саликов В.А., Сафронов В.Г Реабилитируем город // Безопасность окружающей среды. 2006. № 1. С. 18-23.
68. Дюран А., Узуньян Ж. Реабилитация по-французски // Безопасность окружающей среды. 2006. № 1. С. 24-27.
69. Руднева В. МНТЦ: проекты реабилитации радиоактивно загрязненных территорий // Безопасность окружающей среды. 2009. № 3. С.34-37.
70. Способ очистки почвы и грунта от радионуклидов и устройство для его осуществления: пат. 2140676 Рос. Федерация. № 95122028/06; заявл. 21.12.1995; опубл. 27.10.1999, 8 с.
71. Москальчук Л.Н. Сорбционные свойства основных типов почв, природного сырья и промышленных отходов. Минск: «РУП «Издательский дом «Белорусская наука», 2008. 200 с.
72. Hamby D.M. Site remediation techniques supporting environmental restoration activities – a review // The science of the total environment. 1996. № 191. P. 203-224.
73. The Follow-up IAEA International Mission on Remediation of Large Contaminated Areas Off-Site the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. / IAEA Final report. Japan. 2013. 57 p.
74. Королев В.А. Очистка грунтов от загрязнений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. 365 с.

75. Devgun J.S., Natsis M.E., Beskid N.J. et al. Soil washing as a potential remediation technology for contaminated DOE sites [Электронный ресурс] // DE 93 009205.1993. URL: <http://www.wmsym.org/archives/1993/V1/160.pdf> (дата обращения: 15.06.2015).
76. Прозоров Л.Б., Щеглов М.Ю., Николаевский В.Б., Девкин В.Б. Исследования процесса электрокинетической дезактивации грунта / Тез. докл. VII Межд. научн. конф. Москва-Плес. 2003. С. 101-103.
77. Способ очистки и дезактивации: пат. 2059307 Рос. Федерация. № 93001184/25; заявл. 11.01.1993; опубл. 27.04.1996, 5 с.
78. Method for sorting radioactive waste: пат. 4646978 USA. заявл. 10.09.1984; опубл. 03.03.1987.
79. Способ автоматической сортировки грунтов, зараженных радиоактивными нуклидами, и устройство для его осуществления: пат. 2339463 Рос. Федерация. № 2007113611/12; заявл. 11.04.2007; опубл. 27.11.2008, 8 с.
80. Способ разделения дисперсных материалов по плотности частиц: пат. 217358 Рос. Федерация. № 99112931/03; заявл. 21.06.1999; опубл. 20.09.2001.
81. Чиркст Д.Э., Чаляян К.Н., Чаляян А.Г. Рекультивация почв, контаминированных ^{137}Cs и ^{90}Sr // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 6. С.558-562.
82. Прозоров Л.Б., Комарова Н.И., Молчанова Т.В. и др. Выщелачивание ^{137}Cs из загрязненных грунтов различными реагентами // Радиохимия. 1997. Т. 39. № 3. С.284-288.
83. Чаляян К.Н., Чиркст Д.Э. Дезактивация почвогрунта Гурьевской области, зараженного радионуклидом ^{137}Cs в результате проведения подземных ядерных взрывов // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 4. С. 372-373.
84. Kim G.-N., Choi W.-K., Jung C.-H., Moon J.-K. Development of a whashing system for soil contaminated with radionuclides around TRIGA reactors // J. of industrial and engineering chemistry. 2007. № 3. P. 406-413.

85. Chao J.-C., Hong A., Okey R.W., Peters R.W. Selection of chelating agents for remediation of radionuclide contaminated soils / Report. Conf. on hazardous waste research. Utah. 1998. P. 142-160.
86. Mann M. J. Full-scale and pilot-scale soil washing // J. of hazardous materials. 1999. № 66. P. 119-136.
87. Николаевский В.Б., Родионов В.В., Щеглов М.Ю. Реагентная дезактивация грунтовых материалов//Безопасность окружающей среды. 2006. № 1. С. 40-42.
88. Способ очистки почв и грунтов от радионуклидов цезия: пат. 2274915 Рос. Федерация. № 2004130007106; заявл. 12.10.2004; опубл. 20.04.2006, 6 с.
89. Юрченко А.Ю. Экстрагирование изотопов радия, урана и плутония из измельченных радиоактивных строительных материалов: автореф. дис. на соиск. степени канд. техн. наук. М., 2012. 16 с.
90. Склифасовская Ю.Г. Физико-химическое обоснование реагентной дезактивации грунтов, загрязненных α -излучателями: дис. на соискание канд. хим. наук. М., 2012. 122 с.
91. Николаевский В.Б., Полуэктов П.П., Арустамов А.Э. Перспективы развития технологии дезактивации грунтов // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. 2011. № 4. С. 114-117.
92. Understanding soil washing [Электронный ресурс] // CL:AIRE technical bulletin. 2007. URL: <http://www.claire.co.uk> (дата обращения 25.09.2015).
93. Soil washing treatment [Электронный ресурс] // Engineering bulletin EPA/540/2-90/017 URL: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/200085GV.PDF?Doc key=200085GV.pdf> (дата обращения 10.11.2014).
94. Hubler J., Metz K. Soil washing [Электронный ресурс] // URL: <http://geoengineer.org> (дата обращения 20.06.2015).
95. Proceeding from the remediation of radioactive surface soils workshop: материалы / US Department of energy. Nevada. 2002. 59 p.
96. Soil decontamination apparatus and method: пат. 6464430 USA. заявл. 27.10.1999; опубл. 15.10.2002, 8 с.

97. Process for the remediation of contaminated particulate material: пат. 5436384 USA. заявл. 18.10.1993; опубли. 25.07.1995, 9 с.
98. Process for separating radioactive and hazardous metal contaminants from soils: пат. 4783253 USA. заявл. 21.04.1986; опубли. 08.11.1988, 6 с.
99. Process for separating radioactive and hazardous metal contaminants from soils: пат. 0978331 EPA. заявл. 07.08.1998; опубли. 03.08.1999, 5 с.
100. Soil washing of radioactive soils – Maywood site fusrap project [Электронный ресурс] // URL: <http://www.art-engineering.com/Projects/Maywood%20Envirocare/Radioactive-Soil-Separation.htm> (дата обращения 07.03.2015).
101. Eagle M., Richardson W., Hay S., Cox C. Юр // J. Remediation. 1993. V. 3. № 3. P. 327-344.
102. EPA Superfund record of decision: Montclair/West Orange Radium, NJ / Report EPA/ROD/R02-90/126. 1990 [Электронный ресурс] // URL: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/> (дата обращения 20.06.2015)
103. Site review and update. Montclair West Orange Radium site, New Jersey and Glen Ridge Radium site. [Электронный ресурс] URL: http://www.nj.gov/health/eohs/essex/glen_ridge/glenridge_radium/grmtclwo_sru_6_93.pdf
104. Technology reference guide for radioactively contaminated media: материалы / US Environmental Protection Agency. 2007. 239 p.
105. Волков В.Г. Реабилитация радиоактивно загрязненных объектов РНЦ «Курчатовский институт». [Электронный ресурс] // URL: http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/CEG/documents/ws042006_20R.pdf (дата обращения 15.06.2014).
106. Rastorguev A.V., Buharin K., Volkov V.G., et. al. Prognosis of Radionuclide Contamination Spreading on the Site of Temporary Waste Storage of RRC «Kurchatov institute» / Report. Proceedings of the Intern. Congress ECORAD 2004. The Scientific Basis for Environment Protection Against Radioactivity. Aix-en-Provence, 2004. Radioprotection. 2005.V. 40. № 1. P. S367-S370.

107. Волков В.Г., Зверков Ю.А., Колтышев С.М. и др. Основные результаты пусконаладочных работ и опытной эксплуатации установки дезактивации радиоактивно загрязненного грунта / Докл. Мат. 8-ой межд. конф. «Безопасность ядерных технологий: Экономика и обращение с источниками ионизирующих излучений. С-Петербург. 2005. С. 120-135.
108. Волков В.Г., Зверков Ю.А., Иванов О.П. и др. Дезактивация радиоактивно загрязненного грунта в РНЦ «Курчатовский институт» // Атомная энергия. 2007. Т. 103. Вып. 6. С. 381-387.
109. Волков В.Г., Зверков Ю.А., Колтышев С.М. и др. Результаты опытной эксплуатации установки дезактивации грунта [Электронный ресурс] // URL: [http:// www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=101](http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=101) (дата обращения 10.12.2014).
110. Способ очистки почв и грунтов от радионуклидов и тяжелых металлов. пат. 2275974 Рос. Федерация. № 2004101260/15; заявл. 20.01.2004; опубл. 20.05.2006.
111. Поляков А.С., Наumenко Н.А., Полуэктоv П.П. и др. Пульсационная техника: функциональность, эффективность, безопасность // Безопасность окружающей среды. 2006. № 1. С. 32-35.
112. Михейкин С.В. Очистка грунта методом гидросепарации // Безопасность окружающей среды. 2006. № 3. С. 48-50.
113. Осминов В.А. Особенности радиационного контроля земляных работ в условиях плотной жилой застройки // Безопасность окружающей среды. 2009. № 3. С. 54-58.
114. Устройство для очистки: пат. 2108174 Рос. Федерация. № 9797108639/02; заявл. 09.06.1997; опубл. 10.04.1998.
115. Насадка для пульсационных экстракционных колонн: авт. свид. 175489. СССР. № 713922/23-4; заявл. 06.12.1961; опубл. 09.10.1965.
116. Карпачева С.М., Рябчиков Б.Е. Пульсационная аппаратура в химической технологии. М.: Химия, 1983. 224 с.

117. Mobile soil wash plant. [Электронный ресурс] // URL: <http://www.decnv.com/uploads/documentenbank/55bf5d7a7f387a0c7f770c1926e24819.pdf> (дата обращения 10.12.2014).
118. Способ очистки песчаных грунтов от радионуклидов: пат. 2388084 Рос. Федерация № 2008134421/06; заявл. 25.08.2008; опубл. 27.04.2010.
119. Способ очистки песчаных грунтов от радионуклидов: пат. 2410780 Рос. Федерация. № 2009147377/07; заявл. 22.12.2009; опубл. 27.01.2011.
120. Wuana R.A., Okieimen F.E. Heavy metals in contaminates soils: review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation // International scholarly research network. 2011. URL: <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2011/402647/> (дата обращения 10.12.2014)
121. Бессонов В.В., Янин Е.П. Современные подходы к демеркуризации городских почв // Прикладная геохимия: экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. 2004. Вып. 6. С. 313-324.
122. Бессонов В.В., Янин Е.П. Демеркуризация городских почв и грунтов: проблемы и способы / Докл. III Межд. науч.-практ. конф. Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде. Семипалатинск. 2004. Т. 2. С. 469-475.
123. Бессонов В.В., Янин Е.П. Загрязнение городских почв ртутью: современные способы оценки и деконтаминации // Экологическая экспертиза. 2005. № 3. С. 63-78.
124. Бессонов В.В., Янин Е.П. Способы оценки и ремедиации загрязненных ртутью городских почв // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. 2005. С. 160-180.
125. Янин Е.П. Деконтаминация городских почв, загрязненных тяжелыми металлами (проблемы, состояние, методы) // Ресурсосберегающие технологии. 2002. № 20. С. 3-49.
126. Янин Е.П. Технологии очистки ртутьсодержащих почв и грунтов (зарубежный опыт) // Ресурсосберегающие технологии. 2011. № 11. С. 30-36.

127. Harwood C. Technology selection for remediation of organic pollutants // AGSO J. Austral. Geol. and Geophys. 1993. № 2-3. P. 227-234.
128. Khan F.I., Husain T. Evaluation of a petroleum hydrocarbon contaminated site for natural attenuation using «RBMNA» methodology // Environmental Modeling and Software. 2003. № 18. P. 179-194.
129. Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils / Report for: USEPA. 1997. 60 p.
130. Rulkens W.H., Honders A. Clean-up of contaminated sites: experiences in the Netherlands // Wat. Sci. Tech. 1996. № 7-8. P. 293-301.
131. Cheng T., Sun L. Mercury speciation, behavior and Remediation of Mercury Contaminated // Advanced Materials Research. 2014. V. 1030-1032. P. 374-377.
132. Treatment technologies for mercury in soil, waste, and water / Report USEPA 542-R-07-003. 2007. 133 p.
133. Hempel M., Thoeming J. Remediation techniques for Hg-contaminated sites. Mercury Contaminated Sites. / Report. Characterization, Risk Assessment and Remediation. Berlin. 1999. P. 113-130.
134. Contaminant and remedial options at selected metal contaminated sites / Report USEPA/R-95/512. Washington. 1995. 268 p.
135. Harbauer Soil Washing/Vacuum-Distillation System, Harbauer GmbH & Company KG Facility, Marktreidwitz, Germany [Электронный ресурс] // Report of USEPA Superfund Innovative Technology Evaluation Program. Contract № 68-C5-0037. 1996. 110 p. URL: <http://www.epa.gov/ord/SITE/bilateral/harbauer.pdf> (дата обращения 02.12.2013).
136. ЗАО НПП «Кубаньцветмет» официальный сайт [Электронный ресурс] URL: <http://kcvn.info/index.html>
137. ГОСТ 12071-2014 Грунты. Отбор, упаковка, транспортирование, хранение образцов. М.: Стандартиформ. 2015. 10 с.
138. ГОСТ 17.4.4.02-84 Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. М.: Стандартиформ. 2008. 7 с.

139. ГОСТ Р ИСО 23909-2013 Качество почвы. Подготовка лабораторных проб из больших проб. М.: Стандартиформ. 2014. 16 с.
140. МУК 4.1.1468 – 1471 03. Атомно-абсорбционное определение ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах: Сб. методических указаний. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава РФ. 2004. 59 с.
141. ГОСТ 12536-79 Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: ИПК Изд-во стандартов. 2008. 17 с.
142. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Москва. Введен 01.07.1991.
143. Классификация природных и антропогенно-преобразованных почв России. Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН. [Электронный ресурс] URL: http://soils.narod.ru/obekt/horiz/an_pr.html
144. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. СанПин 2.6.1.2523-09: Санитарно-эпидем. Правила и нормативы. М.: Фед. центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 101 с.
145. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности ОСПОРБ-99/2010 СП 2.6.1.2612-99. М.: Минздрав РФ, 2010. 84 с.
146. Tucker B., Donakowski J., Hays D. Comparison of activity determination of ^{226}Ra in FUSRAP soil using various energy lines / WM2012 Conf. Phoenix, Arizona, USA. 2012. P. 1-9.
147. Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И Почвоведение: учебник для вузов. М. – Ростов-на-Дону: Изд-во «Март», 2004. 416 с.
148. Swartzen-Allen S.L., Matijevic E. Surface and colloid chemistry of clays // Chemical Reviews. 1974. V. 74. № 3. P. 385-400.
149. Скрыбина О.А. Минералогический состав почв и почвообразующих пород: уч. пособие для студентов. Пермь: изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2010. 120 с.

150. Смольянинов Н.А. Практическое руководство по минералогии. Л.: 2-я типография «Печатный двор» им. А.М. Горького, 1955 г. 430 с.
151. Benes P., Strejc P., Lukavec Z. Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components. I. Ferric hydroxide and quartz // J. of radioanalytical and nuclear chemistry. 1984. № 82/2. P. 275-285.
152. Карпачева С.М., Захаров Е.И. Основы теории и расчета пульсационных колонных реакторов. М.: Химия, 1976. 354 с.
153. Санжарова Н.И., Сысоева А.А., Исамов Н.Н. (мл.) и др. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 3. С. 24-34 .
154. О первоначальном установлении тарифов на захоронение радиоактивных отходов: приказ Минприроды РФ от 13 марта 2013 г. № 89.
155. Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной сред. Утв. приказом Минприроды РФ № 511 от 15.06.2001.
156. ГН 2.1.6.1338-03. Гигиенические нормы Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
157. ГН 2.1.7.2041-06 Гигиенические нормы «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве».
158. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы.
159. МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава РФ. 1999. 23 с.
160. ГОСТ 27593-88 Почвы. Термины и определения. М.: Стандартинформ. 2008. 11 с.
161. ГОСТ 30772-2001 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. М.: ИПК Издательство стандартов. 2002. 12 с.

Благодарность

Автор выражает глубокую признательность техническому директору ООО «Корпорация по Ядерным Контейнерам», к.х.н. Наumenко Н.А. за ценные замечания и консультативную помощь по вопросам очистки загрязненных почвогрунтов с использованием пульсационного колонного оборудования и генеральному директору Научно-производственной экологической фирмы «ЭкОН», к.х.н. Гладкову С.Ю. за консультативную помощь и возможность изучения ртутьсодержащих почвогрунтов с помощью оборудования НПЭФ «ЭкОН».

Автор также крайне признателен Дьякову В.С. за помощь в проведении экспериментов и к.х.н. Жукову А.В. за помощь в изучении образцов методом РФА.

ПРИЛОЖЕНИЕ



**Общество с ограниченной ответственностью
«Корпорация по Ядерным Контейнерам»
ООО «КПОЯК»**

123298, г. Москва, ул. Маршала Бирюзова, д.1, корп. 3
Тел/факс: 8 (495) 280-36-98 / 8 (916) 645-32-54

Исх. № 16/1
от 10 марта 2016 г.

ООО «КПОЯК» не возражает против использования в диссертационной работе Никулиной У.С. «Очистка техногенных почвогрунтов от радионуклидов радиевого ряда и ртути методом гидроклассификации» данных по экономической оценке процесса очистки загрязненных радионуклидами почвогрунтов с применением установки гидроклассификации (производительностью до 5 т/ч), основным аппаратом которой является пульсационная колонна. В ценах 2014 г. стоимость переработки 1 т загрязненных почвогрунтов (III, IV класс опасности) на указанной установке составляла 3520 руб/т (с учетом эксплуатационных (2660 руб/т) и амортизационных расходов (860 руб/т)).

Экономическая оценка произведена в ходе подготовки ООО «КПОЯК» исходных данных на проектирование по теме «Создание мобильного опытно-демонстрационного комплекса производительностью до 5 т/ч по очистке почв и грунтов от радионуклидов, ртути и других тяжелых металлов и токсичных веществ с кондиционированием образующихся отходов» в рамках выполнения работы, финансируемой Фондом развития Центра разработки и коммерциализации новых технологий «Сколково».

Технический директор
ООО «КПОЯК»



Н.А. Науменко